

50376
1980
239

50376
1980
239

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le grade de

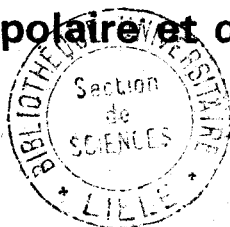
DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Daniel BOUCHER

SPECTRES MICROONDE HAUTE RESOLUTION DE L'IODURE D'ETHYLE ET DU PROPIONITRILE

Etude théorique et expérimentale de la distorsion centrifuge
de l'interaction quadripolaire et de la rotation interne



Soutenue le 26 septembre 1980 devant la Commission d'Examen

- | | | | |
|----|-----------------|--|---------------|
| M. | R. WERTHEIMER | Professeur,
Université de Lille I | Président |
| M. | J. DEMAISON | Chargé de Recherche,
Université de Lille I | } Rapporteurs |
| M. | A. DUBRULLE | Professeur,
Université de Lille I | |
| M. | H. DREIZLER | Professeur,
Université de Kiel | |
| M. | J. MORET-BAILLY | Professeur,
Université de Dijon | |
| M. | M. DELHAYE | Professeur,
Université de Lille I | } Examineurs |
| M. | G. GRANER | Directeur de Recherche,
Université de Paris Sud | |

Introduction	1
I - DISTORSION CENTRIFUGE	5
- A - Introduction	7
- B - Hamiltonien réduit de WATSON	9
C - Hamiltonien réduit de VAN EIJCK	19
D - Hamiltonien sextique de TYPKE	21
E - Bilan des études antérieures	27
II - LE HAMILTONIEN D'INTERACTION QUADRIPOLAIRE	29
- A - Introduction	31
B - Développement de l'interaction classique	33
C - Matrice du Hamiltonien d'interaction quadripolaire dans la base couplée	37
D - Intensité des transitions entre composantes hyperfines	43
III - ROTATION INTERNE	47
- A - Introduction	49
- B - Règles qualitatives proposées par DALE	51
- C - Le Hamiltonien de torsion	53
- D - Le Hamiltonien de rotation interne	55
E - Méthodes de résolution	57
1 . Méthode des axes principaux	57
2 . Méthode des axes internes	60
F - Hamiltonien de rotation interne dans la méthode des axes principaux	63
G - Analyse prévisionnelle de la structure de rotation interne	68
1 . Spectre de l'iodure d'éthyle	69
2 . Spectre du propionitrile	78
H - Conditions liées à la détermination des paramètres	82

I - Examen de la convergence du développement d'HERSCHBACH	84
J - Hamiltonien de rotation interne à l'ordre $n = 6$. Troisième transformation de VAN VLECK	86
K - Retour sur les approximations.....	91
IV - METHODES NUMERIQUES	97
— A - Introduction	99
B - Conditions d'opération de la méthode des moindres carrés	100
C - Rappel du principe de la méthode des moindres carrés	102
D - Méthodes de test	104
V - METHODES EXPERIMENTALES	115
— A - Spectroscopie à basse température	117
— B - Techniques utilisées au cours de cette étude	126
VI - ANALYSE DES RESULTATS	141
— A - Spectre de l'iodure d'éthyle	144
B - Spectre du propionitrile	183
Conclusion	211
— Annexe : Le rotateur rigide	215
Bibliographie	219

AVANT PROPOS

Le travail présenté dans cette thèse a été effectué au Laboratoire de Spectroscopie Hertziennne de l'Université de Lille I, dirigé par Monsieur le Professeur *WERTHEIMER* à qui je tiens à exprimer ma profonde gratitude pour le soutien et l'aide clairvoyante qu'il m'a constamment apportés.

Je remercie Monsieur le Professeur *DREIZLER* et Monsieur le Professeur *MORET-BAILLY* de l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de rapporter sur ce travail.

Mes remerciements vont également à Monsieur le Professeur *DELHAYE* et à Monsieur *GRANER*, Directeur de Recherches au C.N.R.S., qui ont accepté de se joindre au Jury pour examiner cette étude.

Les résultats présentés ont été obtenus par l'ensemble d'une équipe animée avec enthousiasme par Monsieur le Professeur *DUBRULLE* et Monsieur *DEMAISON*, Chargé de Recherches au C.N.R.S. Ils se sont dépensés sans compter pour m'aider et m'encourager. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma reconnaissance.

Je remercie mon compagnon *Jean BURIE* pour sa collaboration amicale et tous ceux qui ont mis à ma disposition les moyens qui me faisaient défaut, tout particulièrement Monsieur le Professeur *PEDERSEN*, Monsieur le Professeur *VAN EIJCK*, Monsieur le Professeur *RUDOLPH*, Monsieur *TYPKE*, Monsieur le Professeur *ZEIL*.

Je suis reconnaissant à l'ensemble des techniciens du Laboratoire

et de l'U.E.R. pour leur contribution à la réalisation de ce travail.

Véronique GYSEMBERGH m'a fait l'amitié de consacrer une part de son temps de loisirs à la dactylographie du manuscrit. Pour le soin scrupuleux qu'elle y a mis et pour son inaltérable bonne humeur, je la remercie, ainsi que Monsieur *RAFFAUD* qui a reproduit les schémas.

INTRODUCTION



L'étude du spectre de rotation des molécules du type toupie asymétrique, à l'exception des plus légères, se restreint de manière habituelle au domaine basse fréquence de la gamme microonde (4 - 40 GHz). On se limite également, en général, à l'analyse de transitions entre niveaux de J faibles.

L'extension de ce domaine vers les fréquences élevées revêt un intérêt certain vis à vis de plusieurs applications parmi lesquelles nous citerons :

- Les études astrophysiques.

L'une des principales préoccupations actuelles de la spectrométrie microonde concerne l'identification des molécules de l'espace interstellaire. Une fenêtre privilégiée, en astrophysique, se situe au voisinage de 100 GHz. Il est envisagé, pour le futur proche, des observations autour de 300 GHz pour lesquelles on peut prévoir des difficultés d'interprétation considérables.

- Les applications en chimie.

On constate un développement rapide des méthodes d'étude de réactions chimiques en phase gazeuse par les moyens de la spectroscopie microonde. L'intérêt du procédé est de permettre tout à la fois l'identification de composés intermédiaires (éventuellement instables), l'analyse quantitative et une approche de la dynamique des phénomènes. Dans le cas fréquent de réactions qui mettent en oeuvre des intermédiaires légers, le domaine spectral le plus adéquat est celui des fréquences élevées (100 à quelques centaines de Gigahertz).

- Une troisième application est plus spécifiquement attachée aux activités de notre groupe.

Nous nous sommes orientés, depuis quelques années, vers l'analyse

des structures hyperfines dans les spectres moléculaires de rotation par des moyens expérimentaux à très haute résolution (jets moléculaires et Lamb dip). Des impératifs techniques limitent l'utilisation de ce type d'expériences au domaine des fréquences élevées.

Dans l'étude que nous nous proposons de mener nous avons retenu, comme exemples d'illustration, deux dérivés de l'éthane : le propionitrile (C_2H_5CN) et l'iodure d'éthyle (C_2H_5I).

Ces molécules se classent parmi les rotateurs les plus simples pour lesquels les problèmes spectroscopiques ne trouvent pas de simplifications importantes dues à des propriétés de symétrie particulières. Elles constituent en outre des cas critiques pour certains modèles moléculaires habituels et se prêtent bien, en particulier, à l'essai de méthodes de traitement de la distorsion centrifuge, de l'interaction quadripolaire et de la rotation interne.

Les deux molécules choisies sont des rotateurs quasi-symétriques pour lesquels le Hamiltonien standard de WATSON est mal adapté. Ce sont par ailleurs des rotateurs asymétriques non-plans, catégorie pour laquelle aucune étude antérieure n'a permis la détermination de l'ensemble des coefficients quartiques et sextiques de distorsion centrifuge.

L'interaction quadripolaire sera traitée principalement sur l'exemple de l'iodure d'éthyle. Dans ce cas, la présence du noyau d'iode rend l'interaction particulièrement intense, ce qui proscrit pratiquement la possibilité d'employer le développement de perturbation habituel.

Le bilan des résultats antérieurs suggère que les conditions les plus rigoureuses d'analyse de la rotation interne se rencontrent dans l'état fondamental de vibration et de torsion. Pour les molécules à barrière de potentiel élevée, cas dont relèvent les deux espèces étudiées, la structure fine de rotation interne ne peut généralement être

résolue, en spectrométrie microonde, que pour les états excités de torsion.

Nous avons recherché, sur l'exemple du propionitrile, les conditions expérimentales et théoriques par lesquelles les paramètres de rotation interne peuvent être déduits de la connaissance du seul état fondamental.

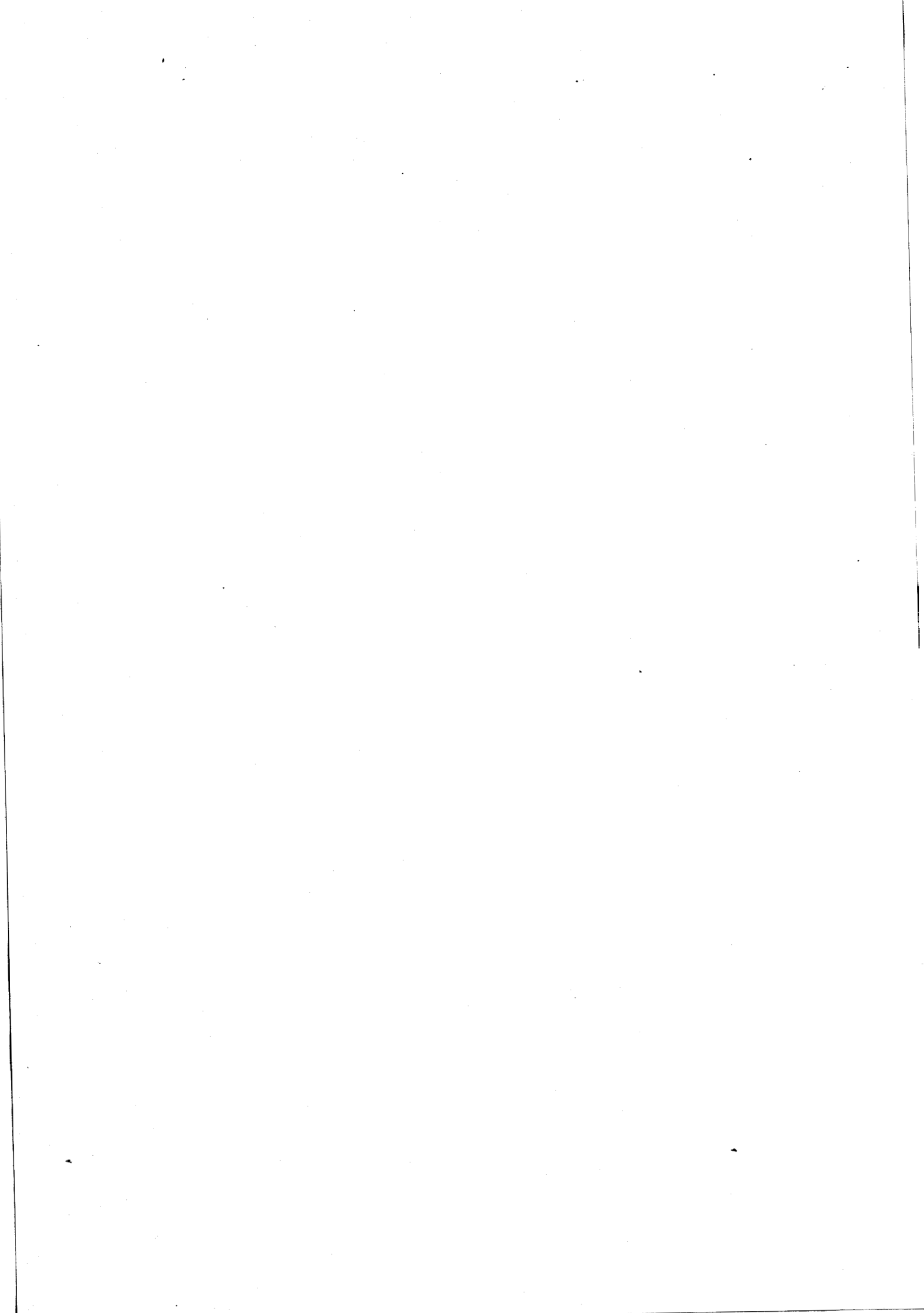
★ ★ ★ ★ ★

Un premier chapitre sera consacré à la mise en place du modèle de rotateur asymétrique semi rigide dans le formalisme développé par VAN EIJCK et TYPKE. Nous établirons au second chapitre le Hamiltonien d'interaction quadripolaire exact en utilisant les propriétés des opérateurs tensoriels irréductibles. Nous proposerons au chapitre trois une méthode permettant de traiter la rotation interne, dans le formalisme P.A.M., jusqu'à l'ordre 6 du développement d'HERSCHBACH. Les quatrième et cinquième chapitres seront consacrés à la revue des moyens techniques, numériques et expérimentaux, que nous avons été amenés à mettre en oeuvre au cours de cette étude. Nous présenterons au chapitre cinq les résultats obtenus pour les deux exemples traités.

★
★ ★
★

D I S T O R S I O N C E N T R I F U G E





I - DISTORSION CENTRIFUGE

A - INTRODUCTION

Dans l'analyse des spectres de rotation, le modèle rigide qui consiste à assimiler la molécule à un corps solide indéformable devient très vite insuffisant et on doit recourir aux modèles semi-rigides dans lesquels les déformations induites par le mouvement de rotation sont prises en compte.

Le Hamiltonien du modèle semi-rigide se présente alors sous la forme d'une série supposée convergente de produits des composantes du moment cinétique de la molécule affectés de coefficients connus sous le nom de constantes de distorsion centrifuge.

L'étude des effets de non rigidité dans les spectres de rotation moléculaires a fait l'objet d'une multitude de travaux, tant au niveau théorique depuis l'article original de WILSON et HOWARD en 1936 [WIL1], qu'au niveau expérimental où l'étude détaillée des spectres de rotation donne lieu, à l'heure actuelle, à une part importante des communications se rapportant à la spectrométrie moléculaire en phase gazeuse.

Deux aspects d'inspiration assez différente motivent les développements les plus récents. Le premier de ces aspects vient en prolongement des travaux qui, consécutivement à l'article de WILSON et HOWARD, avaient mis en relation les constantes harmoniques du champ de forces moléculaire et les constantes quartiques de distorsion centrifuge [KIV1], [PIE1], [PIE2].

Récemment, CHUNG et PARKER [CHU1] dans le cas de molécules planes, ALIEV et WATSON [ALI1] puis GEORGHIOU [GEO1] dans le cas général, sont parvenus à mettre en évidence des relations liant les propriétés anharmoniques du champ de forces aux constantes sextiques de distorsion centrifuge. Ces travaux s'appuient sur un modèle, dû pour la plus large part à WATSON, qui repose sur un formalisme dont la rigueur mathématique n'est pas absolue, mais qui présente de bonnes aptitudes à décrire la situation physique.

Une démarche différente a été proposée récemment par WERTHEIMER [WER1], [WER2]. S'appuyant sur les propriétés de symétrie et plus particulièrement sur la covariance par rotation, WERTHEIMER dérive un Hamiltonien rotationnel basé sur des hypothèses considérablement moins restrictives que celles attachées au modèle de WATSON. La méthode employée est rigoureuse au plan du formalisme mathématique et doit déboucher sur les applications où le calcul du spectre à très haute précision est la motivation essentielle. Les coefficients auxquels le modèle fait appel ne s'interprètent pas aisément en termes de propriétés physiques de la molécule dans ce cas.

L'étude que nous avons effectuée peut procéder à la fois de l'un et l'autre de ces points de vue.

Nous verrons à la fin de ce chapitre que les modèles les plus avancés de description du champ de forces moléculaire ne peuvent s'appliquer qu'à un nombre réduit d'exemples, (il existe à l'heure actuelle moins de vingt molécules pour lesquelles l'ensemble des coefficients quartiques et sextiques a été déterminé), appartenant aux seules catégories des toupies linéaires, symétriques et asymétriques planes (pour la plupart triatomiques dans ce dernier cas). Le type de molécules étudiée peut donc donner lieu à un cas d'application différent.

Par ailleurs, une part importante de l'étude envisagée concerne l'influence des structures hyperfines et fines dues à une interaction quadripolaire ou à la rotation interne dans le spectre de rotation. La qualité de l'analyse de ces effets fins et hyperfins est conditionnée par le degré de précision obtenu pour le calcul du spectre de rotation pure.

En l'état actuel, nous avons pu aboutir à une solution satisfaisante par l'emploi du modèle de WATSON. Ce modèle, qui s'applique bien au cas des molécules symétriques ou asymétriques planes, est de manière générale tenu en échec pour les toupies asymétriques proches de l'une des toupies symétriques limite.

Il a été montré que les raisons de ces difficultés tiennent à ce que le modèle de WATSON est, pour ces catégories de rotateurs,

utilisé en dehors de ses hypothèses de validité. Nous allons détailler le principe des modifications à apporter au formalisme initial de WATSON et montrer que moyennant ces modifications on accède, pour les rotateurs presque symétriques étudiés, à une qualité d'analyse équivalente à celle obtenue dans le cas des toupies symétriques.

B - HAMILTONIEN REDUIT DE WATSON

Pour appréhender la nature des difficultés rencontrées dans le calcul des spectres de rotation des toupies faiblement asymétriques il est commode de remonter au modèle de WILSON et HOWARD [WIL1].

Ce modèle résulte d'un développement purement classique de l'énergie moléculaire, basé sur les déformations de petite amplitude induites par le mouvement de rotation, auxquelles s'oppose un champ de force dont le premier terme du développement est quadratique par rapport aux coordonnées interatomiques.

Ce développement conduit au Hamiltonien classique suivant :

$$I-1 \quad H = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \mu_{\alpha\beta}^{(e)} J_{\alpha} J_{\beta} + \frac{1}{4} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} J_{\alpha} J_{\beta} J_{\gamma} J_{\delta} \times \tau_{\alpha\beta\gamma\delta}$$

ou $\alpha, \beta, \gamma, \delta = x, y, z$.

$\mu_{\alpha\beta}^{(e)}$ représente l'inverse du tenseur d'inertie à l'équilibre dans un système de coordonnées quelconque et $\tau_{\alpha\beta\gamma\delta}$ sont les constantes de distorsion centrifuge au premier ordre du développement de WILSON et HOWARD.

Le passage en mécanique quantique conduit à une forme identique où les composantes J_i du moment cinétique classique sont remplacées par les opérateurs correspondants.

Le Hamiltonien quantique ainsi obtenu se présente sous la forme

d'un développement de 81 termes qui peut être réduit sur la base de trois arguments concernant :

1) - les propriétés de symétrie des coefficients $\tau_{\alpha\beta\gamma\delta}$ résultant de leurs relations de définition qui impliquent les égalités :

$$\tau_{\alpha\beta\gamma\delta} = \tau_{\alpha\beta\delta\gamma} = \tau_{\beta\alpha\delta\gamma} = \tau_{\beta\alpha\gamma\delta} = \tau_{\gamma\delta\alpha\beta} = \tau_{\delta\gamma\beta\alpha} = \tau_{\delta\gamma\alpha\beta}$$

2) - la condition d'invariance par renversement du temps qui restreint le développement I-1 aux seuls termes qui font apparaître une quelconque des composantes du moment cinétique un nombre pair de fois.

3) - l'application des règles de commutation entre les composantes du moment cinétique.

Le Hamiltonien, exprimé dans le référentiel principal d'inertie, se met alors sous la forme de KIVELSON et WILSON [KIV1] :

$$I-2 \quad H = AJ_a^2 + BJ_b^2 + CJ_c^2 + \frac{1}{4} \sum_{\alpha, \beta} \tau_{\alpha\alpha\beta\beta} J_\alpha^2 J_\beta^2$$

ou $\alpha, \beta = a, b, c$.

Dans cette expression

$$I-3 \quad \begin{aligned} A &= A' + \frac{\hbar^4}{4} (3\tau_{bcbc} - 2\tau_{abab} - 2\tau_{acac}) \\ B &= B' + \frac{\hbar^4}{4} (3\tau_{acac} - 2\tau_{baba} - 2\tau_{bcbc}) \\ C &= C' + \frac{\hbar^4}{4} (3\tau_{abab} - 2\tau_{caca} - 2\tau_{cbcb}) \end{aligned}$$

$$\text{où } A' = \frac{h}{8\pi^2 I_a} \quad B' = \frac{h}{8\pi^2 I_b} \quad C' = \frac{h}{8\pi^2 I_c}$$

I_a, I_b, I_c sont les composantes du tenseur principal d'inertie conformément aux conventions de l'annexe 1.

Ce Hamiltonien, qui fait apparaître trois constantes de rotation et six constantes de distorsion centrifuge quartiques correspond, pour la symétrie orthorhombique, à la forme de réduction maximum accessible

par la considération des seuls arguments énoncés ci-dessus.

Il a été montré que des éléments de symétrie additionnels pouvaient conduire à des formes plus réduites.

Ainsi le Hamiltonien ne dépend que de :

- . 4 combinaisons entre les τ pour les molécules planes [DOW1]
- . 3 combinaisons entre les τ pour les molécules de type toupie symétrique [KIV1], [SLA1].

Le modèle de KIVELSON et WILSON, appliqué avec succès à un grand nombre de variétés appartenant à l'une ou l'autre de ces catégories, a permis de confirmer les propriétés de convergence supposées de la série (I-1) mettant en évidence une séparation des ordres de grandeur entre les coefficients de distorsion centrifuge et les constantes de rotation de l'ordre de 10^4 . Cette constatation entre à titre d'hypothèse de base dans les travaux de WATSON, ainsi que nous le verrons dans la suite.

Appliqué aux toupies asymétriques non planes, ce modèle s'est montré inapte, connaissant le spectre, à la détermination des coefficients de distorsion centrifuge. DREIZLER et DENDL [DRE1], puis DREIZLER et RUDOLPH [DRE2], examinant dans le détail les conditions d'opération d'une méthode de moindre carrés, dont le principe se ramène à résoudre en ΔB_α et τ_j un système d'équations linéaires du type :

$$\text{I-4} \quad \sum_{\alpha} \left(\frac{\partial v_i}{\partial B_{\alpha}} \right) \Delta B_{\alpha} + \sum_j \left(\frac{\partial v_i}{\partial \tau_j} \right)_{\text{calc}} \tau_j = v_i^{\text{exp}} - v_i^{\text{calc}}$$

(où B_{α} sont les constantes de rotation, τ_j les constantes de distorsion centrifuge, v_i^{exp} les fréquences de transition expérimentales, v_i^{calc} les fréquences de transition calculées).

ont montré que le formalisme de KIVELSON et WILSON conduisait pour ce système d'équations, à un déterminant voisin de zéro.

L'origine de cette indétermination a été mise en évidence par WATSON [WAT1] sous la forme de la relation de commutation suivante :

$$\begin{aligned}
 i [H_0, J_a J_b J_c] &= 2(C-B)(J_b^2 J_c^2 + J_c^2 J_b^2 + J_a^2) \\
 &+ 2(A-C)(J_a^2 J_c^2 + J_c^2 J_a^2 + J_b^2) \\
 &+ 2(B-A)(J_b^2 J_a^2 + J_a^2 J_b^2 + J_c^2)
 \end{aligned}$$

I-5

(où H_0 est le Hamiltonien de rotation du rotateur rigide - cf annexe 1).

La valeur moyenne, au sens de la mécanique quantique, du commutateur étant nulle, il subsiste une relation linéaire entre les valeurs moyennes des opérateurs qui apparaissent dans le Hamiltonien quartique de KIVELSON et WILSON de sorte que pour un état de rotation J_τ (voir annexe 1) donné, l'énergie de rotation ne dépend au maximum que de cinq combinaisons indépendantes entre les six coefficients τ .

L'établissement du Hamiltonien ne laissant apparaître que le nombre maximum de coefficients déterminables a été effectué pour la plus grande part par WATSON. Nous tiendrons compte dans le développement qui suit des termes sextiques dont l'existence a été établie au plan théorique par AMAT [AMA1] et NIELSEN [NIE1] et dont l'influence sur le spectre a pu être mise en évidence au plan qualitatif par JOHNSON [JOH1] en 1962 et de façon numérique par PIERCE [PIE1] en 1963. Ces exemples avaient permis de supposer une séparation d'ordres de grandeur entre les coefficients sextiques et les coefficients quartiques équivalente à celle relevée entre les coefficients quartiques et les constantes de rotation soit environ 10^4 .

WATSON considère comme point de départ le Hamiltonien quartique comme une série générale de termes [WAT4] :

$$\text{I-6} \quad [\alpha\beta\gamma\delta] J_\alpha J_\beta J_\gamma J_\delta \quad \alpha, \beta, \gamma, \delta = x, y, z$$

(où $[\alpha\beta\gamma\delta]$ est le coefficient quartique de distorsion centrifuge).

soit une expression analogue à celle établie par WILSON et HOWARD.

L'application des règles de commutation entre les composantes

du moment cinétique à l'un quelconque des termes de la série, par exemple $J_x J_z J_x J_y$ mène à la décomposition suivante :

$$\begin{aligned}
 J_x J_z J_x J_y &= \frac{1}{2} (J_x^2 J_y J_z + J_z J_y J_x^2) \\
 \text{I-7} \quad &+ \frac{i}{2} J_x^3 - \frac{i}{2} (J_x J_z^2 + J_z^2 J_x) \\
 &- \frac{1}{2} (J_y J_z + J_z J_y)
 \end{aligned}$$

Le terme original de degré 4 se décompose donc en une forme de degré 4, hermitique, d'une part et d'autre part en une somme de termes de degré inférieur.

En reportant cette procédure de proche en proche WATSON montre que le Hamiltonien, à tout ordre s'exprime comme :

$$\text{I-8} \quad H_{\text{rot}} = \sum_{pqr} (J_x^p J_y^q J_z^r + J_z^r J_y^q J_x^p) \times h_{pqr}$$

Appliquées à l'expression I-8 :

- . La condition d'invariance par renversement du temps implique que $p + q + r$ soit un nombre pair.
- . La condition d'hermiticité de H nécessite que les coefficients h_{pqr} soient réels.
- . La symétrie orthorhombique nécessite que les exposants p, q, r soient individuellement pairs.

Ces trois conditions, et l'utilisation d'une notation qui distingue les coefficients relatifs aux ordres successifs du développement, le conduisent à réécrire le Hamiltonien sous la forme :

$$\begin{aligned}
 \text{I-9} \quad H_{\text{rot}} &= \sum_{\alpha} B_{\alpha} J_{\alpha}^2 + \sum_{\alpha\beta} T_{\alpha\beta} J_{\alpha}^2 J_{\beta}^2 + \sum_{\alpha} \phi_{\alpha\alpha\alpha} J_{\alpha}^6 \\
 &+ \sum_{\alpha \neq \beta} \phi_{\alpha\alpha\beta} (J_{\alpha}^4 J_{\beta}^2 + J_{\beta}^2 J_{\alpha}^4) + \phi_{xyz} (J_x^2 J_y^2 J_z^2 + J_z^2 J_y^2 J_x^2)
 \end{aligned}$$

(où $\alpha, \beta = x, y, z$; B_{α} sont les constantes de rotation ;

$T_{\alpha\beta}$ sont les constantes quartiques de distorsion centrifuge ;
 $\Phi_{\alpha\alpha\alpha}$, $\Phi_{\alpha\alpha\beta}$, Φ_{xyz} sont les constantes sextiques de distorsion centrifuge).

Le Hamiltonien (I-9) exprimé dans le référentiel principal d'inertie fait donc apparaître trois termes de degré 2, six termes de degré 4, et 10 termes de degré 6.

Le principe du processus de réduction employé par WATSON est une question d'intérêt principalement théorique qui ne relève pas directement de notre propos. Nous nous limiterons donc aux aspects qui influencent directement les conditions de résolution du problème spectroscopique traité.

En vue d'obtenir un Hamiltonien réduit \tilde{H} possédant des valeurs propres évidemment inchangées et faisant appel au nombre requis de paramètres, WATSON [WAT2] suggère de soumettre H_{rot} de la formule (I-8) à une transformation unitaire telle que :

$$I-10 \quad \tilde{H} = U^{-1} H_{rot} U$$

$$I-11 \quad \text{où } U = e^{iS}$$

$$I-12 \quad \text{avec } S = \sum_{p,q,r} s_{pqr} (J_x^p J_y^q J_z^r + J_z^r J_y^q J_x^p)$$

L'application à \tilde{H} des conditions d'invariance analogues à celles imposées précédemment à H implique pour l'opérateur S la possession des propriétés suivantes :

- . s_{pqr} sont des coefficients réels
- . $p + q + r$ est un nombre impair.

Les conditions d'invariance étant respectées, le choix des coefficients s_{pqr} devient arbitraire.

WATSON [WAT3] a étendu au cas général les résultats relatifs aux coefficients quartiques en montrant que le nombre de paramètres indépendants apparaissant dans le Hamiltonien d'ordre n est au plus

égal à $n + 1$.

Nous avons précédemment fait mention de conclusions à caractère empirique permettant de fixer de façon relative les ordres de grandeurs des coefficients attachés aux ordres successifs du développement du Hamiltonien de rotation.

La démonstration de WATSON s'appuie par surcroît, pour classer les termes du Hamiltonien transformé, sur les résultats d'un traitement de BORN-OPPENHEIMER de l'interaction rotation-vibration qui, confirmant les données empiriques précédentes, permet en outre de fixer une échelle absolue d'ordres de grandeur selon la relation [OKA1] :

$$I-13 \quad h_{pqr} = \kappa^2 (p+q+r)^{-2} v_e$$

où κ est le paramètre d'expansion de BORN-OPPENHEIMER soit environ 10^{-1} et v_e une énergie de transition de vibration "typique" - (WATSON utilise en fait cette relation sous la forme $h_{pqr} = \kappa^2 (p+q+r) T_e$ où T_e est une énergie "typique" de transition électronique)*.

Le Hamiltonien transformé \tilde{H} , exact à l'ordre $\kappa^2 T_e$ se déduit du Hamiltonien initial H par les relations suivantes :

$$I-14 \quad \tilde{H}_2 = H_2$$

$$I-14 \quad \tilde{H}_4 = H_4 + i [H_2, S_3]$$

* Notons que la notion d'énergie "typique" (vibration ou électronique) laisse la part la plus large à l'interprétation. Cette notion ne représente, dans le développement de WATSON ni réalité physique tangible, ni contrainte au niveau des hypothèses ; seule une bonne séparation des ordres de grandeurs (supposée ici de κ^4) entre les coefficients d'ordre différent s'impose comme une nécessité de raisonnement.

$$I-14 \quad \tilde{H}_6 = H_6 + i [H_4, S_3] - \frac{1}{2} [[H_2, S_3], S_3] + i [H_2, S_5]$$

où H_2 est le Hamiltonien initial à l'ordre 2, H_4 le Hamiltonien quartique initial, H_6 le Hamiltonien sextique initial, $\tilde{H}_2, \tilde{H}_4, \tilde{H}_6$ les quantités correspondantes pour le Hamiltonien transformé.

S_3 correspond au premier terme du développement de S dans la formule I-12 pour lequel $p + q + r = 3$, S_5 représente la transformation à l'ordre suivant soit la somme des termes tels que $p + q + r = 5$.

Le passage des constantes initiales aux constantes transformées s'effectue par les relations :

$$I-15 \quad \begin{aligned} \tilde{X} &= X - 4 s_{111}(Y - Z), \quad \tilde{Y} = Y - 4 s_{111}(Z - X), \quad \tilde{Z} = Z - 4 s_{111}(X - Y) \\ \tilde{T}_{xx} &= T_{xx}, \quad \tilde{T}_{yy} = T_{yy}, \quad \tilde{T}_{zz} = T_{zz} \\ \tilde{T}_{yz} &= T_{yz} + 2(Z - Y)s_{111} \\ \tilde{T}_{xz} &= T_{xz} + 2(X - Z)s_{111} \\ \tilde{T}_{xy} &= T_{xy} + 2(Y - X)s_{111} \end{aligned}$$

Nous examinerons les constantes sextiques séparément.

De façon à conserver les propriétés de convergence de la série initiale WATSON impose aux coefficients s_{pqr} la condition dont l'interprétation est immédiate compte tenu des relations (I-15) :

$$I-16 \quad s_{pqr} \approx \kappa^2(p+q+r-1)$$

Au delà de ce niveau de la démonstration, les paramètres $T_{\alpha\beta}$ sont utilisés sous forme de diverses combinaisons, selon les auteurs, en vue de fixer la forme du Hamiltonien définitif. Ces combinaisons ne sont pas équivalentes au plan de la détermination numérique, et le choix

des combinaisons les mieux adaptées au problème traité est un point délicat que nous discuterons dans la suite.

La solution retenue par WATSON vise à conserver au Hamiltonien définitif la forme matricielle rencontrée dans le traitement du rotateur rigide, soit celle d'un opérateur donnant lieu, dans la base de la toupie symétrique, à une matrice bande ne présentant hors diagonale que des éléments du type $\langle K | H | K \pm 2 \rangle$.

Le hamiltonien de départ est :

$$\text{I-17} \quad H = XJ_x^2 + YJ_y^2 + ZJ_z^2 - D_J J^4 - D_{JK} J^2 J_z - D_K J_z^4 - \delta_j J^2 (J_x^2 - J_y^2) \\ + 2R_s [J_z^2 (J_x^2 - J_y^2) + (J_x^2 - J_y^2) J_z^2] + 2R_s \theta$$

$$\text{où } \theta = [J_x^4 + J_y^4 - 3(J_x^2 J_y^2 + J_y^2 J_x^2)]$$

$$\text{et où } -D_J = \frac{1}{8} (3T_{xx} + 3T_{yy} + 2T_{xy})$$

$$-D_{JK} = (T_{xz} + T_{yz}) - \frac{1}{4} (3T_{xx} + 3T_{yy} + 2T_{xy})$$

I-18

$$-D_K = T_{zz} - (T_{xz} + T_{yz}) + \frac{1}{8} (3T_{xx} + 3T_{yy} + 2T_{xy})$$

$$-\delta_j = \frac{1}{4} (T_{xx} - T_{yy})$$

$$2R_s = \frac{1}{2} (T_{xz} - T_{yz}) - \frac{1}{4} (T_{xx} - T_{yy})$$

$$R_s = \frac{1}{16} (T_{xx} + T_{yy} - 2T_{xy})$$

Les constantes du Hamiltonien I-17 deviennent, suite à l'application de la transformation unitaire, compte tenu de I-15 et I-18 :

$$\tilde{D}_J = D_J + \frac{1}{2} (X - Y) s_{1111}$$

$$\tilde{D}_{JK} = D_{JK} - 3(X - Y) s_{1111}$$

I-19

$$\tilde{D}_K = D_K + \frac{5}{2} (X - Y) s_{1111}$$

$$\tilde{\delta}_j = \delta_j$$

$$\tilde{R}_s = R_s + \frac{1}{2} (X + Y - 2Z) s_{1111}$$

$$\tilde{R}_s = R_s + \frac{1}{4} (X - Y) s_{1111}$$

Les termes en $\kappa^{12}T_e$ ont été omis.

Le Hamiltonien à 5 paramètres s'obtient alors en fixant la valeur du coefficient arbitraire s_{111} de sorte que le coefficient R_6 qui introduit des éléments de matrice du type $\langle K | H | K \pm 4 \rangle$ s'annule soit :

$$I-20 \quad s_{111} = - \frac{4R_6}{(X - Y)}$$

Reportant la solution s_{111} dans les expressions I-19, on obtient les constantes définitives du Hamiltonien quartique dit standard de WATSON soit ^{*} :

$$X^A = X - 16R_6 \frac{(Z - Y)}{(X - Y)}, \quad Y^A = Y - 16 \frac{(X - Z)}{(X - Y)} R_6, \quad Z^A = Z + 16R_6,$$

$$\Delta_J = D_J - 2R_6, \quad \Delta_{JK} = D_{JK} + 12R_6, \quad \Delta_K = D_K - 10R_6, \quad \delta_j = \delta_j,$$

$$\delta_k = R_5 + 2 \frac{[2(2Z - X - Y)] R_6}{X - Y}$$

L'identification des axes x, y, z du trièdre principal d'inertie avec a, b, c s'effectue alors selon le processus habituel, c'est-à-dire conformément à la représentation $I^r(z = a, x = b, y = c)$ pour une molécule proche de la toupie symétrique allongée et $III^r(z = c, x = b, y = a)$ pour une molécule proche de la toupie symétrique aplatie.

* Où nous utilisons les indices A conformément à la terminologie la plus récente de WATSON qui désigne les constantes ainsi établies : constantes de la réduction asymétrique [WAT4] .

C - HAMILTONIEN REDUIT DE VAN EIJCK

Le Hamiltonien réduit de WATSON, qui lève l'indétermination contenue dans le modèle de KIVELSON et WILSON a été appliqué à une grande variété de molécules asymétriques pour lesquelles il a permis la détermination des constantes quartiques avec une excellente précision. Deux études ont cependant amené à reconsidérer le modèle en montrant que ce Hamiltonien conduisait également à une indétermination dans le cas des toupies asymétriques très voisines de la toupie symétrique limite.

L'une de ces études est due à G. WINNEWISSER [WIN1] et concerne la molécule HSSH et certains dérivés par substitution isotopique dont $\text{HS}^{32}\text{S}^{32}\text{H}$ et DSSD (qui est exceptionnellement proche de la toupie symétrique allongée, le paramètre d'asymétrie de RAY valant dans ce cas - 0.99999934). Constatant des anomalies dans les résultats de l'analyse de distorsion centrifuge WINNEWISSER a pu montrer, de façon empirique, que seuls pouvaient être déduits du spectre les coefficients D_J , D_{JK} , D_K , δ_j et R_6 .

La seconde étude est due à CARPENTER [CAR1] qui a montré, sur l'analyse du fluorure de carbonyle COF_2 ($\kappa = 0,98$) que la recherche des coefficients quartiques du Hamiltonien de WATSON menait à une indétermination. Cette molécule relève d'un traitement dans la représentation III^r , et, cependant, CARPENTER a montré qu'en travaillant dans une représentation inadaptée (I^r) l'indétermination constatée se trouvait levée.

L'explication des difficultés rencontrées dans ces deux cas a été donnée par VAN EIJCK [VAN1] qui a remarqué qu'au voisinage des toupies symétriques limites :

$$\text{I-22} \quad s_{111} = - \frac{4R_6}{X-Y}$$

ne vérifie pas la relation d'ordre de grandeur (I-16).

VAN EIJCK propose en conséquence un choix différent de celui de WATSON pour le paramètre s_{111} , choix qui permet de conserver le bénéfice

de l'analogie avec la toupie symétrique la plus voisine.

Ce choix consiste à retenir :

$$I-23 \quad S_{111} = \frac{2R_s}{2Z - X - Y}$$

qui mène, dans les formules (I-19) à $R_s = 0$.

Les combinaisons déterminables à partir du spectre sont alors :

$$I-24 \quad \begin{aligned} X' &= X - 4R_s \left(\frac{X - Y}{2Z - X - Y} - 1 \right) \\ Y' &= Y - 4R_s \left(\frac{X - Y}{2Z - X - Y} + 1 \right) \\ Z' &= Z + 8 \frac{X - Y}{2Z - X - Y} R_s \\ D'_J &= D_J + \frac{R_s(X - Y)}{2Z - X - Y} \\ D'_K &= D_K + \frac{5R_s(X - Y)}{2Z - X - Y} \\ D'_{JK} &= D_{JK} - \frac{6R_s(X - Y)}{2Z - X - Y} \\ \delta'_j &= \delta_j \\ R'_s &= R_s + \frac{1}{2} \frac{R_s(X - Y)}{2Z - X - Y} \end{aligned}$$

Et le Hamiltonien s'écrit :

$$I-25 \quad \begin{aligned} H &= X' J_x^2 + Y' J_y^2 + Z' J_z^2 - D'_J J^4 - D'_{JK} J^2 J_z^2 - D'_{KJ} J_z^2 J^2 \\ &\quad - 2\delta'_j J^2 (J_x^2 - J_y^2) + 2R'_s \theta \\ \text{où } \theta &= J_x^4 + J_y^4 - 3(J_x^2 J_y^2 + J_y^2 J_x^2) \end{aligned}$$

Le Hamiltonien de VAN EIJCK possède des éléments de matrice non nuls du type $\langle K | H | K \rangle$, $\langle K | H | K \pm 2 \rangle$, $\langle K | H | K \pm 4 \rangle$. Il est à

constater que ce Hamiltonien peut être utilisé pour toutes les molécules, quel que soit leur degré d'asymétrie, à l'exception cependant de celles se rapprochant de la toupie sphérique pour lesquelles s_{111} peut ne pas vérifier la condition d'ordre de grandeur.

D - HAMILTONIEN SEXTIQUE DE TYPKE

WATSON [WAT3] a prolongé son analyse relative au développement quartique du rotateur semi rigide jusqu'aux termes sextiques, en se basant sur des considérations analogues, c'est-à-dire en cherchant à conserver une forme matricielle similaire à celle rencontrée dans le traitement du rotateur rigide.

Cette condition introduit des difficultés de nature identique à celles qui apparaissent lors de l'emploi du Hamiltonien quartique "standard" au voisinage de la toupie symétrique limite.

Une réduction sextique prolongeant l'analyse de VAN EIJK a été proposée par TYPKE [TYP1].

Le Hamiltonien qui a servi de base pour la réduction est ici celui de KNEIZYS [KNE1], soit, en ne retenant que les termes sextiques :

$$\begin{aligned}
 H_6 = & H_1 J^6 + H_2 J^4 J_Z^2 + H_3 J^2 J_Z^4 + H_4 J_Z^6 + H_5 J^4 (J_X^2 - J_Y^2) \\
 & + H_6 J^2 \theta + H_7 J^2 [J_Z^2 (J_X^2 - J_Y^2) + (J_X^2 - J_Y^2) J_Z^2] \\
 I-26 & \\
 & + H_8 [J_Z^4 (J_X^2 - J_Y^2) + (J_X^2 - J_Y^2) J_Z^4] \\
 & + H_9 [J_Z^2 \theta + \theta J_Z^2] + H_{10} (J_X^2 - J_Y^2)^3
 \end{aligned}$$

La démonstration de WATSON ayant établi que le nombre de coefficients indépendants à l'ordre 6 était au maximum égal à 7, 3 des coefficients \tilde{H}_i transformés doivent être rendus nuls.

Ces coefficients transformés s'expriment comme suit :

$$\tilde{H}_1 = H_1 - \frac{1}{4} (X - Y)(s_{311} + s_{131}) - \frac{1}{2} (T_{xx} - T_{yy})s_{111}$$

$$\begin{aligned} \tilde{H}_2 = H_2 + \frac{9}{4} (X - Y)(s_{311} + s_{131}) + \frac{3}{2} (X - Y)s_{113} \\ - 3 [T_{xz} - T_{yz}] - \frac{3}{2} (T_{xx} - T_{yy})] s_{111} \\ - 6 [(Z - \frac{1}{2} (X + Y) + \frac{5}{8} (T_{xx} + T_{yy} - 2T_{xy}))] s_{111}^2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \tilde{H}_3 = H_3 - \frac{15}{4} (X - Y)(s_{311} + s_{131}) - \frac{15}{2} (T_{xx} - T_{yy})s_{111} \\ + 5(X - Y)s_{113} - 20 [Z - \frac{1}{2}(X + Y) + \frac{5}{8}(T_{xx} + T_{yy} - 2 T_{xy})] s_{111}^2 \end{aligned}$$

I-27

$$\begin{aligned} \tilde{H}_4 = H_4 - 7 [(T_{xz} - T_{yz}) - \frac{1}{2} (T_{xx} - T_{yy})] s_{111} \\ - \frac{7}{4} (X - Y)(2s_{113} - s_{311} - s_{131}) - 7 (T_{xx} - T_{yy})s_{111} \\ + 14 [Z - \frac{1}{2} (X - Y) + \frac{5}{8} (T_{xx} + T_{yy} - 2 T_{xy})] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \tilde{H}_5 = H_5 - \frac{1}{2}s_{311}(X - Y) + \frac{1}{2}s_{131}(X - Y) - s_{111}(T_{xx} + T_{yy} - 2T_{xy}) \\ - 2s_{111}^2 (X - Y) \end{aligned}$$

$$\tilde{H}_6 = H_6 + \frac{1}{2}s_{311}(X - Y) + \frac{1}{2}s_{131}(X - Y) + s_{111}(T_{xx} - T_{yy})$$

$$\begin{aligned} \tilde{H}_7 = H_7 + \frac{1}{2} s_{311}(3X - Y - 2Z) - \frac{1}{2}s_{131}(X - 3Y + 2Z) \\ + s_{111}(3T_{xx} + 3T_{yy} - 2T_{xy} - 2T_{xz} - T_{yz}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \tilde{H}_8 = H_8 - \frac{1}{4} s_{311}(5X - Y - 4Z) + \frac{1}{4}s_{131}(X - 5Y + 4Z) \\ + s_{113}(X + Y - 2Z) - \frac{1}{2}s_{111}(5T_{xx} + 5T_{yy} + 8T_{zz} \\ - 2T_{xy} - 8T_{xz} - 8T_{yz}) + 3s_{111}^2(X - Y) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \tilde{H}_9 &= H_9 + \frac{1}{4}s_{311}(X + 7Y - 8Z) - \frac{1}{4}s_{131}(7X + Y - 8Z) + 6s_{113}(X - Y) \\
 &+ 2s_{111}(T_{xx} - T_{yy} - 2T_{xz} + 2T_{yz}) + 4s_{111}^2(2Z - X - Y) \\
 \tilde{H}_{10} &= H_{10} + \frac{1}{2}s_{311}(X - Y) - \frac{1}{2}s_{131}(X - Y) \\
 &+ s_{111}(T_{xx} + T_{yy} - 2T_{xy}) + 2s_{111}^2(X - Y)
 \end{aligned}$$

I-27

WATSON choisit de rendre nuls les coefficients qui introduisent des éléments de matrice non nuls du type $\langle K | H | K \pm 4 \rangle$ et $\langle K | H | K \pm 6 \rangle$ soit \tilde{H}_6 et \tilde{H}_{10} le troisième coefficient retenu étant \tilde{H}_5 .

Le choix, différent, proposé par TYPKE, dans le cas d'une réduction adaptée à l'étude des toupies asymétriques voisines de l'une des toupies symétriques limites est :

$$\tilde{H}_7 = 0, \quad \tilde{H}_8 = 0, \quad \tilde{H}_9 = 0.$$

I-28

et repose sur les considérations suivantes : lorsque l'on reporte la valeur de s_{111} dans les expressions \tilde{H}_i on obtient, en fixant à zéro la valeur de trois quelconques de ces coefficients, un système linéaire d'équations sur les trois coefficients d'ordre 5 de la transformation :

$$s_{113}, \quad s_{131}, \quad s_{311}$$

La solution est donnée par la règle de KRAMER, mais présente ici un intérêt moindre que la valeur du déterminant du système.

Pour les deux types de réduction proposés :
 . La solution de WATSON conduit au déterminant suivant

$$D = \frac{3}{4} (X - Y)^3$$

I-29

Le système n'a pas de solution pour les toupies symétriques limites.

et est donc médiocrement conditionné au voisinage immédiat de celles-ci.

. La solution de TYPKE conduit pour sa part à :

$$I-30 \quad D = (X + Y + 2Z)^3 + \frac{9}{8} (X + Y - 2Z)(X - Y)^2 - \frac{3}{2} (X - Y)^2$$

et le système n'est indéterminé que pour la toupie sphérique.

Le Hamiltonien sextique correspondant s'écrit, en utilisant les notations de VAN EIJCK-TYPKE :

$$I-31 \quad H = X'J_x^2 + Y'J_y^2 + Z'J_z^2 - D'_J J^4 - D'_{JK} J^2 J_z^2 - D'_{KJ} J_z^4 - 2\delta'_J J^2 (J_x^2 - J_y^2) \\ + 2R'_6 \theta + H'_J J^6 + H'_{JK} J^4 J_z^2 + H'_{KJ} J_z^4 J^2 + H'_K J_z^2 \\ + H'_5 J^4 (J_x^2 - J_y^2) + \frac{1}{2} H'_5 J^2 \theta + H'_{10} (J_x^2 - J_y^2)^3$$

Une formule très voisine a été proposée récemment par WATSON [WAT4]. Elle est présentée comme issue d'une "réduction symétrique" et adaptée aux molécules faiblement asymétriques. Le Hamiltonien "Standard" découle d'une "réduction asymétrique" et doit selon WATSON être appliqué aux autres cas (asymétrie forte).

En pratique, la détermination des constantes de rotation et de distorsion centrifuge quartiques et sextiques nécessite la résolution d'un système d'équations linéaires (I-4) conditionné de façon très défavorable (La plus petite et la plus grande des solutions sont comme nous l'avons remarqué dans le rapport 10⁸).

Dans la recherche de conditions optimales nous effectuerons les remarques suivantes concernant :

- La méthode de calcul :

Ce point se ramène à comparer les résultats obtenus par diagonalisation directe du Hamiltonien à ceux fournis par la méthode des perturbations stationnaires.

Précisons tout d'abord que, comme on peut le prévoir a priori, nous n'avons pas constaté de différence de temps de calcul par l'utilisation de l'un et l'autre de ces procédés.

L'examen des résidus $\Delta v = v \text{ obs.} - v \text{ calc.}$ montre que dans le cas d'un traitement par perturbations au second ordre ces résidus sont fortement corrélés avec J (le principe d'analyse de corrélations de ce type sera exposé au chapitre IV).

La figure I-1 représente l'écart entre les fréquences calculées par diagonalisation directe et par la méthode des perturbations au second ordre pour diverses branches du spectre de rotation de l'acrylonitrile (CH_2CHCN)

Cet écart croit rapidement avec J de sorte que pour $J > 20$ il devient supérieur à l'incertitude de mesure. Considérant par ailleurs que les fréquences de transitions de J élevés sont nécessaires pour la détermination des coefficients sextiques de distorsion centrifuge, la méthode de perturbations est à éviter lorsque ces coefficients sont recherchés.

• Le choix du type de constantes :

Divers systèmes de constantes sont utilisés dans la bibliographie pour analyser les spectres de rotation :

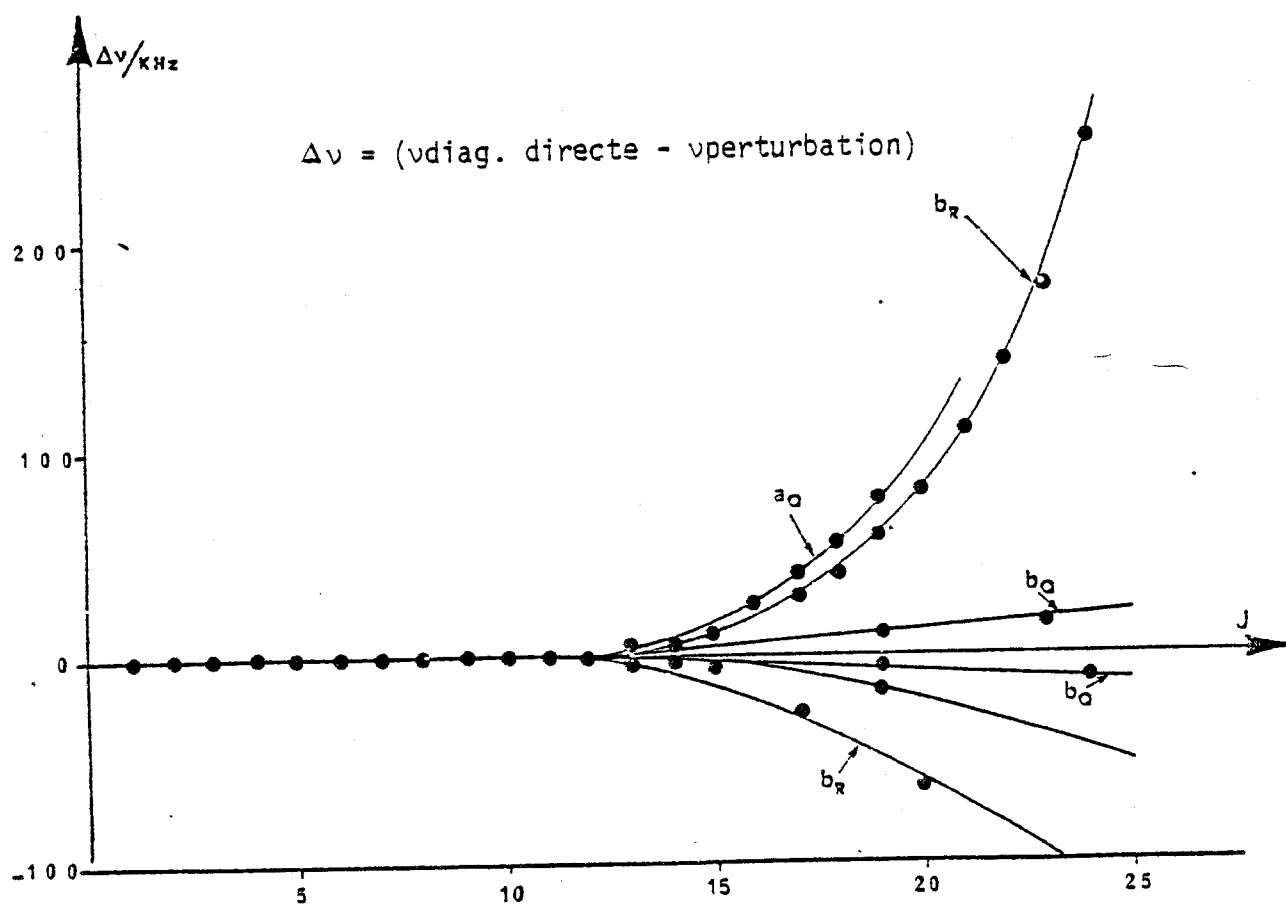
- . les paramètres τ [KIV1] [KIR1]
- . les paramètres d de WATSON [WAT2]
- . les paramètres Δ et H de WATSON [WAT3]
- . la méthode de CARPENTER [CAR1]
- . les paramètres D' et H' de VAN EIJCK et TYPKE [VAN1] [TYP1]

Ces différents systèmes ont été comparés entre eux et l'on peut ainsi estimer l'évolution du modèle.

Les deux premiers types de combinaisons concernent des réductions limitées aux termes quartiques. Elle ont été comparées par LOWE [LOW1] qui a conclu à une stabilité numérique supérieure du système des paramètres d.

Les paramètres d et Δ de WATSON ont été comparés par TYPKE [TYP2] qui a montré un meilleur conditionnement du système en Δ .

Le système proposé par CARPENTER et WATSON consiste à utiliser en cas d'asymétrie faible, les paramètres Δ et H de WATSON dans une



Acrylonitrile CH₂CHCN
Figure I-1



représentation inadaptée (II^r ou III^r pour un rotateur asymétrique voisin de la toupie symétrique allongée par exemple) et n'a en conséquence d'intérêt que dans ces cas particuliers d'asymétrie faible. TYPKE [TYP1] a comparé les conditions de résolution du système de la formule I-4 pour les molécules [$(CH_3)_2SO$, $\kappa = 0,91$ et COF_2 , $\kappa = 0,98$] en utilisant le système de CARPENTER d'une part et celui correspondant à sa proposition d'autre part et a démontré une meilleure résolution dans ce dernier cas.

En vue de la recherche d'une solution générale, il est alors intéressant de comparer les systèmes en Δ et H de WATSON et D'et H' de VAN EIJCK - TYPKE dans le cas où ils sont tous deux correctement définis, c'est-à-dire pour les exemples à forte asymétrie.

WATSON [WAT4] considère que les deux systèmes sont, dans ces conditions, en principe équivalents. Il a été montré par DEMAISON [DEM2] sur l'exemple du diméthyle allène [$(CH_3)_2C=C=CH_2$, $\kappa = -0,6$] que la résolution du système linéaire I-4 s'effectue dans des conditions similaires, avec des valeurs de déterminants comparables, mais que les coefficients de corrélation (cf. chap.IV) sont inférieurs dans le système en D'et H'.

On peut considérer en conclusion que le Hamiltonien standard de WATSON ne présente pas d'avantages sur le Hamiltonien de VAN EIJCK - TYPKE, quel que soit le degré d'asymétrie de la molécule étudiée. Notons cependant que pour les calculs de spectres de molécules fortement asymétriques la qualité des résultats obtenus par les deux modèles est voisine mais que les temps de calcul sont notablement inférieurs avec le Hamiltonien standard, en raison de la forme simplifiée de la matrice qui le représente.

E - BILAN DES ETUDES ANTERIEURES

Nous avons rassemblé au tableau I-1 les exemples pour lesquels l'ensemble des coefficients quartiques et sextiques de distorsion centrifuge a été déterminé. Ont été considérés comme déterminés de façon significative les paramètres dont la valeur absolue est de l'ordre de deux fois l'écart type au minimum.

<u>TOUPIES LINEAIRES</u>		
OCS	A.G. MAKI, N.W. LARSEN et M. WINNEWISSER	Z. Naturforsch. <u>29a</u> , 1213, 1974
	A. DUBRULLE, J. DEMAISON, J. BURIE et D. BOUCHER	Z. Naturforsch. <u>35a</u> , 471, 1980
N ₂ O	B.A. ANDREEV, A.V. BURENIN, A.F. KRUPNOV, S. M. SCHAPIN	J. Mol. Spectr. <u>62</u> , 125, 1976
<u>TOUPIES SYMETRIQUES</u>		
CH ₃ F	R.S. WINTON, W. GORDY	Phys. Lett. <u>A32</u> , 219, 1970
CH ₂ Br	M.V. MOSKIENKO, S.F. DYUBKO	Optika I Spekt. <u>48</u> , 850, 1977
	J. DEMAISON, A. DUBRULLE, D. BOUCHER, J. BURIE	J. Chem. Phys. <u>67</u> , 1, 1977
CH ₃ CN	M.V. MOSKIENKO, S.F. DYUBKO	Ukrain. Fiz. Zh. <u>22</u> , 235, 1977
	J. DEMAISON, A. DUBRULLE, D. BOUCHER, J. BURIE	J. Mol. Spectr. <u>64</u> , 290, 1977
CH ₃ I	D. BOUCHER, J. BURIE, D. DANGOISSE, J. DEMAISON A. DUBRULLE	J. Chem. Phys. <u>67</u> , 1, 1977
CH ₃ C≡CH	J. DEMAISON, A. DUBRULLE, D. BOUCHER, J. BURIE	J. Mol. Spectr. <u>72</u> , 158, 1978
<u>TOUPIES ASYMETRIQUES PLANES</u>		
H ₂ O	F.C. DE LUCIA, P. HELMINGER W. H. KIRCHHOFF	J. Phys. Chem. Ref. Data <u>3</u> , 24, 1974
H ₂ S	P. HELMINGER, F.C. DE LUCIA, W.H. KIRCHHOFF	J. Phys. Chem. Ref. Data <u>2</u> , 215, 1973
H ₂ Se	P. HELMINGER, F.C. DE LUCIA	J. Mol. Spectr. <u>58</u> , 375, 1975
S ₂ O SO ₂ F ₂ O O ₃	F.J. LOVAS	J. Phys. Chem. Ref. Data <u>7</u> , 1445, 1978
CH ₂ SO	R.E. PENN, R.J. OLSEN	J. Mol. Spectr. <u>61</u> , 21, 1976
CSF Cl	R. HAMM, H. GÜNTER, W. ZIEL	Z. Naturforsch. <u>32a</u> , 754, 1977
CH ₂ CH NC	K. YAMADA, M. WINNEWISSER	Z. Naturforsch. <u>30a</u> , 672, 1975
<u>TOUPIES ASYMETRIQUES NON PLANES</u>		
CH ₃ CH ₂ CN	Ce travail	1980

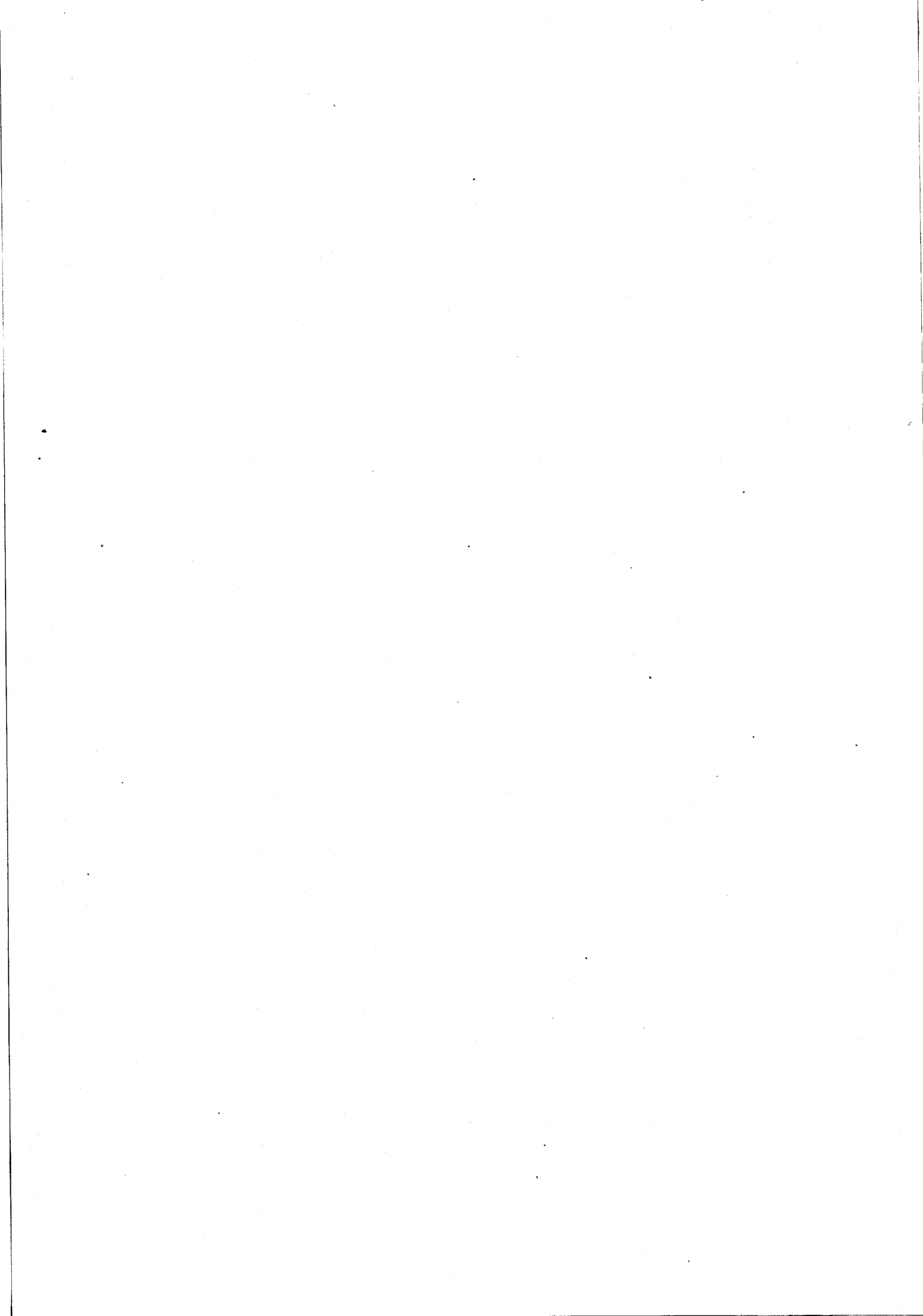


Tableau I-1

LE HAMILTONIEN

D'INTERACTION QUADRIPOLAIRE

=====



II - LE HAMILTONIEN D'INTERACTION QUADRIPOLAIRE

A - INTRODUCTION

L'effet d'interaction quadripolaire découle de la présence, dans la molécule, d'un noyau dont le spin nucléaire est supérieur à $\frac{1}{2}$. Le moment quadripolaire d'un tel noyau est généralement non nul.

Les charges électriques de l'ensemble de la molécule donnent lieu par ailleurs, au cours du mouvement de rotation de celle-ci, à une distribution moyenne de symétrie cylindrique autour de la direction du moment cinétique J .

Dans tous les cas où la distribution de charge ne prend pas accidentellement la symétrie sphérique autour du noyau précédemment considéré, il existe une interaction entre le moment quadripolaire et le tenseur gradient de champ électrique moyen au niveau du noyau.

L'énergie qui résulte de cette interaction est appelée : énergie d'interaction quadripolaire.

Dans la plupart des études cette énergie est calculée par une technique de perturbations arrêtée au premier ordre.

Dans le cas de l'iodure d'éthyle (C_2H_5I) l'interaction est due à la présence de l'atome d'iode dont le noyau possède un moment quadripolaire particulièrement élevé. La nécessité de traiter les diverses perturbations, notamment la distorsion centrifuge et l'interaction quadripolaire, à des degrés d'approximation compatibles, impose un calcul de perturbations poussé au second ordre au moins*.

* BENZ [BENI] considère que le traitement au premier ordre des perturbations est compatible avec les mesures microonde pour les noyaux dont le moment quadripolaire n'excède pas celui du brome ($Q = 0,30 \text{ Barn}$ (10^{-24} cm^2)). Pour l'iode ($Q = -0,79 \text{ Barn}$) le second ordre est jugé insuffisant.

Un tel calcul peut être envisagé sous deux formes :

. La première méthode consiste à traiter le premier ordre des perturbations dans le formalisme adapté à la toupie asymétrique et le second ordre dans l'approximation de la toupie symétrique. Dans le cas de l'iodure d'éthyle nous avons vérifié que les résultats ainsi obtenus au second ordre ne sont pas satisfaisants.

. La seconde méthode consiste à traiter l'interaction dans le formalisme adapté à la toupie asymétrique pour les deux premiers ordres en utilisant les fonctions d'onde de la toupie symétrique pour le second ordre. C'est ce type de traitement qui a été effectué par KASUYA [KAS1], [KAS2] lors des premières études sur l'iodure d'éthyle. La précision obtenue est alors supérieure à celle qui résulte de l'emploi de la méthode précédente, au prix de difficultés de calcul fortement accrues.

Outre l'incertitude quant à la fiabilité du résultat, aucune de ces méthodes ne semble présenter d'avantages décisifs sur un processus de diagonalisation directe du Hamiltonien quadripolaire. Ce processus présente l'avantage d'une extrême simplicité de principe et ne fait appel à aucune approximation supplémentaire. Il présente en revanche l'inconvénient, dans son application rigoureuse, de devoir traiter des matrices de très grandes dimensions (jusqu'à $5(2J+1)$ pour un J donné dans le cas de l'iode). Nous montrerons que la dimension de ces matrices peut être fortement réduite pour les valeurs de J élevées.

L'établissement du Hamiltonien quadripolaire exact a été développé par plusieurs auteurs [EDM1], [ZE11] et exige par la méthode directe un travail de calcul considérable.

On rencontre par ailleurs, dans la littérature, une grande diversité de conventions qui contribuent à rendre le modèle d'un emploi très malcommode.

Nous allons ici employer un procédé utilisant les propriétés générales du formalisme des opérateurs tensoriels irréductibles. Cette méthode permet d'aboutir au résultat avec un minimum de calculs. Nous nous efforcerons en outre de relier nos conventions (qui seront les plus habituelles du domaine de la spectrométrie) avec celles que l'on rencontre dans les traitements de perturbations qui font l'objet des références classiques.

B - DEVELOPPEMENT DE L'INTERACTION CLASSIQUE

On désigne par V_0 le potentiel coulombien d'interaction entre particules et par V le potentiel d'interaction électromagnétique réel.

Le Hamiltonien d'interaction quadripolaire peut être prévu comme dépendant de la quantité $V - V_0$, considérée comme un Hamiltonien de perturbation.

Toutes les particules de la molécule peuvent être regardées comme ponctuelles à l'exception du noyau responsable de l'interaction qui est sensible à l'anisotropie de l'environnement.

Ce noyau est composé d'un ensemble de particules e_j individuellement de charge e .

La position de ces particules est repérée par un vecteur \vec{r}_i de composantes X_i, Y_i, Z_i , dans un référentiel galiléen O_{xyz} d'origine O prise au centre du noyau.

$|\vec{r}_i|$ sera considéré comme petit devant $|\vec{r}_p|$ où \vec{r}_p repère la position de l'une quelconque des charges extérieures au noyau*.

* Cette hypothèse, sur laquelle repose le principe du développement multipolaire de l'interaction électrostatique demande à être explicitée.

Les électrons de couches basses appartenant à l'atome dont provient l'interaction ne vérifient pas l'hypothèse $|\vec{r}_p| \gg |\vec{r}_i|$. (Leur probabilité de présence à l'intérieur même du noyau est forte). Cependant :

. Les électrons de la couche s donnent lieu à un potentiel moyen à symétrie sphérique autour du centre du noyau.

. La contribution des électrons de la couche p à l'interaction quadripolaire est de l'ordre de grandeur des termes qui seront négligés dans le développement multipolaire.

L'hypothèse effectuée peut être considérée comme vérifiée pour les électrons des couches supérieures et dès lors pour toutes les autres charges de la molécule [TOW2].

L'énergie potentielle des charges e_i s'écrit :

$$\text{II-1} \quad V = \sum_i e \varphi(r_i^{\vec{r}})$$

où $\varphi(r_i^{\vec{r}})$ est le potentiel crée en chaque point du noyau par les charges qui lui sont extérieures.

Cette expression peut être développée en série de TAYLOR sur les composantes de $|r_i^{\vec{r}}|$ selon :

$$\text{II-2} \quad V = \varphi_0 P e + (\vec{\nabla} \varphi)_0 e \sum_i r_i^{\vec{r}} + \frac{1}{2} \sum_{FF'} \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial F \partial F'} \right)_0 e \sum_i F_i F'_i$$

où P est le nombre de charges intérieures au noyau.

L'expression II-2 représente le développement multipolaire de l'interaction électrostatique où :

- . Le premier terme correspond à V_0 .
 - . Le second terme correspond à l'interaction dipolaire électrique et est nul par raison de symétrie.
 - . Le terme suivant représente l'énergie d'interaction quadripolaire.
- Le Hamiltonien d'interaction sera donc noté :

$$\text{II-3} \quad H_Q = \frac{1}{2} \sum_{FF'} \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial F \partial F'} \right)_0 e \sum_i F_i F'_i$$

Si l'on admet que le mouvement des charges du noyau est beaucoup plus rapide que celui des charges extérieures, nous remplacerons $e \sum_i F_i F'_i$ par l'expression tensorielle :

$$\text{II-4} \quad R = \iiint \rho(\vec{r}) (\vec{r} \otimes \vec{r}) dv$$

où $\rho(\vec{r})$ représente la densité de charge volumique moyenne à la position \vec{r} et dv l'élément de volume. L'intégration s'effectue sur l'espace du noyau.

Le tenseur \mathbf{R} est symétrique, de rang deux et est appelé tenseur quadripolaire du noyau \star .

Les composantes $\left(\frac{\partial^2 F}{\partial F \partial F'}\right)$ (où $F, F' = X, Y, Z$) définissent un second tenseur symétrique de rang deux appelé tenseur du gradient de champ électrique et qui sera noté ∇E .

$$\text{II-5} \quad H_Q = \frac{1}{2} \sum_{FF'} \nabla E_{FF'} \cdot R_{FF'} \quad \text{où } F, F' = X, Y, Z.$$

H_Q est donc le produit totalement contracté de deux tenseurs symétriques de rang deux. Ces tenseurs ne correspondent pas à des représentations irréductibles du groupe des rotations [Les tenseurs symétriques de rang deux sont définis par six composantes indépendantes qui se décomposent en deux sous espaces invariants par rotation, respectivement à une dimension (produit scalaire), et à cinq dimensions (se transformant comme les polynômes harmoniques du deuxième degré)].

Le Hamiltonien quadripolaire peut être réduit en considérant le développement de la forme générale $\sum_{\mu\nu} a_{\mu\nu} x_\mu x_\nu$:

\star Dans la plupart des références qui traitent l'interaction quadripolaire par la méthode des perturbations, le tenseur \mathbf{R} est écrit sous la forme équivalente :

$$R_{ii} = \iiint \rho(\vec{r}) (2F_i^2 - \frac{1}{3}|\vec{r}|^2) dv \quad \text{et} \quad R_{ij} = \iiint \rho(\vec{r}) F_i F_j dv$$

On opère alors le changement de variable

$$\mathbf{Q} = 3 \mathbf{R}$$

Le tenseur \mathbf{Q} est appelé tenseur du moment quadripolaire.

Dans le cadre du traitement exact, une quantité proportionnelle au moment quadripolaire apparaît automatiquement lors du passage à la base canonique.

$$\begin{aligned}
 \sum_{\mu\nu} a_{\mu\nu} x_{\mu} x_{\nu} &= \frac{1}{3} (a_{11} + a_{22} + a_{33}) (x_1^2 + x_2^2 + x_3^2) \\
 &+ \frac{1}{4} (a_{11} - a_{22} - 2ia_{12}) (x_1 + ix_2)^2 + \frac{1}{4} (a_{11} - a_{22} + 2ia_{12}) (x_1 - ix_2)^2 \\
 &+ (a_{13} - ia_{23}) x_3 (x_1 + ix_2) + (a_{13} + ia_{23}) x_3 (x_1 - ix_2) \\
 &+ \frac{1}{6} (2a_{33} - a_{11} - a_{22}) (2x_3^2 - x_1^2 - x_2^2)
 \end{aligned}$$

II-6

Le premier terme est le produit des représentations irréductibles de dimension 1. Il donnera lieu, dans le cas de H_0 à une contribution totalement isotrope et qui ne correspond donc pas à la propriété étudiée.

Les termes suivants sont les produits de polynômes harmoniques de degré deux. Par identification avec les facteurs de ces produits nous définirons les composantes canoniques ∇E et R :

$$\begin{aligned}
 R_{\pm 2} &= \frac{1}{2} \iiint \rho(\vec{r}) (X \pm iY)^2 dv & R_{\pm 1} &= \mp \iiint \rho(\vec{r}) Z(X \pm iY) dv \\
 R_0 &= \frac{1}{\sqrt{6}} \iiint \rho(\vec{r}) (3Z^2 - |\vec{r}|^2) dv \\
 \nabla E_{\pm 2} &= \frac{1}{2} (V_{XX} - V_{YY} \pm 2iV_{XY}) & \nabla E_{\pm 1} &= \mp (V_{XZ} \pm iV_{YZ}) \\
 \nabla E_0 &= \frac{1}{\sqrt{6}} (3V_{ZZ} - \sum_i V_{ii}) \\
 \text{où } V_{ij} &= \left(\frac{\partial \varphi}{\partial F_i \partial F_j} \right)_0 & F_i, F_j &= X, Y, Z
 \end{aligned}$$

II-7

Les tenseurs ∇E et R définis par leurs composantes II-7 correspondent aux représentations irréductibles de dimension 5 contenues dans les tenseurs symétriques ∇E et R .

Le Hamiltonien quadripolaire s'écrit, compte tenu de II-7 :

$$\text{II-8} \quad H_Q = \frac{1}{2} \sum_q (-1)^q \nabla E_q R_{-q}$$

$$\text{II-9} \quad \text{soit} \quad H_Q = -\frac{1}{2} \nabla E : R$$

et s'exprime en fonction du produit totalement contracté de deux tenseurs irréductibles de rang 2*.

Le Hamiltonien quantique s'obtient en remplaçant dans II-9 les tenseurs irréductibles par les opérateurs tensoriels irréductibles correspondants.

C - MATRICE DU HAMILTONIEN D'INTERACTION QUADRIPOLAIRE DANS LA
BASE COUPLÉE

Nous avons établi que le Hamiltonien d'interaction quadripolaire se présente comme le produit totalement contracté de deux opérateurs tensoriels irréductibles agissant dans des espaces différents.

* Les composantes canoniques définies par les formules II-7 ne sont établies qu'à un facteur près. Seule la forme générale des polynômes harmoniques doit être respectée. On rencontre ainsi une autre convention dans la bibliographie [BEN1] :

$$R_{\pm 2} = \sqrt{\frac{3}{8}} \iiint \rho(\vec{r}) (X \pm iY)^2 dv \quad R_{\pm 1} = \sqrt{\frac{3}{2}} \iiint \rho(\vec{r}) Z(X \pm iY) dv$$

$$R_0 = \frac{1}{2} \iiint \rho(\vec{r}) (3Z^2 - |\vec{r}|^2) dv$$

$$\nabla E_{\pm 2} = \sqrt{\frac{1}{24}} (V_{XX} - V_{YY} \pm 2iV_{XY}) \quad \nabla E_{\pm 1} = \sqrt{\frac{1}{6}} (V_{XZ} \pm V_{YZ}) \quad \nabla E_0 = \frac{1}{6} (3V_{ZZ} - \sum_i V_{ii}) \quad (i = X, Y, Z)$$

Le Hamiltonien d'interaction s'écrit alors :

$$H_Q = \sum_q (-1)^q \nabla E_q \cdot R_{-q}$$

∇E n'agit en effet, pour le problème présent, que dans l'espace des états propres de rotation de la molécule alors que R n'agit que dans l'espace des états propres internes au noyau, c'est-à-dire sur les variables de spin.

Le Hamiltonien H_0 agit dans l'espace des états rapportés à une base des états propres du moment cinétique total de la molécule qui est la somme de son moment cinétique de rotation et du moment cinétique de spin du noyau.

L'établissement des éléments de matrice du Hamiltonien quadripolaire s'effectue ainsi en trois étapes :

. On calcule les éléments de matrice de R dans l'espace des états propres de spin $|I, M_I\rangle$ où M_I est la projection du spin I sur une direction fixe de l'espace.

. On calcule les éléments de matrice de ∇E dans l'espace $|J, K, M\rangle$ c'est-à-dire dans la base des états propres de la toupie symétrique.

. On calcule les éléments de matrice du produit tensoriel $\nabla E : R$ dans la base $|J, K, I, F, M_F\rangle$. F et M_F sont les nombres quantiques respectivement associés au module et à la projection sur une direction fixe de l'espace du moment cinétique total de la molécule.

Cette représentation est appelée représentation couplée.

1 - Eléments de matrice de l'opérateur tensoriel irréductible R

L'utilisation du théorème de WIGNER-ECKART ramène ce problème au calcul d'un seul terme.

De façon générale, l'élément de matrice de la $q^{\text{ième}}$ composante d'un tenseur d'ordre k s'écrit [MES1] :

$$\text{II-10} \quad \langle I, M_I | T_q^{(k)} | I', M_I' \rangle = (-1)^{I-M_I} \begin{pmatrix} I & k & I' \\ -M_I & q & M_I' \end{pmatrix} \langle I || T_k || I' \rangle$$

Les symboles $3j$ peuvent être programmés sous leur forme

analytique de sorte que la seule quantité à évaluer est l'élément de matrice réduit du tenseur $\langle I || R || I' \rangle$.

Le changement de valeur du nombre quantique I correspond à un changement d'état du noyau. Un tel changement met en jeu des énergies considérables, sans commune mesure avec celles rencontrées en spectroscopie. Nous ne considérerons plus à l'avenir que les éléments de matrice diagonaux en I .

Le tenseur quadripolaire décrit, comme nous l'avons précédemment remarqué, une propriété intrinsèque du noyau, indépendante de l'environnement et peut donc être évalué dans le référentiel galiléen de départ.

Par définition ^{*} on appelle moment quadripolaire du noyau la quantité Q telle que :

$$\text{II-11} \quad \frac{eQ}{2} = \langle I, M_I = I | \iiint \rho(\vec{r}) (3Z^2 - |\vec{r}|^2) dv | I, M_I = I \rangle$$

où e est la charge de l'électron.

Il vient, compte tenu de II-7, II-10 et II-11 :

$$\text{II-12} \quad \langle I || R || I \rangle = \frac{1}{\sqrt{6}} \frac{eQ}{2} \begin{pmatrix} 1 & & \\ & 2 & \\ & & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & & \\ & 0 & \\ -1 & & 1 \end{pmatrix}$$

2° - Eléments de matrice de l'opérateur tensoriel irréductible \mathbf{VE}

Le calcul est plus délicat que pour le tenseur R ;

^{*} Cette définition n'est pas unique mais est la plus couramment utilisée en spectrométrie moléculaire.

On rencontre également $eQ = \langle I, M_I | \iiint \rho(\vec{r}) (3Z^2 - |\vec{r}|^2) dv | I, M_I \rangle$

∇E , qui décrit une propriété physique de la molécule, doit nécessairement être exprimé dans un repère lié à celle-ci.

On doit donc calculer les composantes canoniques des opérateurs ∇E_q dans le référentiel moléculaire. Ces composantes seront notées $\nabla E_{qq'}$. Ce sont des opérateurs tensoriels irréductibles agissant dans une double RI*, produit tensoriel de 2 RI de même poids J sous tendues par les vecteurs de K (respectivement M) fixe et M (respectivement K) variable.

L'élément de matrice est donné par le théorème de WIGNER - ECKART, sous la forme générale et pour un rang k quelconque :

$$\text{II-13} \quad \langle J, K, M | T_{qq'}^{(k)} | J', K', M' \rangle = (-1)^{J-M} \begin{pmatrix} J & k & J' \\ -M & q & M' \end{pmatrix} \langle J, K || T || J', K' \rangle$$

où on doit calculer l'élément de matrice réduit $\langle J, K || T || J', K' \rangle$.

Le problème consiste à relier cette quantité $\langle J, K || T || J', K' \rangle$ à des propriétés attachées au référentiel moléculaire.

WOLF [WOL1] et WERTHEIMER [WER3] ont montré :

$$\text{II-14} \quad \langle J, K || T || J', K' \rangle = [(2J'+1)(2J+1)]^{1/2} \sum_{q'} (-1)^{J'+K} \begin{pmatrix} J & k & J' \\ -K & q' & K' \end{pmatrix} T_{q'}$$

où $T_{q'}$ sont les composantes canoniques de T sur un référentiel moléculaire et sont donc des constantes.

La sommation sur q' se réduit à un seul terme compte tenu de la condition $-K' + q' + K = 0$ imposée aux symboles 3j pour être non nuls.

* RI = Représentation irréductible.

Appliquée au tenseur ∇E , la relation II-14 permet d'exprimer l'élément de matrice réduit :

$$\text{II-15} \quad \langle J, K | \nabla E | J', K' \rangle = [(2J'+1)(2J+1)]^{1/2} (-1)^{J'+K} \begin{pmatrix} J & 2 & J' \\ -K & q' & K' \end{pmatrix} \nabla E'_{q'}$$

3 - Eléments de matrice de H_Q dans la représentation couplée

Suivant les notations habituelles, nous désignerons par F l'opérateur moment cinétique total de la molécule, et par F_z l'opérateur correspondant à la projection de ce dernier sur une direction fixe de l'espace.

$$\text{II-16} \quad F^2 | \gamma, F, M_F \rangle = F(F+1) | \gamma, F, M_F \rangle$$

$$\text{II-17} \quad F_z | \gamma, F, M_F \rangle = M_F | \gamma, F, M_F \rangle$$

où γ représente l'ensemble des autres nombres quantiques du système.

La base couplée adaptée au problème est $| J, K, I, F, M_F \rangle$.

La forme générale de l'élément de matrice du produit scalaire de deux opérateurs tensoriels irréductibles est donné par EDMONDS [EDM1] et conduit dans le cas présent à :

$$\begin{aligned} & \langle J, K, I, F, M_F | - \nabla E : R | J', K', I, F', M'_F \rangle \\ & = (-1)^{I+J+F+1} \delta_{FF'} \delta_{M_F M'_F} \left\{ \begin{matrix} F & I & J \\ 2 & J' & I \end{matrix} \right\} \langle J, K | \nabla E | J', K' \rangle \langle I || R || I \rangle \end{aligned}$$

Le report de II-12 et II-15 dans II-18 (ou dans la forme développée équivalente II-8) mène à la forme explicite suivante pour la matrice de H_Q :

II-19 $\langle J, K; I, F | H_Q | J', K', I, F \rangle$

$$(-1)^{J+J'+K+I+F+1} \frac{[(2J+1)(2J'+1)]^{1/2}}{4} \begin{Bmatrix} F & I & J \\ 2 & J' & I \end{Bmatrix} \begin{pmatrix} J & 2 & J' \\ -K & q' & K' \\ I & 2 & I \\ -I & 0 & I \end{pmatrix} \chi_{q'}$$

$$\text{où } \chi_0 = \chi_{zz}, \chi_{\pm 1} = \mp \left(\frac{2}{3}\right)^{1/2} (\chi_{xz} \pm i\chi_{yz})$$

$$\chi_{\pm 2} = \left(\frac{1}{6}\right)^{1/2} (\chi_{xx} - \chi_{yy} \pm 2i\chi_{xy})$$

$$\text{avec } \chi_{ij} = \frac{eQ}{2} \nabla_i E_{ij} \quad (i, j = x, y, z)$$

La forme de χ_0 découle de l'application de la loi de LAPLACE, qui peut être considérée comme vérifiée au centre du noyau et selon laquelle :

$$\sum_i \nabla_i E_{ij} = 0 \quad (i, j = x, y, z)$$

Les directions x, y, z , sont celles d'un repère orthonormé lié à la molécule. Ce repère sera pris en coïncidence avec le référentiel principal d'inertie dans lequel le tenseur χ n'est a priori pas diagonal.

Les molécules étudiées admettent le plan qui contient les axes principaux d'inertie a et b (respectivement z et x dans la représentation I^r) comme élément de symétrie. Les seules composantes non nulles du tenseur χ sont dans ces conditions : $\chi_{aa}, \chi_{bb}, \chi_{cc}, \chi_{ab}$.

Les quantités déterminables à partir du spectre sont donc :

$$\chi_0 = \sqrt{\frac{3}{2}} \chi_{aa}$$

II-20

$$\chi_{\pm 1} = \mp \chi_{ab}$$

$$\chi_{\pm 2} = \frac{1}{2} (\chi_{bb} - \chi_{cc} \pm 2i\chi_{ab})$$

χ_{ab} n'intervient que dans les éléments de matrice hors diagonale de H_0 et l'énergie d'interaction est indépendante de son signe. Seule sa valeur absolue peut donc être déterminée.

La loi de LAPLACE fournit une condition complémentaire aux relations II-20, soit :

$$\text{II-21} \quad \chi_{aa} + \chi_{bb} + \chi_{cc} = 0$$

L'utilisation combinée de II-20 et II-21 rend les composantes du tenseur χ déterminables séparément.

D - INTENSITE DES TRANSITIONS ENTRE COMPOSANTES HYPERFINES

Les molécules étudiées possèdent des spectres très denses. La connaissance des intensités relatives des transitions entre niveaux hyperfins est un élément d'identification important.

Ces intensités sont des quantités proportionnelles au carré des éléments de matrice du moment dipolaire de la molécule dans la base des états propres du Hamiltonien total.

La connaissance de ces éléments de matrice est suffisante pour nous dans la plupart des cas. Le problème est en effet généralement ramené à la comparaison des intensités des transitions hyperfines entre niveaux de J donnés pour toutes les valeurs possibles de F . Les facteurs statistiques qui interviennent dans le calcul des coefficients d'absorption sont, à un excellent degré d'approximation, identiques pour toutes les composantes hyperfines.

La solution est alors immédiate. Le moment dipolaire est un vecteur et correspond donc à une représentation irréductible du groupe des rotations. Il peut être regardé comme un tenseur de rang 1.

L'application de la formule générale II-14 donne la valeur de l'élément de matrice réduit :

$$\text{II-22} \quad \langle J, K | \boldsymbol{\mu} | J', K' \rangle = (-1)^{J'+K} \begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ & & \\ -K & q' & K' \end{pmatrix} [2J+1] [2J'+1] \mu'_{q'}$$

où $\mu'_{q'}$ sont les composantes canoniques du moment dipolaire dans un référentiel moléculaire.

$$\begin{aligned} \text{II-23} \quad \mu'_0 &= \mu_z \\ \mu'_{\pm 1} &= \mp \left(\frac{1}{2}\right)^{1/2} (\mu_x \pm i\mu_y) \end{aligned}$$

L'élément de matrice du moment dipolaire s'exprime par une méthode de calcul similaire à celle employée pour le tenseur ∇E :

$$\begin{aligned} \text{II-24} \quad &\langle J, K, I, F, M_F | \boldsymbol{\mu} | J', K', I, F', M'_F \rangle \\ &= (-1)^{F+F'+M_F+I+K+1} [(2J+1)(2J'+1)(2F+1)(2F'+1)]^{1/2} \begin{Bmatrix} J & F & I \\ & & \\ F' & J' & 1 \end{Bmatrix} \\ &\quad \times \begin{pmatrix} F & 1 & F' \\ & & \\ -M_F & q & M'_F \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ & & \\ -K & q' & K' \end{pmatrix} \mu'_{q'} \end{aligned}$$

Notons qu'ici le moment dipolaire est une observable vectorielle dont la matrice dépend explicitement de M_F et M'_F .

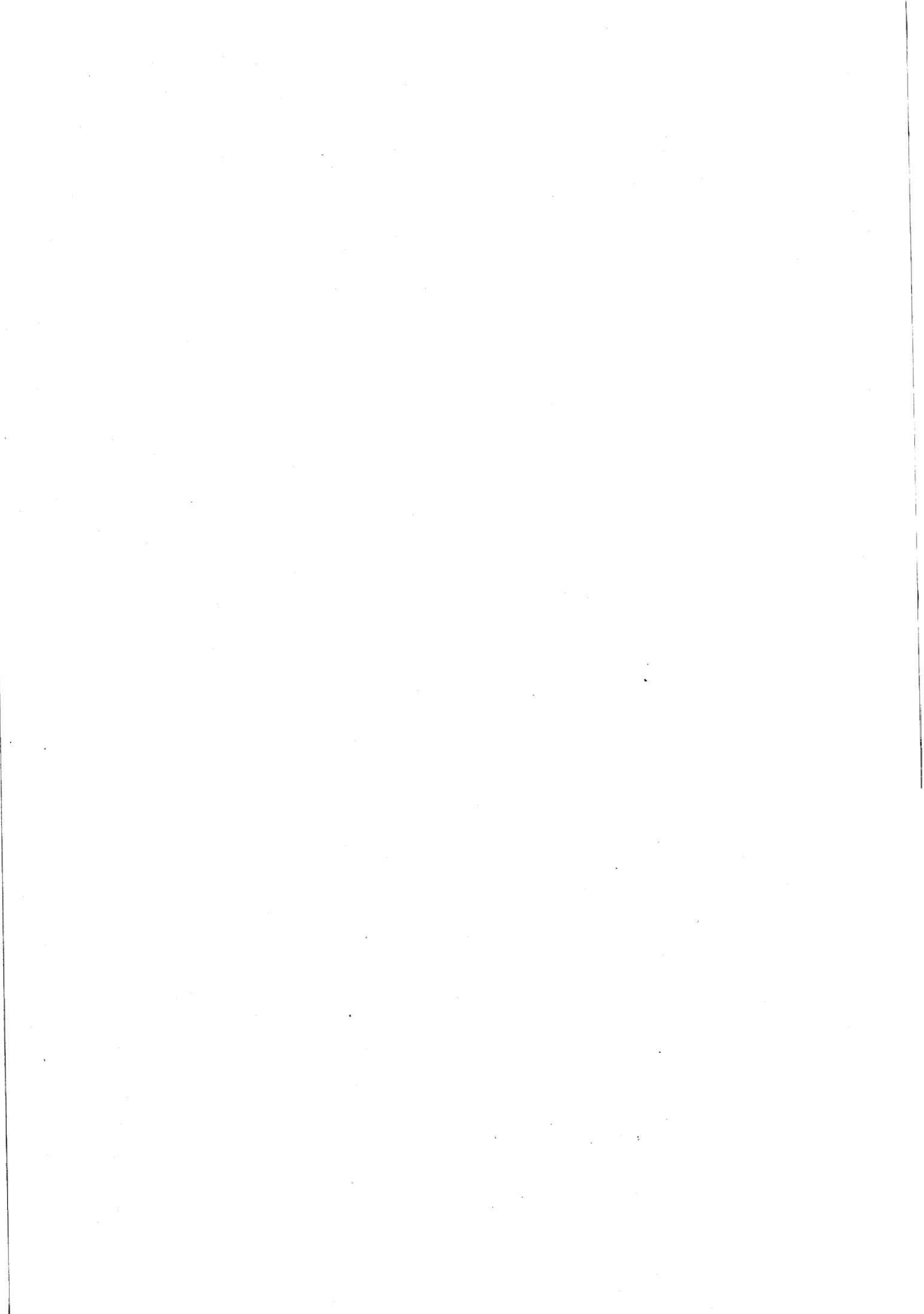
L'intensité de la transition hyperfine $F \rightarrow F'$ s'obtient par sommation des carrés des éléments de matrice de $\boldsymbol{\mu}$ étendue à tous les états de dégénérescence M_F , M'_F et à l'ensemble des polarisations q .

$$\begin{aligned}
 S_{F \rightarrow F'} &= \sum_{M_F, M_F', q} | \langle J, K, I, F, M_F | \mu | J', K', I, F', M_F' \rangle |^2 \\
 \text{II-25} \quad &= [(2J+1)(2J'+1)2F+1)(2F'+1) \\
 &\quad \times \left[\begin{matrix} \{ J & F & I \} \\ \{ F' & J' & 1 \} \end{matrix} \begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ -K & q' & K' \end{pmatrix} \right]^2 \sum_{M_F, M_F', q} \begin{pmatrix} F & 1 & F' \\ -M_F & q & M_F' \end{pmatrix}
 \end{aligned}$$

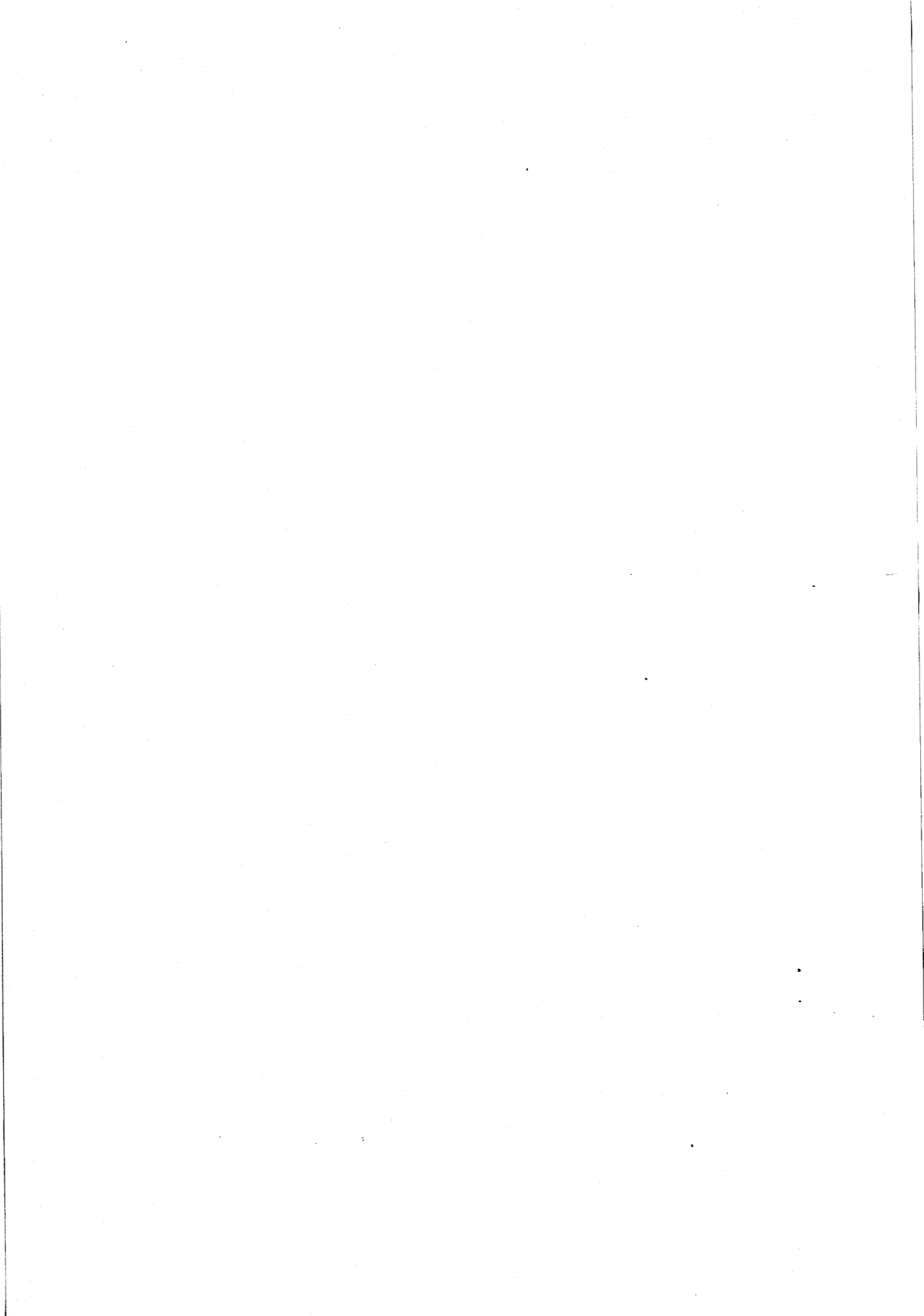
La somme des symboles "3j" du second membre est égale à l'unité (cf MESSIAH-App C [MES1]).

Nous avons prévu de nous limiter à la comparaison des intensités entre composantes hyperfines d'une transition de rotation donnée. μ_q' , et les facteurs qui dépendent exclusivement de J et K peuvent donc être ignorés. Dans ces conditions :

$$\text{II-26} \quad S_{FF'} \approx [(2F + 1)(2F' + 1)] \left\{ \begin{matrix} J & F & I \\ F' & J' & 1 \end{matrix} \right\}^2$$



ROTATION INTERNE



III - ROTATION INTERNE

A - INTRODUCTION

Ce phénomène est susceptible d'être observé dans toute molécule pour laquelle on rencontre, de part et d'autre d'une liaison simple, un groupement polyatomique qui ne soit pas linéaire dans la direction de cette liaison. Dans ces conditions l'une des coordonnées normales correspond à un mouvement de rotation de l'une des parties par rapport à la seconde, utilisant, en première approximation, la direction de la liaison chimique considérée comme axe de rotation.

Le groupement possédant le plus haut degré de symétrie (le plus léger si les symétries des deux parties sont équivalentes) est appelé toupie, le second : cadre (cette situation correspond aux exemples les plus simples, les parties possédant à l'intérieur de la molécule un degré de liberté relatif à une rotation d'ensemble pouvant être en nombre supérieur à deux).

Le mouvement de rotation interne ainsi défini est gêné par une barrière de potentiel pour laquelle, selon le type de molécule, une grande variété de valeurs peut être rencontrée, allant de la hauteur presque nulle, cas dans lequel la toupie est dite libre, aux amplitudes les plus fortes pour lesquelles le degré de liberté est "gelé".

Le phénomène de rotation interne devient donc possible dès lors que la molécule possède cinq atomes au moins si elle est asymétrique et huit au moins si elle est symétrique (compte tenu de la nécessité de posséder séparément dans ce cas, pour la toupie et le cadre, une symétrie au minimum d'ordre 3).

Le nombre d'espèces entrant dans l'une ou l'autre de ces catégories est considérable et, cependant, l'examen de la bibliographie révèle que le phénomène de rotation interne a été peu étudié.

Le propionitrile ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$) représente un cas particulièrement

intéressant car situé dans le domaine des barrières élevées. Les études antérieures on en effet conduit à admettre qu'au delà de la valeur $s \approx 75$ pour la barrière réduite (paramètre que nous définirons dans la suite) l'étude de la rotation interne ne peut plus être effectuée dans l'état fondamental de torsion pour des raisons liées aux possibilités de résolution des spectromètres microonde. Or, les conditions de détermination des paramètres décrivant le phénomène de torsion sont beaucoup plus favorables dans l'état fondamental que dans les états excités pour lesquels l'étude rigoureuse nécessite la prise en compte d'effets de non rigidité et de couplages intervibrationnels qui ne sont que difficilement estimables et imposent généralement des approximations.

Le propionitrile nous était apparu comme un exemple possible pour lequel la limite habituellement admise pouvait être reculée (dans ce cas $s \approx 80$), permettant ainsi l'utilisation du modèle rigide pour obtenir des résultats de bonne précision dans la zone des barrières élevées.

Par ailleurs, DREIZLER et ses collaborateurs, prenant entre autres cette molécule comme exemple, ont mis en place un modèle particulièrement élaboré (modèle RTV) qui, en raison des difficultés évoquées ci-dessus liées aux conditions de détermination des paramètres dans les états excités, prend en compte plusieurs de ceux-ci (vibration et torsion) pour aboutir au résultat. Le nombre très élevé de constantes auxquelles ce modèle fait appel a nécessité de fixer des contraintes. Il nous est en conséquence apparu intéressant de mettre en comparaison la solution de DREIZLER, qui résulte de l'application du modèle le plus adéquat dans le domaine des barrières élevées, avec des résultats obtenus dans l'état fondamental dont l'interprétation est moins ambiguë.

La seconde molécule étudiée, l'iodure d'éthyle ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I}$), l'a été pour des raisons différentes. Hormis les méthodes ab-initio qui n'ont été appliquées à ce type de problème que pour des molécules très légères ($\text{CH}_3\text{-CH}_3$ [CLE1]) on ne dispose pas de modèle général permettant d'expliquer l'origine physique de la barrière de potentiel qui gêne le mouvement de rotation interne. Il existe en revanche un certain nombre de règles semi empiriques, parmi lesquelles celles énoncées par DALE se révèlent particulièrement efficaces, qui permettent de situer la hauteur

de cette barrière lorsque l'on dispose des résultats relatifs aux molécules voisines.

Dans la série des halogénures d'éthyle parmi laquelle on peut par extension inclure le propionitrile), le bromure, le chlorure et le fluorure ont fait l'objet d'études qui ont permis la détermination précise des paramètres de rotation interne.

L'iodure d'éthyle pour lequel la détermination de la barrière était ancienne semblait, au vu des résultats obtenus en spectrométrie microonde, faire exception à la règle de DALE. Ces résultats étaient par ailleurs en désaccord avec ceux établis à partir du spectre RAMAN. Il nous était alors apparu comme probable que l'étude microonde antérieure avait donné lieu à une détermination erronée de la barrière de potentiel.

Nous avons, sur cet exemple, étudié la rotation interne dans le premier état excité de torsion. La recherche de la barrière de potentiel à partir de l'état fondamental n'a pas été entreprise en raison de la très forte interaction quadripolaire qui rend le calcul des fréquences de transitions de J élevés, nécessaires pour une analyse de ce type, à la fois délicat et très coûteux.

B - REGLES QUALITATIVES PROPOSEES PAR DALE [DAL1]

Le raisonnement de DALE repose sur l'examen des propriétés des orbitales des électrons de liaison et des paires libres au voisinage d'un groupement tétraédrique.

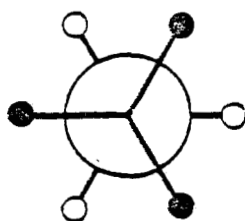
Il constate en premier lieu que lorsque l'on passe de la molécule CH_4 pour laquelle les orbitales se répartissent selon les directions des sommets du tétraèdre régulier à NH_3 , l'angle H - N - H se resserre passant de $109^\circ \frac{1}{2}$ à 107° . Ceci tend à prouver que la répulsion entre les

électrons des orbitales l'emporte sur la répulsion entre les protons des noyaux.

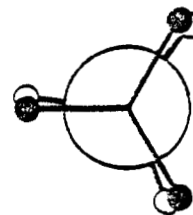
Il constate en second lieu que l'angle entre deux telles orbitales de liaison diminue lorsque l'on substitue à l'hydrogène un atome plus électronégatif. Ceci confirme l'hypothèse précédente puisqu'en cas d'interaction électrostatique prépondérante entre les noyaux cet angle devrait à l'inverse s'ouvrir.

S'appuyant toujours sur l'hypothèse précédente DALE explique le phénomène par le fait que plus l'atome est électronégatif et moins les électrons s'en écartent en moyenne ce qui tend à réduire, à distance, l'intensité de l'interaction électrostatique entre les charges appartenant à des orbitales différentes.

Si l'on applique maintenant le même raisonnement aux liaisons situées de part et d'autre du segment carbone-carbone dans l'éthane, il apparaît que la configuration décalée est la plus stable et que par ailleurs, lorsque l'on substitue à l'un des atomes d'hydrogène un atome plus électronégatif, la stabilité de la configuration, donc la hauteur de la barrière de potentiel gênant le mouvement de rotation interne diminue.



Configuration décalée



Configuration éclipsée

Figure III-1

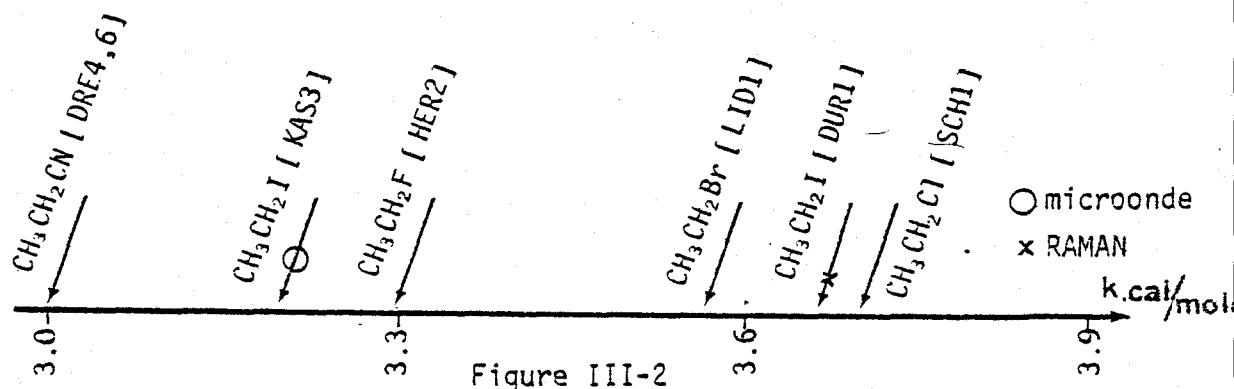
A l'effet précédent DALE considère que l'on doit superposer l'effet d'allongement de la liaison carbone-substituant lorsque la masse du substituant croît, ce qui tend, de même, à réduire l'effet de répulsion

de l'orbitale considérée sur toutes les autres et en particulier sur celles situées à son opposé par rapport à la liaison carbone-carbone.

Il apparaît alors un accord remarquable entre les hypothèses de DALE et la quasi totalité des exemples appartenant à une famille d'importance suffisante pour permettre d'établir la comparaison.

Si l'on se ramène maintenant à la famille des dérivés halogénés de l'éthane la barrière doit croître dans l'ordre $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{F} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{I}$.

Les résultats connus correspondent à la figure III-2.



et révèlent une anomalie concernant la barrière de potentiel déterminée sur la base des données microonde pour l'iodure d'éthyle. (La position respective de $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ et $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ dans l'échelle des barrières de potentiel ne doit pas être interprétée comme une anomalie. Les électronégativités du chlore et du brome sont voisines et il y a recoupement des marges d'incertitude habituelles, de l'ordre de 100 à 150 cal/mole).

C - LE HAMILTONIEN DE TORSION [LIN1] [DRE7]

Dans les deux exemples traités, la toupie est un groupement méthyle, c'est-à-dire qu'elle possède une symétrie d'ordre 3, le cadre étant pour sa part asymétrique car n'admettant qu'un plan pour tout élément de symétrie. Toute configuration demeure inchangée sous l'effet des opérations du sous groupe rotationnel C_3 , appliquées à la toupie par référence au cadre.

Le potentiel qui gêne la rotation interne peut ainsi être prévu de la forme :

$$\text{III-1} \quad V(\alpha) = \frac{V_3}{2} (1 - \cos 3\alpha) + \frac{V_6}{2} (1 - \cos 6\alpha) \dots + \frac{V_{3n}}{2} (1 - \cos 3n\alpha)$$

Les exemples pour lesquels le terme V_6 a pu être déterminé ont montré que celui-ci était compris entre 1 % et 10 % de la valeur de V_3 . Les termes d'ordre supérieur à V_3 n'ont, pour les problèmes à symétrie ternaire, jamais été déterminés.

Nous arrêterons dans un premier temps le développement de $V(\alpha)$ à son premier terme. Cette approximation effectuée dans la plupart des études ne peut, compte tenu des ordres de grandeurs signalés précédemment, être jugée comme totalement justifiée par les propriétés de convergence de la série III-1. Elle est de manière générale imposée pour les molécules à barrière élevée, par l'impossibilité de séparer la valeur de V_3 des contributions d'ordre supérieur. Nous aurons à revenir sur ce point de façon plus détaillée par la suite.

Nous limitant donc dans une première étape au degré d'approximation le plus bas, le potentiel $V(\alpha)$ sera utilisé sous la forme :

$$\text{III-2} \quad V(\alpha) = \frac{V_3}{2} (1 - \cos 3\alpha)$$

Dans ces conditions, si $U(\alpha)$ représente les fonctions propres du problème de torsion et E les valeurs propres, nous sommes ramenés à la recherche des solutions de l'équation de SCHRÖDINGER suivante :

$$\text{III-3} \quad -F \frac{d^2 U(\alpha)}{d\alpha^2} + \left[\frac{V_3}{2} (1 - \cos 3\alpha) - E \right] U(\alpha) = 0$$

$$\text{ou } F = \frac{1}{2} \frac{h^2}{r I_\alpha} \quad \text{avec } r = 1 - \sum_g \lambda_g^2 \frac{I_\alpha}{I_g}$$

I_α est le moment d'inertie de la toupie par rapport à son axe de symétrie.

λ_g sont les cosinus directeurs entre les axes principaux d'inertie de la molécule et l'axe de symétrie de la toupie.

I_g sont les moments d'inertie principaux de la molécule totale.

D - LE HAMILTONIEN DE ROTATION INTERNE

L'obtention de l'expression de l'énergie cinétique de rotation du système résulte d'un travail de calcul relativement conséquent dont on trouve le détail dans [DRE7] ou dans [LIN1].

Il vient :

$$\text{III-4} \quad T = \frac{1}{2} \sum_g I_g \omega_g^2 + \frac{1}{2} I_\alpha \dot{\alpha}^2 + I_\alpha \dot{\alpha} \sum_g \lambda_g \omega_g$$

ω_g sont les composantes de la vitesse angulaire de la molécule dans le référentiel principal d'inertie.

Les moments cinétiques du système sont définis par les relations classiques :

$$\text{III-5-1} \quad J_g = \frac{\partial T}{\partial \omega_g} = I_g \omega_g + \lambda_g I_\alpha \dot{\alpha}$$

$$\text{III-5-2} \quad p = J_\alpha = \frac{\partial T}{\partial \dot{\alpha}} = I_\alpha \dot{\alpha} + I_\alpha \sum_g \lambda_g \omega_g$$

Certains changement de variable sont usuels ; on définit ainsi :

$$\text{III-6} \quad \rho_g = \lambda_g \frac{I_\alpha}{I_g}$$

$$\text{III-7} \quad \pi = \sum_g \rho_g J_g$$

Utilisant ces notations, l'énergie cinétique de rotation peut être réécrite :

$$\text{III-8} \quad T = \frac{1}{2} \sum_g \mu_{gg} J_g^2 + \frac{1}{2} \frac{(p-\pi)^2}{r I_\alpha}$$

où μ_{gg} est le tenseur inverse d'inertie.

Additionnant l'énergie cinétique III-8 et l'énergie potentielle III-2 on obtient le Hamiltonien classique.

Le passage en mécanique quantique conduit à une forme identique en remplaçant p et J_g par les opérateurs correspondants.

Nous écrivons le Hamiltonien quantique H sous la forme d'un développement de trois termes :

$$\text{III-9} \quad H = H_R + H_T + H_{TR}$$

où H_R est le Hamiltonien de rotation.

$$\text{III-10} \quad H_R = \frac{1}{2} \sum_g \mu_{gg} J_g^2 + F\pi^2$$

où H_T est le Hamiltonien de torsion.

$$\text{III-11} \quad H_T = Fp^2 + \frac{1}{2} V_3(1 - \cos 3\alpha)$$

où H_{TR} est le Hamiltonien d'interaction entre les mouvements de rotation et de torsion.

$$\text{III-12} \quad H_{TR} = -2Fp\pi$$

E - METHODES DE RESOLUTION

Les méthodes de résolution du problème de rotation interne, pour les barrières élevées, se divisent en deux grandes catégories.

La méthode des axes internes dite IAM de HECHT et DENNISON [HEC1] et la méthode des axes principaux dite PAM de WILSON [WIL2]. Ces deux méthodes qui se distinguent par la façon de prendre en compte le terme d'interaction H_{TR} du Hamiltonien de rotation interne sont exposées dans le détail et comparées entre elles dans les articles de revue de LIN et SWALEN [LIN1] et DREIZLER [DRE7]. Ces méthodes présentent l'une et l'autre des avantages propres dans l'étude que nous nous proposons d'effectuer et, sans entrer dans le détail de la théorie, nous allons exposer les raisons, essentiellement pratiques, qui ont orienté notre choix vers la méthode des axes principaux.

1 . Méthode des axes principaux

Dans cette méthode $H_T + H_R$ est pris comme Hamiltonien d'ordre zéro et H_{TR} est traité comme une perturbation.

La résolution de l'équation de torsion s'obtient en effectuant les changements de variable :

$$\text{III-13-1} \quad U_{(\alpha)} = M_{(x)}$$

$$\text{III-13-2} \quad 3\alpha + \pi = 2x$$

$$\text{III-13-3} \quad E = \frac{9}{4} Fb$$

$$\text{III-13-4} \quad V = \frac{9}{4} Fs$$

où s est appelé barrière réduite.

L'équation III-3 se met alors sous la forme :

$$\text{III-14} \quad \frac{d^2 M(x)}{dx^2} + (b - s \cos^2 x) M(x) = 0$$

La fonction $U_{(\alpha)}$ doit vérifier la condition de périodicité $U_{(\alpha)} = U(\alpha + 2\pi)$ ce qui, compte tenu des changements de variable (III-13-1) et (III-13-2) implique :

$$\text{III-15} \quad M(x) = M(\widetilde{x} + 3\pi)$$

L'équation III-14 est connue sous le nom d'équation de MATHIEU. Les solutions de carré sommable en sont les fonctions de MATHIEU. Celles de ces fonctions qui vérifient la condition III-15 sont :

- . les fonctions de période π en x (soit $\frac{2\pi}{3}$ en α)
- . les fonctions de période 3π en x (soit 2π en α).

Les fonctions de MATHIEU sont tabulées de façon précise [KIL1]. On montre que les solutions de période π en x appartiennent à la représentation irréductible A du groupe de symétrie du problème, soit C_3 , et correspondent donc à une valeur propre non dégénérée. Elles sont repérées par un indice $\sigma = 0$; celles de période 3π en x appartiennent à la représentation E. Elles correspondent à une valeur propre doublement dégénérée et seront repérées par un indice $\sigma = \pm 1$.

Les tables existantes permettent donc de résoudre le spectre d'énergie par utilisation des fonctions de MATHIEU successives qui vérifient les conditions de périodicité du problème.

La valeur propre d'énergie la plus basse pour chaque état de dégénérescence sera repérée par l'indice $v = 0$, les suivantes par les valeurs de v croissant de façon entière.

On montre que les solutions $U_{\sigma v}(\alpha)$ peuvent être mises sous la forme d'un développement en série de FOURIER du type :

$$\text{III-16} \quad U_{\nu\sigma}(\alpha) = \sum_{k=-\infty}^{+\infty} A_k(\nu) e^{i(3k+\sigma)\alpha}$$

Substituant cette expression dans la relation III-14 on aboutit à un système infini d'équations linéaires par lequel les $A_k(\nu)$ sont déterminables selon la technique des fractions continues.

Compte tenu de l'expression III-16 il apparaît que l'opérateur :

$$\text{III-17} \quad p = -i \left(\frac{\partial}{\partial \alpha} \right)_{\theta, \varphi, \chi}$$

est diagonal en σ mais non en ν .

La perturbation H_{TR} couple en conséquence des états de ν différents. Cette perturbation est en général traitée par transformations de VAN VLECK successives de façon à réduire les termes non diagonaux en ν à un degré compatible avec la précision souhaitée. Le problème devient alors soluble séparément pour chaque bloc de ν donné.

Il a été dérivé des tabulations des fonctions de MATHIEU les coefficients permettant d'effectuer trois transformations de VAN VLECK successives [HAY1].

La principale difficulté dans l'emploi de la méthode des axes principaux réside dans le fait que les éléments non diagonaux en ν de H_{TR} ne sont pas nécessairement petits devant certains éléments de H_R de sorte que la convergence du traitement par transformations de VAN VLECK est critique. Un degré suffisant de réduction des termes non diagonaux en ν n'est pas nécessairement acquis après les deux premières transformations. Dans l'hypothèse (qui se révélera être la nécessité pour le propionitrile) où une troisième transformation de VAN VLECK se révélerait nécessaire, le formalisme correspondant devrait être mis en place, aucun traitement de ce genre n'étant disponible dans la bibliographie.

2 . Méthode des axes internes (IAM)

Dans cette méthode on abandonne le référentiel principal d'inertie pour se placer dans un repère où l'un des axes est parallèle à l'axe de symétrie de la toupie interne, le second étant pris dans le plan de symétrie du cadre et le troisième de sorte que le référentiel soit direct. Dans un tel système l'énergie cinétique de rotation dépend du produit d'inertie qui se trouve être non nul, ce point constituant, à notre sens, une difficulté mineure dans le cadre d'un traitement par ordinateur.

Si a est l'axe parallèle à l'axe de symétrie de la toupie, b l'axe dans le plan du cadre et c l'axe perpendiculaire à ce plan, en effectuant les transformations proposées par HECHT et DENNISON [HEC1], soit :

$$\text{III-18-1} \quad J_a'' = (I_{ba}J_b + I_{bb}J_a)(I_{bb}^2 + I_{ba}^2)^{-1/2}$$

$$\text{III-18-2} \quad J_b'' = (I_{bb}J_b - I_{ba}J_a)(I_{bb}^2 + I_{ba}^2)^{-1/2}$$

$$\text{III-18-3} \quad J_c'' = J_c$$

$$\text{III-18-4} \quad p' = p - \rho J_a'' \quad \text{ou} \quad \rho = \left(\sum_g \rho_g^2 \right)^{1/2}$$

Le Hamiltonien se transforme en :

$$\begin{aligned} \text{III-19} \quad H &= \frac{1}{2} (C + B'') (J_c''^2 + J_b''^2) + A J_a''^2 \\ &+ \frac{1}{2} (C - B'') (J_c''^2 + J_b''^2 + D_{bz}'' (J_b'' J_a'' + J_a'' J_b'')) \\ &+ F' p'^2 + V(\alpha) \end{aligned}$$

où le terme de couplage disparaît ;

A'' , B'' , D_{ba}'' sont des constantes qui s'expriment uniquement en fonction des éléments du tenseur d'inertie.

Compte tenu de la relation III-18-4 qui transforme p, l'équation

de torsion s'écrit :

$$\text{III-20} \quad [F (- i \frac{d}{d\alpha} - \rho K)^2 + V(\alpha)] Q(\alpha) = EQ(\alpha)$$

Les conditions d'invariance très complexe du problème (cf [LIN1]) conduisent, dans ce cas, pour les solutions $Q(\alpha)$ à des fonctions de MATHIEU non périodiques qui n'ont pas été tabulées.

Ces fonctions peuvent, comme dans le traitement PAM être développées en série de FOURIER selon :

$$\text{III-21} \quad Q(\alpha) = \sum_k A_{3k+\sigma}^{(K,v)} e^{i(3m+\sigma)\alpha}$$

La valeur des coefficients $A_{3k+\sigma}^{(K,v)}$ se détermine en reportant la solution III-21 dans l'équation III-20. On obtient alors un système infini d'équations linéaires qui doit être résolu, par la méthode des fractions continues, pour chaque valeur de K.

Les éléments de matrice non nuls de III-19 sont :

$$\text{III-22-1} \quad \langle J, K, v, \sigma | H | J, K, v, \sigma \rangle = \frac{1}{2}(C+B'') [J(J+1) - K^2] + A''K^2 + E_{Kv\sigma}$$

$$\begin{aligned} \text{III-22-2} \quad \langle J, K, v, \sigma | H | J, K+1, v', \sigma \rangle &= D_{ba}'' (K + \frac{1}{2}) \\ &\times [J(J+1) - K(K+1)]^{1/2} I_{K+1, v', \sigma}^{K, v, \sigma} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{III-22-3} \quad \langle J, K, v, \sigma | H | J, K+2, v', \sigma \rangle &= -\frac{1}{4}(C-B'') [J(J+1) - K(K+1)]^{1/2} \\ &\times [J(J+1) - (K+1)(K+2)]^{1/2} I_{K+2, v', \sigma}^{K, v, \sigma} \end{aligned}$$

$$\text{III-22-4} \quad \text{où} \quad I_{K', v', \sigma}^{I, v, \sigma} = \int_0^2 Q_{K, v, \sigma}^*(\alpha) Q_{K', v', \sigma'}(\alpha) d\alpha$$

L'essentiel du problème de rotation interne dans la méthode IAM

réside dans l'évaluation de ces intégrales de torsion.

La méthode IAM n'a dans le passé été utilisée que pour traiter des cas particuliers consistant à se placer dans l'hypothèse de la toupie libre pour les barrières basses ou dans l'approximation de l'oscillateur harmonique pour les barrières élevées [LID2], [HEC1].

Plus récemment WOODS [W001], [W002], a mis en place une méthode totalement numérique visant à rendre la méthode IAM opérationnelle dans le cas général.

Cette méthode repose sur la constatation qu'il n'existe pas de représentation commode dans laquelle les matrices correspondant à la partie rotation H_{RR} et la partie torsion H_{IR} (séparables en IAM) puissent commodément être écrites ensemble. Il est par contre aisé de trouver la représentation dans laquelle H_{IR} est diagonal. Par ailleurs la matrice H_{RR} s'écrit facilement dans la base de la toupie symétrique où elle a une forme identique à celle qu'elle aurait en l'absence de rotation interne à un facteur près qui est l'intégrale de torsion (III-22-4).

Dès lors WOODS utilise cinq bases de l'espace de HILBERT qui sont successivement : la base dans laquelle H_{IR} est diagonal, la base de la toupie symétrique, la base de WANG, la base dans laquelle H_{RR} est diagonal et enfin la base dans laquelle H est diagonal et passe de l'une à l'autre en utilisant les propriétés des représentations irréductibles du groupe des rotations.

Pour la partie torsion la résolution du système d'équations linéaires sur les $A_{3k+\sigma}^{(K,v)}$ de la formule III-21 a été évitée en admettant une solution approchée reposant sur le formalisme de l'oscillateur harmonique. Par ailleurs les intégrales de torsion non diagonales en v sont considérées comme nulles.

Nous disposons d'un programme de WOODS dans sa version d'origine pour laquelle la dégénérescence K est traitée par une technique de perturbations au second ordre et où la distorsion centrifuge n'a pas été prise en compte. De telles approximations rendent la méthode inapplicable pour les exemples traités.

Nous nous sommes donc trouvés face au choix entre deux solutions pour étudier le problème de torsion :

. amener la méthode PAM à un degré de convergence suffisant en étudiant la troisième transformation de VAN VLECK et en reconsidérant les approximations reconnues comme valables jusqu'à la seconde ;

. en cas d'utilisation de la méthode IAM, la meilleure solution consiste à utiliser la méthode de WOODS. Ceci nécessite au minimum la modification du mode de calcul de l'énergie de rotation qui représente, en elle même, un important travail d'analyse numérique et qui risque en définitive de révéler l'incompatibilité des approximations effectuées dans la résolution du problème de torsion avec le degré de précision recherché dans cette étude.

Nous avons retenu de traiter le premier problème, plus susceptible d'aboutir à une solution originale, le second ayant fait et faisant encore l'objet de développements dans d'autres laboratoires.

F - HAMILTONIEN DE ROTATION INTERNE DANS LA METHODE DES AXES PRINCIPAUX

Les formules III-10, III-11 et III-12 font apparaître le Hamiltonien comme une somme de trois termes H_R , H_T , H_{TR} parmi lesquels le seul terme H_{TR} présente une difficulté particulière au phénomène de rotation interne. En effet :

. le terme H_R bien que différent dans sa forme du Hamiltonien du rotateur rigide peut être traité de façon rigoureusement identique moyennant une redéfinition des constantes de rotation ;

. le terme H_T représente la torsion pure et ne décrit donc qu'un mode particulier de vibration moléculaire.

. Le terme H_{TR} , comme nous l'avons remarqué, couple entre eux des états correspondant à des degrés d'excitation différents du mouvement de torsion. De façon à rendre le problème soluble indépendamment pour chaque valeur de v , il sera traité, comme prévu, par transformation de

VAN VLECK successives.

Nous décrirons l'ensemble des nombres quantiques de rotation par R, l'ensemble des nombres quantiques de torsion par T.

La première transformation de VAN VLECK, compatible avec un traitement par perturbations stationnaires au second ordre introduit dans la partie diagonale de H pour un état de vibration donné un terme correctif égal à :

$$\text{III-23} \quad \Delta_{RR'} = \frac{1}{2} \sum_{R'', T''} \langle R, T | H_{TR} | R'', T'' \rangle \langle R'', T'' | H_{TR} | R', T \rangle \\ \times \left[\frac{1}{E_{RT}^0 - E_{R''T''}^0} + \frac{1}{E_{R'T}^0 - E_{R''T''}^0} \right]$$

où E_{RT}^0 est la valeur propre du Hamiltonien $H_T + H_R$ dans l'état de rotation R et de torsion T.

Les ordres de grandeur des valeurs propres du Hamiltonien de rotation et du Hamiltonien de torsion (qui, comme nous le remarquons précédemment ne décrit qu'un mode particulier de vibration) peuvent être jugés comme bien séparés.

On considèrera ainsi, en première approximation, que les énergies de rotation peuvent être négligées devant celles de torsion, soit :

$$\text{III-24} \quad E_{RT}^0 - E_{R''T''}^0 = E_T^0 - E_{T''}^0 = E_{V\sigma}^0 - E_{V''\sigma}^0$$

où l'on utilise la propriété que des états de dégénérescence différente ne sont couplés par aucun élément du Hamiltonien.

Dans ces conditions, les sommations sur R'' et T'' deviennent séparables et l'expression III-23 s'écrit :

$$\Delta_{RR'} = 4F^2 \langle R | \pi^2 | R' \rangle \sum_{V' \neq V} \frac{|\langle v, \sigma | p | v', \sigma \rangle|^2}{E_V^0 - E_{V'}^0}$$

Le Hamiltonien de rotation interne dans un état v de dégénérescence σ est alors :

$$\begin{aligned}
 \text{III-25} \quad & \langle R, v, \sigma | H_R + H_{TR} | R', v, \sigma \rangle = \langle R | A J_a^2 + B J_b^2 + C J_c^2 | R \rangle \\
 & + [- 2F \langle v, \sigma | p | v, \sigma \rangle] \langle R | \pi | R' \rangle \\
 & + F \langle R | \pi^2 | R' \rangle \left[1 + \sum_{v' \neq v} \frac{4F |\langle v, \sigma | p | v', \sigma \rangle|^2}{E_v^0 - E_{v'}^0} \right]
 \end{aligned}$$

Ce hamiltonien a été écrit par HERSCHBACH [HER1], sous la forme équivalente, compte tenu de la définition de π (formule III-7) :

$$\begin{aligned}
 \text{III-26} \quad H_{V\sigma} &= A_{V\sigma} J_a^2 + B_{V\sigma} J_b^2 + C_{V\sigma} J_c^2 \\
 &+ F W_{V\sigma}^{(1)} \sum_g \rho_g J_g \\
 &+ F W_{V\sigma}^{(2)} \sum_{\substack{g, g' \\ g \neq g'}} \rho_g \rho_{g'} (J_g J_{g'} + J_{g'} J_g) \\
 &\qquad\qquad\qquad (g = x, y, z)
 \end{aligned}$$

où

$$\text{III-27-1} \quad A_{V\sigma} = A + W_{V\sigma}^{(2)} F \rho_a^2$$

$$\text{III-27-2} \quad B_{V\sigma} = B + W_{V\sigma}^{(2)} F \rho_b^2$$

$$\text{III-27-3} \quad C_{V\sigma} = C + W_{V\sigma}^{(2)} F \rho_c^2$$

et où

$$\text{III-28-1} \quad W_{V\sigma}^{(1)} = - 2 \langle v, \sigma | p | v, \sigma \rangle$$

$$\text{III-28-2} \quad W_{V\sigma}^{(2)} = 1 + 4F \sum_{v'} \frac{|\langle v, \sigma | p | v', \sigma \rangle|^2}{\Delta_{vv'}} \quad (\Delta_{vv'} = E_v^0 - E_{v'}^0)$$

On montre que la généralisation de la formule III-26 à une succession de transformations de VAN VLECK rendant le développement compatible

avec le $n^{\text{ième}}$ ordre des perturbations stationnaires s'exprime comme [HER1] :

$$\text{III-29} \quad H_{V\sigma} = A_{V\sigma} J_a^2 + B_{V\sigma} J_b^2 + C_{V\sigma} J_c^2 + F \sum_n W_{V\sigma}^{(n)} \pi^n$$

Les coefficients $W_{V\sigma}^{(n)}$ ont été tabulés par HAYASHI et PIERCE [HAY1] pour $n \leq 6$, $v = 0, 1, 2$ et pour des valeurs successives de $s = \frac{4V_3}{9F}$ permettant une interpolation précise.

Ces coefficients $W_{V\sigma}^{(n)}$ possèdent les propriétés suivantes [HER1] :

$$\text{III-30-1} \quad W_{V,0}^{(n)} = 0 \text{ pour } n \text{ impair}$$

$$\text{III-30-2} \quad W_{V,1}^{(n)} = (-1)^n W_{V,-1}^n$$

$$\text{III-30-3} \quad W_{V,0}^{(n)} = -2 W_{V,1}^n \text{ pour } n > 0$$

$$\text{III-30-4} \quad \frac{W_{V,1}^{(n+2)}}{W_{V,1}^n} = \frac{(-2\pi/3)^2}{[(n+1)(n+2)]}$$

Les deux dernières relations ne sont valables que pour les barrières élevées.

Avec la forme développée III-29 et les relations III-30, nous disposons des éléments adaptés au traitement numérique du problème de rotation interne. Il conviendra cependant de se souvenir que ces formules reposent sur deux approximations :

. Le potentiel a été considéré comme sinusoïdal. Les fonctions propres du Hamiltonien de torsion ne sont donc que des fonctions de première approximation qui interviennent de façon explicite dans le calcul des coefficients $W_{V\sigma}^{(n)}$.

. Le développement III-26 repose sur une seconde approximation consistant à négliger les énergies de rotation devant celles de torsion. Les formules-III-28-2 et III-28-4 permettent de constater que cette approximation affecte également la définition des coefficients $W_{V\sigma}^{(n)}$

(pour $n > 1$).

Parvenus à ce point le développement III-29 permet d'examiner d'une part les effets consécutifs à l'existence du phénomène de rotation interne, et d'autre part les conditions sous lesquelles ces effets peuvent être traduits sous forme de propriétés de la molécule.

Cet examen va nous mener à fixer les lignes directrices de l'étude à mener pour traiter les exemples retenus.

Tant que l'on se limite, dans la série III-29, à considérer les termes d'ordre n pair, ce développement apparaît comme très analogue à celui obtenu dans l'étude de la distorsion centrifuge.

L'état non dégénéré $\sigma = 0$ apparaît avec un jeu de constantes A_{V_0} , B_{V_0} , C_{V_0} , $W_{V_0}^{(2m)}$ alors que les états $\sigma = +1$ et $\sigma = -1$ apparaissent, compte tenu de la relation III-30-2 avec un jeu de constantes unique, différent du précédent, A_{V_1} , B_{V_1} , C_{V_1} , $W_{V_1}^{(n)}$.

Pour l'état dégénéré, on doit considérer en outre les termes d'ordre n impair qui apparaissent avec des coefficients $W_{V,1}^{(2m-1)}$ et $W_{V,-1}^{(2m-1)}$ différents.

Compte tenu de leur ordre de grandeur, comme l'étude numérique le confirmera dans la suite, ces termes contribuent à l'énergie de façon négligeable, à l'exception de deux facteurs de $W_{V,\pm 1}^{(1)}$ qui couplent des niveaux quasi dégénérés en K . On montre [GOR1], [LIN1] que les états $\sigma = \pm 1$ ne peuvent être distingués entre eux, même en présence de couplages de ce type.

Dans ces conditions le phénomène de rotation interne se manifestera par un dédoublement des transitions conduisant dans les cas les plus favorables à l'observation d'un spectre correspondant à $\sigma = 0$ et d'un spectre correspondant à $\sigma = \pm 1$. En d'autres termes, on distinguera les spectres correspondant à la solution non dégénérée de l'équation de torsion (ou de type A) et à la solution doublement dégénérée (ou de type E).

L'analyse de la rotation interne repose en conséquence sur l'observation de tels doublets .

. Le premier point consistera donc à prévoir les transitions du spectre susceptibles de conduire à des éclatements de rotation interne observables compte tenu des possibilités de résolution de l'appareillage.

. On devra vérifier ensuite que, sur la base des transitions ainsi sélectionnées, les paramètres d'intérêt sont effectivement déterminables d'un point de vue strictement théorique.

. Disposant d'une sélection d'observations compatible avec les objectifs de l'étude, il conviendra alors de se reporter au développement III-29 pour juger de l'ordre auquel ce développement doit être utilisé. Ainsi que nous l'avons déjà signalé, nous constaterons que le propionitrile justifie un traitement à l'ordre $n = 6$.

. Il sera alors nécessaire de mettre en place le formalisme adapté pour lequel il est possible de mettre en évidence d'importantes simplifications.

. A ce niveau il ne subsistera qu'un problème d'optimisation des paramètres pour lequel les méthodes habituelles sont souvent mises en échec par les propriétés de forte non linéarité du modèle dans les paramètres à déterminer.

G - ANALYSE PREVISIONNELLE DE LA STRUCTURE DE ROTATION INTERNE

Les travaux antérieurs ont montré que la hauteur de la barrière de potentiel rend l'éclatement de rotation interne inférieur à la largeur de raie pour la quasi totalité des transitions observables des deux molécules étudiées.

L'étude expérimentale de la rotation interne nécessite donc une prévision, au minimum qualitative, des parties du spectre où seront rencontrées les conditions les plus favorables.

Nous analyserons séparément les cas de l'iodure d'éthyle et du propionitrile. Les objectifs et les conditions de l'étude diffèrent notablement pour les deux exemples.

1 - Spectre de l'iodure d'éthyle

La structure quadripolaire est très large et en règle générale parfaitement résolue avec les instruments classiques. Pour une prévision qualitative, nous nous limiterons à une comparaison des éclatements de rotation interne avec l'élargissement par effet DOPPLER (cf Chap. V).

Cette molécule est, par ailleurs, très faiblement asymétrique ($\kappa = -0,981$). Les énergies de rotation peuvent donc être calculées en utilisant les formules approchées relatives aux toupies asymétriques allongées [TOW1] :

$$\text{III-31} \quad W = \frac{(B + C)}{2} J(J + 1) - \left(A - \frac{B + C}{2} \right) [K^2 + C_1 b + \dots]$$

$$\text{où } C_1 \text{ vaut : } \frac{J(J + 1)}{2} \text{ pour les niveaux du type } J_{1,J}$$
$$- \frac{J(J + 1)}{2} \text{ pour les niveaux du type } J_{1,J-1}$$

et 0 dans tous les autres cas.

$$\text{et où : } b = C - B / 2A - B - C.$$

Pour une molécule très faiblement asymétrique, le développement III-31 permet une bonne qualité dans la prévision du spectre de rotation. Nous noterons simplement que le dédoublement K est ignoré par le modèle.

Il nous suffira donc, pour la prise en compte des effets de rotation interne, de considérer les seuls termes pairs de la série III-29. Nous avons montré que ces termes contribuent de façon majeure aux dédoublements en l'absence de dégénérescence.

Nous traiterons à la suite des caractéristiques propres au dédoublement K en présence de rotation interne. Ces caractéristiques dépendent pour l'essentiel du terme linéaire dans le développement de $H_{V\sigma}$. Ce phénomène n'a donc à être examiné que pour l'état E.

Les valeurs numériques utilisées pour les prévisions sont celles données par KASUYA et coll. [KAS1], [KAS2], [KAS3]. Pour le terme V_3

nous avons cependant préféré la valeur obtenue par DURIG en spectro-
métrie RAMAN [DUR1] qui s'avère plus conforme à la règle empirique de
DALE.

Nous prendrons ainsi :

$$\begin{array}{lll}
 V_3 = 3\,606,25 \text{ cal/mole} & s = 96 & F = 175,106 \text{ GHz} \\
 \rho_a^2 = 0,15178 \cdot 10^{-1} & \rho_b^2 = 0,19667 \cdot 10^{-3} & \rho_c = 0 \\
 A = 29,557 \text{ GHz} & B = 2,9767 \text{ GHz} & C = 2,7916 \text{ GHz} \\
 \mu_a = 1,75 \pm 0,05 \text{ D} & \mu_b = 0,25 \pm 0,1 \text{ D} & \mu_c = 0
 \end{array}$$

Utilisant ces valeurs, nous allons examiner le spectre branche par
branche.

* Branche $J_{0,J} \rightarrow J_{1, J-1}$ (transitions de type $^b Q$)

L'utilisation de la formule III-31 conduit à une fréquence appro-
chée de transition de rotation :

$$\text{III-32} \quad \nu = A + \frac{J(J+1) - 2}{4} B - \frac{J(J+1) + 2}{4} C$$

Compte tenu des formules III-27, l'éclatement de rotation interne
pour l'état de torsion ν est :

$$\text{III-33} \quad \Delta_{AE}(\nu) = F\rho_a^2 \Delta W_{\nu}^{(2)} + \frac{J(J+1) - 2}{4} F\rho_b^2 \Delta W_{\nu}^{(2)}$$

où $\Delta W_{\nu}^{(2)} = |W_{\nu^0}^{(2)} - W_{\nu^1}^{(2)}|$ est calculé d'après les tabu-

tations de HAYASHI et PIERCE [HAY1].

Les résultats numériques sont rassemblés dans le tableau III-1.

J	1	10	20	30
Fréquence de transition de rotation	30 GHz	35 GHz	50 GHz	150 GHz
$\Delta \nu^{(0)}$ A-E	9 KHz	12 KHz	20 KHz	80 KHz
$\Delta \nu^{(1)}$ A-E	580 KHz	780 KHz	1370 KHz	5850 KHz
* $\Delta \nu$ DOPPLER 20°C	30 KHz	35 KHz	50 KHz	150 KHz
* $\Delta \nu$ DOPPLER - 50°C	21 KHz	25 KHz	35 KHz	130 KHz

Tableau III-1

(* $\Delta \nu$ DOPPLER représente la largeur Doppler totale à mi-amplitude de la transition considérée).

Les dédoublements de rotation interne ne seront pas observables dans l'état fondamental pour cette branchemais peuvent par contre être résolus dans le premier état excité de torsion.

$$\begin{array}{l}
 * \text{ Branches } J_1, J \rightarrow J_2, J-1 \\
 J_1, J-1 \rightarrow J_2, J-2 \\
 \hline
 \end{array}$$

Ces branches qui sont confondues tant que l'on néglige la levée de dégénérescence K sont les secondes, par ordre d'intensité décroissante, dans le spectre b_0 .

$$\text{III-34} \quad \nu = 3A \pm \frac{J(J+1) \mp 2}{4} B \mp \frac{J(J+1) \pm 2}{4} C$$

$$\text{II-35} \quad \Delta \nu_{AE}^v = 3Fp_a^2 \Delta W_v^{(2)} \mp \frac{J(J+1) \pm 2}{4} Fp_b^2 \Delta W_v^{(2)}$$

Ce qui conduit, numériquement, aux ordres de grandeur consignés dans le tableau III-2.

J	1	10	20	50
ν	80 GHz	85 GHz	103 GHz	200 GHz
$\Delta \nu_{A-E}^{(0)}$	26 KHz	29 KHz	38 KHz	96 KHz
$\Delta \nu_{A-E}^{(1)}$	1740 KHz	2000 KHz	2530 KHz	7000 KHz
$\Delta \nu$ DOPPLER 20°C	82 KHz	88 KHz	102 KHz	200 KHz
$\Delta \nu$ DOPPLER - 50°C	71 KHz	76 KHz	89 KHz	175 KHz

Tableau III-2

Pour cette branche, on peut également conclure que l'observation des doublets de rotation interne ne peut être envisagée dans l'état fondamental. Elle est en revanche très accessible dans le premier état excité de torsion.

Le relevé de ces transitions soulève un certain nombre de difficultés expérimentales :

. L'origine de la branche se situe au voisinage de 80 GHz, ce qui n'est pas favorable à l'utilisation de la spectrométrie STARK.

. L'intensité du spectre b_Q dans les états excités est insuffisante pour permettre l'observation en spectrométrie vidéo.

. La seule technique disponible devient dès lors la spectrométrie à double modulation avec multiplication de la fréquence de source. La complexité de mise en oeuvre d'un tel procédé ne se justifie pas dans le cas présent. Les informations délivrées par les transitions de cette branche sont identiques à celles qui peuvent être obtenues dans la branche précédente, expérimentalement beaucoup plus accessible.

Les origines des autres branches de type b_Q se situent à des fréquences encore supérieures et seront, en conséquence, plus défavorables.

* Branche $J_{1, J} \rightarrow J_{1, J-1}$

Cette branche est la plus intense du spectre $^a Q$.

III-36
$$\nu = \frac{J(J+1)(B-C)}{2}$$

d'où

III-37
$$\Delta \nu_{A-E}^{(v)} = \frac{J(J+1)}{2} F \Delta W_v^{(2)} \rho_B^2$$

Soit numériquement (tableau III-3) :

J	10	20	30	40	50
ν	10,2 GHz	38,7 GHz	86 GHz	151 GHz	234 GHz
$\Delta \nu^{(0)}$	6,15 KHz	23,5 KHz	52,3 KHz	92 KHz	143 KHz
$\Delta \nu_{A-E}^{(1)}$	396 KHz	1513 KHz	3368 KHz	5924 KHz	9209 KHz
$\Delta \nu$ DOPPLER 20°C	10 KHz	39 KHz	86 KHz	150 KHz	230 KHz
$\Delta \nu$ DOPPLER - 50°C	8 KHz	34 KHz	75 KHz	130 KHz	200 KHz

Tableau III-3

La branche la plus intense du spectre $^a Q$ ne peut donc donner lieu à une structure de rotation interne observable dans l'état fondamental. Les dédoublements de transition peuvent en revanche être résolus dans le premier état excité de torsion.

Dans la pratique, cette branchesoulève une difficulté expérimentale d'une autre nature. La limite basse, en fréquence, de notre gamme de travail se situe à 8 GHz environ, ce qui correspond à des valeurs de J de l'ordre de 10. Dans cette zone de fréquence la seule technique utilisable est la spectrométrie par modulation STARK. Pour la transition $10_{1,10} \rightarrow 10_{1,9}$ les déplacements des composantes STARK pour un champ

électrique de 1 000 V/cm correspondant approximativement au maximum possible dans nos expériences seront :

- . pour la composante M = 1 : 43 KHz
- . pour la composante M = 5 : 183 KHz
- . pour la composante M = 10 : 990 KHz.

Si on se réfère aux valeurs numériques du tableau III-3, concernant notamment l'effet DOPPLER, il apparaît que cette transition sera imparfaitement modulée (ainsi qu'à fortiori les suivantes de la branche).

Le calcul du coefficient d'absorption de cette même transition révèle un ordre de grandeur 40 fois inférieur à celui des transitions de J équivalent pour la première branche examinée (elles mêmes peu intenses en raison de la faible valeur de la composante μ_b du moment dipolaire).

On a donc affaire ici à des transitions peu intenses et difficilement modulables. Aucune observation de ce type n'a pu être effectuée dans le premier état excité de torsion par manque de sensibilité.

Les transitions appartenant aux branches suivantes du spectre aQ sont plus défavorables et ne seront pas examinées.

* Transitions du type $J_{1, J} \rightarrow (J + 1)_{1, J+1}$

Ces transitions sont de type aR et sont parmi les plus intenses du spectre :

III-38
$$\nu = \frac{3}{2} (J + 1) B - \frac{1}{2} (J + 1) C$$

d'où

III-39
$$\Delta \nu_{A-E}^{(v)} = \frac{3}{2} (J + 1) F \Delta W_V^{(2)} \rho_D^2$$

Les valeurs numériques correspondantes sont rassemblées dans le tableau III-4.

J	2	5	10	15
ν	8,9 GHz	17,8 GHz	32 GHz	48 GHz
$\Delta \nu^{(0)}$ A-E	0,5 KHz	1 KHz	1,9 KHz	2,8 KHz
$\Delta \nu^{(1)}$ A-E	33 KHz	67 KHz	124 KHz	180 KHz
$\Delta \nu$ DOPPLER 20 °C	9 KHz	18 KHz	32 KHz	48 KHz
$\Delta \nu$ DOPPLER - 50°C	8 KHz	15 KHz	28 KHz	42 KHz

Tableau III-4

Le dédoublement de rotation interne ne peut donc être observé dans l'état fondamental. Pour le premier état excité de torsion la séparation des doublets se situe, dans le cadre des approximations effectuées, à la limite des possibilités de résolution des appareils classiques.

Il en ira de même pour toutes les branches intenses du spectre aR pour lesquelles la séparation du doublet est, compte tenu de ces mêmes approximations, une quantité proportionnelle à ρ_b^2 . Pour le spectre Q, cette séparation est favorisée par la dépendance correspondante en ρ_a^2 (ces deux quantités sont entre elles dans un rapport voisin de 10^2).

Les branches examinées rassemblent la grande majorité des transitions observables avec les moyens expérimentaux habituels, compte tenu de la faible intensité du spectre de l'iodure d'éthyle. On peut dans ces conditions déduire que les meilleures chances d'observation de la structure de rotation interne, pour la partie qui dépend des termes pairs du développement de $H_{\nu\sigma}$, seront rencontrées dans le spectre bQ du premier état excité de torsion.

* Rotation interne en présence de quasi dégénérescence K [GRA1]

Le terme linéaire de $H_{v\sigma}$ ne peut coupler des niveaux quasi dégénérés en K que par l'intermédiaire de la composante J_a du moment cinétique. Restreint aux éléments utiles le problème se ramène alors à la diagonalisation de la matrice 2×2 suivante :

$$\text{III-40} \quad \begin{bmatrix} \varepsilon & FW_{v_1}^{(1)} \rho_a \langle J_{K-1}, K_1 | J_a | J_{K-1}, K_1 \rangle \\ FW_{v_1}^{(1)} \rho_a \langle J_{K-1}, K_1 | J_a | J_{K-1}, K_1 \rangle & 0 \end{bmatrix}$$

où ε est une quantité par définition petite qui représente la différence :

$$\text{III-41} \quad \varepsilon = \langle J_{K-1}, K_1 | H_{v\sigma} | J_{K-1}, K_1 \rangle - \langle J_{K-1}, K_1+1 | H_{v\sigma} | J_{K-1}, K_1+1 \rangle$$

La levée de dégénérescence sous l'effet du terme linéaire conduit à une séparation des niveaux de l'ordre de :

$$\text{III-42} \quad \alpha = 2 \times FW_{v\sigma}^{(1)} \rho_a \langle J_{K-1}, K_1 | J_a | J_{K-1}, K_1+1 \rangle$$

Les conditions les plus efficaces pour mettre en évidence cette levée de dégénérescence se rencontrent dans le cas de transitions entre deux couples de niveaux quasi dégénérés selon le schéma suivant :

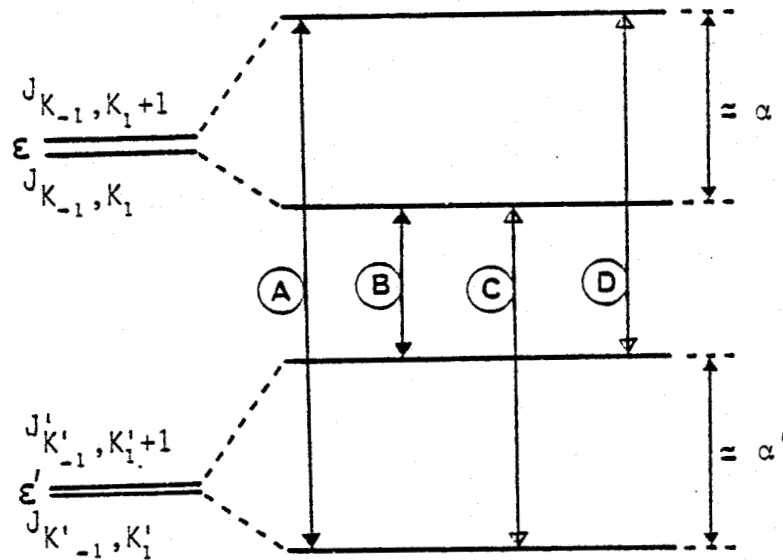


Figure III-3

La séparation du doublet (A) (B) est de l'ordre $\alpha + \alpha'$. Ces transitions sont interdites en l'absence de la perturbation et ne deviennent autorisées que par l'effet du mélange des états qui résulte du couplage.

Les transitions (C) et (D), qui sont autorisées dans tous les cas, donnent lieu à un doublet de séparation $|\alpha - \alpha'|$ en général non résolu.

Nous n'avons pas observé de transitions appartenant au spectre de dégénérescence dans l'iodure d'éthyle (nous montrerons dans l'étude du propionitrile, qu'en raison d'effets de non rigidité ignorés par le modèle, le spectre de quasi dégénérescence K et les transitions entre niveaux non quasi dégénérés ne permettent, dans la pratique, d'exprimer que le seul paramètre V_3 . Nous constaterons également que les conditions les plus favorables à cette détermination sont attachées aux transitions entre niveaux non dégénérés. Celles-ci ont donc été recherchées en priorité et un certain nombre d'entre elles a pu être observé. Le spectre de quasi dégénérescence K n'a, dès lors, pas été systématiquement exploité).

2 - Spectre du propionitrile

Nous sommes ici intéressés par le seul état fondamental de torsion.

Les paramètres nécessaires au calcul des dédoublements de rotation interne sont [DRE4], [DRE6], [DRE8] :

$$\begin{array}{lll} A = 27,663 \text{ GHz} & B = 4,714 \text{ GHz} & C = 4,235 \text{ GHz} \\ \rho_a^2 = 0,1241 \cdot 10^{-1} & \rho_b^2 = 0,5121 \cdot 10^{-3} & F = 175,163 \text{ GHz} \\ s = 80 & & \end{array}$$

Dans cet exemple la comparaison entre le dédoublement A - E et l'élargissement par effet DOPPLER ne permet pas de juger des possibilités de résolution. La contribution principale à la largeur de raie est due, pour la majorité des transitions, à la structure quadripolaire non résolue. Les transitions sélectionnées devront en conséquence satisfaire à l'un des deux critères suivants :

. présenter une structure quadripolaire très resserrée et qui peut donc être ignorée. Ce cas correspond en règle générale à des transitions de J très élevés.

. présenter, à l'inverse, une structure quadripolaire totalement résolue (tout au moins pour l'une des composantes).

La comparaison de F, ρ_a^2 , ρ_b^2 , avec les valeurs correspondantes de l'iodure d'éthyle montre que pour les branches intenses du propionitrile les dédoublements les plus importants seront également rencontrés dans le spectre $^b Q$.

* Pour la branche $J_{0,J} \rightarrow J_{1,J-1}$

La transition $17_{0,17} \rightarrow 17_{1,16}$ a été retenue pour des raisons expérimentales car sa fréquence appartient à une gamme où nous disposons d'un matériel d'une très bonne sensibilité.

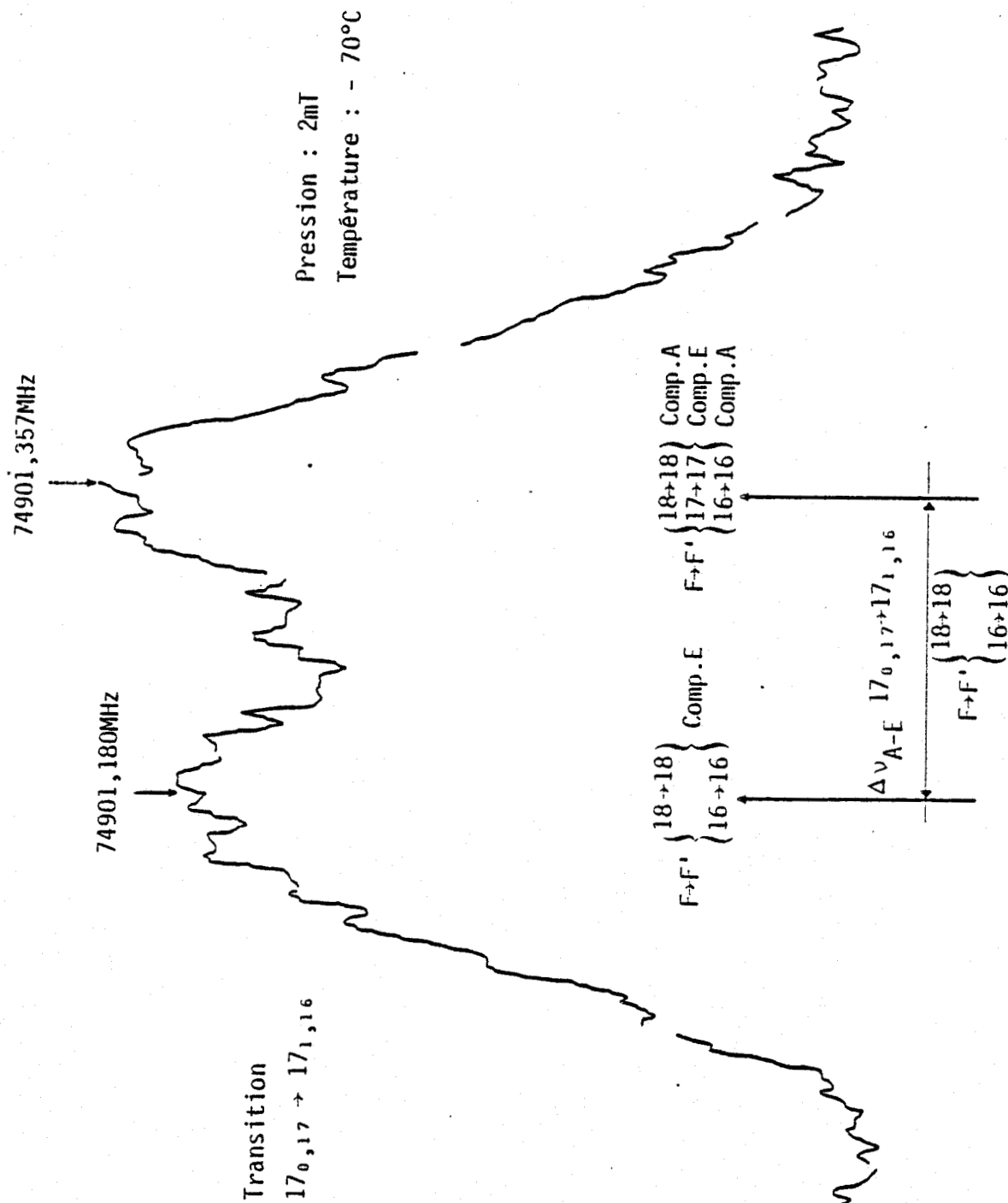


Figure III-4

La fréquence calculée est voisine de 75 GHz et le dédoublement A - E de 169 KHz (Méthode P.A.M. à l'ordre 4 utilisant les paramètres de DREIZLER [DRE4] [DRE6] et $s = 80$).

L'étalement de la structure quadripolaire (calcul de perturbation au 1er ordre utilisant les paramètres de LI [LI1]) est de 240 KHz et l'élargissement par effet DOPPLER de 102 KHz à -70°C .

L'observation du dédoublement est rendue possible par une composition favorable des structures quadripolaire et de rotation interne (cf fig. III-4). Le relevé a été effectué par utilisation d'un spectromètre vidéo à détection superhétérodyne et cellule refroidie.

* Pour la branche $J_{1, J-1} \rightarrow J_{2, J-2}$

La transition $23_{1,22} \rightarrow 23_{2,21}$ a été retenue pour des raisons identiques à celles signalées précédemment. La fréquence est de 78,6 GHz et le dédoublement A - E de 148 KHz. L'étalement de la structure quadripolaire est de 130 KHz et l'élargissement par effet DOPPLER de 107 KHz à -70°C . La structure de rotation interne a pu être observée avec le dispositif expérimental utilisé pour la raie précédente.

D'autres conditions favorables doivent être recherchées dans des branches peu intenses et il n'existe pas, à priori, de méthode permettant d'orienter les investigations.

Les observations qui suivent ont été sélectionnées au vu des caractéristiques des dédoublements de niveaux estimées par un calcul direct et appairés de façon à construire des transitions dont la structure est compatible avec les possibilités de résolution de l'appareillage. Ont ainsi été prévues :

* La transition $27_{0,27} \rightarrow 26_{3,24}$ de type b_p

Cette transition est située à 69,6 GHz et présente donc un élargissement par effet Doppler de 100 KHz environ. La très faible intensité ($\Delta k_{-1} = 3$) a nécessité l'emploi d'une technique de double résonance qui entraîne, en général, une dégradation des conditions de résolution sur le signal recherché.

Dans le cas présent, la transition a pu être observée mais la résolution du doublet n'a pu être obtenue.

* Branche $J_1, J \rightarrow (J - 1)_2, J-3$

Les transitions de cette branche, de type b_P sont, pour les valeurs de J comprises entre 27 et 32, situées dans la gamme de fonctionnement optimum des spectromètres STARK (11 à 40 GHz).

Les dédoublements A - E sont de l'ordre de 500 KHz et la structure quadripolaire peut être partiellement résolue (1 composante isolée). Cinq de ces transitions ont pu être relevées par utilisation d'un spectromètre STARK de grande sensibilité.

* Branche $J_3, J-3 \rightarrow J + 1_2, J$

Cette branche de type b_R présente une structure de rotation interne similaire à la précédente. Les dédoublements sont de l'ordre de 500 KHz pour les valeurs de J situées entre 30 et 40. Les transitions correspondantes se trouvent aux fréquences inférieures à 40 GHz. Une composante de structure quadripolaire peut généralement être isolée.

Quatre doublets de ce type ont été relevés dans les mêmes conditions expérimentales que pour la branche précédente.

★ Quasi dégénérescence K

Nous avons également recherché des transitions dédoublées du spectre de quasi dégénérescence K qui sont nécessaires à l'analyse complète de la rotation interne, comme nous le montrerons dans la suite.

La méthode utilisée pour prévoir les transitions les plus favorables a consisté à calculer systématiquement les termes de perturbation du second ordre :

$$\sum_{\tau'} \frac{|\langle J, \tau | J_g | J, \tau' \rangle|^2}{W_{J\tau} - W_{J\tau'}}$$

Le programme identifie automatiquement les dégénérescences et donne alors la valeur du terme de couplage $\langle J, \tau | J_g | J, \tau' \rangle$ (pour lequel la seule possibilité dans le cas présent est $\langle J, \tau | J_a | J, \tau' \rangle$) qui est, selon la formule III-42 proportionnel à la levée de dégénérescence sous l'effet du terme linéaire de $H_{V\sigma}$. Il suffit alors de construire des transitions expérimentalement accessibles en appairant les couples de niveaux quasi dégénérés qui subissent les plus forts déplacements sous l'effet de la perturbation.

En utilisant ce procédé, nous avons pu prévoir et mesurer des transitions dédoublées appartenant à une vingtaine de systèmes quasi dégénérés.

H - CONDITIONS LIEES A LA DETERMINATION DES PARAMETRES

Exprimé en termes de constantes physiques, le phénomène de rotation interne est décrit par les trois quantités que sont :

. I_{α} : le moment d'inertie de la toupie relativement à son axe de symétrie ;

. θ_{za} : l'angle entre cet axe de symétrie et l'axe principal a

de la molécule ;

. V_3 : le premier coefficient du développement du potentiel (rappe-
lons que les termes d'ordre supérieur sont pour l'instant négligés).
Ces quantités n'apparaissent pas explicitement dans le développement
du Hamiltonien $H_{V\sigma}$ qui prend en compte la rotation interne par l'inter-
médiaire de combinaisons du type : $F\rho_{g\ v\sigma}^n W^{(n)}(s)$.

Pour l'état A les seuls coefficients $W^{(n)}(s)$ non nuls sont ceux
d'ordre n pair. La relation III-30-4 montre $^{V\sigma}$ que ces coefficients
sont liés entre eux par une relation linéaire.

Nous verrons (chap. IV) que la détermination des constantes par
la méthode de moindres carrés repose, entre autres hypothèses de base,
sur la condition d'indépendance linéaire des constantes à déterminer.

En conséquence, quel que soit l'ordre du développement auquel
 $H_{V\sigma}$ est utilisé, celui-ci ne peut être considéré comme dépendant que
d'un seul des coefficients d'HERSCHBACH à savoir $W_{V,0}^{(2)}$.

ρ_c étant nul, les transitions de l'état A ne font apparaître que
deux combinaisons :

$$F\rho_{a\ v,0}^2 W_{V,0}^{(2)}(s), \quad F\rho_{b\ v,0}^2 W_{V,0}^{(2)}(s)$$

Effectuant le rapport entre ces deux expressions, il vient :

$$\text{III-43} \quad \frac{F\rho_a^2 W_{V,0}^{(2)}}{F\rho_b^2 W_{V,0}^{(2)}} = \frac{\lambda_a^2}{I_a^2} \times \frac{I_b^2}{\lambda_b^2} = \frac{I_b^2}{I_a^2} \frac{\cos^2\theta_{za}}{\sin^2\theta_{za}} = \frac{A^2}{B^2} t_{g\ za}^2$$

Si l'on considère que A et B sont des quantités connues par
l'étude du spectre de rotation pure, l'état A ne permettra de déterminer
que θ_{za} et d'exprimer une relation entre I_α et V_3 .

Il est évident que si l'on ne dispose dans l'état E que de

transitions entre niveaux non quasi-dégénérés, cet état ne peut conduire à établir une condition différente de III-43.

La détermination de l'ensemble des paramètres de rotation interne nécessite donc l'expression d'une relation supplémentaire au moins faisant appel à une quantité indépendante de celles déjà utilisées. Une telle relation s'obtient en utilisant le spectre de quasi dégénérescence K qui fait intervenir le coefficient $W_{V_1}^{(1)}$.

Les trois constantes deviennent alors séparément déterminables.

Pour l'iodure d'éthyle, nous ne disposerons pas du nombre de conditions requis pour la détermination des trois paramètres. Nous serons donc contraints de fixer les valeurs de I_α et θ_{za} pour calculer la hauteur de la barrière.

Dans l'exemple du propionitrile, nous pourrions en revanche exprimer la totalité des conditions nécessaires au calcul des trois paramètres et ce, à partir du seul état fondamental.

I - EXAMEN DE LA CONVERGENCE DU DEVELOPPEMENT D'HERSCHBACH

Nous disposions, à l'origine de ce travail, d'un programme de calcul de rotation interne dans le formalisme PAM jusqu'au quatrième ordre du développement d'HERSCHBACH.

Nous avons comparé dans le tableau III-5 la contribution des termes d'ordre 2 et 4 du développement de H_{V_0} à la séparation du doublet pour un certain nombre des transitions sélectionnées.

La valeur absolue de la contribution d'ordre 4 représente entre 16 et 38 % de la contribution d'ordre 2 pour les transitions considérées. Par ailleurs, pour les dernières lignes du tableau III-5, la contribution d'ordre 4 avoisine la valeur de la séparation du doublet.

$J_{K-1, K_i} \rightarrow J_{K'-1, K_i}$	Contribution d'ordre 2	Contribution d'ordre 4	Séparation du doublet
$28_{1,28} \rightarrow 27_{2,25}$	0,518 MHz	- 0,082 MHz	0,436 MHz
$29_{1,29} \rightarrow 28_{2,26}$	0,549 MHz	- 0,090 MHz	0,459 MHz
$30_{1,30} \rightarrow 29_{2,27}$	0,580 MHz	- 0,100 MHz	0,480 MHz
$31_{1,31} \rightarrow 30_{2,28}$	0,610 MHz	- 0,110 MHz	0,500 MHz
$32_{1,32} \rightarrow 31_{2,29}$	0,640 MHz	- 0,121 MHz	0,519 MHz
$35_{3,32} \rightarrow 36_{2,35}$	- 0,590 MHz	0,206 MHz	0,384 MHz
$36_{3,33} \rightarrow 37_{2,36}$	- 0,625 MHz	0,220 MHz	0,401 MHz
$37_{3,34} \rightarrow 38_{2,37}$	- 0,660 MHz	0,243 MHz	0,416 MHz
$38_{3,35} \rightarrow 39_{2,38}$	- 0,694 MHz	0,264 MHz	0,430 MHz

Tableau III-5.

Le degré de convergence atteint par le développement de $H_{v\sigma}$ selon la série de la formule III-26 arrêtée à la seconde transformation de VAN VLECK est dont insuffisant pour l'exemple traité.

Il est nécessaire d'effectuer la transformation suivante qui mènera à prendre en compte les termes de degré 6.

Nous avons jugé utile de vérifier que les contributions d'ordre impair demeurent négligeables dans les conditions qui mènent à utiliser le développement d'ordre pair à un degré inhabituellement élevé.

L'influence du terme linéaire sur l'énergie du niveau de rotation J_{τ} est donnée par :

$$\text{III-44} \quad \Delta W^{(1)} = (F W_{v_1}^1)^2 \sum_g \rho_g^2 \left[\sum_{\tau'} \frac{|\langle J, \tau | J_g | J, \tau' \rangle|^2}{E_{J_{\tau}}^0 - E_{J_{\tau'}}^0} \right]$$

La quantité entre crochets a été calculée par utilisation d'une procédure numérique.

Pour les transitions sélectionnées du propionitrile, la contribution du terme linéaire à la séparation du doublet A - E est dans tous les cas inférieure au kilohertz.

La série des termes impairs étant convergente, l'ensemble de ceux-ci pourra donc à l'avenir être négligé, en dehors des situations liées à la dégénérescence K.

J - HAMILTONIEN DE ROTATION INTERNE A L'ORDRE n = 6. TROISIEME
TRANSFORMATION DE VAN VLECK

Les termes de perturbation d'ordre n impair ayant été reconnus négligeables, nous nous limiterons pour la troisième transformation de VAN VLECK, à la considération du terme d'ordre 6, soit :

$$\text{III-45} \quad H_{v\sigma}^{(6)} = F W_{v\sigma}^{(6)} \left[\sum_g \rho_g J_g \right]^6$$

Pris sous sa forme immédiate, ce développement représente une centaine de termes et ne peut donc être utilisé tel quel. Nous exploiterons l'analogie avec le formalisme du rotateur semi rigide pour les termes sextiques. Ce procédé nous permettra de mettre le développement III-45 sous une forme réduite analogue à celle du Hamiltonien "standard". Les programmes de calcul de distorsion centrifuge seront alors utilisables pour calculer la contribution d'ordre 6 du développement d'HERSCHBACH.

Il est nécessaire de reconsidérer les hypothèses effectuées dans l'établissement des formules de distorsion centrifuge. Certaines de ces hypothèses ne sont plus vérifiées ici, les ordres de grandeur des termes appartenant aux ordres successifs du développement n'étant pas dans

le rapport κ^4 . Certaines contributions automatiquement négligées dans le problème de distorsion centrifuge doivent alors être examinées.

Rappelons donc que le développement d'ordre 6 du Hamiltonien du rotateur semi rigide utilise comme point de départ une forme générale qui est la somme de tous les produits :

III-46
$$[\alpha\beta\gamma\delta\epsilon\eta] J_\alpha J_\beta J_\gamma J_\delta J_\epsilon J_\eta$$
 où $[\alpha\beta\gamma\delta\epsilon\eta]$ est le coefficient sextique de distorsion centrifuge, et où $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \epsilon, \eta = x, y, z$.

Par l'utilisation des règles de commutation entre les composantes du moment cinétique, cette forme générale peut être ramenée à une somme réduite du type :

III-47
$$\sum_{p,q,r} h_{pqr} (J_x^p J_y^q J_z^r + J_z^r J_y^q J_x^p) + \text{termes de degré inférieur}$$
 où $p + q + r = 6$ et p, q, r , pairs.

Nous devons donc ici considérer les contributions induites sur les traitements d'ordre 4 et 2 par la méthode retenue pour traiter l'ordre 6.

Par ailleurs, l'ultime réduction de WATSON utilisant la transformation S (formule I-12) pour amener le Hamiltonien à la forme standard conduit, à l'inverse, à reporter une partie du développement d'ordre n sur les ordres $n + 2, n + 4 \dots$. Cette propriété n'aura pas à être considérée ici. Le calcul à l'ordre 4 sera en effet effectué par diagonalisation directe de la matrice de $H_{V\sigma}$, sans aucune réduction.

Afin de condenser l'écriture, nous nous limiterons dans la suite à considérer la somme $[\sum_g \rho_g J_g]^6$. Cette somme est l'analogie de celle

de la formule III-46 représentant la série générale de WATSON.

Les éléments permettant de passer à la première forme réduite représentée par la formule III-47 sont entièrement contenus dans l'article de KNEIZYS [KNE1] (qui préfère à la notation h_{pqr} pour les coefficients celle de ϕ_i . Nous adopterons également cette notation dans la suite).

$H_{\nu\sigma}^{(6)}$ mis sous la forme III-47 s'écrit donc :

$$\begin{aligned}
 H_{\nu\sigma}^{(6)} = & X' J_X^2 + Y' J_Y^2 + Z' J_Z^2 + T'_1 J_X^4 + T'_2 J_Y^4 + T'_3 J_Z^4 \\
 & + T'_4 (J_Y^2 J_Z^2 + J_Z^2 J_Y^2) + T'_5 (J_Z^2 J_X^2 + J_X^2 J_Z^2) + T'_6 (J_X^2 J_Y^2 + J_Y^2 J_X^2) \\
 \text{III-48} \quad & + \phi'_1 J_X^6 + \phi'_2 J_Y^6 + \phi'_3 J_Z^6 + \phi'_4 (J_X^2 J_Y^4 + J_Y^4 J_X^2) + \phi'_5 (J_Y^2 J_X^4 + J_X^4 J_Y^2) \\
 & + \phi'_6 (J_Y^2 J_Z^4 + J_Z^4 J_Y^2) + \phi'_7 (J_Z^2 J_Y^4 + J_Y^4 J_Z^2) + \phi'_8 (J_Z^2 J_X^4 + J_X^4 J_Z^2) \\
 & + \phi'_9 (J_X^2 J_Z^4 + J_Z^4 J_X^2) + \phi'_{10} (J_X^2 J_Y^2 J_Z^2 + J_Z^2 J_Y^2 J_X^2)
 \end{aligned}$$

Nous avons fait apparaître les termes d'ordre 2 et 4 résultant de l'application des lois de commutation. Les contributions ordinaires des termes d'ordre 2 et 4 étant nulles, nous avons, dans le formalisme de KNEIZYS [KNE1], l'identification immédiate :

$$\begin{aligned}
 \text{III-49} \quad X' &= \phi'_{17}, \quad Y' = \phi'_{18}, \quad Z' = \phi'_{19}, \quad T'_1 = \phi'_{11}, \quad T'_2 = \phi'_{12}, \\
 T'_3 &= \phi'_{13}, \quad T'_4 = \phi'_{14}, \quad T'_5 = \phi'_{15}
 \end{aligned}$$

Ce même auteur donne la matrice de passage des coefficients $[\alpha\beta\gamma\delta\eta]$ de la formule III-46 aux ϕ_i des formules III-48 et III-49, ce qui nous permet d'expliciter des derniers (tableau III-6).

$\Phi'_1 = \rho^6_b$	$\Phi'_{11} = -10\rho^4_b \rho^2_a$
$\Phi'_2 = 0$	$\Phi'_{12} = 0$
$\Phi'_3 = \rho^6_a$	$\Phi'_{13} = -10\rho^2_b \rho^4_a$
$\Phi'_4 = 0$	$\Phi'_{14} = \frac{45}{2} \rho^2_b \rho^4_a$
$\Phi'_5 = 0$	$\Phi'_{15} = -15\rho^4_b \rho^2_a - 15\rho^2_b \rho^4_a$
$\Phi'_6 = 0$	$\Phi'_{16} = \frac{45}{2} \rho^4_b \rho^2_a$
$\Phi'_7 = 0$	$\Phi'_{17} = -3\rho^4_b \rho^2_a + 31\rho^2_b \rho^4_a$
$\Phi'_8 = \frac{15}{2} \rho^4_b \rho^2_a$	$\Phi'_{18} = -30\rho^4_b \rho^2_a - 30\rho^2_b \rho^4_a$
$\Phi'_9 = \frac{15}{2} \rho^2_b \rho^4_a$	$\Phi'_{19} = 31\rho^4_b \rho^2_a - 3\rho^2_b \rho^4_a$
$\Phi'_{10} = 0$	

Tableau III-6

(Les coefficients nuls le sont en vertu de la nullité de ρ_c qui découle des propriétés de symétrie des molécules étudiées).

Diverses méthodes sont envisageables pour passer des coefficients Φ'_i aux coefficients sextiques du Hamiltonien standard.

Nous avons, pour notre part, utilisé les formules réciproques de celles établies par WATSON [WAT3] pour la mise en place du modèle semi rigide.

On trouve ainsi :

$$\Phi_J = \frac{1}{2} \rho_b^6$$

$$\Phi_{JK} = \frac{\sigma-9}{4} \rho_b^6 + \frac{15}{2} \rho_a^2 \rho_b^4$$

$$\Phi_{KJ} = \frac{5}{2}(1-\frac{\sigma}{3})\rho_b^6 - \frac{35}{2} \rho_a^2 \rho_b^4 + \frac{15}{2} \rho_a^4 \rho_b^2$$

$$\Phi_K = (\frac{7\sigma}{12} - \frac{3}{4})\rho_b^6 + 10\rho_a^2 \rho_b^4 - \frac{15}{2} \rho_a^4 \rho_b^2 + \rho_a^6$$

$$\varphi_J = \frac{1}{4}\rho_b^6$$

$$\varphi_{JK} = \frac{3\sigma-5}{8} \rho_b^6 + \frac{15}{4} \rho_a^2 \rho_b^4$$

$$\varphi_K = (\frac{3}{8} - \frac{\sigma}{8} + \frac{\sigma^2}{6})\rho_b^6 + \frac{15}{4} \rho_a^4 \rho_b^2 - \frac{15}{4}(1-\frac{\sigma}{3}) \rho_a^2 \rho_b^4$$

$$\Delta_J = 5\rho_a^2 \rho_b^4$$

$$\Delta_{JK} = -\frac{15}{2} \rho_a^4 \rho_b^2 - \frac{45}{2} \rho_a^2 \rho_b^4$$

$$\Delta_K = \frac{35}{2} \rho_a^4 \rho_b^2 + \frac{35}{2} \rho_a^2 \rho_b^4$$

$$\delta_J = \frac{5}{2} \rho_a^2 \rho_b^4$$

$$\delta_K = (5 + \frac{55}{4}\sigma)\rho_a^2 \rho_b^4 + \frac{75}{4} \rho_a^4 \rho_b^2$$

$$A = -3\rho_b^2 \rho_a^4 + 31\rho_a^2 \rho_b^4$$

$$B = 31 \rho_a^4 \rho_b^2 - 3 \rho_a^2 \rho_b^4 \quad \text{ou} \quad \sigma = \frac{2A-B-C}{B-C}$$

$$C = -30\rho_a^4 \rho_b^2 - 30\rho_a^2 \rho_b^4$$



Tableau III-7

Connaissant la valeur de ρ_a^2 , ρ_b^2 [DRE8] et de $W_{V\sigma}^{(5)}$ [HAY1], la contribution d'ordre 6 de $H_{V\sigma}$ s'obtient par calcul direct en utilisant les procédures numériques du rotateur rigide jusqu'aux termes sextiques.

K - RETOUR SUR LES APPROXIMATIONS

Ainsi que nous l'avions prévu, nous allons revenir sur les deux principales approximations que nous avons été amenés à effectuer lors de la mise en place du modèle choisi pour décrire la rotation interne.

1 - Correction de dénominateur dans la transformation de VAN VLECK

Dans la formule III-24 nous avons négligé, pour la prise en compte des éléments non diagonaux en v du Hamiltonien de rotation interne, les différences des énergies de rotation devant celles des énergies de torsion dans les dénominateurs des sommes de perturbation.

Il a été montré par STELMAN [STE1] que, pour la première transformation de VAN VLECK, la contribution ainsi négligée pouvait être mise sous la forme d'une série :

$$\begin{aligned} \text{III-50} \quad \text{Corr}_{\text{Rot}} &= \frac{1}{2} W_V^{(d)} [[\pi, H_R], H] \\ &+ \frac{1}{2} W_V^{(d)} ([H_R, [H_R, \pi]] \pi + \pi [H_R, [H_R, \pi]]) + \dots \end{aligned}$$

Le premier terme de ce développement est de degré 2 dans les composantes du moment cinétique, le suivant de degré 4, le troisième de degré 6,

Pour connaître le développement exact à l'ordre 6 dans notre problème, on devrait donc considérer les trois premiers termes du développement correspondant à la première transformation de VAN VLECK, les deux premiers termes pour la seconde et le premier terme pour la troisième

transformation.

Les coefficients $W_V^{(d)}$ ont été tabulés par HERSCHBACH [[HER1] . Les coefficients $W_V^{(d)}$ n'ont pas été tabulés mais peuvent être établis en utilisant les tables d'HAYASHI et PIERCE [HAY1] .

Cette méthode est la plus habituelle pour estimer l'approximation effectuée mais ne peut être aisément appliquée qu'à la première transformation, les difficultés de calcul étant considérables pour les suivantes.

Nous avons préféré une méthode différente, qui s'appuie sur les résultats de PEDERSEN et JORGENSEN [PED1], [JOR1], [JOR2],[JOR3],[JOR4]. Ces auteurs proposent une technique générale qui permet d'établir un Hamiltonien "effectif", exact à tout ordre donné, indépendamment du nombre de transformations de VAN VLECK nécessaire pour y parvenir.

Selon PEDERSEN, le Hamiltonien effectif, jusqu'à l'ordre 4 est, pour le problème présent :

$$\begin{aligned} H_{V\sigma}^{(4)} &= H_R + F \sum_{n=1}^4 W_{V\sigma}^{(n)} \pi^n - \frac{1}{2} W_{V\sigma}^{(d)} [\pi, [\pi, H_R]] \\ \text{III-51} \quad &+ W_{V\sigma}^{(e)} [\pi^2, [\pi, H_R]] + \frac{1}{F} W_{V\sigma}^{(f)} [\pi, H_R]^2 \end{aligned}$$

Les trois derniers termes sont relatifs à la correction de dénominateur. Le Hamiltonien de PEDERSEN est établi en utilisant de façon intensive le formalisme des opérateurs de projection sous une forme orientée vers le traitement informatique. Il n'a ainsi pas été donné de développement explicite du Hamiltonien III-51, ni de tabulation des coefficients $W_{V\sigma}^{(e)}$ et $W_{V\sigma}^{(f)}$.

Nous avons exprimé ces coefficients sous les formes suivantes :

$$\text{III-52} \quad W_{v,\sigma}^{(e)} = 8F \left[\sum_{v', v'' \neq v} \frac{\langle v, \sigma | p | v', \sigma \rangle \langle v', \sigma | p | v'', \sigma \rangle \langle v'', \sigma | p | v, \sigma \rangle}{(\Delta v v')^2 \Delta v v''} - \sum_{v' \neq v} \frac{\langle v, \sigma | p | v', \sigma \rangle \langle v', \sigma | p | v, \sigma \rangle \langle v, \sigma | p | v, \sigma \rangle}{(\Delta v v')^3} \right]$$

$$\text{III-53} \quad W_{v,\sigma}^{(f)} = 4F^3 \left[\sum_{v' \neq v} \frac{\langle v, \sigma | p | v', \sigma \rangle \langle v', \sigma | p | v, \sigma \rangle}{(\Delta v v')^3} \right]^2$$

Ces expressions peuvent être estimées numériquement en utilisant les valeurs des éléments de matrice de l'opérateur p données par DREIZLER [DRE5] ou HAYASHI ET PIERCE [HAY1].

On explicite alors totalement les corrections d'ordre 3 et 4 par le développement des commutateurs.

Dans le problème présent, seule la forme d'ordre 3 demande à être examinées. Le coefficient $W_{v,\sigma}^{(e)}$ s'annule en effet pour $\sigma = 0$ et contribue donc à la séparation du doublet.

Les coefficients $W_{v,\sigma}^d$ et $W_{v,\sigma}^f$ sont identiques dans les états A et E. Les termes d'ordre 2 et 4 ont donc nécessairement été pris en compte, de façon inséparable, dans les constantes de rotation et de distorsion centrifuge quartiques.

Une estimation numérique approchée de la contribution d'ordre 3 aux dédoublements de rotation interne observés dans le propionitrile a révélé des valeurs inférieures au kilohertz dans tous les cas.

Ces estimations nous ont été confirmées par PEDERSEN et VAN EIJCK qui ont utilisé la méthode totalement numérique évoquée précédemment.

Les résultats détaillés seront donnés au chapitre VI.

Nous concluerons en constatant que la contribution à l'ordre 3 ayant été reconnue négligeable, les termes suivants de la série peuvent également être négligés.

2 - Termes V_s

Les coefficients d'HERSCHBACH peuvent être établis, pour les barrières élevées ($s > 50$), par utilisation du procédé de récurrence suivant (pour lequel la précision relative obtenue peut être estimée de l'ordre de 10^{-7} au minimum).

$$W_{VE}^{(1)} = \left(\frac{3^{3/2}\pi}{4}\right)\omega_1^{\circ}$$

$$\text{III-54} \quad W_{VE}^{(2)} = (\pi^2/4)\omega_1^{\circ}$$

$$\frac{W_{VE}^{(n+1)}}{W_{VE}^{(n)}} = \frac{(-2\frac{\pi}{3})^2}{(n+1)(n+2)}$$

où ω_1° sont les coefficients du développement en série de FOURIER d'une solution apériodique de l'équation de MATHIEU, dans le cas d'un potentiel $V(\alpha)$ arrêté au premier terme de la relation III-1. Les coefficients ω_1° ont été tabulés par HERSCHBACH pour une progression dans les valeurs de s permettant une interpolation commode [HER1].

Si l'on tient compte du second terme du développement de $V(\alpha)$ dans les formules III-54 restent applicables en remplaçant simplement ω_1° par :

$$\text{III-55} \quad \omega_1 = \omega_1^{\circ} + \left(\frac{V_{2N}}{V_N}\right)\omega_1' + \left(\frac{V_{2N}}{V_N}\right)^2\omega_1'' + \left(\frac{V_{2N}}{V_N}\right)^3\omega_1''' + \dots$$

Les coefficients ω_1' , ω_1'' , ω_1''' ont également été tabulés par HERSCHBACH [HER1] et HAYASHI [HAY1].

Deux cas se présentent donc :

* Cas du calcul direct :

Si on souhaite effectuer la prévision du spectre par un calcul direct, la contribution du second terme du développement de $V(\alpha)$ peut aisément être prise en compte par l'utilisation des formules III-54 et III-55.

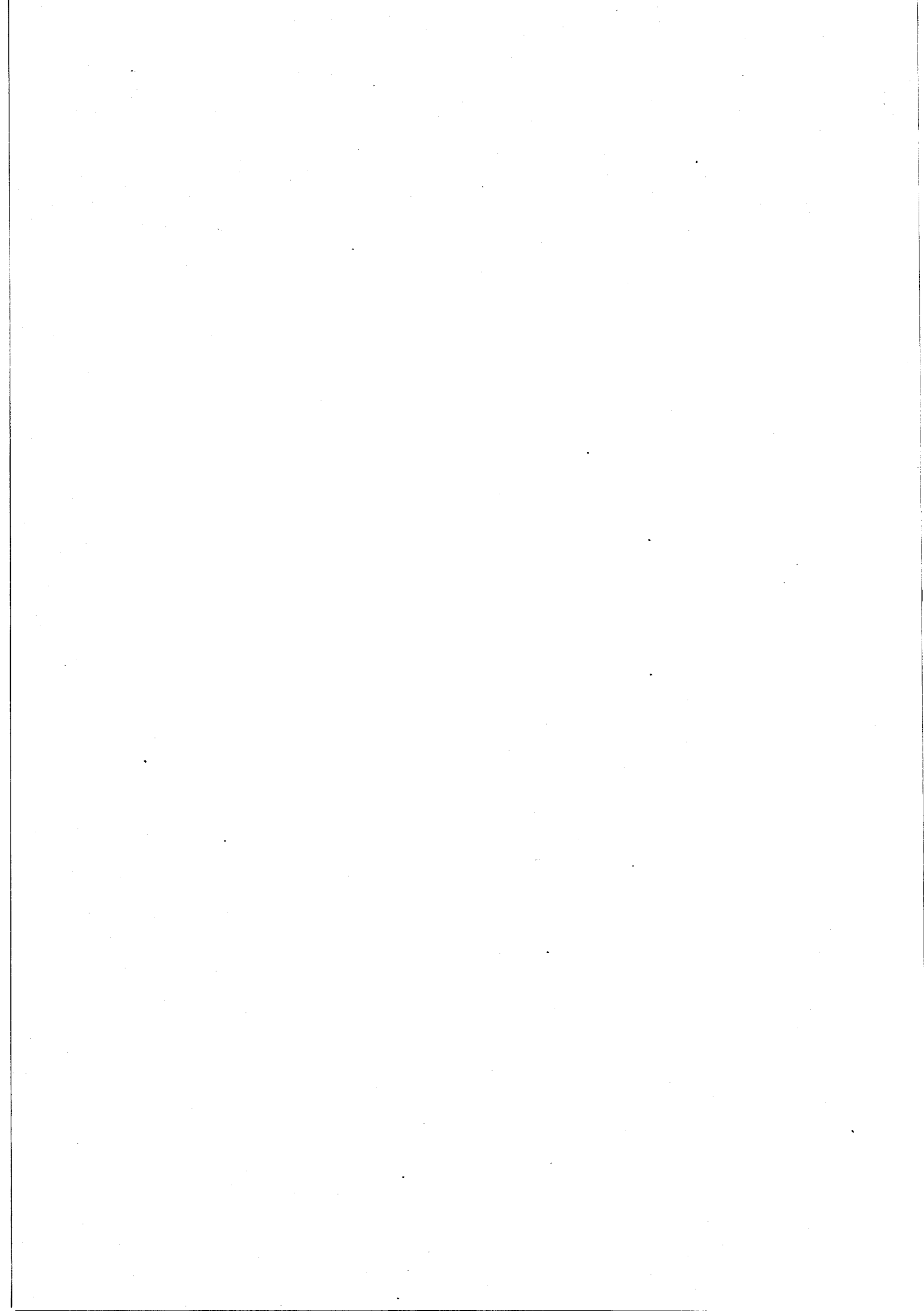
* Calcul inverse :

En travaillant à partir d'un seul état (état fondamental ou état excité de torsion) il apparaît clairement que la seule quantité qui puisse être déterminée sur la base des données spectroscopiques est ω_1 . Les quantités ω_1^0 , ω_1' , ω_1'' , ω_1''' sont inséparables.

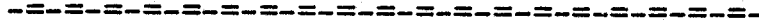
Si l'on dispose d'informations sur la structure de rotation interne pour plusieurs degrés d'excitation du mode de torsion, ω_1^0 et ω_1' peuvent être déterminés séparément. Il apparaît cependant en pratique une difficulté liée à la nature même du traitement que nous avons retenu.

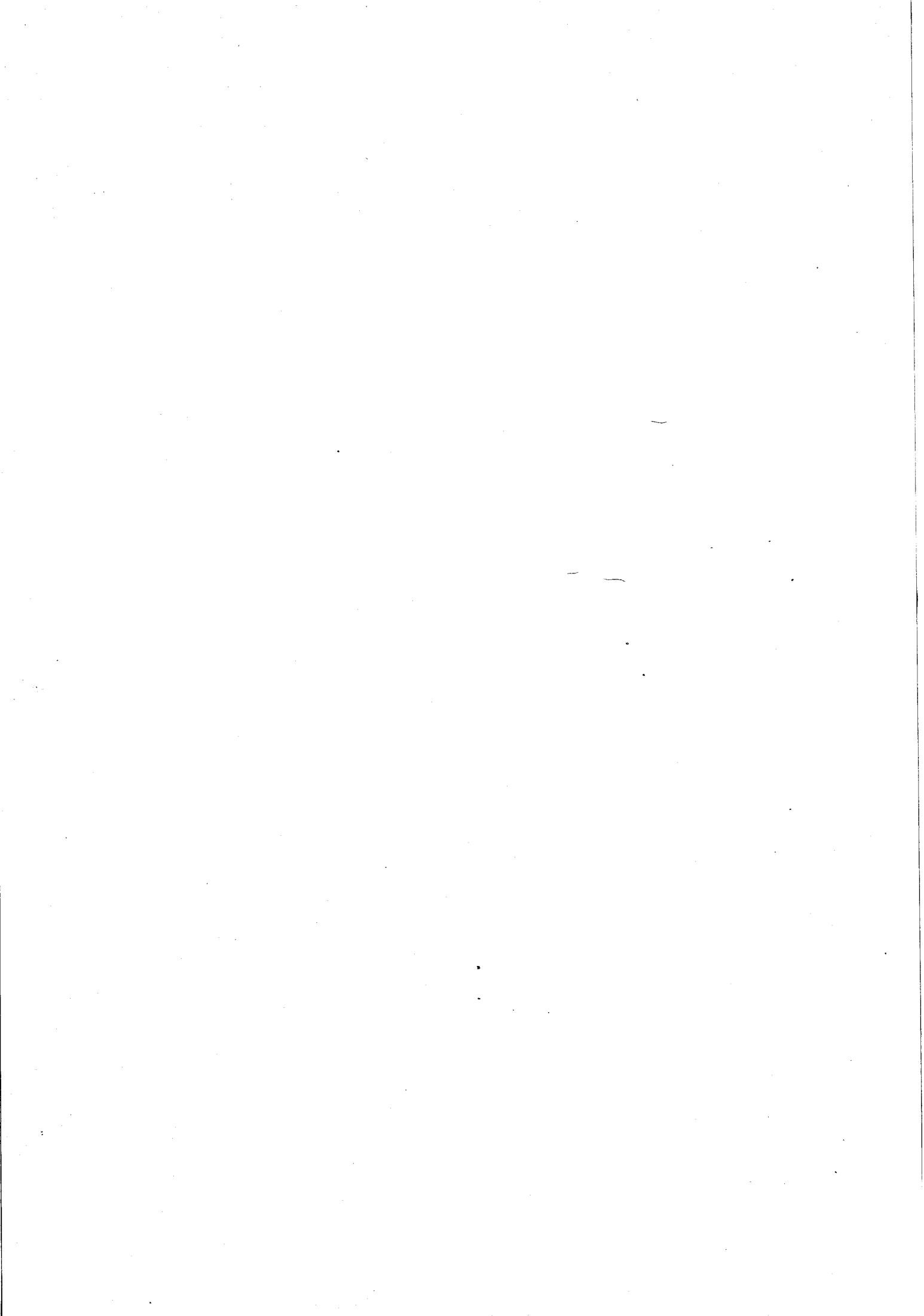
Notre modèle a été construit, en ce qui concerne la rotation interne, dans l'hypothèse rigide. Il a été montré par LEES et BAKER [LEE1] par utilisation de la méthode de KIRTMAN [KIR1], dans l'étude du méthanol (CH_3OH), qu'il existe une dépendance linéaire entre V_s , les constantes de distorsion centrifuge de la toupie et les constantes de couplage entre le mode de torsion et certaines autres vibrations moléculaires.

Le terme V_s est dans ces conditions une fonction de l'état de rotation de la molécule. Nous constaterons dans l'analyse du spectre de rotation interne du propionitrile que les effets de non rigidité sur la structure de rotation interne apparaissent à résolution ordinaire.



M É T H O D E S N U M É R I Q U E S





IV - METHODES NUMERIQUES

A - INTRODUCTION

Les modèles physique mis en place dans les précédents chapitres montrent que le spectre microonde des molécules étudiées dépend de vingt et une constantes moléculaires :

- . quinze pour la rotation incluant les termes quartiques et sextiques de distorsion centrifuge (huit si on se limite aux termes quartiques) ;
- . trois pour l'interaction quadripolaire ;
- . trois pour la rotation interne.

La détermination de ces constantes s'effectue en utilisant un nombre d'équations, issues de l'expérience, supérieur au nombre de paramètres à déterminer et relève donc d'un processus d'analyse statistique.

Dans le problème présent, le nombre élevé de paramètres rend peu réaliste la solution qui consiste à traiter le spectre par un modèle global menant à une détermination d'ensemble des constantes physiques. Un tel traitement trouve ses principales limitations dans des causes matérielles (capacité en mémoire d'ordinateur et temps de calcul) et mène à l'utilisation d'un modèle au conditionnement très défavorable (nombre élevé de paramètres d'ordres de grandeur très différents). Nous avons donc préféré une méthode qui consiste à traiter les différents effets physiques séparément. Cette méthode présente en outre l'avantage de permettre l'élimination des contributions de phénomènes jusqu'à présent négligés (interaction spin-rotation et effets de non rigidité dans l'interaction quadripolaire).

La validité des modèles théoriques, du principe de traitement et des approximations a été estimée au moyen d'indicateurs qui utilisent les propriétés statistiques de la procédure d'optimisation et du jeu de données expérimentales.

La recherche d'indicateurs de ce type fera l'objet du développement qui suit.

B - CONDITIONS D'OPERATION DE LA METHODE DES MOINDRES
CARRÉS [ALB1]

L'optimisation des paramètres sera effectuée par la méthode des moindres carrés qui est utilisée de façon quasi universelle dans les problèmes de cette nature.

Nous allons rappeler, en premier lieu, les hypothèses de base sur lesquelles repose cette méthode. L'expérience montre que les difficultés rencontrées dans son emploi résultent généralement du non respect de ces hypothèses.

Tout d'abord, comme conséquence du théorème de GAUSS-MARKOV [ALB1], il apparaît que la procédure d'optimisation par moindres carrés est celle qui fournira les paramètres de "variance minimum qui seront des fonctions linéaires non biaisées des mesures" pour autant que le problème à traiter vérifie les propriétés suivantes :

- * Le modèle théorique est parfait

Cette condition exprime simplement le fait qu'il n'est pas possible de dériver des paramètres significatifs d'un modèle théorique incorrect. Bien qu'évidente dans son principe, cette idée n'est pas toujours d'une application immédiate, ainsi que nous l'avons développé à propos du Hamiltonien de distorsion centrifuge. Nous nous contenterons dans les faits de la notation de modèle adéquat, l'adéquation étant mesurée par la valeur prise par les estimateurs appropriés qui seront définis dans la suite.

- * Le modèle est linéaire par rapport aux paramètres à déterminer

Cette condition est vérifiée pour les problèmes de rotation et

de distorsion centrifuge, partiellement pour l'interaction quadripolaire (nous avons vu que χ_{ab} ne contribue à l'énergie que par son carré) et n'est pas vérifiée pour les paramètres de rotation interne.

Cependant, pour les problèmes traités, les études antérieures ou les résultats connus pour des espèces voisines permettent de disposer de solutions approchées. Dans ces conditions les procédures de moindres carrés ont pu opérer de façon satisfaisante dans la plupart des cas.

* Erreur de mesure de moyenne nulle -

Chaque mesure y_i est affectée d'une erreur ε_i . Cet ε_i est l'un des éléments d'une population imaginaire d'erreurs dont la fréquence d'apparition serait décrite par $\phi_i(\varepsilon_i)$ si la mesure pouvait être répétée un grand nombre de fois. Chaque population doit être de moyenne nulle ($E(\varepsilon_i) = 0$). Au plan pratique cette condition ne peut qu'être supposée vérifiée.

* Variance finie

Chaque population $\phi_i(\varepsilon_i)$ doit être caractérisée par une variance $\sigma_i^2 = E(\varepsilon_i^2)$ finie. Cette condition peut être considérée comme vérifiée dans les études microondes.

* Les variances relatives à des populations d'erreurs différentes

ϕ_i et ϕ_j ne doivent pas nécessairement être égales. Cependant dans le cas où il n'y a pas égalité, le rapport

$\frac{\sigma_i^2}{\sigma_j^2}$ doit être connu.

* La covariance entre populations d'erreurs ϕ_i et ϕ_j différentes est nulle ($E(\varepsilon_i \varepsilon_j) = 0$)

Cette hypothèse n'est pas nécessaire dans le cas général, le

traitement par moindres carrés de problèmes à erreurs corrélées étant possible. Dans notre cas nous ferons cependant entrer cette condition, qui traduit l'indépendance des mesures, comme une hypothèse de base du traitement.

D'un point de vue strictement mathématique, la méthode des moindres carrés n'exige pas que les populations d'erreurs répondent à une loi de distribution particulière.

Cependant, les méthodes de test nécessitant le choix de critères sur ce plan, nous avons retenu de référer ces tests à la loi de distribution normale, qui correspond physiquement au choix le plus généralement admis.

C - RAPPEL DU PRINCIPE DE LA METHODE DES MOINDRES CARRÉS

Nous ne retiendrons, pour l'hypothèse de base n° 5 énoncée précédemment, que le cas où tous les σ_j^2 sont égaux. Ce cas correspond à une technique d'optimisation non pondérée, c'est-à-dire où toutes les mesures sont utilisées avec un poids statistique identique.

La plupart des programmes utilisés dans cette étude permettent d'effectuer les optimisations de paramètres avec pondération des données. Cette technique sera utilisée à plusieurs reprises dans la suite. Le formalisme correspondant n'a pas été introduit ici. Celui-ci alourdit considérablement les notations et ne modifie pas les méthodes exposées dans leur principe. La technique de moindres carrés pondérés est exposée en détail dans [LIN2].

Le phénomène étudié est décrit par un modèle linéaire à n paramètres β_j . On dispose de n mesures y_j entachées chacune d'une erreur ε_j inconnue.

Le problème peut ainsi être représenté par une équation matricielle :

IV-1 $y = X\beta + \varepsilon$

où y est une matrice colonne à n éléments,
 X est une matrice rectangulaire à n lignes et m colonnes,
 β est une matrice colonne à m éléments représentant la
valeur "vraie" donc inconnue des paramètres,
 ε est une matrice colonne à n éléments.

[Sauf exception, que nous signalerons, les quantités non indicées sont des matrices, les quantités indicées des nombres].

On forme la somme $S_{(\beta)}$ des carrés des résidus :

IV-2 $S_{(\beta)} = (y - X\beta)^T (y - X\beta)$

et on cherche la solution sous la forme d'une matrice $\hat{\beta}$ qui rende $S_{(\beta)}$ minimum.

On introduit l'opérateur de dérivation ∇_{β}

IV-3
$$\nabla_{\beta} = \begin{bmatrix} \frac{\partial}{\partial \beta_1} \\ \vdots \\ \frac{\partial}{\partial \beta_m} \end{bmatrix}$$

$\hat{\beta}$ est alors solution de l'équation :

IV-4 $\nabla_{\beta}(y^T y - y^T X \beta - \beta^T X^T y + \beta^T X^T X \beta) = 0$

qui s'exprime, en effectuant la dérivation, sous la forme :

IV-5 $-2X^T y + 2X^T X \beta = 0$

La solution est alors :

$$\text{IV-6} \quad \hat{\beta} = (X^T X)^{-1} X^T y$$

A cette procédure générale, nous avons associé une série de tests qui permettent d'apprécier l'origine des éventuelles anomalies qui peuvent survenir dans le calcul des paramètres $\hat{\beta}$.

D. - METHODES DE TEST

1. - Calcul de la variance des erreurs

Cette variance est définie dans les conditions suivantes : les composantes du vecteur $\hat{\beta}$ ayant été déterminées (formule IV-6), on forme le vecteur $\hat{\epsilon}$ des résidus calculés :

$$\text{IV-7} \quad \hat{\epsilon} = y - X\hat{\beta}$$

Un raisonnement immédiat consisterait à admettre, comme variance $\hat{\sigma}^2$ le rapport du carré du module du vecteur $\hat{\epsilon}$ au nombre de mesures, soit :

$$\text{IV-8} \quad \hat{\sigma}^2 = n^{-1} |\hat{\epsilon} \cdot \hat{\epsilon}^T|$$

où σ est naturellement un nombre.

La théorie permet d'établir que cet estimateur est biaisé alors que la quantité :

$$\text{IV-9} \quad \hat{\sigma}^2 = (n - m)^{-1} |\hat{\epsilon} \cdot \hat{\epsilon}^T|$$

ne l'est pas.

Nous choisirons en conséquence cette seconde quantité pour estimer la variance générale de la procédure.

Ce test qui est utilisé dans la plupart des études peut mener à deux types de conclusions :

- . l'un concernant l'ordre de grandeur de chacune des composantes du vecteur $\hat{\epsilon}$ permet de distinguer les mesures dont l'interprétation est incompatible avec le modèle utilisé ;
- . l'autre, qui permet lorsqu'aucune composante de $\hat{\epsilon}$ ne présente de valeur aberrante, en comparant l'écart type $\sqrt{\hat{\sigma}^2}$ avec l'incertitude de mesure, une appréciation globale de l'adaptation du modèle à interpréter les données expérimentales.

Un test de ce type ne présente d'intérêt qu'en première analyse, en vue de détecter les erreurs les plus importantes, mais est inapte aux interprétations plus détaillées.

2 - Matrice de variance-covariance des paramètres $\hat{\beta}$

Cette matrice $\hat{\Theta}$ est définie par la relation :

$$\text{IV-10} \quad \hat{\Theta} = E \{ (\beta - \hat{\beta})^T (\beta - \hat{\beta}) \}$$

Le caractère matriciel apparait clairement en remplaçant $\hat{\beta}$ par sa forme équivalente tirée de la relation IV-6 :

$$\text{IV-11} \quad \hat{\Theta} = E \{ [\beta - (X^T X)^{-1} X^T y]^T [\beta - (X^T X)^{-1} X^T y] \}$$

$$\text{IV-12} \quad \hat{\Theta} = \sigma^2 [X^T X]^{-1}$$

Une fois normalisée, cette matrice symétrique présente des éléments diagonaux égaux à l'unité.

Les termes hors diagonale décrivent les corrélations entre paramètres. Dans le cas idéal, ces intercorrélations doivent présenter une valeur nulle.

La présence de corrélations fortes révèle, en règle générale, un jeu de mesures inadapté au système de paramètres à déterminer, ou un modèle théorique inadéquat.

L'avantage de cet estimateur est qu'il permet de localiser de façon assez précise, par groupe de paramètres, l'origine des difficultés éventuellement rencontrées et se révèle aussi être un guide commode dans le choix des orientations à donner à l'étude.

3 - Test de STUDENT

L'intérêt de ce test pour les problèmes spectroscopiques a été mis en évidence par KIRCHHOFF [KIR1] et se ramène à mesurer le degré de confiance qui peut être accordé à chaque mesure relativement à une distribution des erreurs décrite par la loi normale.

Ce test consiste à former le rapport :

$$\text{IV-13} \quad t(\hat{\varepsilon}_i) = \frac{\hat{\varepsilon}_i}{\sigma(\hat{\varepsilon}_i)}$$

où $\hat{\varepsilon}_i$ est une composante du vecteur des résidus défini par la formule (IV-7) et où $\sigma(\hat{\varepsilon}_i)$ est l'écart type de ce résidu dont la forme est donnée par KIRCHHOFF :

$$\sigma(\hat{\varepsilon}_i) = (\sigma^2(\varepsilon_i \text{ mes}) - \sigma^2(\varepsilon_i \text{ calc}))^{1/2}$$

où $\sigma^2(\varepsilon_i \text{ mes})$ est la variance générale de la procédure d'optimisation définie par la formule IV-9

et où $\sigma^2(\varepsilon_i \text{ calc})$ est estimée à partir de la matrice de variance-covariance et vaut :

$$\sigma^2(\varepsilon_i \text{ calc}) = (X \Theta X^T)_{ii}$$

La justification de ces expressions nécessite des développements mathématiques conséquents pour lesquels on se référera à [KIR1] et [LIN2].

On montre que, dans ces conditions, $t(\hat{\varepsilon}_i)$ suit une distribution de STUDENT si les ε_i sont répartis selon la loi normale.

Pour s'assurer que ce test est effectivement employé en

conformité avec ses hypothèses de définition, il convient de vérifier que la population des $\bar{\epsilon}_i$ est bien régie par la loi normale. Nous effectuons cette vérification par les calculs des moments statistiques d'ordre 1, 2, 3 et 4.

[Rappelons que ces coefficients sont définis de la façon suivante :

- Premier moment (moyenne arithmétique)

$$\text{IV-14-1} \quad \bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (\text{idéalement nul dans le cas présent})$$

- Moment d'ordre n

$$\text{IV-14-2} \quad m_n = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^n$$

- Des moments d'ordre 2 et 3 on tire le coefficient de dissymétrie de la distribution des x_i

$$\text{IV-14-3} \quad \gamma_{\text{ass}} = \frac{m_3}{(m_2)^{3/2}} = \frac{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^3}{\left[\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \right]^{3/2}}$$

La variance associée est :

$$\text{IV-14-4} \quad \sigma_{\gamma_{\text{ass}}} = \sqrt{\frac{\sigma(n+2)}{(n+1)(n+3)}}$$

La distribution est normale si $|\gamma_{\text{ass}}| < 1,5 \sigma_{\gamma_{\text{ass}}}$.

- Des moments d'ordre 2 et 4 on tire le coefficient d'aplatissement de la distribution des x_i

$$\text{IV-14-5} \quad \gamma_{\text{app}} = \frac{m^4}{(m_2)^2} - 3 = \frac{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^4}{\left[\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \right]^2} - 3$$

de variance :

$$\text{IV-14-6} \quad \hat{\sigma}_{\gamma_{\text{app}}} = \sqrt{\frac{24n(n-2)(n-3)}{(n+1)^2(n+3)(n+5)}}$$

si $|\hat{\gamma}_{\text{app}} + \frac{\sigma}{n+1}| < 1,5 \hat{\sigma}_{\text{app}}$, la distribution est normale]

Si les quatre premiers moments révèlent une distribution normale des erreurs, le degré de confiance attaché à chaque mesure y_i s'obtient en rapportant ($\hat{\epsilon}_i$) à la distribution de STUDENT pour laquelle il existe des tabulations [LIN2]. Ce test est effectué systématiquement dans tous nos calculs et nous écartons généralement les mesures pour lesquelles le degré de confiance est inférieur à 95 %, ce qui correspond, pour un problème à quinze paramètres, à :

$$\begin{aligned} t(\hat{\epsilon}_i) &= 2,20 \text{ pour } 20 \text{ mesures} \\ &= 1,84 \text{ pour } 60 \text{ mesures} \\ &= 1,75 \text{ pour } 120 \text{ mesures} \\ &\rightarrow 1,67 \text{ pour une infinité de mesures.} \end{aligned}$$

4 - F test (ou test du terme additionnel)

Dans un modèle faisant appel à un nombre élevé de paramètres, il est généralement délicat de confirmer que l'ensemble d'entre eux participe de façon effective à l'interprétation des mesures.

Le test du paramètre additionnel permet de juger, sur la base d'arguments statistiques, l'amélioration apportée à cette interprétation

lorsque l'on remplace un modèle à n paramètres par un modèle à $n + 1$ paramètres.

Ce test a été employé pour la détermination des paramètres sex-tiques de distorsion centrifuge dans le propionitrile.

Rappelons que la variance $\hat{\sigma}^2$ d'un système peut être décrite, en termes très proches, par la statistique du χ^2 , où :

$$\text{IV-15} \quad \chi^2 = \sum_i \left\{ \frac{1}{\sigma_i^2} [y_i - \hat{y}_i]^2 \right\}$$

Le test du paramètre additionnel se réduit à considérer la valeur que prend le rapport :

$$\text{IV-16} \quad F_{(X)} = \frac{\chi_{(n+1)}^2 - \chi_{(n)}^2}{\chi_{(n)}^2} (N - n - 1)$$

où N est le nombre de mesures, n et $n + 1$ les nombres successifs de paramètres auxquels le modèle fait appel.

Le rapport $F_{(X)}$ est d'autant plus élevé que le modèle à $n+1$ paramètres est amélioré par rapport au modèle à n paramètres. La fonction $F_{(X)}$ est tabulée relativement au nombre de mesures N pour divers seuils de confiance [BEV1].

5 - Test de corrélation des résidus (avec les nombres quantiques du problème ou les puissances de ceux-ci)

Une analyse correcte des mesures doit en principe conduire à une distribution des résidus $\hat{\epsilon}_i$ voisine de la distribution normale. Lorsque le calcul des premiers moments de cette distribution révèle une analyse incorrecte, la recherche des corrélations éventuelles de ces résidus avec des grandeurs telles que $[J(J+1)]^n$, K^n , F peut permettre d'apprécier

les corrections à apporter au modèle, ou de préciser les imperfections de celui-ci.

La corrélation des résidus $\hat{\epsilon}_i$ avec une quantité x_i est jugée sur la valeur prise par le coefficient de corrélation linéaire r défini par :

$$\text{IV-17} \quad r = \frac{N \sum_i \hat{\epsilon}_i x_i - \sum_i \hat{\epsilon}_i \sum_i x_i}{[N \sum_i \hat{\epsilon}_i^2 - (\sum_i \hat{\epsilon}_i)^2]^{1/2} [N \sum_i x_i^2 - (\sum_i x_i)^2]^{1/2}}$$

r passe de la valeur 0 pour des résidus $\hat{\epsilon}_i$ non corrélés aux valeurs x_i prises par le nombre quantique x à 1 pour une corrélation totale.

Les points examinés ci-dessus concernent particulièrement les conditions de fonctionnement de la procédure de moindres carrés et l'analyse statistique des résultats qu'elle délivre.

Nous allons dans la suite examiner trois autres points qui sont moins directement liés au processus d'optimisation mais dont les conséquences sont importantes au plan numérique.

* Méthode de résolution du système linéaire

Nous avons vu (équation IV-6) que la procédure de moindres carrés se conclut par la résolution d'un système d'équations linéaires :

$$\text{IV-18} \quad \beta = A y \quad (\text{où } A = (X^T X)^{-1} X^T)$$

Il est généralement accordé peu d'importance à la résolution de ce système pour laquelle la méthode habituelle consiste à effectuer la transformation de GAUSS qui conduit à résoudre le système équivalent :

$$\text{IV-19} \quad A^T A X = A^T \beta$$

Il est démontré que ce système se résout dans des conditions d'autant meilleures que le rapport de la plus grande à la plus petite des valeurs propres est petit [LEE1].

Rappelons qu'il a été vu, au premier chapitre, que dans le cas où le problème de rotation est traité jusqu'au second ordre de la distorsion centrifuge, ce rapport est de l'ordre de 10^6 et que le produit $A^T A$ revient à élever ce rapport au carré.

Nous avons utilisé pour notre part la méthode de résolution de GOLUB et REINSCH [GOL1] qui ne fait pas appel à la transformation de GAUSS et est mieux adaptée à la résolution de systèmes de ce type.

* Choix des observations

Les conditions de déterminabilité des constantes d'interaction quadripolaire et de rotation interne ont été examinées précédemment. Nous ne nous intéresserons donc ici qu'aux constantes de rotation et de distorsion centrifuge.

Nous avons constaté que la détermination de constantes est un problème statistique qui repose sur l'utilisation d'un nombre de données expérimentales supérieur au nombre de constantes à déterminer. Outre cette condition sur le nombre de mesures, un bon jeu de données doit comporter pour chaque paramètre à déterminer quelques transitions dont la fréquence est fortement dépendante.

La réalisation de cette condition a été effectuée en calculant les dérivées des fréquences de transition par rapport aux paramètres dont la détermination est la plus critique. Nous avons ensuite recherché expérimentalement celles de ces transitions présentant les dérivées les plus fortes.

Le problème se ramène ainsi au calcul des valeurs propres de produits d'ordres 2, 4 et 6 par rapport aux composantes du moment cinétique.

Pour les constantes de rotation la solution immédiate est bien connue. On utilise les formules d'énergie de niveau du rotateur rigide [TOW1].

Pour les constantes quartiques, il a été montré par RUDOLPH [RUD1] que tout produit d'ordre 4 peut être calculé à partir des moyennes $\langle P_a^4 \rangle$, $\langle P_b^4 \rangle$, $\langle P_c^4 \rangle$, $\langle p_a^2 p_b^2 + p_b^2 p_a^2 \rangle$, $\langle p_b^2 p_c^2 + p_c^2 p_b^2 \rangle$, $\langle p_c^2 p_a^2 + p_a^2 p_c^2 \rangle$, et donne les formules analytiques permettant de calculer leur valeur.

Pour les constantes sextiques de distorsion centrifuge, il semble à priori possible d'étendre le raisonnement de RUDOLPH en exprimant une base pour les produits d'ordre 6 dans les composantes du moment cinétique, ceci au prix d'un travail de calcul conséquent.

Nous avons utilisé l'une des conséquences du théorème de HELLMANN-FEYNMAN [DEM1], qui permet de démontrer que si S est la matrice de transformation qui diagonalise le Hamiltonien, la dérivée d'un niveau d'énergie E par rapport à un quelconque paramètre χ s'exprime comme :

$$\text{IV-20} \quad \frac{\partial E}{\partial \chi} = S^{-1} \frac{\partial H}{\partial \chi} S$$

Les dérivées des fréquences de transition par rapport aux paramètres sextiques de distorsion centrifuge ont été exprimées par utilisation de la formule IV-20 et par voie informatique.

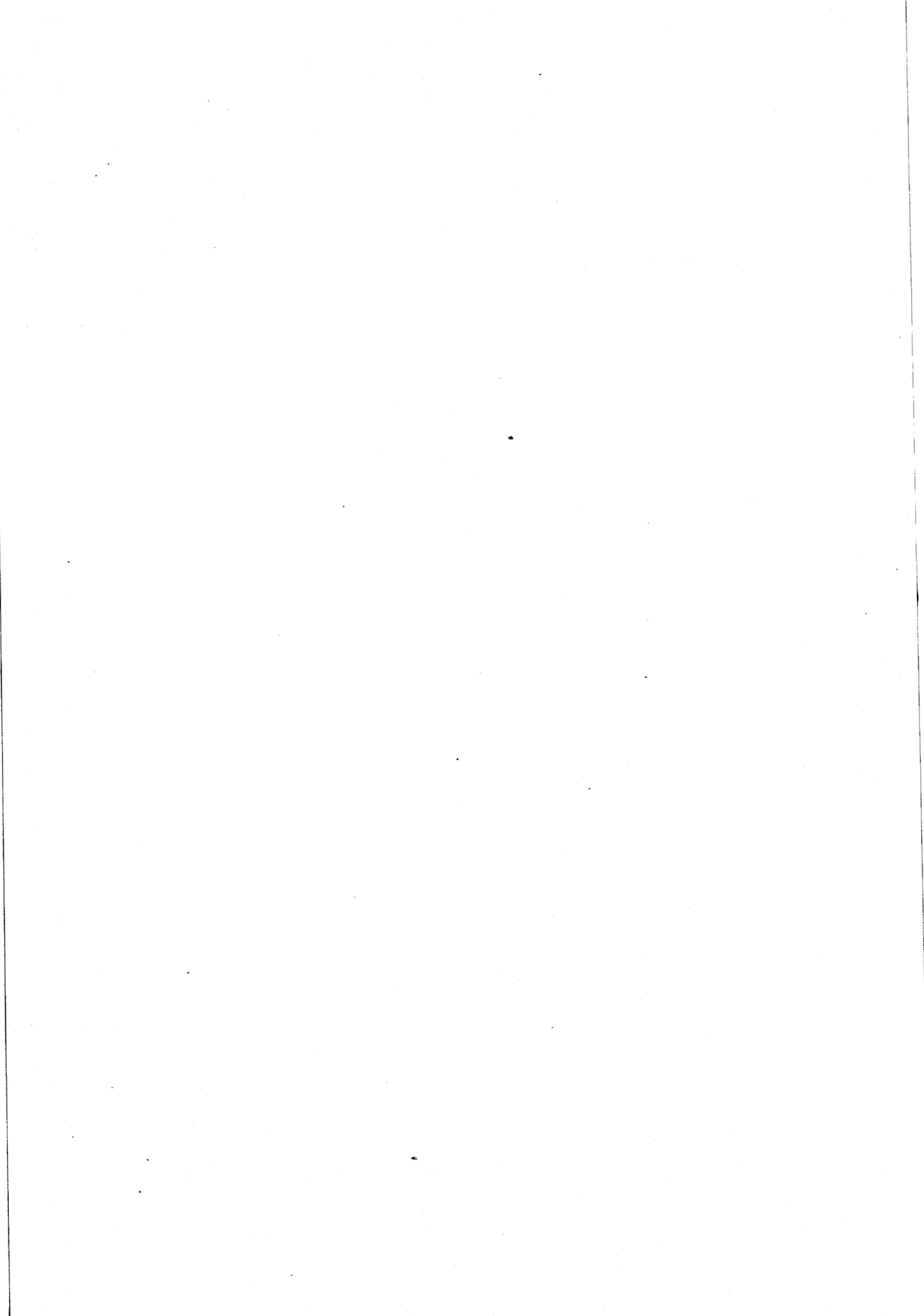
* Présentation des résultats

Il a été démontré par WATSON [WAT5] que l'existence de corrélations non nulles entre les paramètres issus d'un processus d'optimisation introduit une cause d'incertitude dans le calcul direct du spectre utilisant ces paramètres.

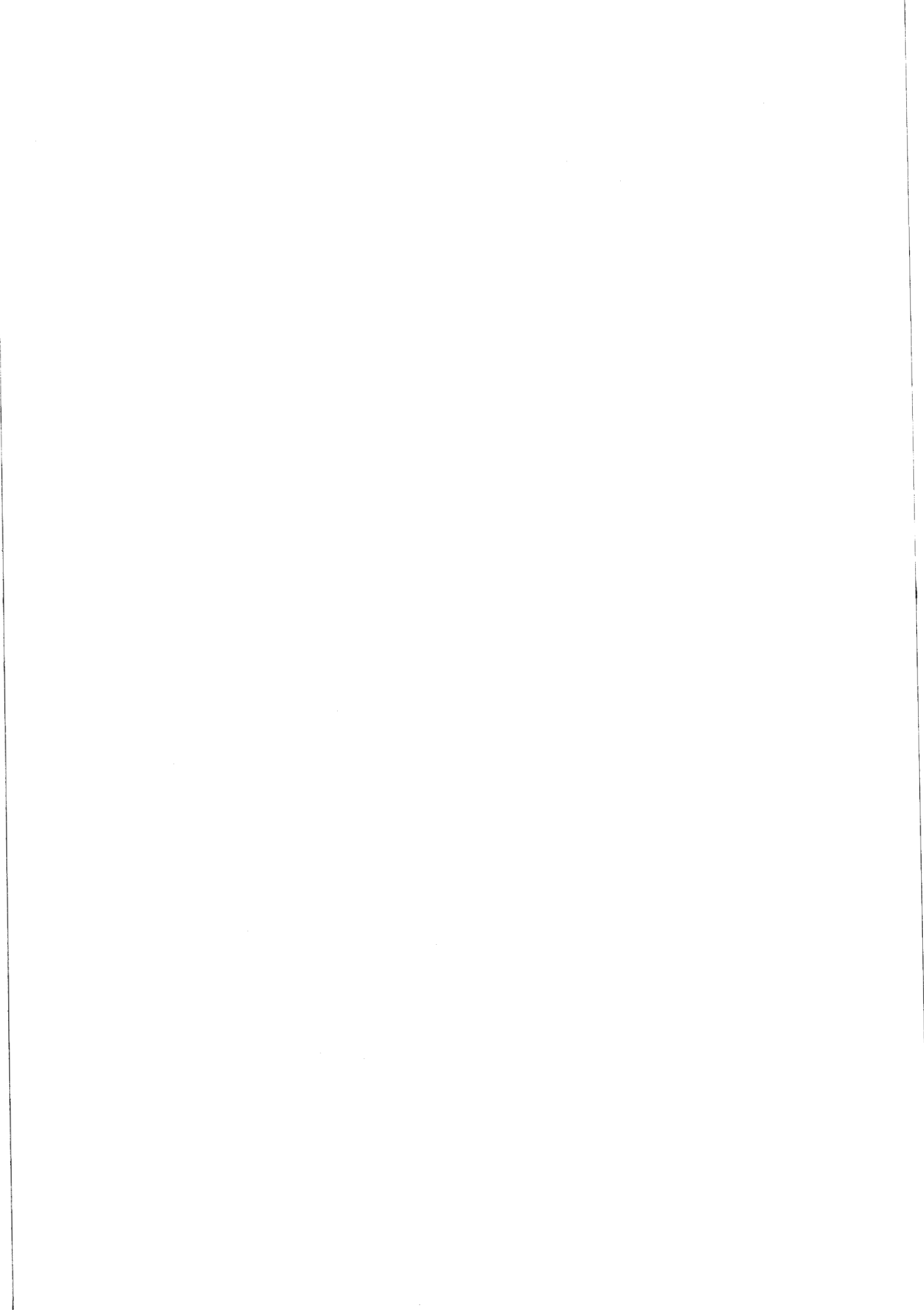
WATSON montre qu'on doit utiliser, pour réduire cette incertitude, des paramètres β_j avec toutes les décimales jusqu'à l'ordre $10^{-1} \hat{\sigma}_j$, où

$\hat{\sigma}_j$ est l'écart type associé à la détermination de β_j .

Nos résultats seront en conséquence arrêtés à la décimale compatible avec 1 % de leur écart type.



M É T H O D E S E X P É R I M E N T A L E S
=====



V - METHODES EXPERIMENTALES

La plupart des moyens expérimentaux utilisés au cours de cette étude sont classiques dans le domaine de la spectrométrie microonde, à l'exception de la technique des jets moléculaires, par laquelle nous avons tenté la résolution de la structure fine de quelques transitions intenses du spectre du propionitrile.

Les analyses prévisionnelles effectuées au chapitre II nous ont montré que l'observation des dédoublements de rotation interne conduisait, dans la plupart des cas, à travailler à la limite du pouvoir de résolution des appareils traditionnels et sur des signaux de faible intensité. Ces conditions expérimentales critiques sont habituellement améliorées par l'utilisation de spectromètres à cellule d'interaction refroidie. Bien que classique, cette technique n'a fait l'objet que de très peu de développements dans la bibliographie, et nous examinerons tout d'abord les conséquences qui résultent de son emploi dans le cas des molécules étudiées.

Nous passerons ensuite rapidement en revue les divers appareils que nous avons été conduits à utiliser.

A - SPECTROSCOPIE A BASSE TEMPERATURE

Les substances étudiées ont des points de solidification situés au voisinage de -100°C .

Les pressions de vapeur saturante à -80°C sont, dans le cas de l'iodure d'éthyle comme dans celui du propionitrile, de quelques dizaines de millitorrs, c'est-à-dire suffisantes pour les observations spectroscopiques dans les conditions usuelles.

Nous avons travaillé avec des températures d'échantillon situées

entre - 50 et - 80°C dans les cas où l'appareillage offrait cette possibilité.

• Nous examinerons tout d'abord les éléments qui apportent une modification de l'intensité d'absorption, c'est-à-dire correspondant pour nous, à une amélioration apparente de sensibilité.

* Le premier de ces effets concerne la modification des populations relatives des états de vibration.

Cette population relative, pour l'état excité de fréquence ω_j , de degré d'excitation v_j et à la température T est représenté par la formule :

$$V-1 \quad F_v = e^{-hv_j\omega_j/kT} \prod_{j,k} (1 - e^{-h\omega_j v_k/kT})$$

où le produit sur j et k est étendu à tous les degrés d'excitation v_k ($1 \rightarrow \infty$) pour toutes les fréquences de vibration ω_j de la molécule. Les degrés de dégénérescence sont tous pris égaux à l'unité, les molécules étudiées étant asymétriques.

Les fréquences de vibration de l'iodure d'éthyle ont été rapportées par DURIG [DUR1]. Les résultats correspondants sont rassemblés dans le tableau V-1.

CH ₃ CH ₂ I	ω_j calculées (cm ⁻¹)
	259 ; 263 ; 511 ; 733 ; 972 ; 1015 ; 1031 ; 1178 ; 1213
	1384 ; 1439 ; 1458 ; 1462 ; 2936 ; 2978 ; 2990 ; 2991

Tableau V-1

La vibration située à 259 cm⁻¹ correspond au mode de torsion et celle située à 263 cm⁻¹ au mode de déformation dans le plan de l'angle C-C-I. Cette dernière a été mesurée, en spectrométrie RAMAN à

258 cm^{-1} [DUR1] .

Nous avons rapporté, dans le tableau V-2, les populations relatives des états concernés par cette étude, à savoir l'état fondamental et les deux premiers états excités, pour la température ambiante et pour la température de 200°K voisine du minimum possible dans nos expériences.

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I}$	300°K	200°K
état fondamental	0,36	0,66
1er état excité de torsion	0,103	0,102
1er état excité mode C-C-I	0,102	0,099

Tableau V-2

Les quatre premières fréquences propres de vibration du propionitrile ont été rapportées par DREIZLER [DRE3] et sont respectivement égales à 220 cm^{-1} , 222,5 cm^{-1} , 378 cm^{-1} , 531 cm^{-1} . (La fréquence de 222,5 cm^{-1} correspond au mode de torsion et celle de 220 cm^{-1} au mode de déformation dans le plan du groupe C-C-N).

Ces données sont suffisantes pour estimer la modification de population relative de l'état fondamental lorsqu'on passe de 300°K à 200°K (tableau V-3).

$\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$	300°K	200°K
état fondamental	0,233	0,521

Tableau V-3

(* Il y a par ailleurs modification des populations relatives des

états de rotation. Cette population relative, pour l'état J_{τ} d'énergie $E_{J_{\tau}}$ s'exprime comme suit :

$$V-2 \quad F_{J_{\tau}} = g \frac{e^{-E_{J_{\tau}}/kT}}{Q_r}$$

où Q_r est la fonction de partition de rotation qui vaut, pour une toupie asymétrique :

$$V-3 \quad Q_r = R \left(\frac{T^3}{ABC} \right)^{1/2}$$

(g est un facteur qui prend en compte toutes les éventuelles dégénérescences et R est un facteur constant. A, B, C sont les constantes de rotation).

Les populations relatives de l'état de rotation J_{τ} aux températures de 200 et 300°K se trouvent donc dans le rapport :

$$V-4 \quad \frac{F_{J_{\tau}}(200)}{F_{J_{\tau}}(300)} = \left(\frac{300}{200} \right)^{3/2} \frac{e^{-E_{J_{\tau}}/200k}}{e^{-E_{J_{\tau}}/300k}}$$

Pour les niveaux de basse énergie, le rapport des exponentielles reste peu différent de 1 (0,992 pour $E_{J_{\tau}} = 100$ GHz, 0,985 pour $E_{J_{\tau}} = 200$ GHz, 0,979 pour $E_{J_{\tau}} = 300$ GHz).

L'effet de température sur la population d'un niveau de rotation de ce type, dans l'état fondamental de vibration et de torsion se traduit par une augmentation dans le facteur :

$$\frac{F_V^{(200)}}{F_V^{(300)}} \times \frac{F_{J\tau}^{(200)}}{F_{J\tau}^{(300)}} \approx 3,5 \text{ (iodure d'éthyle)}$$
$$\approx 4,1 \text{ (propionitrile)}$$

Pour les états excités étudiés dans l'iodure d'éthyle, ce facteur se réduit à 1,8.

Pour les niveaux de rotation d'énergie élevée, la situation est plus défavorable.

Les modifications de populations dues aux effets de vibration et de rotation se compensent pour :

$$\frac{F_V^{(200)}}{F_V^{(300)}} \left(\frac{200}{300}\right)^{3/2} = \frac{e^{-E_{J\tau}/300k}}{e^{-E_{J\tau}/200k}}$$

Compte tenu de V-4 et V-1.

Cette compensation se produit pour les niveaux d'énergie de rotation situés vers 6000 GHz, ce qui correspond à des valeurs du nombre quantique J de l'ordre de 45 (au minimum : cf formule III-31).

* Un changement de l'intensité de l'absorption peut également intervenir à la suite de la modification de la distribution d'énergie correspondant aux degrés de liberté non encore examinés, à savoir les degrés de liberté de translation.

Les effets correspondants sont rattachés à la distribution thermique des vitesses et s'exercent à travers l'effet DOPPLER et les processus de collision.

Le coefficient d'absorption à la résonance pour une transition en présence d'effet DOPPLER, compte tenu des chocs intermoléculaires et en négligeant les effets du rayonnement électromagnétique (profil de VOIGT sans saturation) est exprimé par [SH11] :

$$V-5 \quad \beta = \frac{\omega}{c} n \tau \frac{|\mu_{12}|^2}{h^2 \epsilon_0} \frac{c \pi^{1/2}}{\omega v_0 \tau} \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{c}{\omega v_0 \tau} \right) \right] e^{\frac{c^2}{\omega^2 v_0^2 \tau^2}}$$

où n est la différence de population entre les niveaux 1 et 2 de la transition ;

μ_{12} est l'élément de matrice du moment dipolaire entre les deux états correspondants ;

v_0 est la vitesse la plus probable de la distribution thermique et vaut, en module, $v_0 = \sqrt{\frac{2kT}{M}}$;

τ est le temps moyen entre deux collisions intermoléculaires ;

Les autres notations ont leur signification habituelle.

$$V-6 \quad \operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt$$

Cette fonction est tabulée par exemple dans [ABR1].

Le calcul de l'effet de température sur le coefficient d'absorption est aisé dans les deux cas limites. Si on rappelle que l'élargissement

DOPPLER à l'amplitude $\frac{1}{e}$ vaut $\frac{\omega v_0}{c}$ et que la largeur à mi hauteur du profil de pression vaut $\frac{1}{\tau}$:

◆ Dans le cas où l'effet DOPPLER est dominant $\frac{\omega v_0 \tau}{c} \gg 1$, la fonction $\text{erf}(\epsilon) \approx 0$ et le coefficient d'absorption β prend la valeur β_0 telle que :

$$V-7 \quad \beta_0 = \frac{\omega}{c} n \frac{|\mu_{12}|^2}{h\epsilon_0} \frac{C\pi^{1/2}}{\omega v_0}$$

β_0 , par l'intermédiaire de v_0 dépend de la température proportionnellement à $T^{-1/2}$.

◆ Dans le cas où l'effet collisionnel est dominant $\frac{\omega}{c} v_0 \tau \ll 1$, la fonction :

$$V-8 \quad \frac{C\pi^{1/2}}{\omega v_0 \tau} [1 - \text{erf}(\frac{c}{\omega v_0 \tau})] e^{\left(\frac{c^2}{\omega^2 v_0^2 \tau^2}\right)}$$

tend vers 1, le coefficient d'absorption β prend la valeur β_∞ telle que :

$$V-9 \quad \beta_\infty = \frac{\omega}{c} n \tau \frac{|\mu_{12}|^2}{h\epsilon_0}$$

La dépendance en température ne peut ici s'exercer que par l'intermédiaire du temps moyen τ entre collisions intermoléculaires.

Selon JAVAN et collaborateurs [JAV1] qui dérivent leurs conclusions de la théorie d'ANDERSON [AND1] :

$$V-10 \quad \gamma = \frac{1}{\tau} = Nv\sigma \approx v \frac{n-3}{n-1}$$

où N est la densité moléculaire ;
 σ est la section efficace de collision.

pour un potentiel d'interaction entre molécules engagées dans le processus de collision en $\frac{1}{r^n}$;

. Dans le cas d'une interaction dipole-dipole $n = 3$ et τ est indépendant de la vitesse. Ce cas correspond aux molécules fortement polaires.

. Dans le cas d'une interaction dipole-quadripole, $n = 4$. γ est donc proportionnel à $v^{1/3}$ et τ à $T^{-1/6}$.

. Dans le cas d'une interaction quadripole-quadripole $n = 5$, γ est proportionnel à $v^{1/2}$ et τ est donc proportionnel à $T^{-1/4}$.

Il apparaît en conséquence que, quel que soit le processus collisionnel, β_∞ n'est pratiquement pas affecté dans sa valeur par le passage d'une température de 300°K à 200°K.

La situation expérimentale réelle correspond naturellement au cas intermédiaire pour lequel la calcul est beaucoup plus délicat. Nous nous contenterons d'une estimation qualitative.

Lorsqu'aucun des deux effets n'est prépondérant et en négligeant toujours la saturation, on doit examiner les conséquences de la variation de température sur la fonction totale V-5.

Dans ce cas intermédiaire :

$$V-11 \quad \beta = \beta_\infty \times \eta$$

$$V-12 \quad \text{où } \eta = \frac{C\pi^{1/2}}{\delta v_0 \tau} \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{C}{\omega v_0 \tau} \right) \right] e^{-\frac{C^2}{\omega^2 v_0^2 \tau^2}}$$

Les tabulations donnent, pour la fonction η [ABR1] :

$$\begin{aligned} \eta &= 0,91 \quad \text{pour} \quad \frac{\omega v_0 \tau}{C} = 0,5 \quad (\Delta v \text{ DOPPLER} \approx \frac{1}{2} \Delta v \text{ chocs}) \\ \eta &= 0,76 \quad \text{pour} \quad \frac{\omega v_0 \tau}{C} = 1 \quad (\Delta v \text{ DOPPLER} \approx \Delta v \text{ chocs}) \\ \eta &= 0,54 \quad \text{pour} \quad \frac{\omega v_0 \tau}{C} = 2 \quad (\Delta v \text{ DOPPLER} \approx 2 \Delta v \text{ chocs}) \end{aligned}$$

Si on suppose qu'on travaille à densité moléculaire constante d'une part ^{*}, et d'autre part que τ est indépendant des effets de température, ainsi que nous l'avons constaté précédemment :

. Les vitesses correspondant à Δv DOPPLER = $\frac{1}{2} \Delta v$ chocs et Δv DOPPLER = $2 \Delta v$ chocs sont entre elles dans le facteur 4.

. L'amplitude des absorptions correspondantes est dans le rapport :

$$\frac{0,91}{0,54} = 1,7$$

Compte tenu du fait que le passage de 300°K à 200°K ne modifie v_0 que de 18 %, on peut considérer que l'effet résultant sur l'intensité de l'absorption à la résonance se manifeste pour moins de 10 % du résultat global.

Les modifications de l'amplitude à la résonance du profil de raie peuvent, en définitive, être considérés comme dûes exclusivement aux modifications des populations relatives des états de rotation-vibration.

• Modification des conditions de résolution :
Le meilleur compromis sensibilité-résolution est bien connu comme étant celui qui réalise l'égalité des trois causes principales d'élargissement de raie que sont :

- . l'élargissement par effet DOPPLER,
- . l'élargissement par chocs intermoléculaires,
- . l'élargissement par saturation.

L'effet de température sur la combinaison de ces trois causes nécessite un examen approfondi du comportement du profil de raie en présence de saturation qui, ramené dans les conditions de l'expérience, ne présente ici que peu d'intérêt.

^{*} En ne tenant plus compte des modifications des populations relatives de vibration et de rotation qui ont été considérées par ailleurs.

Lorsque les conditions ultimes de résolution sont recherchées, on est généralement conduit à diminuer l'élargissement de pression et l'élargissement de saturation en deçà du compromis signalé ci-dessus, au détriment de la sensibilité, pour se placer dans les conditions d'élargissement DOPPLER dominant.

La largeur à mi hauteur du profil DOPPLER est fixée par la relation :

$$V-13 \quad 2 \Delta v = 7,16 \cdot 10^{-7} \sqrt{\frac{T}{M}} v$$

et est réduite de 18 % environ lorsque l'on passe de 300°K à 200°K. On peut considérer qu'au plan instrumental cette valeur correspond au gain en résolution.

Ces résultats nous ont conduits à utiliser la méthode de spectro-métrie en cellule refroidie y compris pour les niveaux de J très élevés dans l'état fondamental du propionitrile. La sensibilité apparaît alors comme équivalente à - 80°C et à la température ambiante, mais la réduction de largeur du profil DOPPLER a permis la résolution de quelques doublets de rotation interne qui n'auraient pu être observés par la technique classique.

B - TECHNIQUES UTILISEES AU COURS DE CETTE ETUDE

* Nous disposons au Laboratoire d'un spectromètre STARK déjà décrit par ailleurs [NG01], et dont nous rappellerons que les caractéristiques essentielles.

. La cellule est du type classique "HUGHES et WILSON" à électrode centrale (guide d'onde WR 340 - 5,8 x 2,9 cm) et ne peut opérer qu'à température ambiante.

. Le champ électrique de modulation maximum est de 1000V/cm à

25 KHz.

. Les sources hyperfréquences sont verrouillées en phase et permettent un fonctionnement large gamme totalement automatique entre 8 et 12 GHz, et par tranches de 200 MHz entre 12 et 40 GHz.

. La définition des fréquences est celle de l'étalon primaire du Laboratoire soit 10^{-9} (ce point est également valable pour tous les autres systèmes décrits à la suite).

. La sensibilité est de l'ordre de $0,5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ en utilisation courante.

Cet appareil a été employé pour le relevé du spectre de l'iodure d'éthyle, dans l'état fondamental, entre 8 et 40 GHz.

La sensibilité et le pouvoir de résolution de ce spectromètre se sont révélés insuffisants pour la mesure de bonne précision des transitions d'états excités de l'iodure d'éthyle d'une part, et des branches $J_{2, J-3} \rightarrow J + 1_{2, J}$ $J_{1, J} \rightarrow J - 1_{2, J-3}$ dédoublées par l'effet de rotation interne dans l'état fondamental du propionitrile d'autre part.

Ces relevés ont pu être effectués au Laboratoire de Chimie-Physique de l'Université de KIEL où nous avons pu disposer d'un spectromètre STARK qui diffère du précédent par les caractéristiques suivantes : [AND2] [RUD3]

. La longueur de la cellule d'interaction est de 8 mètres et celle-ci peut être refroidie entre l'ambiante et -80°C .

. La sensibilité est voisine de 10^{-10} cm^{-1} .

* Spectrométrie double résonance

Cette technique s'est révélée nécessaire pour l'identification et la mesure des transitions $1_{01} \rightarrow 1_{10}$ et $2_{02} \rightarrow 2_{11}$ de type ^bQ et $0_{00} \rightarrow 1_{11}$ de type ^bR dans l'état fondamental de l'iodure d'éthyle et qui se trouvent masquées par des transitions de type a de forte intensité. La technique de double résonance a permis d'observer sélectivement les signaux recherchés. Les transitions de pompe utilisées sont de type ^aR .

Nous avons effectué ces expériences au Laboratoire de Chimie

Physique de l'Université d'ULM, où nous avons pu disposer d'un spectromètre à double résonance dont les caractéristiques essentielles dans notre type d'utilisation sont les suivantes :

- . Fréquence de pompe (voisine de 11 GHz) fixe, verrouillée en phase modulée en puissance par tout ou rien à la fréquence de 33 kHz.
- . Amplification du rayonnement de pompe par tube à ondes progressives jusqu'à la puissance de 10 watts.
- . Fréquence de sonde balayée opérant en verrouillage de phase.
- . Cellule d'interaction de section (10 x 47 mm) d'une longueur de 8 mètres pouvant être refroidie entre l'ambiante et - 80°C. Les expériences ont été ici effectuées à - 50°C.

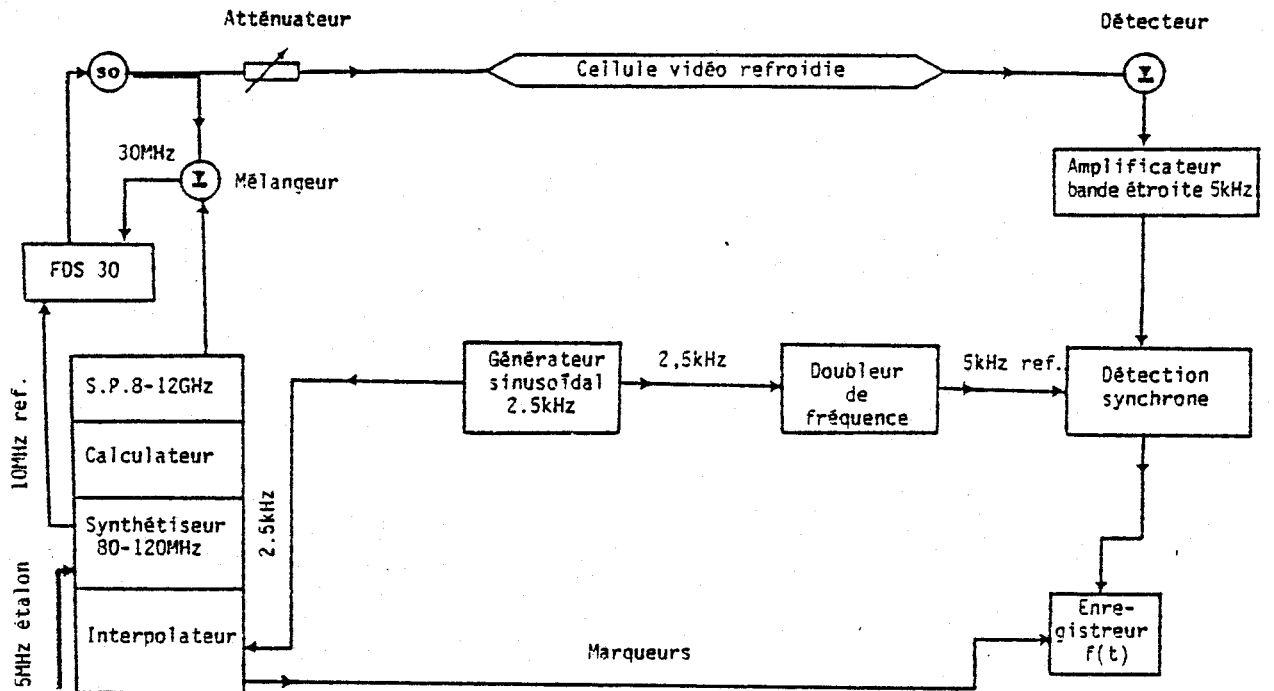
La technique de double résonance a également été utilisée, dans des conditions notablement différentes, pour la recherche de la transition $27_{0,27} \rightarrow 26_{3,24}$ dans l'état fondamental du propionitrile, pour laquelle, ainsi que nous l'avons vu au chapitre III, le calcul prévoit un dédoublement de rotation interne de 384 kHz et qui se situe en fréquence au voisinage de 69 GHz. La méthode de double résonance a ici été rendue nécessaire par la faible intensité du signal recherché (force de raie 1741.10^{-4}). Le pompage a été effectué sur la transition $27_{0,27} \rightarrow 26_{3,24}$ et la transition de sonde utilisée est $25_{3,23} \rightarrow 26_{3,24}$ à 232 GHz qui est de type aR et pour laquelle les transitions A et E sont confondues (dédoublement inférieur à 15 KHz).

Les conditions expérimentales ont été les suivantes :

- . Rayonnement de pompage par oscillateur libre (klystron de 300 mW). Fréquence modulée en créneau à 5 kHz avec une excursion de 0 - 5 MHz et balayée lentement.
- . Rayonnement de sonde par oscillateur verrouillé en phase (klystron 74-80 GHz suivi d'un multiplicateur de fréquence) et à fréquence fixe.
- . Signal de sonde traité par détection synchrone à la fréquence de 5 kHz.
- . La cellule utilisée est constituée d'une longueur d'un mètre de guide d'onde R653 (10,67 x 4,32 mm) refroidi pour cette expérience à - 75°C.

La transition a pu être observée dans de bonnes conditions de sensibilité mais la résolution du doublet n'a pu être obtenue.

* Spectrométrie à double modulation (ou à modulation de source)



- SO Oscillateur source
- FDS 30 Synchroniseur Schomandl type FDS 30
- SP Source programmable 8-12GHz

Spectromètre à double modulation
Figure V-1.

Dans la gamme 40 à 80 GHz, la spectrométrie vidéo s'est révélée trop peu sensible pour le relevé du spectre de l'iodure d'éthyle. Un spectromètre à double modulation a donc été développé, dont les caractéristiques principales sont les suivantes :

. L'oscillateur source est un klystron verrouillé en phase.

. La modulation de la fréquence de source s'effectue à 2,5 kHz sous forme d'un signal sinusoïdal. L'excursion totale est ajustée pour être de l'ordre de la largeur de raie (≈ 100 kHz).

. Le signal est traité par détection synchrone à la fréquence de 5 kHz (2 fois la fréquence de modulation). Ce procédé permet la discrimination du signal physique par rapport aux signaux parasites résultant des accidents de la courbe de transmission en fréquence de la cellule d'interaction [GOR1].

. La cellule d'interaction est constituée d'une longueur d'un mètre de guide d'onde RG53 (10,67 x 4,32 mm) et peut être refroidie à toute température située entre l'ambiante et -80°C . Les relevés ont habituellement été effectués au voisinage de -75°C .

. La sensibilité de cet appareil est de l'ordre de 10^{-7} cm^{-1} .

. Le schéma détaillé de l'installation est donné à la figure V-1.

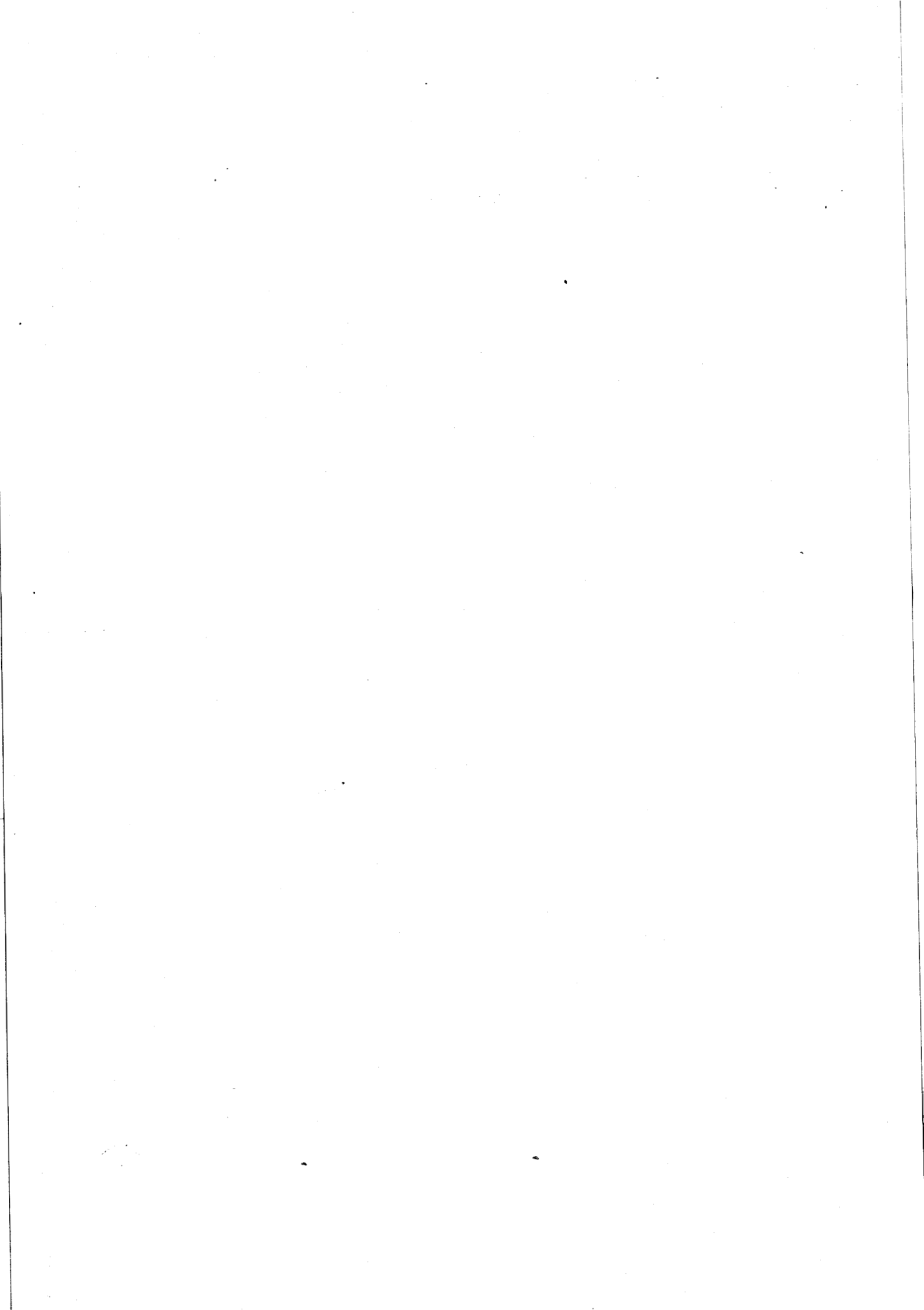
Cet appareil s'est révélé particulièrement bien adapté au type d'utilisation envisagé. Le spectre haute fréquence de l'iodure d'éthyle présente des zones où la densité de transitions est très élevée (fig. V-2). Dans de telles circonstances, la possibilité d'effectuer des relevés large gamme (≈ 100 MHz) a largement facilité l'interprétation.

* Spectrométrie vidéo

La spectrométrie vidéo a été utilisée dans deux dispositions expérimentales différentes.

1° - Détection directe :

Ce procédé a été employé pour le relevé du spectre haute fréquence du propionitrile en vue de la détermination des constantes sextiques de



distorsion centrifuge. Dans cette application les caractéristiques du spectromètre ont été les suivantes :

. La source est un klystron en mode fondamental jusqu'à 120 GHz et un klystron suivi d'un multiplicateur de fréquence (générateur d'harmoniques entre 120 et 240 GHz. La source est, dans tous les cas, verrouillée en phase.

. Le détecteur est un système à diode Schottky jusqu'à 140 GHz (HUGHES et VARIAN) et un détecteur classique à cat whisker au delà.

. La cellule d'interaction est constituée d'une longueur de quatre mètres de guide d'onde RG59 et opère à température ambiante.

. Le spectre est examiné sur une largeur de l'ordre de 1 à 3 MHz balayée à 30 Hz.

. Le signal détecté est amplifié dans la bande 3 Hz - 3 KHz et traité par un moyennneur numérique. La sensibilité est fonction du temps d'accumulation du moyennneur. Dans les conditions d'utilisation typiques (moyennage de l'ordre de 5 mm), elle est de l'ordre de 10^{-6}cm^{-1} .

La figure V-3 donne un schéma d'ensemble de cet appareil.

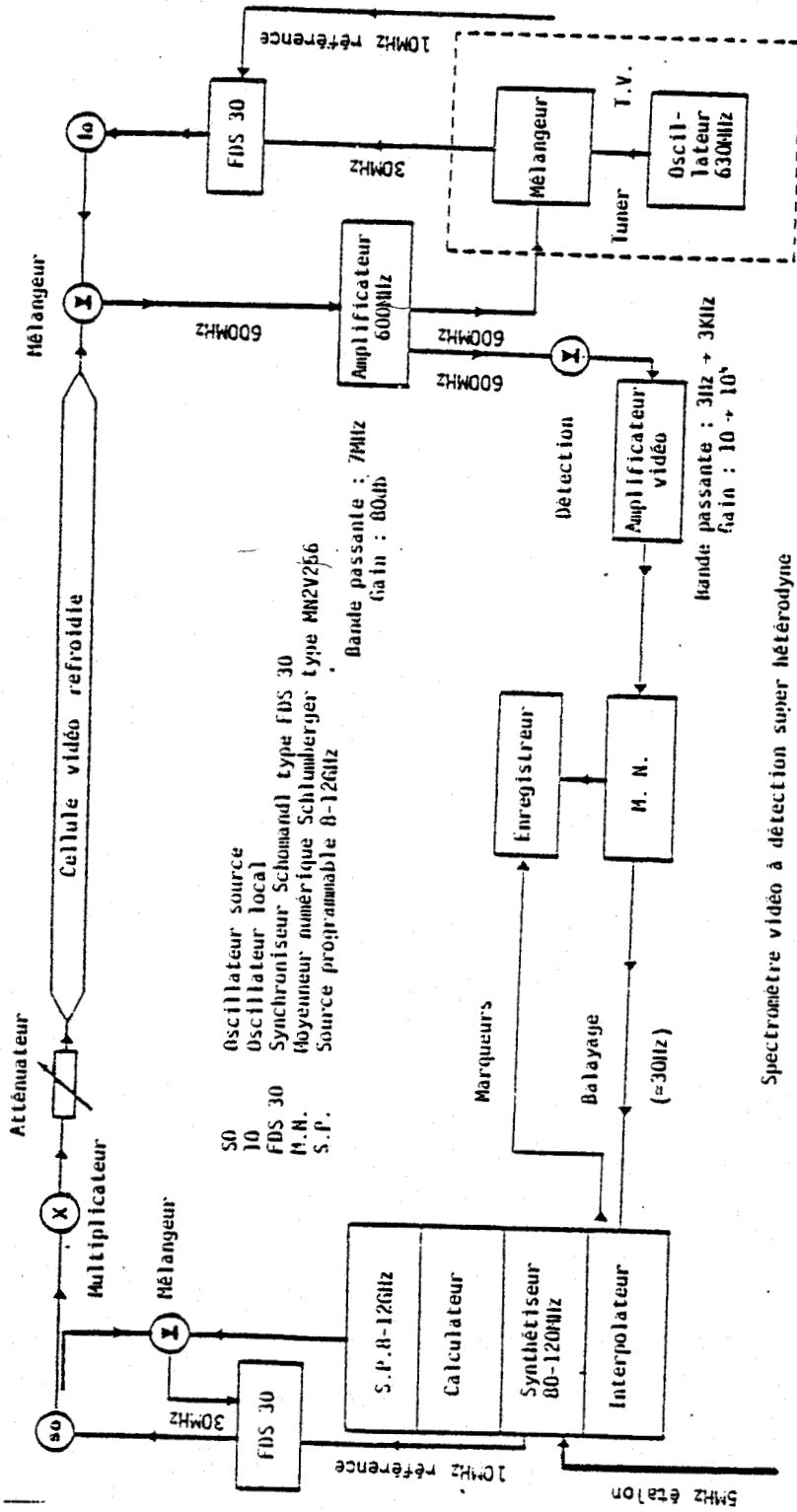
2° - Détection superhétérodyne :

Cette technique a été utilisée pour la recherche des transitions haute fréquence, dédoublées par effet de rotation interne dans le propionitrile. Nous avons préalablement constaté que ces dédoublements ne peuvent, en plusieurs circonstances, être observés qu'en travaillant en largeur DOPPLER. Il est alors nécessaire d'opérer à très basse pression (≤ 1 m Torr) ce qui conduit à de très faibles puissances avant saturation.

Le dispositif expérimental est constitué de la façon suivante :

. La source (klystron en mode fondamental ou générateur d'harmonique) et l'oscillateur local sont asservis en phase de manière à conserver un écart de fréquence fixe égal à 600 MHz.

. La chaîne de détection superhétérodyne se compose d'un mélangeur (technologie Schottky) à l'arséniure de gallium du type WRIXON [WRI1], construit au Laboratoire, entre 70 et 120 GHz et d'un



Spectromètre vidéo à détection super hétérodyne
Fig. V-4.



mélangeur à cat whisker au delà. La fréquence intermédiaire est amplifiée par une cascade d'amplificateurs à faible bruit à l'issue de laquelle la détection s'effectue au niveau du volt sans autre changement de fréquence. La température de bruit de l'ensemble du détecteur superhétérodyne est de 5000°K [BUR1].

. Le signal est traité de façon indentique au cas précédent (récur-
rence de 30 Hz, analyse dans la bande 3 Hz - 3 KHz, traitement par moyen-
nage numérique).

. La cellule d'interaction est constituée d'une longueur d'un
mètre de guide d'onde RG53 et a été refroidie dans ces expériences à
- 75°C .

. La sensibilité de l'appareil est de 10^{-7}cm^{-1} .

Un schéma détaillé de l'ensemble est donné dans la figure V-4.

* Spectrométrie par jet moléculaire

Le spectromètre à jet moléculaire construit dans notre groupe a
été décrit en détail par ailleurs [BOU2], [BOU3] et nous ne rappellerons
ici que ses caractérisituques essentielles.

Ce spectromètre a été conçu pour effectuer des relevés spectroscopiques, à très haute résolution, dans le domaine microonde.

Le gaz à étudier est diffusé vers la cellule d'interaction (du
type plan parallèle de 50 cm de longueur, 10 cm de largeur et 1 cm d'écar-
tement entre plateaux) par un réseau de 30 000 injecteurs de $10\ \mu\text{m}$ de
diamètre et 1 cm de longueur.

Entre la cellule plan parallèle et les injecteurs, le jet traverse
un système de sélection de direction qui ne laisse pénétrer dans le volu-
me d'interaction que les molécules dont le vecteur vitesse est perpen-
diculaire, à $\pm 1^{\circ}$ de tolérance, au vecteur propagation du rayonnement
microonde.

L'effet DOPPLER est réduit d'un facteur 50 environ.

Les densités moléculaires dans le volume d'interaction étant très faibles, l'élargissement par chocs est totalement éliminé.

On introduit une cause d'élargissement propre au principe de l'expérience, due au temps de transit fini des molécules à travers la zone d'interaction, et qui s'exprime par :

$$\Delta \nu = \frac{1}{\Delta t}$$

où $\Delta \nu$ est la largeur à mi hauteur du profil de raie relatif à ce phénomène et Δt le temps de transit.

En supposant une distribution de vitesse de type MAXWELL-BOLTZMAN à la température ambiante (qui a été confirmée par toutes les expériences effectuées avec ce spectromètre), l'élargissement $\Delta \nu$ vaut :

$$\Delta \nu = \sqrt{\frac{M}{KT}} \times 0,1$$

(pour une interaction qui s'effectue sur une distance de 0,1m).

Dans le cas du propionitrile, $\Delta \nu$ vaut ainsi 5 kHz.

Compte tenu de la réduction par 50 de l'élargissement par effet DOPPLER, celui-ci contribue à la largeur de raie pour 4 kHz à 100 GHz.

En retenant une composition quadratique des deux causes principales d'élargissement, on peut attendre une largeur de raie de 7 kHz à 100 GHz. Les structures quadripolaire et de rotation interne de nombreuses transitions examinées au chapitre II sont alors mesurables, au strict point de vue de la résolution.

L'inconvénient de la spectrométrie par jet moléculaire est que, s'effectuant sur des densités très faibles, elle est de sensibilité peu élevée. Les expériences antérieures, effectuées sur des toupies symétriques et linéaires, permettent d'en situer l'ordre de grandeur à une valeur de quelques 10^{-5}cm^{-1} .



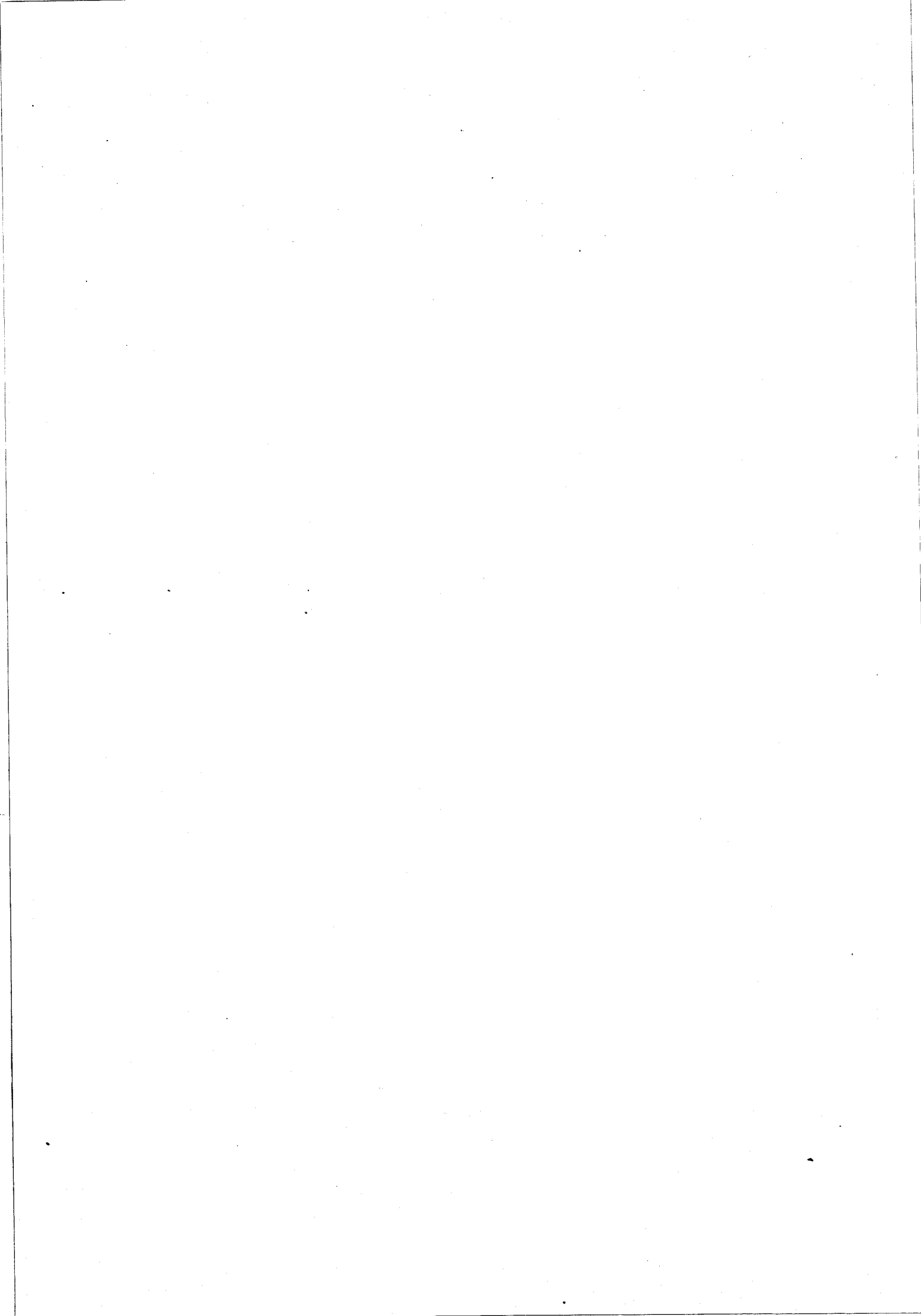
Les transitions qui présentent les coefficients d'absorption requis sont exceptionnelles dans le spectre du proprionitrile. Elles sont nécessairement du type aR et donc affectées de dédoublements A - E petits.

Deux transitions ont pu être observées :

- . $12_{2,10} \rightarrow 13_{2,11}$ pour laquelle la résolution n'a pu être obtenue,
- . $10_{0,10} \rightarrow 11_{0,11}$ pour laquelle on observe un dédoublement A - E de l'ordre de 18 kHz (fig. V-6). Le rapport signal sur bruit est peu favorable à une mesure de grande précision. Ce résultat ne sera pas utilisé pour les calculs.

Ce spectromètre utilise un système de détection superhétérodyne identique à celui décrit pour le spectromètre vidéo. Cette technique est indispensable pour les expériences de spectrométrie en régime de jet moléculaire pour lesquelles les puissances d'irradiation optimales sont extrêmement faibles. Pour les transitions observées, le calcul montre que cette puissance doit être de l'ordre de 10^{-7} W.

A N A L Y S E
D E S R É S U L T A T S



VI - ANALYSE DES RESULTATS

L'analyse des spectres sera effectuée selon la méthode prévue, c'est-à-dire en traitant séparément les différents effets physiques. La qualité des résultats est conditionnée, dans une large mesure, par la validité de la technique de séparation de ces effets. Le cas échéant, les anomalies doivent être révélées par l'application des méthodes statistiques décrites au chapitre IV.

Nous avons cependant préféré opérer quelques vérifications au niveau du modèle.

Comme nous l'avons remarqué précédemment, la détermination globale des constantes spectroscopiques est peu envisageable pour le problème traité. Le calcul d'ensemble du spectre peut cependant être effectué lorsque les paramètres sont connus.

Nous avons ainsi comparé les résultats obtenus d'une part par diagonalisation directe du Hamiltonien :

$$H = H_R + H_{DC} + H_{RI} + H_Q$$

(où les termes du second membre représentent successivement les Hamiltonien du rotateur rigide, de distorsion centrifuge, de rotation interne et d'interaction quadripolaire).

et d'autre part, par l'emploi des modèles séparés.

Ces vérifications effectuées dans le cas de l'iodure d'éthyle comme dans celui du propionitrile ne révèlent aucune modification de la structure quadripolaire sous l'effet de la rotation interne, ni de modification inverse.

On peut donc considérer que ces effets se manifestent de façon totalement indépendante, tout au moins pour les transitions étudiées.

A - SPECTRE DE L'IODURE D'ETHYLE

1 - Etat fondamental de vibration et de torsion

Suite aux résultats de l'analyse prévisionnelle effectuée au chapitre III, nous considérerons que les effets de rotation interne peuvent être ignorés dans ce spectre.

Par ailleurs, l'examen des résultats de calculs obtenus pour certaines des transitions de J élevés ($26_{0,26} \rightarrow 26_{1,25}$ et $28_{0,28} \rightarrow 28_{1,27}$) révèle que l'influence des effets d'interaction spin-rotation et de distorsion centrifuge sur l'interaction quadripolaire ne peut être totalement négligée.

Ces effets ne seront pas étudiés en détail dans le présent travail. Leur prise en compte rigoureuse nécessite l'introduction d'un formalisme qui fait appel, au minimum, à six constantes moléculaires supplémentaires. Nous avons alors jugé préférable de rechercher les conditions sous lesquelles leur influence peut être éliminée, en vue de la détermination des paramètres du tenseur d'interaction quadripolaire d'une part, de rotation et de distorsion centrifuge d'autre part.

Notons que cette façon de procéder préserve la possibilité de prendre en compte ces phénomènes ultérieurement, par la voie d'un traitement séparé, en prolongation de la règle que nous nous sommes fixés.

Dans le spectre présentement étudié, la plupart des transitions mesurées ont une structure quadripolaire totalement résolue, et les fréquences de transition de rotation pure ne sont pas accessibles directement. L'analyse doit donc nécessairement être débutée sur l'interaction quadripolaire.

1.1 - Interaction quadripolaire

Compte tenu des remarques précédentes, les transitions

relevées dans le domaine microonde s'effectuent entre des niveaux d'énergie $E_{J\tau IF}$ tels que :

$$\text{VI-1} \quad E_{J\tau IF} = E_{J\tau}^R + E_{J\tau}^d + E_{J\tau F}^Q + E_{J\tau F}^{dQ} + E_{J\tau IF}^{SR}$$

où : $E_{J\tau}^R$ est l'énergie de rotation du rotateur rigide

$E_{J\tau}^d$ est la correction de distorsion centrifuge

$E_{J\tau F}^Q$ est l'énergie d'interaction quadripolaire

$E_{J\tau F}^{dQ}$ est l'effet de distorsion centrifuge sur l'interaction quadripolaire [HOU1]

$E_{J\tau IF}^{SR}$ est l'énergie d'interaction spin-rotation.

Des quantités expérimentalement déterminables, indépendantes des effets purement rotationnels ont été exprimées en utilisant, pour chacune des transitions de rotation pure $J_\tau \rightarrow J'_\tau$, les écarts en fréquence des composantes de multiplet d'interaction quadripolaire relativement à l'une d'entre elles choisie comme base (fig. VI-1).

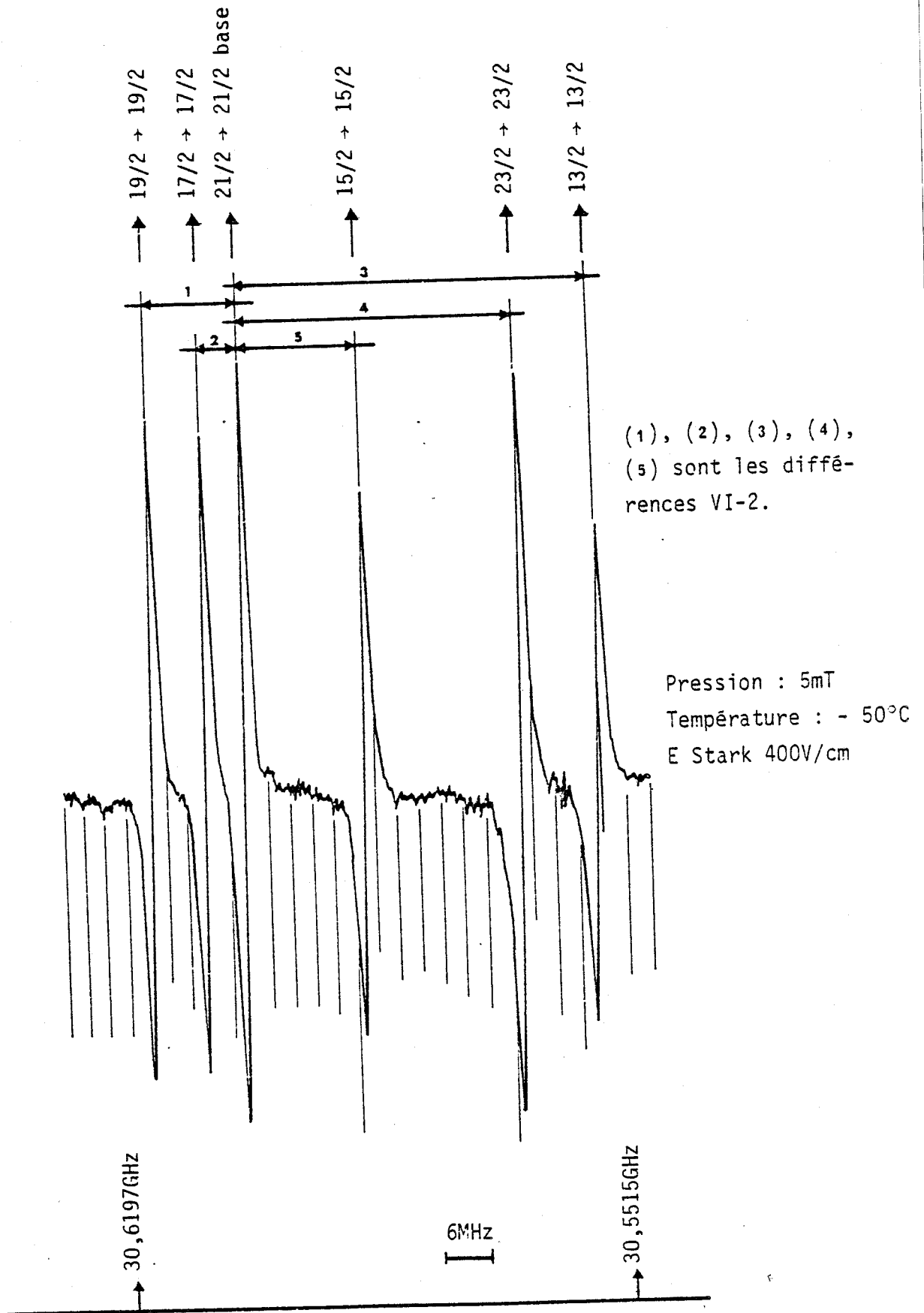
On retient comme base la composante susceptible de conduire à l'erreur de mesure minimale soit, en règle générale, la plus intense.

Ces quantités s'expriment donc par :

$$\begin{aligned} \text{VI-2} \quad \Delta E_{J\tau IF}^{J'\tau'IF'} &= (E_{J\tau F}^Q - E_{J'\tau'F}^Q) + (E_{J\tau F}^{dQ} - E_{J'\tau'F}^{dQ}) \\ &+ (E_{J\tau IF}^{SR} - E_{J'\tau'IF'}^{SR}) \end{aligned}$$

L'influence des effets d'interaction spin-rotation et de distorsion centrifuge sur l'interaction quadripolaire peut être estimée qualitativement.

* pour le terme E^{dQ} :



C_2H_5I Transition $9_{0,9} \rightarrow 9_{1,8}$

Figure VI-1.

Nous considérerons que la très faible asymétrie de la molécule autorise l'emploi du formalisme attaché à la toupie symétrique, soit :

$$VI-3 \quad E^{dQ} = \left[\left(\frac{3K^2}{J(J+1)} - 1 \right) (\chi_j^{J(J+1)} + \chi_K^{K^2} + \chi_d \frac{K^2(4K^2-1)}{J(J+1)}) \right] Y_{(I,J,F)}$$

Les paramètres d'interaction χ_j , χ_K , χ_d , ont été déterminés pour l'iodure de méthyle [BOU1] et nous considérerons, à titre très approximatif, que les résultats obtenus dans ce cas voisin permettent de fixer l'ordre de grandeur de χ_j , χ_K , χ_d , pour le problème, présent à quelques dizaines de kilohertz.

L'optimisation des paramètres d'interaction quadripolaire sera effectué en n'utilisant que des transitions de $J \leq 5$ et $K \leq 2$. Dans ces conditions, la quantité $(E_{J\tau F}^{dQ} - E_{J'\tau'F'}^{dQ})$ peut être considérée comme négligeable.

* L'énergie d'interaction spin-rotation, limitée au premier ordre des perturbations stationnaires est représentée, pour une toupie asymétrique, par la formule :

$$\langle F, I, J | H^{SR} | F, I, J \rangle = \frac{1}{J(J+1)} (-1)^{I+J+F} [J(J+1)(2J+1)I(I+1)(2I+1)]^{1/2} \\ \times \begin{Bmatrix} F & I & J \\ & J & I \\ 1 & J & I \end{Bmatrix} \sum_g C_{gg} \langle J_g^2 \rangle$$

où $g = x, y, z$

C'est une fonction croissante de J.

Les valeurs connues des composantes des tenseurs quadripolaires de la molécule d'iodure d'éthyle [KAS2] et de celle d'iodure de méthyle [BOU1] révèlent, pour ces deux espèces des structures

électroniques très voisines. Les constantes de rotation, notablement inférieures pour l'iodure d'éthyle, permettent de supposer que cette molécule sera également affectée de constantes C_{gg} , inférieures à celles déterminées pour l'iodure de méthyle. Ces constantes peuvent donc être considérées comme de l'ordre de quelques kilohertz au plus. L'énergie d'interaction spin-rotation peut donc également être supposée négligeable pour les transitions de J et K_1 très faibles.

Ces hypothèses seront justifiées à posteriori par l'analyse statistique des résidus de la procédure d'optimisation.

* Conditions de déterminabilité des constantes de couplage quadripolaire :

Le calcul des paramètres sera effectué par diagonalisation directe du Hamiltonien exact établi au chapitre II. Dans le cas présent, nous nous placerons cependant dans le point de vue des perturbations stationnaires, qui facilite le raisonnement.

Au premier ordre des perturbations stationnaires l'énergie d'interaction est exprimée par :

$$E_Q^{(1)} = \frac{2}{J(J+1)} \{ \chi_{aa} \langle J_a^2 \rangle + \chi_{bb} \langle J_b^2 \rangle + \chi_{cc} \langle J_c^2 \rangle \} Y_{(J,I,F)}$$

où $Y_{(J,I,F)}$ est la fonction de CASIMIR qui vaut :

$$Y_{(J,I,F)} = \frac{\frac{3}{4}C(C+1) - I(I+1)J(J+1)}{2(2J-1)(2J+3)I(2I-1)}$$

$$\text{et } C = F(F+1) - J(J+1) - I(I+1)$$

Les dérivées de $E_Q^{(1)}$ par rapport aux composantes diagonales du tenseur quadripolaire ne peuvent s'annuler qu'exceptionnellement. La détermination de ces constantes est peu problématique dès lors que l'on dispose d'un jeu conséquent de mesures de J et K variés.

La situation est plus défavorable concernant χ_{ab} qui n'intervient qu'au second ordre dans un traitement par perturbations soit par l'intermédiaire d'expressions telles que :

$$E_Q^{(2)} = \sum_{J',K'} \frac{|\langle J,K,I,F,M_F | \hat{H}_Q | J',K',I,F,M_F \rangle|^2}{E_{J\tau} - E_{J'\tau'}}$$

L'existence de dépendances fortes par rapport aux paramètres χ_{ab} est donc conditionnée par l'utilisation de transitions entre niveaux dont l'un, J_τ est dégénéré avec un niveau J'_τ , auquel il est couplé par un élément de matrice de H_Q qui contient χ_{ab} .

Il convient alors de se reporter au diagramme des niveaux d'énergie pour confirmer l'éventualité de telles dégénérescences (dans ce cas précis, la quasi dégénérescence K n'est pas utilisable, les niveaux concernés n'étant couplés par aucun élément de matrice du Hamiltonien quadripolaire). Les dégénérescences qui possèdent les propriétés requises ne peuvent donc être qu'accidentelles entre niveaux de J différent.

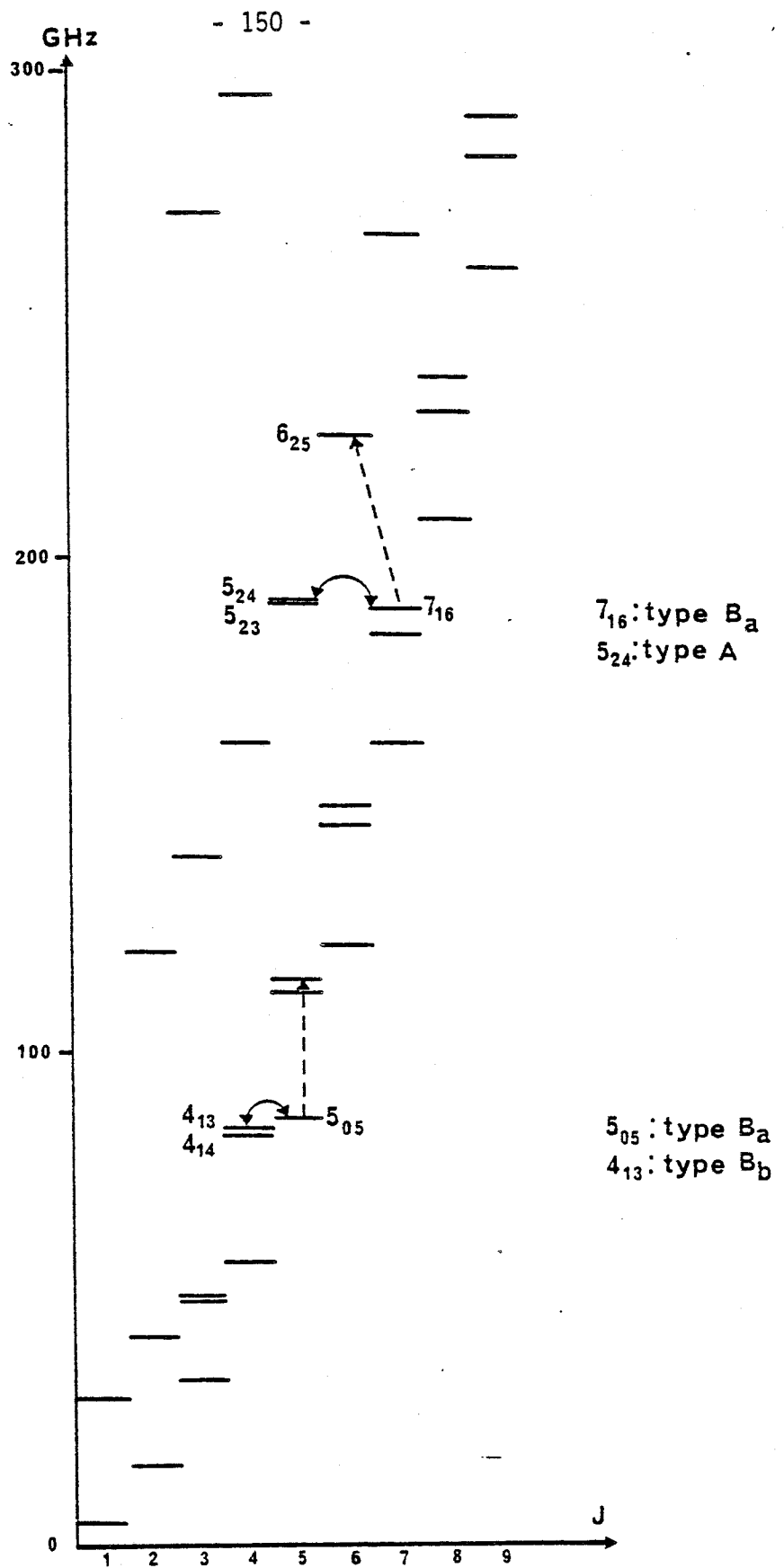
Les couples de niveaux dégénérés adaptés ont été sélectionnés sur la base d'arguments de symétrie.

χ_{ab} relève de la symétrie B_c par rapport au groupe ponctuel $V_{(a,b,c)}$. De façon à respecter les conditions d'invariance du Hamiltonien sous l'effet des opérations de ce groupe, les niveaux doivent être :

- . ou l'un de symétrie B_a et l'autre de symétrie B_b ,
- . ou l'un de symétrie B_c et l'autre de symétrie A.

Deux transitions possédant les propriétés requises ont pu être identifiées et mesurées (fig. VI-2).

Il s'agit de $5_{05} \rightarrow 5_{14}$ et $7_{16} \rightarrow 6_{25}$.



C2H5I - Diagramme des niveaux d'énergie

Figure VI-2.



★ Traitement numérique du problème de diagonalisation directe :

La matrice de $H = H_R + H_Q$ où H_R est le Hamiltonien de rotation et H_Q le Hamiltonien d'interaction quadripolaire est diagonale en F et I . Le problème peut donc être traité séparément pour chaque valeur de F .

Chaque bloc de F donné peut se décomposer en blocs correspondant aux valeurs de J possibles, soit :

$$J = F - I, F - I + 1, \dots, F + I.$$

En dehors des blocs diagonaux en J il existe des éléments matriciels non nuls du type $\langle J \pm 1 | H_Q | J \rangle$ et $\langle J \pm 2 | H_Q | J \rangle$.

Chaque bloc de J donné est de dimension $2J+1$.

La matrice totale à diagonaliser pour calculer l'ensemble des niveaux d'énergie correspondant à une valeur de F donnée est donc :

$$d = \sum_{J=|F-I|}^{F+I} 2J+1 = (2I+1)(2F+1) = 6(2F+1)$$

(compte tenu de $I = \frac{5}{2}$ pour l'iode)

La figure VI-3 représente la matrice correspondant à $F = \frac{11}{2}$.

En utilisant la totalité de la capacité en mémoire de l'ordinateur IRIS 80-CII de l'Université soit 224 K.Octets, il nous est possible de traiter par diagonalisation directe les matrices correspondant à $F = \frac{17}{2}$, au maximum, ce qui correspond aux valeurs de J comprises entre 6 et 11.

Pour les valeurs de J supérieures, il devient donc nécessaire, matériellement, d'effectuer des approximations qui conduisent à la réduction de la matrice à diagonaliser.

J \ J'	3	4	5	6	7	8
3	$H_R + H_Q$	H_Q	H_Q	•		■
4	H_Q	$H_R + H_Q$	H_Q	•	H_Q	■
5	H_Q	H_Q	$H_R + H_Q$	•	H_Q	H_Q
6		H_Q	H_Q	$H_R + H_Q$	H_Q	H_Q
7			H_Q	H_Q	$H_R + H_Q$	H_Q
8				H_Q	H_Q	$H_R + H_Q$

Matrice de $H_R + H_Q$ pour $F = \frac{11}{2}$

(C_2H_5I)

Figure VI-3.



Nous avons utilisé le procédé suivant :

A l'intérieur d'un bloc de F donné, chaque bloc J n'est connecté par H_Q qu'à ces deux plus proches voisins.

Si on limite la diagonalisation, pour une valeur de J, à la matrice qui contient J-2, J-1, J, J+1, J+2, celle-ci est de dimension au plus :

$$d = \sum_{J-2}^{J+2} (2J'+1) = 5(J+1)$$

Cette matrice correspond au bloc ■■■■ de la figure VI-3.

La réduction est encore plus efficace pour les deux valeurs les plus basses et les deux plus élevées de J compatibles avec le F donné, les matrices étant alors tronquées.

La capacité en mémoire de l'ordinateur nous permet, dans ces conditions, de traiter des niveaux d'énergie correspondant à des valeurs de J de l'ordre de 30.

Nous avons comparé, sur l'exemple de l'iodure d'éthyle, les résultats obtenus par cette méthode avec ceux issus du processus de diagonalisation directe. Pour les valeurs de F supérieures à $\frac{13}{2}$, aucune différence significative n'a pu être relevée.

Nous avons effectué l'optimisation des paramètres χ_{aa} , χ_{bb} , χ_{cc} , χ_{ab} sur le modèle décrit au chapitre II par une procédure de moindre carrés utilisant 80 différences du type VI-2 calculées à partir de 20 transitions de rotation pour lesquelles $F \leq \frac{15}{2}$ et $K_{-1} \leq 2$ auxquelles ont été jointes les deux transitions qui font intervenir un niveau dégénéré dans les conditions décrites précédemment.

La procédure de moindre carrés peut alors marcher normalement en dépit de la non linéarité du modèle par rapport au paramètre χ_{ab} , une solution approchée étant disponible suite à l'étude de KASUYA [KAS2].

Les résultats ont été consignés dans une publication jointe à la suite.

Les contributions E^{SR} et E^{dQ} ayant été négligées sur la base d'arguments qualitatifs, il est important de vérifier la validité des approximations ainsi effectuées.

L'écart type général de la procédure d'optimisation est de 17 KHz soit notablement inférieur à l'incertitude de mesure (estimée en moyenne à 50 KHz). Le résidu (valeur mesurée - valeur calculée) pour chacune des différences VI-2 utilisée dans la procédure d'optimisation a été donné avec les résultats (publication jointe à la suite, table III).

Les quatre premiers moments de la population de ces résidus sont (cf formule IV-14 1 à 6) :

$$\bar{x} = 9 \text{ kHz}$$

$$m_2 = 5 (\text{kHz}^2)$$

$$\text{coefficient d'asymétrie : } \gamma_{as} = -0,635 \quad (\sigma_{\gamma_{as}} = 0,332)$$

$$\text{coefficient d'aplatissement : } \gamma_{ap} = 0,10 \quad (\sigma_{\gamma_{ap}} = 0,909)$$

et permettent de considérer ceux-ci comme répartis selon une distribution très voisine de la distribution normale-centrée sur zéro.

Les hypothèses effectuées au niveau du modèle peuvent donc être considérées comme justifiées.

1.2 - Paramètres de rotation

Les composantes du tenseur χ étant supposées connues, on peut calculer la contribution de l'interaction quadripolaire pour chacune des transitions hyperfine observée et ainsi l'éliminer.

On exprime alors, pour chacune de ces transitions, une différence :

$$\begin{aligned}
 \text{VI-5} \quad \nu_{J_{\tau} \rightarrow J'_{\tau'}}^{(F \rightarrow F')} &= (E_{J_{\tau}}^R - E_{J'_{\tau'}}^R) + (E_{J_{\tau}}^d - E_{J'_{\tau'}}^d) \\
 &+ (E_{J_{\tau}F}^{dQ} - E_{J'_{\tau'}F'}^{dQ}) + (E_{J_{\tau}IF}^{SR} - E_{J'_{\tau'}I F'}^{SR})
 \end{aligned}$$

Les paramètres recherchés ici étant ceux de rotation-distorsion centrifuge, on souhaite pouvoir traiter des transitions de J élevés et dans ces conditions E^{dQ} et E^{SR} ne peuvent être négligés.

En vue d'isoler, à partir des différences VI-5 les contributions des effets purement rotationnels, nous avons appliqué à ces différences l'opération :

$$\text{VI-6} \quad \nu_{J_{\tau} \rightarrow J'_{\tau'}}^{(F \rightarrow F')} = \frac{\sum_{FF'} S_{FF'} \nu_{J_{\tau} \rightarrow J'_{\tau'}}^{(F \rightarrow F')}}{\sum_{FF'} S_{FF'}}$$

où la somme sur F, F' est étendue à l'ensemble des différences VI-5 correspondant, pour la transition de rotation pure $J_{\tau} \rightarrow J'_{\tau'}$, aux transition $F \rightarrow F'$ permises par les règles de sélection.

Les termes $S_{FF'}$, sont les intensités des composantes de structure hyperfine quadripolaire calculées au chapitre II (formule II-26). Ces intensités sont exprimées en % de l'intensité de la transition de rotation pure $J_{\tau} \rightarrow J'_{\tau'}$.

L'application de l'opération VI-6 à l'un des niveaux utilisés pour le calcul de la différence VI-5 conduit :

. pour l'interaction spin-rotation, au premier ordre des perturbations stationnaires, au calcul de l'expression :

$$\text{VI-7} \quad \sum_{FF'} \frac{S_{FF'}^{SR} E_{J_{\tau}IF}^{SR}}{\sum_{FF'} S_{FF'}} = P \sum_{F'} (2F'+1) \begin{Bmatrix} J & F & I \\ F' & J' & 1 \end{Bmatrix}^2 \sum_F (-1)^{I+J+F} \begin{Bmatrix} F & I & J \\ 1 & J & I \end{Bmatrix} (2F)$$

où P est un facteur indépendant de F, F'.

Pour l'effet de distorsion centrifuge sur l'interaction quadripolaire, au premier ordre des perturbations stationnaires :

Cet effet est nécessairement attaché au tenseur ∇E (cf chapitre II). Désignons par $\nabla E^{(d)}$ ce tenseur incluant l'effet de distorsion. L'interaction quadripolaire sera alors décrite par :

$$\text{VI-8} \quad H_Q^{(d)} = - \nabla E^{(d)} : \mathbf{R}$$

Effectuons sur VI-8 l'opération VI-6 :

$$\text{VI-9} \quad \sum_{FF'} \frac{S_{FF'}(E^Q + E^{dQ})}{\sum_{FF'} S_{FF'}} = V \langle J, \tau || \nabla E^{(d)} || \tau \rangle \langle I || \mathbf{R} || I \rangle$$

$$\sum_F (-1)^{F+J+I} \begin{Bmatrix} F & I & J \\ 2 & I & J \end{Bmatrix} (2F+1) \sum_{F'} (2F'+1) \begin{Bmatrix} J & F & I \\ F' & J' & 1 \end{Bmatrix}^2$$

(où V est indépendant de F, F').

L'une des propriétés d'orthogonalité de RACAHO-ELIOTT pour les symboles "6j" s'exprime, sous sa forme générale par [MES1] :

$$\text{VI-10} \quad \sum_x (-1)^{a+b+x} (2x+1) \begin{Bmatrix} a & b & x \\ b & a & f \end{Bmatrix} = \delta_{f_0} \sqrt{(2a+1)(2b+1)}$$

et montre que l'opération VI-6 appliquée à toute interaction décrite par une propriété tensorielle de rang différent de zéro conduit au résultat nul. La même propriété a été utilisée par RUDOLPH [RUD2] dans le traitement de l'interaction quadripolaire.

Cette moyenne pondérée permet d'éliminer les contributions de

E^{SR} et E^{dQ} (pour cette dernière quantité, il suffit de remarquer que l'opération VI-6 appliquée à E^Q seul conduit également au résultat nul) et donc d'isoler les effets purement rotationnels à un degré d'approximation compatible avec le premier ordre des perturbations stationnaires $\star\star$.

En pratique, cette séparation ne peut être obtenue que de façon approchée car la totalité des transitions $F \rightarrow F'$ correspondant à une transition de rotation $J_{\tau} \rightarrow J'_{\tau}$, ne peut être observée pour des raisons de sensibilité. Cependant :

. Pour les transitions de type Q on dispose en général de la totalité des transitions hyperfines du type $F \rightarrow F$.

. Pour les transitions de type R on dispose en général de l'ensemble des transitions hyperfines $F \rightarrow F+1$.

L'intensité cumulée de ces transitions représente environ 50 %

\star Un calcul explicite peut être effectué aisément sur l'expression VI-3, mais celle-ci n'est en toute rigueur adaptée qu'aux couples symétriques alors que la propriété utilisée est générale.

$\star\star$ Les résultats présentés dans la publication jointe à la suite ont été établis en effectuant, en place de l'opération VI-6, une moyenne simple sur les quantités $\nu_{J_{\tau} \rightarrow J'_{\tau}}^{F \rightarrow F'}$, pour laquelle il avait été vérifié numériquement l'élimination des contributions de E^{SR} et E^{dQ} . C'est en pratique sur la constatation de ce résultat numérique qu'une explication théorique a été recherchée. Une optimisation effectuée dans les conditions exactes décrites ci-dessus a donné des résultats très proches. Ceci s'explique par le fait que les transitions $F \rightarrow F'$ effectivement observées sont d'intensité très voisines de sorte que l'application de la formule exacte modifie les fréquences de rotation de quantités très inférieures à la marge d'incertitude.

de l'intensité de la transition de rotation pure $J_{\tau} \rightarrow J'_{\tau}$, pour $J = 2$, cette proportion étant par ailleurs une fonction croissante de J .

En conséquence la séparation s'effectue d'autant plus exactement que J est élevé, c'est-à-dire pour les transitions les plus affectées de distorsion centrifuge d'une part, et pour lesquelles les contributions de E^{SR} et $E^{\Delta Q}$ dont on souhaite l'élimination sont plus importantes d'autre part.

La détermination des constantes de rotation est des coefficients quartiques de distorsion centrifuge a été obtenue en utilisant cinquante quatre transitions de type Q et R calculées à partir des composantes de structure fine selon la procédure décrite précédemment. Le Hamiltonien utilisé est celui de VAN EIJK (formule I-25).

L'optimisation effectuée par la méthode des moindres carrés conduit à un écart type de 31 kHz qui justifie les hypothèses retenues dans la séparation des différents phénomènes.

L'ensemble des résultats est rassemblé dans la publication jointe à la suite.

2 - Etats excités de torsion et de déformation plane (C-C-I)

2.1 - Interaction de Coriolis

Suite aux prévisions du chapitre II, nous avons recherché expérimentalement le spectre du premier état excité de torsion en vue de la détermination de la hauteur de la barrière de potentiel qui gêne le mouvement de rotation interne.

Deux spectres d'égale intensité ont été observés correspondant, selon les fréquences de vibration calculées par DURIG [DUR1] et déjà utilisées au chapitre V, l'un au premier état excité de torsion (259 cm^{-1}),

l'autre au mode de déformation dans le plan de l'angle C-C-I (263 cm^{-1}). La fréquence de vibration relevée expérimentalement pour ce dernier mode correspond en fait à 258 cm^{-1} , ce qui laisse supposer un fort couplage de Coriolis avec le mode de torsion.

Les conséquences éventuelles d'une interaction de Coriolis sur les dédoublements de rotation interne relevés dans les états excités de torsion ont été examinés par LAURIE [LAU1].

Il a été montré que le terme H_{TR} de $H_{V\sigma}$ devait dans ce cas être écrit :

$$\text{VI-11} \quad H_{TR}^{(C)} = - p\pi [1 + D\delta_q] \frac{1}{(rI_\alpha)}$$

D est une fonction de la géométrie de la molécule, des masses atomiques et des constantes de forces ;

$\delta_q = q - q_0$, où q est la coordonnée de vibration qui décrit le mode de déformation C-C-I et q_0 sa valeur à l'équilibre.

Les autres symboles ont été définis au chapitre III.

Le premier terme du développement de H_{TR}^C est identique à celui établi au chapitre III. L'interaction de Coriolis est donc prise en compte par l'intermédiaire du terme $p\pi D \frac{\delta q}{rI_\alpha}$.

Ce terme peut induire une modification de la séparation des doublets A-E par trois voies distinctes.

* En cas de valeurs très différentes prises par la constante D dans l'état A et l'état E. LAURIE considère que cette constante peut être prise identique pour les deux états.

* Le terme d'interaction de Coriolis introduit un élément de matrice $\langle v_\alpha, \sigma | p | v_\alpha, \sigma \rangle$ (v_α correspond à l'un quelconque des degrés d'excitation du mode de torsion). Les tabulations d'HERSCHBACH montrent que cet élément varie en valeur relative de moins de 10^{-6} lorsqu'on passe de l'état A à l'état E.

* Les éléments non diagonaux dans les nombres quantiques de vibration, pour l'interaction de Coriolis, introduisent après transformation de VAN VLECK une modification des termes linéaires de H_{v0} . LAURIE considère cette modification comme totalement négligeable pour les molécules faiblement asymétriques à barrière élevée. Nous avons en outre établi au chapitre III que le terme linéaire n'avait à être considéré que pour les niveaux quasi dégénérés en K. Nous n'avons pas utilisé de transitions qui font appel à des niveaux de ce type dans l'exemple présentement traité.

L'interaction de Coriolis a donc été négligée.

Le spectre correspondant au premier état excité de torsion a pu être commodément reconnu par le dédoublement des transitions bQ de la branche $J_0, J \rightarrow J_1, J-1$.

Aucune transition dédoublée n'a été observée dans le spectre du mode de déformation plane (C-C-I). Ceci confirme le caractère négligeable de l'interaction de Coriolis sur la structure de rotation interne.

2.2 - Paramètres de rotation

L'optimisation des constantes de rotation a été effectuée avec environ trente transitions de type aR et bQ pour chacun des états excités.

Le procédé décrit précédemment (formule VI-6) a été employé pour prévoir les fréquences de rotation pure, en utilisant les constantes d'interaction quadripolaire déterminées à partir de l'état fondamental.

Ce calcul a été rendu difficile par les fortes perturbations apportées au spectre de rotation par le couplage de Coriolis.

Un résultat satisfaisant a pu être obtenu par une méthode de moindre carrés pondérée consistant à donner une importance cent fois

supérieure aux transitions de type ^aR qu'à celles de type ^bQ. La constante A a ainsi pu être calculée pour chacun des états excités mettant en évidence :

- . une déviation $A_{\text{fondamental}} - A_{\text{torsion}} \approx - 400 \text{ MHz}$
- . une déviation $A_{\text{fondamental}} - A_{\text{déformation CCI}} \approx 400 \text{ MHz}$

Ces déviations, en sens opposé, confirment l'existence d'un fort couplage de Coriolis de type a.

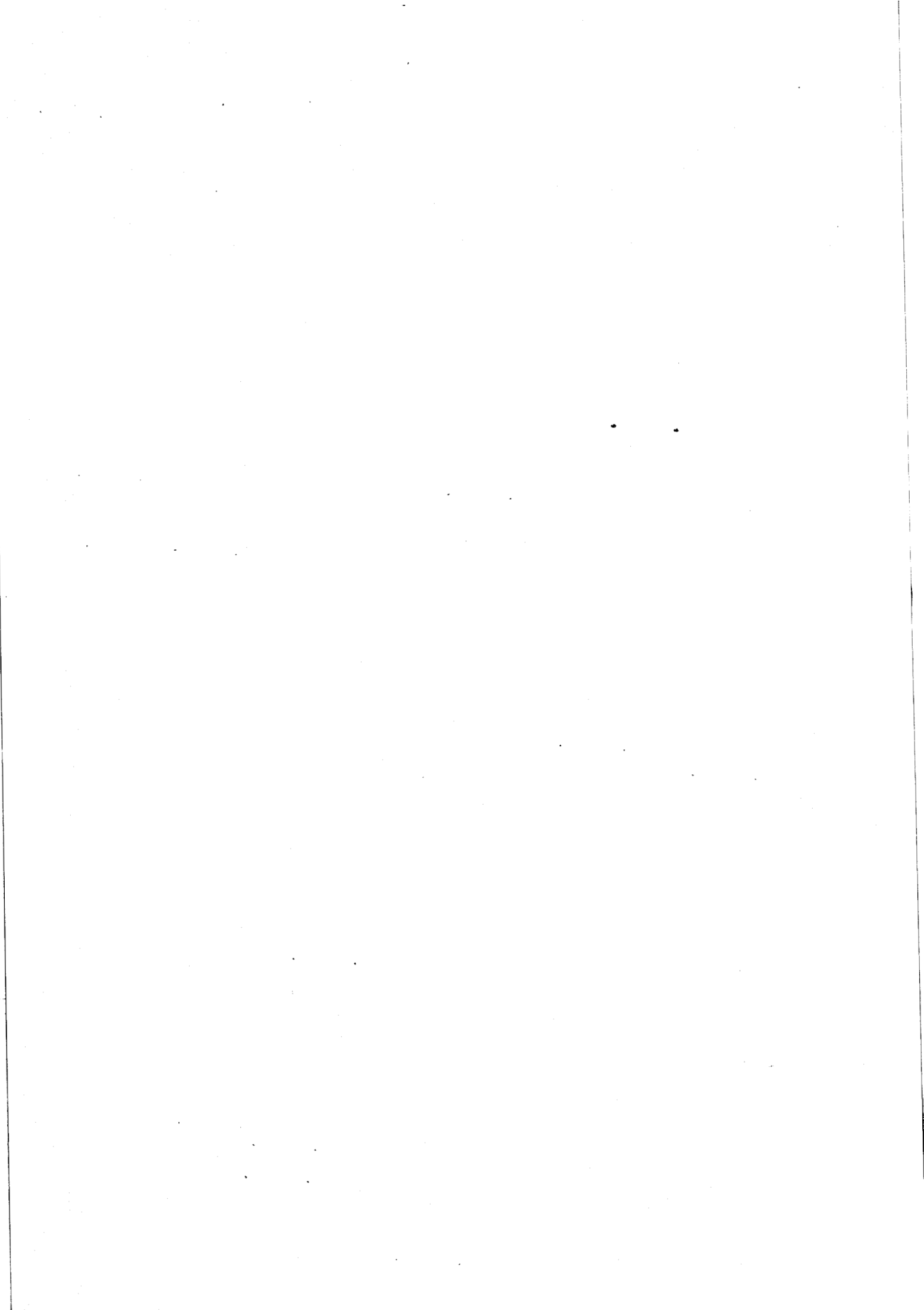
2.3 - Rotation interne

La barrière de rotation interne a été calculée en fixant :

- . la valeur de I_{α} à $3,18 \text{ u\AA}^2$ (cette quantité ne varie que très faiblement d'une molécule à l'autre) ;
- . l'angle θ_{za} à $48^{\circ}5$ en conformité avec la structure approximative proposée par KASUYA [KAS2].

Le calcul a été effectué par diagonalisation directe de $H_{V\sigma}$ arrêté à l'ordre $n = 4$. La valeur trouvée pour V_3 est en bonne conformité avec les hypothèses de DALE ($3,623 \pm 0,15 \text{ K cal/mole}$).

L'ensemble des résultats est rapporté dans la publication jointe à la suite.



Microwave Spectrum of Ethyl Iodide

Nuclear Quadrupole Interaction and Centrifugal Distortion Analysis

D. BOUCHER, A. DUBRULLE, AND J. DEMAISON

Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne, Laboratoire associé au CNRS n°249, Université de Lille I, Villeneuve d'Ascq Cedex F 59655, France

The microwave spectrum of ethyl iodide has been reinvestigated between 4 and 80 GHz. A total of 181 ground-state transitions with $J \leq 26$ and $F \leq 57/2$ have been analyzed using numerical diagonalization of the quadrupole Hamiltonian. The following rotational and quadrupole coupling constants have been determined (in MHz): $A' = 29\,116.321$; $B' = 2979.5639$; $C' = 2796.4520$; $\chi_{aa} = -1478.111$; $\chi_{bb} = 564.464$; $\chi_{cc} = 913.648$, and $\chi_{ab} = 896.38$. The quadrupole coupling constants have been transformed to their principal axis system. All the quartic centrifugal distortion constants have been significantly determined, the standard deviation of the fit being only $\sigma = 31$ kHz.

INTRODUCTION

Very few asymmetric-top molecules containing an iodine atom have been studied so far by high-resolution microwave spectroscopy (Table I) (1-8). The large quadrupole moment of the iodine nucleus makes the analysis of the rotational spectrum very difficult. A first-order perturbation treatment is insufficient to calculate the nuclear quadrupole hyperfine splitting. The second-order perturbation is very complicated to handle and various approximations have been proposed: The second-order contribution is simply calculated in the symmetric rotor limit (9) or—better but much more complicated—the symmetric rotor wavefunctions are used to obtain this second-order contribution (8). These two approximations rely on the fact that the iodine atom is very heavy, and that because of this the molecule is nearly symmetric (Table I). It is possible to analyze the rotational spectrum without too much difficulty using either of these two methods, but the accuracy of the measurements remains much greater than that of the calculations. Moreover, the second-order perturbation calculation cannot be used if a rotational degeneracy is present.

The best method is to directly diagonalize the Hamiltonian (3, 10). This also allows the calculation of the relative intensities of the hyperfine transitions and the prediction of weakly allowed transitions (like the $\Delta J = 3$ transition $3_{03} \leftarrow 0_{00}$ of C_2H_5I , which was first predicted and measured by Oka (11)). However the dimensions of the matrix rapidly increase with the total quantum number F and this method is practical only to calculate energy levels of low F . Thus the study of the iodine hyperfine structure of an asymmetric rotor is obviously a considerable undertaking. It is the purpose of the present paper to attempt the accurate analysis of such a hyperfine structure not limited to low F values.

TABLE I
Asymmetric Iodine Compounds Studied by High-Resolution Microwave Spectroscopy

Molecule	Method of Calculation	ν_{zz} (MHz) ^{a)}	η ^{b)}	κ ^{c)}	Reference
acetyl iodide	exact 2 nd order perturbation + approximate 3 rd order	- 1570	- 0.173	- 0.310	1
vinyl iodide	" " " "	- 1847	- 0.042	- 0.392	2
2-iodopropene	direct diagonalization	- 1828	- 0.055	- 0.378	3
3-iodopropene	2 nd order perturbation	- 1857	0.023	- 0.994	4, 5
ethyl iodide	direct diagonalization	- 1815	0.006	- 0.386	this work
isopropyl iodide	direct diagonalization	- 1742	- 0.014	- 0.381	6
2-iodopyridine	2 nd order perturbation using symmetric rotor wavefunctions.	- 1861	- 0.081	- 0.966	7
4-iodopyridine	" " " "	- 1938	- 0.040	- 0.970	7
iodobenzene	" " " "	- 1892	- 0.032	- 0.965	8

a) z is the principal axis of the field gradient approximately along the CI bond.

b) asymmetry parameter : $\eta = (\nu_{xx} - \nu_{yy})/\nu_{zz}$

c) $\kappa = (2B-A-C)/(A-C)$

The molecule we have chosen to study is ethyl iodide (CH₃CH₂I). Its microwave spectrum has been first measured by Kasuya and a co-worker (12-14), who assigned several ground-state transitions. The quadrupole hyperfine structure was calculated by the second-order perturbation method using the symmetric rotor wavefunctions.

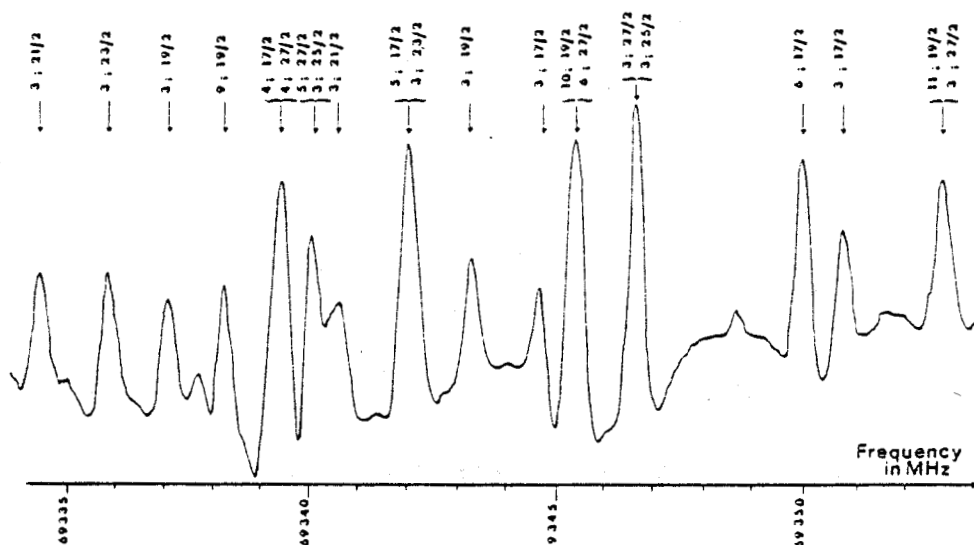


FIG. 1. Portion of the $J = 11; K; F \rightarrow J + 1; K; F - 1$. Only the quantum number $K_{-} = K$ corresponding to the limiting symmetric top is given because the K doublet is not resolved for $K > 3$. The identification at the top of the lines give first K , then F .

J \ J'	3	4	5	6	7	8
3	$H_R + H_Q$	H_Q	H_Q			
4	H_Q	$H_R + H_Q$	H_Q	H_Q		
5	H_Q	H_Q	$H_R + H_Q$	H_Q	H_Q	
6		H_Q	H_Q	$H_R + H_Q$	H_Q	H_Q
7			H_Q	H_Q	$H_R + H_Q$	H_Q
8				H_Q	H_Q	$H_R + H_Q$

FIG. 2. Matrix to be diagonalized to obtain the eigenvalues of $F = 11/2$. The dashed lines limit the matrix to be diagonalized to obtain only the eigenvalues of $F = 11/2$ and $J = 5$. The dotted lines limit the matrix to be diagonalized to obtain only the eigenvalues of $F = 11/2$ and $J = 3$.

EXPERIMENTAL DETAILS

The sample of ethyl iodide was obtained commercially and used without purification. The spectrum was measured between 4 and 40 GHz with a conventional Stark spectrometer. Above 40 GHz a source modulation spectrometer was used: Fig. 1 shows a sweep of 19 MHz at a pressure of 5 mTorr and a temperature of -70°C . This sweep was recorded in 9 min.

THE HAMILTONIAN

The total Hamiltonian may be written $H = H_R + H_Q$ where H_R is the rotational Hamiltonian and H_Q the nuclear quadrupole interaction Hamiltonian.

Nuclear Quadrupole Coupling

The matrix elements of H_Q in the "coupled basis" are (10, 15)

$$\langle J K I F | H_Q | J' K' I F \rangle$$

$$= (-1)^{I+J+J'-K+F+1} \frac{1}{4} \sqrt{2J' + 1} \sqrt{2J + 1} \frac{\begin{Bmatrix} F & I & J \\ 2 & J' & I \end{Bmatrix}}{\begin{Bmatrix} I & 2 & I \\ -I & 0 & I \end{Bmatrix}} \begin{pmatrix} J & 2 & J' \\ -K & -q & K' \end{pmatrix} X^{-q}$$

TABLE II
Rotational Transitions (MHz) of CH₃CH₂I in the Ground Vibrational State

Transition ^a $J'_{K'_1 K'_2} \rightarrow J''_{K_1 K_2}$	F' → F''	ν (obs)	ν (unsplit)	$\nu(\text{calc}) - \nu(\text{unsplit})$
$1_{01} \rightarrow 0_{00}$	7/2 → 5/2	5 852.294	5 776.004	0.007
	3/2 → 5/2	5 986.796		
$1_{11} \rightarrow 0_{00}$	7/2 → 5/2	31 880.588	31 912.485	0.047
	5/2 → 5/2	32 002.720		
	3/2 → 5/2	31 831.547		
$1_{10} \rightarrow 1_{01}$	7/2 → 7/2	26 199.580	26 319.625	0.007
	3/2 → 3/2	25 982.340		
	7/2 → 5/2	26 509.906		
	5/2 → 7/2	26 392.660		
$2_{02} \rightarrow 1_{01}$	9/2 → 7/2	11 583.637	11 551.010	0.026
	7/2 → 5/2	11 607.600		
	5/2 → 3/2	11 242.560		
	7/2 → 7/2	11 297.386		
	5/2 → 5/2	11 687.306		
	3/2 → 3/2	11 448.263		
	3/2 → 5/2	11 893.043		
$2_{12} \rightarrow 1_{11}$	9/2 → 7/2	11 467.959	11 368.938	- 0.004
	7/2 → 5/2	11 173.823		
	5/2 → 3/2	11 390.026		
	7/2 → 7/2	11 295.986		
	5/2 → 5/2	11 218.809		
$2_{11} \rightarrow 1_{10}$	9/2 → 7/2	11 824.349	11 735.147	0.004
	7/2 → 5/2	11 524.933		
	3/2 → 1/2	11 979.450		
	7/2 → 7/2	11 717.938		
	5/2 → 5/2	11 553.250		
	3/2 → 3/2	11 914.924		
	5/2 → 7/2	11 746.343		
	3/2 → 5/2	11 828.492		
	5/2 → 5/2	11 828.492		
$2_{11} \rightarrow 2_{02}$	9/2 → 9/2	26 440.220	26 503.728	0.019
	7/2 → 7/2	25 620.188		
	5/2 → 5/2	26 568.843		
	7/2 → 9/2	26 333.871		
	5/2 → 7/2	26 648.521		
$3_{03} \rightarrow 2_{02}$	11/2 → 9/2	17 342.314	17 324.077	0.010
	7/2 → 5/2	17 283.976		
$3_{12} \rightarrow 2_{11}$	9/2 → 7/2	17 575.200	17 602.018	0.030
$4_{04} \rightarrow 3_{03}$	13/2 → 11/2	23 105.952	23 094.22	- 0.040

a) When only one subscript is given for a transition, the K-type asymmetry doubling was unresolved



MICROWAVE SPECTRUM OF ETHYL IODIDE

379

TABLE II—Continued

Transition $J'_{K'_-} K'_+ \rightarrow J''_{K''_-} K''_+$	$F' \rightarrow F''$	ν (obs)	ν (unsplic)	$\nu(\text{calc}) - \nu(\text{unsplic})$
$4_{14} \rightarrow 3_{13}$	13/2 \rightarrow 11/2	22 759.676	22 735.740	0.018
	11/2 \rightarrow 9/2	22 740.038		
	9/2 \rightarrow 7/2	22 702.552		
	7/2 \rightarrow 5/2	22 690.124		
	5/2 \rightarrow 3/2	22 696.539		
	3/2 \rightarrow 1/2	22 734.638		
$4_{13} \rightarrow 3_{12}$	11/2 \rightarrow 9/2	23 466.838	23 468.088	0.041
	9/2 \rightarrow 7/2	23 437.914		
	7/2 \rightarrow 5/2	23 414.939		
	5/2 \rightarrow 3/2	23 426.519		
	3/2 \rightarrow 1/2	23 474.648		
$4_{22} \rightarrow 3_{21}$	13/2 \rightarrow 11/2	23 167.565	23 112.923	0.063
	11/2 \rightarrow 9/2	23 060.853		
	7/2 \rightarrow 5/2	23 090.519		
	5/2 \rightarrow 3/2	23 154.200		
$4_{32} \rightarrow 3_{31}$	13/2 \rightarrow 11/2	23 214.000	23 106.537	- 0.003
	11/2 \rightarrow 9/2	22 968.539		
	9/2 \rightarrow 7/2	22 978.200		
	7/2 \rightarrow 5/2	23 115.848		
$5_{05} \rightarrow 4_{04}$	15/2 \rightarrow 13/2	28 868.589	28 860.369	- 0.037
	13/2 \rightarrow 11/2	28 894.214		
	11/2 \rightarrow 9/2	28 856.262		
	9/2 \rightarrow 7/2	28 842.318		
	7/2 \rightarrow 5/2	28 846.500		
	5/2 \rightarrow 3/2	28 858.300		
$5_{15} \rightarrow 4_{14}$	13/2 \rightarrow 11/2	28 425.486	28 417.753	- 0.021
	11/2 \rightarrow 9/2	28 405.741		
	5/2 \rightarrow 3/2	28 413.000		
$5_{14} \rightarrow 4_{13}$	15/2 \rightarrow 13/2	29 357.421	29 333.125	- 0.013
	13/2 \rightarrow 11/2	29 327.680		
	11/2 \rightarrow 9/2	29 325.150		
	9/2 \rightarrow 7/2	29 319.885		
	7/2 \rightarrow 5/2	29 320.342		
	5/2 \rightarrow 3/2	29 332.500		
$5_{24} \rightarrow 4_{23}$	15/2 \rightarrow 13/2	28 912.842	28 877.884	- 0.038
	13/2 \rightarrow 11/2	28 864.604		
	11/2 \rightarrow 9/2	28 848.000		
	9/2 \rightarrow 7/2	28 854.255		
	7/2 \rightarrow 5/2	28 879.500		
	5/2 \rightarrow 3/2	28 919.640		
$5_{14} \rightarrow 5_{05}$	15/2 \rightarrow 15/2	27 593.843	27 628.430	0.007
	7/2 \rightarrow 7/2	27 597.900		
	5/2 \rightarrow 5/2	27 563.400		



TABLE II—Continued

Transition ^a $J'_{K'_x} - J_{K_x}$	$F' - F$	ν (obs)	ν (unsplit)	$\nu(\text{calc}) - \nu(\text{unsplit})$
$6_{15} - 6_{06}$	15/2 - 15/2	28 220.843	28 203.610	- 0.029
	13/2 - 13/2	28 234.718		
	11/2 - 11/2	28 219.407		
	9/2 - 9/2	28 188.614		
$6_{25} - 7_{16}$	17/2 - 19/2	35 688.824	35 708.787	- 0.030
	15/2 - 17/2	35 714.376		
	13/2 - 15/2	35 730.680		
	11/2 - 13/2	35 733.504		
	9/2 - 11/2	35 722.000		
	7/2 - 9/2	35 690.520		
$9_{18} - 9_{09}$	23/2 - 23/2	30 561.675	30 588.374	0.010
	21/2 - 21/2	30 601.068		
	19/2 - 19/2	30 615.090		
	17/2 - 17/2	30 606.918		
	15/2 - 15/2	30 583.419		
	13/2 - 13/2	30 551.358		
$10_{0,10} - 9_{1,9}$	17/2 - 15/2	35 237.988	35 245.319	0.070
	23/2 - 21/2	35 256.400		
	25/2 - 23/2	35 236.998		
$10_{1,9} - 10_{0,10}$	25/2 - 25/2	31 594.704	31 621.176	0.008
	23/2 - 23/2	31 632.831		
	21/2 - 21/2	31 647.168		
	19/2 - 19/2	31 640.061		
	17/2 - 17/2	31 617.269		
	15/2 - 15/2	31 585.354		
$10_{29} - 11_{1,10}$	25/2 - 27/2	9 218.265	9 214.490	- 0.002
	23/2 - 25/2	9 210.478		
	21/2 - 23/2	9 209.346		
	19/2 - 21/2	9 214.110		
	17/2 - 19/2	9 220.750		
$11_{1,10} - 11_{0,11}$	27/2 - 27/2	32 756.787	32 783.252	0.003
	25/2 - 25/2	32 793.750		
	23/2 - 23/2	32 808.770		
	21/2 - 21/2	32 802.526		
	19/2 - 19/2	32 779.998		
	17/2 - 17/2	32 747.647		
$12_{0,12} - 11_{0,11}$	29/2 - 27/2	69 036.573	69 033.977	- 0.030
	27/2 - 25/2			
	25/2 - 23/2	69 033.883		
	23/2 - 21/2	60 030.801		
	21/2 - 19/2	69 029.653		
	19/2 - 17/2	69 032.458		





MICROWAVE SPECTRUM OF ETHYL IODIDE

381

TABLE II—Continued

Transition	$F' - F$	ν (obs)	ν (unspl'd)	ν (calc) - ν (unspl'd)
$12_{1,11} + 11_{1,10}$	29/2 + 27/2	70 334.423	70 331.336	0.018
	27/2 - 25/2	70 329.145	70 327.766	
	23/2 + 21/2	70 328.534	70 327.766	
	19/2 - 17/2	70 327.766	70 327.766	
$12_8 + 11_8$	29/2 + 27/2	69 364.816	69 364.816	0.009
	25/2 - 23/2	69 292.605	69 292.605	
	19/2 - 17/2	69 376.470	69 376.470	
$12_9 + 11_9$	29/2 + 27/2	69 377.925	69 377.925	- 0.013
	19/2 - 17/2	69 393.816	69 393.816	
$12_{10} + 11_{10}$	29/2 + 27/2	69 392.806	69 392.806	- 0.012
	23/2 - 21/2	69 280.600	69 280.600	
	19/2 - 17/2	69 413.577	69 413.577	
$12_{11} + 11_{11}$	29/2 + 27/2	69 409.437	69 409.437	0.017
	23/2 - 21/2	69 274.103	69 274.103	
	19/2 - 17/2	69 435.732	69 435.732	
$13_{1,13} + 12_{1,12}$	31/2 + 29/2	73 810.408	73 810.408	- 0.007
	27/2 - 25/2	73 808.072	73 808.072	
	23/2 + 21/2	73 805.248	73 805.248	
	19/2 - 17/2	73 806.480	73 806.480	
$13_{1,12} + 12_{1,11}$	29/2 - 27/2	76 187.377	76 187.377	- 0.019
	25/2 - 23/2	76 175.202	76 175.202	
	21/2 + 19/2	76 179.154	76 179.154	
	17/2 - 15/2	76 184.653	76 184.653	
$14_{1,13} + 14_{0,14}$	33/2 + 31/2	37 086.932	37 086.932	- 0.042
	29/2 + 27/2	37 126.586	37 126.586	
	25/2 - 23/2	37 140.020	37 140.020	
	21/2 + 19/2	37 135.024	37 135.024	
	17/2 - 15/2	37 114.273	37 114.273	
$15_{1,14} + 15_{0,15}$	35/2 + 33/2	38 835.290	38 835.290	0.024
	31/2 + 29/2	38 874.809	38 874.809	
	27/2 - 25/2	38 884.388	38 884.388	
	23/2 + 21/2	38 863.621	38 863.621	
	19/2 - 17/2	38 830.264	38 830.264	

TABLE II—Continued

Transition $J'_{K'_1 K'_2} - J_{K_1 K_2}$	$F' - F$	ν (obs)	ν (unsplit)	$\nu(\text{calc}) - \nu(\text{unsplit})$
17 _{1,16} - 16 _{2,15}	39/2 - 37/2	32 954.469	32 964.624	- 0.025
	31/2 - 29/2	32 965.284		
	29/2 - 27/2	32 949.105		
16 _{3,14} - 17 _{2,15}	37/2 - 39/2	30 300.992	30 304.053	0.015
	27/2 - 29/2			
24 _{4,21} - 25 _{3,22}	53/2 - 55/2	37 508.696	37 512.450	0.048
	43/2 - 45/2			
26 _{2,24} - 25 _{3,23}	57/2 - 55/2	31 241.799	31 249.860	0.001
	47/2 - 45/2	31 240.071		
25 _{4,22} - 26 _{3,23}	55/2 - 57/2	31 405.887	31 408.740	- 0.052
	45/2 - 47/2			
26 _{1,25} - 26 _{0,26}	57/2 - 57/2	69 822.022	69 855.377	0.001
	47/2 - 47/2	69 818.403		

where $-2 \leq q \leq +2$ and $\chi_0 = \chi_{aa}$; $\chi_{\pm 1} = \mp \sqrt{(2/3)}\chi_{ab}$; $\chi_{\pm 2} = \sqrt{(1/6)}(\chi_{bb} - \chi_{cc})$ for a molecule of C_2 symmetry like C_2H_5I .

The matrix elements of H are obtained by simple addition of the matrix elements of H_R and H_Q . The corresponding matrix is diagonal in F and I and is nondiagonal in J and K . The nonvanishing matrix elements are

$$\langle J|J \pm 1 \rangle \text{ and } \langle J|J \pm 2 \rangle; \quad \langle K|K \pm 1 \rangle \text{ and } \langle K|K \pm 2 \rangle.$$

A computer program (SYQUAD written by Drs. Gunther and Typke) which diagonalizes the Hamiltonian and calculates the transition frequencies and line strengths was available. This program was used for values only up to $F = 19/2$ since the dimensions of the matrix increase rapidly with F :

$$D = 6(2F + 1).$$

For high F values another method had to be found. A state of a given J and a given F is linked to other states by nonvanishing matrix elements for which $J' = J, J \pm 1$ and $J \pm 2$. So, to second order, the energy levels of a given J and F may be obtained by diagonalization of a truncated matrix containing only the blocks $\langle J|J \rangle, \langle J|J \pm 1 \rangle$ and $\langle J|J \pm 2 \rangle$ and whose maximal dimension is only $D' = 5(2J + 1)$ (see Fig. 2). This truncation is particularly efficient if for a given J only the extreme F values are considered. In this case the matrix is reduced to the blocks

$$\begin{aligned} \langle J|J \rangle, \langle J|J + 1 \rangle, \text{ and } \langle J|J + 2 \rangle & \quad \text{for } F = J + I; D' = 3(2J + 3), \\ \langle J|J \rangle, \langle J|J - 1 \rangle, \text{ and } \langle J|J - 2 \rangle & \quad \text{for } F = J - I; D' = 3(2J - 1). \end{aligned}$$

With this method we have been able to calculate energy levels up to $J = 30$. It is simpler to use this computer analysis than to do the conventional second-order technique, and it is more accurate. The results of this method for low F values

were compared with the diagonalization of the complete Hamiltonian and no significant differences were found.

Rotational Hamiltonian

Since ethyl iodide is a near-prolate top we have used the rotation distortion Hamiltonian proposed by Van Eijck (16), which is better suited to the centrifugal distortion analysis of a near-symmetric molecule:

$$H = A'P_a^2 + B'P_b^2 + C'P_c^2 - D'_jP^4 - D'_{JK}P^2P_a^2 - D'_K P_a^4 \\ - 2\delta'_j P^2(P_b^2 - P_c^2) - 2R'_s[3(P_b^2P_c^2 + P_c^2P_b^2) - P_b^4 - P_c^4]. \quad (1)$$

The representation I' ($z = a; x = b; y = c$) has been chosen.

ASSIGNMENT OF THE SPECTRUM

The dipole moment of ethyl iodide points approximately in the direction of the C-I bond, producing a strong a -type spectrum and a weaker b -type spectrum. Low J lines between 5 and 30 GHz have been previously measured by Kasuya (12-14), so at the beginning of the investigation we had at our disposal approximate values for the rotational constants and the nuclear quadrupole coupling constants. The previously measured transitions were first accurately remeasured, and least-squares fitted to obtain more accurate constants. Then other transitions were assigned on the basis of their characteristic quadrupole splitting pattern and their relative intensities. A double resonance technique was used to identify and measure the weak low J b -lines ($1_{11} \leftarrow 0_{00}$; $1_{10} \leftarrow 1_{01}$ and $2_{11} \leftarrow 2_{02}$). The measured transition frequencies are listed in Table II together with their rigid rotor assignment.

DETERMINATION OF THE MOLECULAR PARAMETERS

At first sight the simplest method would be to use a program which performs an iterative least-squares fit simultaneously for the rotational constants, centrifugal distortion constants, and quadrupole coupling constants. This method requires considerable computer-time and storage capacity and moreover it is not very useful because the quadrupole coupling constants are determined mainly by the low J lines whereas the centrifugal distortion constants by the high J lines. For this reason, we chose to separately fit the experimental splittings to the quadrupole coupling constants and the hypothetical unsplit frequencies to the rotational and centrifugal distortion constants.

QUADRUPOLE COUPLING CONSTANTS

Due to the C_s symmetry of ethyl iodide, there is only one nonzero off-diagonal quadrupole coupling constant χ_{ab} . A special computer routine was written which fits the experimental splittings to the three independent parameters χ_{aa} , $\chi_{bb} - \chi_{cc}$ and $|\chi_{ab}|$ (the sign of χ_{ab} cannot be determined). It uses as a subroutine the program which performs the exact diagonalization of the total Hamiltonian. The procedure adopted for each multiplet was to take the more accurate component as the reference line ν_0 , and take the differences between all other components and the refer-

TABLE III
Comparison between Observed and Calculated Hyperfine Splittings (in MHz)

Transition $F''_K, K''_c \rightarrow F'_K, K'_c$	$F''_0 - F'_0$	$F''_i - F'_i$	Hyperfine Splitting $\Delta\nu = \nu_i - \nu_0$		$\Delta\nu(\text{calc}) - \Delta\nu(\text{meas})$ ^a
			measured	calculated	
$1_{01} \rightarrow 0_{00}$	7/2 - 5/2	3/2 - 5/2	134.502	134.557	0.055
$1_{11} \rightarrow 0_{00}$	3/2 - 5/2	5/2 - 5/2	171.173	171.162	- 0.011
		7/2 - 5/2	49.041	48.950	- 0.091
$1_{10} \rightarrow 1_{01}$	7/2 - 7/2	3/2 - 3/2	- 216.640	- 216.622	0.018
		7/2 - 5/2	310.326	310.230	- 0.096
		5/2 - 7/2	193.080	193.091	0.011
$2_{02} \rightarrow 1_{01}$	9/2 - 7/2	7/2 - 5/2	23.968	23.888	- 0.075
		5/2 - 3/2	- 341.077	- 341.173	- 0.096
		7/2 - 7/2	- 286.251	- 286.343	- 0.092
		5/2 - 5/2	103.669	103.615	- 0.054
		3/2 - 3/2	- 135.374	- 135.423	- 0.049
$2_{12} \rightarrow 1_{11}$	9/2 - 7/2	3/2 - 5/2	309.406	309.365	- 0.041
		7/2 - 5/2	- 294.136	- 294.116	0.020
		5/2 - 3/2	- 77.933	- 77.915	0.018
		7/2 - 7/2	- 171.973	- 171.905	0.068
$2_{11} \rightarrow 1_{10}$	9/2 - 7/2	5/2 - 5/2	- 249.150	- 249.076	0.074
		7/2 - 5/2	- 299.416	- 299.459	- 0.043
		3/2 - 1/2	155.101	155.096	- 0.005
		7/2 - 7/2	- 106.411	- 106.368	0.043
		5/2 - 5/2	- 271.099	- 271.091	0.008
$2_{11} \rightarrow 2_{02}$	9/2 - 9/2	3/2 - 3/2	90.575	90.586	0.011
		5/2 - 7/2	- 78.006	- 78.000	0.006
		3/2 - 5/2	4.143	4.064	- 0.079
		7/2 - 7/2	179.968	179.976	0.008
		5/2 - 5/2	128.623	128.616	- 0.007
$4_{13} \rightarrow 3_{12}$	11/2 - 9/2	7/2 - 3/2	- 106.349	- 106.367	- 0.018
		5/2 - 7/2	208.301	208.344	0.043
		9/2 - 7/2	- 28.924	- 28.886	0.038
		7/2 - 5/2	- 51.399	- 51.303	- 0.004
$5_{05} \rightarrow 4_{04}$	11/2 - 9/2	5/2 - 3/2	- 40.219	- 40.224	- 0.005
		3/2 - 1/2	7.810	7.858	0.048
		15/2 - 13/2	12.327	12.320	- 0.007
		13/2 - 11/2	37.952	37.931	- 0.021
		9/2 - 7/2	- 13.944	- 13.946	- 0.002
		7/2 - 5/2	- 9.752	- 9.755	0.007
		5/2 - 3/2	2.538	2.483	- 0.055

a) Standard deviation $\sigma = 0.012$ MHz

ence as the observable. Only transitions with $F \leq 15/2$ were included in the fit in order to save computer time. Lines which are the most sensitive to the quadrupole constants were of particular value. They are essentially the low J lines and the transitions which include the accidentally degenerate levels: $4_{13}-5_{05}$ and $5_{24}-7_{18}$. The fitting of the quadrupole splittings was dependent on the rotational constants. For the first fit the approximate constants of Kasuya were used. The hypothetical unsplit frequencies were then calculated using the improved values of the quadrupole constants and these were used to determine better rotational constants. This iterative procedure was repeated until convergence was achieved.

MICROWAVE SPECTRUM OF ETHYL IODIDE

385

TABLE III—Continued

Transition $J'_{K'_a} K'_{c'} \rightarrow J''_{K''_a} K''_c$	$F'_0 \rightarrow F''_0$	$F'_i \rightarrow F''_i$	Hyperfine Splitting $\Delta\nu = \nu_i - \nu_0$		$\Delta\nu(\text{calc}) - \Delta\nu(\text{meas})$
			measured	calculated	
$5_{14} \rightarrow 4_{13}$	15/2 \rightarrow 13/2	13/2 \rightarrow 11/2	- 19.741	- 19.745	- 0.004
		11/2 \rightarrow 9/2	- 32.271	- 32.292	- 0.021
		9/2 \rightarrow 7/2	- 37.536	- 37.512	0.024
		7/2 \rightarrow 5/2	- 36.579	- 36.527	0.052
		5/2 \rightarrow 3/2	- 24.921	- 24.925	- 0.004
$5_{24} \rightarrow 4_{23}$	15/2 \rightarrow 13/2	13/2 \rightarrow 11/2	- 48.238	- 48.196	0.042
		11/2 \rightarrow 9/2	- 54.842	- 54.855	- 0.013
		9/2 \rightarrow 7/2	- 58.587	- 58.722	- 0.135
		7/2 \rightarrow 5/2	- 33.342	- 33.347	- 0.005
		5/2 \rightarrow 3/2	6.798	6.820	0.022
$5_{14} \rightarrow 5_{05}$	15/2 \rightarrow 15/2	7/2 \rightarrow 7/2	4.057	4.042	- 0.015
		5/2 \rightarrow 5/2	- 30.443	- 30.458	- 0.015

The splittings are listed in Table III and the derived quadrupole constants in Table IV. The constants calculated from the experimental splittings refer to the principal inertial axis system. To transform the quadrupole coupling tensor to its own principal axes system, a rotation of an angle θ around the c principal axis has to be performed. The transformed constants are also given in Table IV.

TABLE IV
Quadrupole Coupling Constants (MHz) of $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I}^{a,b}$

χ_{aa}	- 1478.111(68)	χ_{zz}	- 1815.693 (210)
χ_{bb}	564.464(76)	χ_{xx}	902.046 (138)
χ_{cc}	913.648(73)	χ_{yy}	913.648 (73)
χ_{ab}	896.38(47)	η^c	0.00639
θ_{za}^d 20°637			

a) The uncertainties shown in parentheses are in units of the last digit and are standard errors.

b) χ_{aa} , χ_{bb} , χ_{cc} refer to the principal inertial axes. x , y , z are principal axes of the field gradient: z approximately along the CI bond and y perpendicular to the molecular symmetry plane.

c) Asymmetry parameter $\eta = (\chi_{xx} - \chi_{yy})/\chi_{zz}$

d) Angle between the principal inertial axis a and the principal quadrupole axis z .

TABLE V
Rotational Constants (MHz), Centrifugal Distortion Constants (kHz) and
Correlation Matrix of Ethyl Iodide^a

A'	29 116.321 03 (788)	1.000							
B'	2 979.553 89 (77)	0.687	1.000						
C'	2 796.432 01 (90)	0.675	0.929	1.000					
D' _J	1.165 3 (24)	0.585	0.783	0.788	1.000				
D' _{JK}	- 11.952 1 (84)	0.239	0.383	0.366	0.035	1.000			
D' _K	260.287 (745)	0.682	0.614	0.617	0.904	- 0.204	1.000		
S' _J	0.113 329 (156)	- 0.388	- 0.387	- 0.672	- 0.612	- 0.023	- 0.336	1.000	
R' _S	- 0.004071 (205)	0.579	0.607	0.614	0.911	- 0.176	0.844	- 0.566	1.000

a) The uncertainties shown in parentheses are in units of the last digit and are standard errors.

Rotational Constants and Centrifugal Distortion Constants

The hypothetical unsplit frequencies were calculated with the constants of Table IV following the procedure previously outlined. They are listed in Table II. The determinable quantities derived from the fit to these frequencies are shown in Table V together with their standard deviation and their correlation matrix. All the parameters are well determined. The standard deviation of the fit $\sigma = 31$ kHz is of the same order of magnitude as the measurement accuracy. (When employing Watson's Δ parameters, we obtained a somewhat higher standard deviation: $\sigma = 39$ kHz). This shows that the method we have used to calculate the hypothetical unsplit frequencies is quite appropriate (the contribution of the iodine spin-rotation interaction is very likely to be greater than 100 kHz for some of the high J lines we have measured). Moreover, there are only two correlation coefficients greater than 0.9: $\rho(D'_J, D'_K) = 0.904$ and $\rho(D'_J, R'_S) = 0.911$. This result may be considered to be very satisfactory.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors wish to thank Professor Rudolph for allowing them to use his double resonance equipment in Ulm. They are indebted to Professor Zeil and Dr. Günther of Tübingen University and to Dr. Typke of Ulm University for sending them a copy of their computer programs. They would also like to thank Dr. H. Jones for reading and criticizing original manuscript.

RECEIVED: July 18, 1979

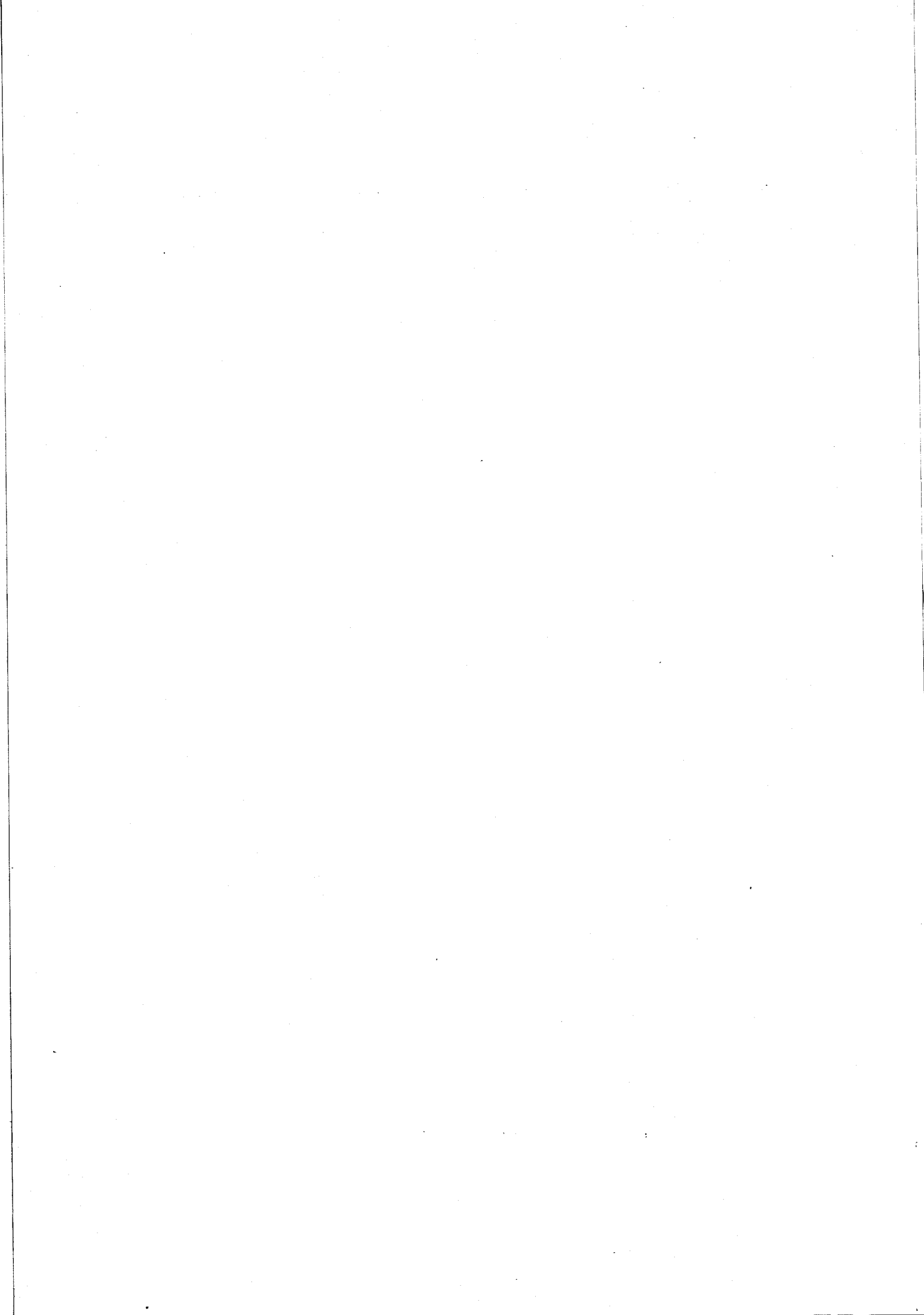
REFERENCES

1. M. J. MOLONEY AND L. C. KRISHER, *J. Chem. Phys.* **45**, 3277-3283 (1966).
2. M. J. MOLONEY, *J. Chem. Phys.* **50**, 1981-1984 (1969).
3. P. GRONER AND A. BAUDER, *J. Mol. Spectrosc.* **74**, 259-281 (1979).
4. Y. SASADA, Y. NIIDE, M. TAKANO, AND T. SATOH, *J. Mol. Spectrosc.* **66**, 421-427 (1977).

MICROWAVE SPECTRUM OF ETHYL IODIDE

387

5. M. TAKANO, *J. Mol. Spectrosc.* 75, 41-52 (1979).
6. P. GRONER, Y. S. LI, AND J. R. DURIG, *J. Mol. Spectrosc.* 72, 20-25 (1978).
7. W. CAMINATI AND P. FORTI, *Chem. Phys. Lett.* 29, 239-241 (1974).
8. A. M. MIRRI AND W. CAMINATI, *Chem. Phys. Lett.* 8, 409-412 (1971).
9. P. D. MALLINSON, *J. Mol. Spectrosc.* 55, 94-107 (1975).
10. H. P. BENZ, A. BAUDER, AND HS. H. GUNTARD, *J. Mol. Spectrosc.* 21, 156-164 (1966).
11. T. OKA, *J. Chem. Phys.* 45, 752-753 (1966).
12. T. KASUYA AND T. OKA, *J. Phys. Soc. Japan* 14, 980-981 (1959).
13. T. KASUYA AND T. OKA, *J. Phys. Soc. Japan* 15, 296-303 (1960).
14. T. KASUYA, *J. Phys. Soc. Japan* 15, 1273-1277 (1960).
15. W. ZEIL, *Fortschr. Chem. Forsch.* 30, 103-153 (1972).
16. B. P. VAN EIJCK, *J. Mol. Spectrosc.* 53, 246-249 (1974).



Microwave Spectrum of Ethyl Iodide: Internal Rotation Analysis

D. Boucher, A. Dubrulle, and J. Demaison

Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne, Laboratoire associé au C.N.R.S., no. 249,
Université de Lille I

Z. Naturforsch. 35a, 442-446 (1980); received February 29, 1980

The rotational spectra of the first excited state of the methyl torsion and the CCI-in plane deformation of $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I}$ have been studied. A Coriolis interaction between these two modes has been found. Splittings of transitions in the first excited torsional state show that the barrier hindering internal rotation of the methyl group is 3.62 kcal/mole. This value agrees quite well with the value previously reported from Raman studies. It is internally consistent and similar to the other ethyl halides.

It was empirically found [1] that the methyl barrier in substituted ethanes $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{X}$ slightly increases when the electronegativity of the substituent X decreases. Consequently the barrier in ethyl iodide would be expected to be greater than in ethyl fluoride where $V_3 = 3.30$ kcal/mole [2] and of the same order of magnitude as in ethyl bromide: $V_3 = 3.57$ kcal/mole [3]. From a microwave study it was in fact shown that $V_3 = 3.22$ kcal/mole [4], somewhat lower than expected from the above considerations. On the other hand a Raman investigation in gas phase [5] has given $V_3 = 3.67$ kcal/mole, which is considerably higher than the value previously reported from microwave studies but in good agreement with the values found for the other ethyl halides.

To clear up this discrepancy we have reinvestigated the microwave spectrum of $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I}$. The spectra were recorded in the region from 5 to 80 GHz with a conventional microwave spectrometer employing 25 kHz Stark-modulation. For the high resolution measurements a 8 m-absorption cell was used, the sample pressure was 5 m-Torr and the temperature approximately -50°C . The analysis of the ground state spectrum is reported elsewhere [6].

${}^2R_{01}$ transitions of two excited states of nearly equal intensity were easily identified, both at the low frequency side of the ground state transitions. No lines were found to be split. The ${}^bQ_{1,-1}$ lines were much more difficult to find because they were very far from the ground state lines. The ${}^bQ_{1,-1}$ lines of one excited state shows a doublet splitting while

the other state has very sharp lines. The split lines probably belong to the first excited torsional state which was calculated at $\nu_{13} (a'') = 259 \text{ cm}^{-1}$ [7] and the other state was most likely the in-plane CCI bend, measured in gas phase as $\nu_{11} (a') = 258 \text{ cm}^{-1}$ [7]. The relative intensities are in agreement with this vibrational assignment.

The energy difference between these two vibrational levels is only about 1 cm^{-1} . Hence, the rotational spectra of these two states are expected to be perturbed by a Coriolis interaction. Indeed, an attempt to fit these spectra to an appropriate centrifugal distorted Hamiltonian [8] gave a poor fit. On the other hand a fit without the ${}^bQ_{1,-1}$ lines was satisfactory but the A-rotational constants were very inaccurate. To overcome this difficulty we have used a weighted least squares method giving a weight 100 times lower to the ${}^bQ_{1,-1}$ lines. In this way the ${}^2R_{0,1}$ lines could be well reproduced (see Tables 1, 2 and 3) and the A-rotational constants were also determined (Table 4). These two constants deviate considerably from the ground state A constant in opposite directions. This indicates the existence of an a-type Coriolis interaction between the two states. The state with negative deviation of A is the lower frequency, it is the CCI in-plane deformation. So the torsion lies a few cm^{-1} above this state. This is in good agreement with the vibrational assignment of Ref. [7].

The A-E doublet splitting of the excited torsional state can be affected by the Coriolis interaction. A treatment of this perturbation has been given by Dreizler and coll. [9, 10, 11]. But for the case of a high barrier and small asymmetry, it was shown by Laurie [12] that the contribution from Coriolis

Reprint requests to be sent to Dr. J. Demaison, U.E.R. de Physique Fondamentale, Université de Lille I, F-59655 Villeneuve d'ASCQ Cedex, France.

Table 1. $^a K_01$ Transitions (MHz) of CH_3CH_2 in the first excited state of the methyl torsion.

Transition $J' K' K_0' \leftarrow J K_p K_0$	$F' \leftarrow F$	ν (obs.)	ν (unsplit) ^a	ν (calc.)- ν (unsplit)	Transition $J' K' K_0' \leftarrow J K_p K_0$	$F' \leftarrow F$	ν (obs.)	ν (unsplit) ^a	ν (calc.)- ν (unsplit)
$2_{02} \leftarrow 1_{01}$	$3/2 \leftarrow 3/2$	11 432.39	11 535.20	- 0.45	$5_{14} \leftarrow 4_{13}$	$5/2 \leftarrow 3/2$	29 209.20	29 299.91	- 0.18
	$5/2 \leftarrow 3/2$	11 225.75				$7/2 \leftarrow 5/2$	35 154.20	35 156.40	- 0.18
	$5/2 \leftarrow 5/2$	11 672.20				$9/2 \leftarrow 7/2$	35 143.12		
	$7/2 \leftarrow 7/2$	11 346.24				$11/2 \leftarrow 9/2$	35 151.00		
	$7/2 \leftarrow 5/2$	11 592.31				$13/2 \leftarrow 11/2$	35 101.30		
$2_{12} \leftarrow 1_{11}$	$7/2 \leftarrow 7/2$	11 280.82			$15/2 \leftarrow 13/2$	35 167.00			
	$9/2 \leftarrow 7/2$	11 568.28			$17/2 \leftarrow 15/2$				
	$3/2 \leftarrow 1/2$	11 020.80	11 353.12	1.61	$7_{17} \leftarrow 6_{16}$	$9/2 \leftarrow 7/2$	39 711.63	39 716.31	- 0.20
	$5/2 \leftarrow 5/2$	11 201.49				$11/2 \leftarrow 9/2$	39 702.22		
	$7/2 \leftarrow 5/2$	11 156.47				$13/2 \leftarrow 11/2$	39 704.00		
$7/2 \leftarrow 7/2$	11 280.10			$15/2 \leftarrow 13/2$		39 712.32			
$9/2 \leftarrow 7/2$	11 452.12			$17/2 \leftarrow 15/2$		39 722.98			
$2_{11} \leftarrow 1_{10}$	$3/2 \leftarrow 1/2$	11 967.26	11 721.48	- 0.33	$12_{0,12} \leftarrow 11_{0,11}$	$19/2 \leftarrow 17/2$	88 941.01	88 942.55	2.76
	$5/2 \leftarrow 5/2$	11 538.95				$21/2 \leftarrow 19/2$	88 938.27		
	$7/2 \leftarrow 5/2$	11 510.67				$23/2 \leftarrow 21/2$	88 939.40		
	$7/2 \leftarrow 7/2$	11 703.98				$25/2 \leftarrow 23/2$	88 942.47		
	$9/2 \leftarrow 7/2$	11 811.20				$27/2 \leftarrow 25/2$	88 945.08		
$3_{03} \leftarrow 2_{02}$	$11/2 \leftarrow 9/2$	17 318.99	17 300.74	- 0.24	$12_{1,11} \leftarrow 11_{1,10}$	$19/2 \leftarrow 17/2$	70 250.04	70 252.80	1.18
	$3/2 \leftarrow 1/2$	22 699.50	22 700.51	- 0.39		$21/2 \leftarrow 19/2$	70 248.27		
$4_{14} \leftarrow 3_{13}$	$5/2 \leftarrow 3/2$	22 601.26			$23/2 \leftarrow 21/2$	70 252.21			
	$7/2 \leftarrow 5/2$	22 654.80			$25/2 \leftarrow 23/2$	70 253.01			
	$9/2 \leftarrow 7/2$	22 674.24			$27/2 \leftarrow 25/2$	70 255.11			
	$9/2 \leftarrow 9/2$	22 675.55			$29/2 \leftarrow 27/2$				
	$11/2 \leftarrow 9/2$	22 704.84							
$5_{15} \leftarrow 4_{14}$	$13/2 \leftarrow 11/2$	22 724.52							
	$5/2 \leftarrow 3/2$	28 369.22	28 374.01	- 0.14					
	$11/2 \leftarrow 9/2$	28 362.00							
	$13/2 \leftarrow 11/2$	28 381.78							

^a Calculated with the quadrupole coupling constants of the ground state (Ref. [6]).



Table 2. ^bQ Transitions (MHz) of CH₃CH₂I in the first excited state of the methyl torsion.

Transition <i>J'K', K' ← JK, K</i>	<i>F' ← F</i>	Torsional species	<i>ν</i> (obs.)	Internal rotation splitting measured	Internal rotation splitting calculated	<i>ν</i> (unsplit) ^a	<i>ν</i> (calc.)- <i>ν</i> (unsplit)
8 ₁₇ ← 8 ₀₈	11/2 ← 11/2	A	29 943.379	0.620	0.638	29 982.00	- 137.14
		E	29 943.999				
	13/2 ← 13/2	A	29 975.333	0.619			
		E	29 975.952				
	15/2 ← 15/2	A	29 998.890	0.621			
		E	29 999.511				
	17/2 ← 17/2	A	30 008.936	0.630			
		E	30 007.566				
	19/2 ← 19/2	A	29 992.941	0.626			
		E	29 993.587				
	21/2 ← 21/2	A	29 953.666	0.618			
		E	29 954.294				
9 ₁₃ ← 9 ₀₉	13/2 ← 13/2	A	30 951.225	0.675	0.670	30 987.496	- 51.39
		E	30 951.900				
	17/2 ← 17/2	A	31 005.948	0.673			
		E	31 006.821				
	19/2 ← 19/2	A	31 012.992	0.667			
		E	31 013.657				
	21/2 ← 21/2	A	30 998.658	0.673			
		E	30 999.332				
	23/2 ← 23/2	A	30 960.665	0.663			
		E	30 961.328				
10 _{1,9} ← 10 _{0,10}	15/2 ← 15/2	A	32 083.991	0.716	0.707	32 120.046	- 37.33
		E	32 084.707				
	17/2 ← 17/2	A	32 116.331	0.717			
		E	32 117.048				
	19/2 ← 19/2	A	32 138.932	0.711			
		E	32 139.643				
	21/2 ← 21/2	A	32 145.142	0.711			
		E	32 145.353				
	23/2 ← 23/2	A	32 130.044	0.709			
		E	32 130.753				
	25/2 ← 25/2	A	32 093.317	0.713			
		E	32 094.030				
11 _{1,10} ← 11 _{0,11}	17/2 ← 17/2	A	32 358.308	0.762	0.750	33 393.132	136.02
		E	32 359.070				
	19/2 ← 19/2	A	32 389.895	0.764			
		E	32 390.659				
	21/2 ← 21/2	A	33 408.994	0.743			
		E	33 409.737				
	25/2 ← 25/2	A	33 404.217	0.772			
		E	33 404.989				

^a Calculated with the quadrupole coupling constants of the ground state (Ref. [6]) and with $\nu_0 = (\nu_A + 2\nu_E)/3$.

coupling to the A-E splittings is small. This conclusion is furthermore strengthened by the fact that only the torsional excited state shows a splitting due to internal rotation. So the barrier to internal rotation of the methyl group was calculated from the splittings with the conventional principal axis method [13, 14], the calculation used second and

fourth order perturbation. The input data for this computation includes, in addition to the observed splittings, the moment of inertia of the methyl top, taken to be $I_a = 3.18 \text{ u. \AA}^2$, the rotational constants and the angle Θ (methyl top to a axis) = 48.5° . This latter quantity was obtained from an assumed structure [15]. The derivatives shown in Table 4

Table 3. Rotational Transitions (MHz) of $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I}$ in the first excited state of the in plane-CXI deformation.

Transition $J'K', K'' \leftarrow JK, K_0$	$F' \leftarrow F$	ν (obs.)	ν (unsplitted)	ν (calc.)- ν (unsplitted)	Transition $J'K', K'' \leftarrow JK, K_0$	$F' \leftarrow F$	ν (obs.)	ν (unsplitted)	ν (calc.)- ν (unsplitted)
$2_{02} \leftarrow 1_{01}$	$3/2 \leftarrow 1/2$	11 609.89	11 620.07	0.37	$0_{15} \leftarrow 0_{14}$	$7/2 \leftarrow 5/2$	35 088.19	35 090.25	0.64
	$3/2 \leftarrow 3/2$	11 417.35				$9/2 \leftarrow 7/2$	35 070.85		
	$5/2 \leftarrow 3/2$	11 211.84				$11/2 \leftarrow 9/2$	35 084.80		
	$5/2 \leftarrow 5/2$	11 056.28				$13/2 \leftarrow 11/2$	35 095.22		
	$3/2 \leftarrow 5/2$	11 861.70				$15/2 \leftarrow 13/2$	35 100.50		
	$7/2 \leftarrow 5/2$	11 676.60				$17/2 \leftarrow 15/2$	39 080.26	39 084.38	0.73
$2_{12} \leftarrow 1_{11}$	$5/2 \leftarrow 7/2$	11 340.24			$7_{17} \leftarrow 6_{16}$	$9/2 \leftarrow 7/2$	39 069.90		
	$7/2 \leftarrow 7/2$	11 206.67				$11/2 \leftarrow 9/2$	39 071.02		
	$9/2 \leftarrow 7/2$	11 552.74				$13/2 \leftarrow 11/2$	39 080.90		
	$9/2 \leftarrow 9/2$	11 440.77	11 341.91	- 0.05		$15/2 \leftarrow 13/2$	39 090.95		
$2_{11} \leftarrow 1_{10}$	$7/2 \leftarrow 5/2$	11 440.96			$9_{18} \leftarrow 9_{09}$	$17/2 \leftarrow 15/2$	39 092.04		
	$7/2 \leftarrow 7/2$	11 208.97				$19/2 \leftarrow 17/2$	39 370.11	39 390.81	129.48
	$7/2 \leftarrow 9/2$	11 489.55	11 699.63	0.25		$23/2 \leftarrow 23/2$	31 270.67	31 316.17	42.05
$3_{03} \leftarrow 2_{02}$	$5/2 \leftarrow 5/2$	11 517.81			$10_{19} \leftarrow 10_{0,10}$	$15/2 \leftarrow 15/2$	31 311.45		
	$9/2 \leftarrow 7/2$	11 699.67				$17/2 \leftarrow 17/2$	31 334.77		
$4_{14} \leftarrow 3_{13}$	$11/2 \leftarrow 9/2$	17 295.95	17 277.70	0.52	$11_{1,10} \leftarrow 11_{0,11}$	$19/2 \leftarrow 19/2$	31 342.73		
	$3/2 \leftarrow 1/2$	22 081.15	22 082.29	0.40		$23/2 \leftarrow 23/2$	31 328.88		
	$5/2 \leftarrow 3/2$	22 043.15				$25/2 \leftarrow 25/2$	31 280.85		
	$7/2 \leftarrow 5/2$	22 630.73				$17/2 \leftarrow 17/2$	32 323.97	32 350.44	45.88
	$9/2 \leftarrow 7/2$	22 050.05				$19/2 \leftarrow 19/2$	32 355.51		
$5_{15} \leftarrow 4_{14}$	$11/2 \leftarrow 9/2$	22 080.66			$12_{0,12} \leftarrow 12_{0,11}$	$21/2 \leftarrow 21/2$	32 378.01		
	$13/2 \leftarrow 11/2$	22 700.18				$23/2 \leftarrow 23/2$	32 384.97		
	$13/2 \leftarrow 13/2$	28 339.21	28 351.22	0.75		$25/2 \leftarrow 25/2$	32 370.03		
$5_{14} \leftarrow 4_{13}$	$5/2 \leftarrow 3/2$	28 358.95			$13_{1,12} \leftarrow 12_{1,11}$	$27/2 \leftarrow 27/2$	32 333.20		
	$13/2 \leftarrow 11/2$	28 306.26				$19/2 \leftarrow 17/2$	68 853.58	68 855.07	1.20
	$5/2 \leftarrow 5/2$	29 243.78	29 244.40	0.55		$21/2 \leftarrow 19/2$	68 850.78		
	$11/2 \leftarrow 9/2$	29 235.61				$23/2 \leftarrow 21/2$	68 851.94		
	$13/2 \leftarrow 11/2$	29 248.80				$25/2 \leftarrow 23/2$	68 855.01		
	$16/2 \leftarrow 13/2$	29 265.62				$27/2 \leftarrow 25/2$	68 857.71		
						$29/2 \leftarrow 27/2$	75 950.05	75 948.04	0.31



Table 4. Rotational constants of CH₃CH₂I^a.

	Ground state ^b	CH ₃ -torsion ^c	CCI-bend ^c
<i>A</i>	29 116.321 (8)	29 515 (41)	28 596 (40)
<i>B</i>	2 979.564 (1)	2976.74 (7)	2969.52 (4)
<i>C</i>	2 796.452 (1)	2791.59 (6)	2790.81 (5)
α^A		-399	+520
α^B		2.82	10.04
α^C		4.86	5.64

^a All values in MHz. The uncertainties shown in parentheses are in units of the last digit and are standard errors.

^b From Ref. [6].

^c The ground state centrifugal distortion constants of Ref. [6] were used in the fit.

indicate the dependence of V_3 on the two fixed parameters I_a and Θ and on the rotational constant A , which is not accurately determined. The error of

Table 5. Internal rotation parameters of CH₃CH₂I.

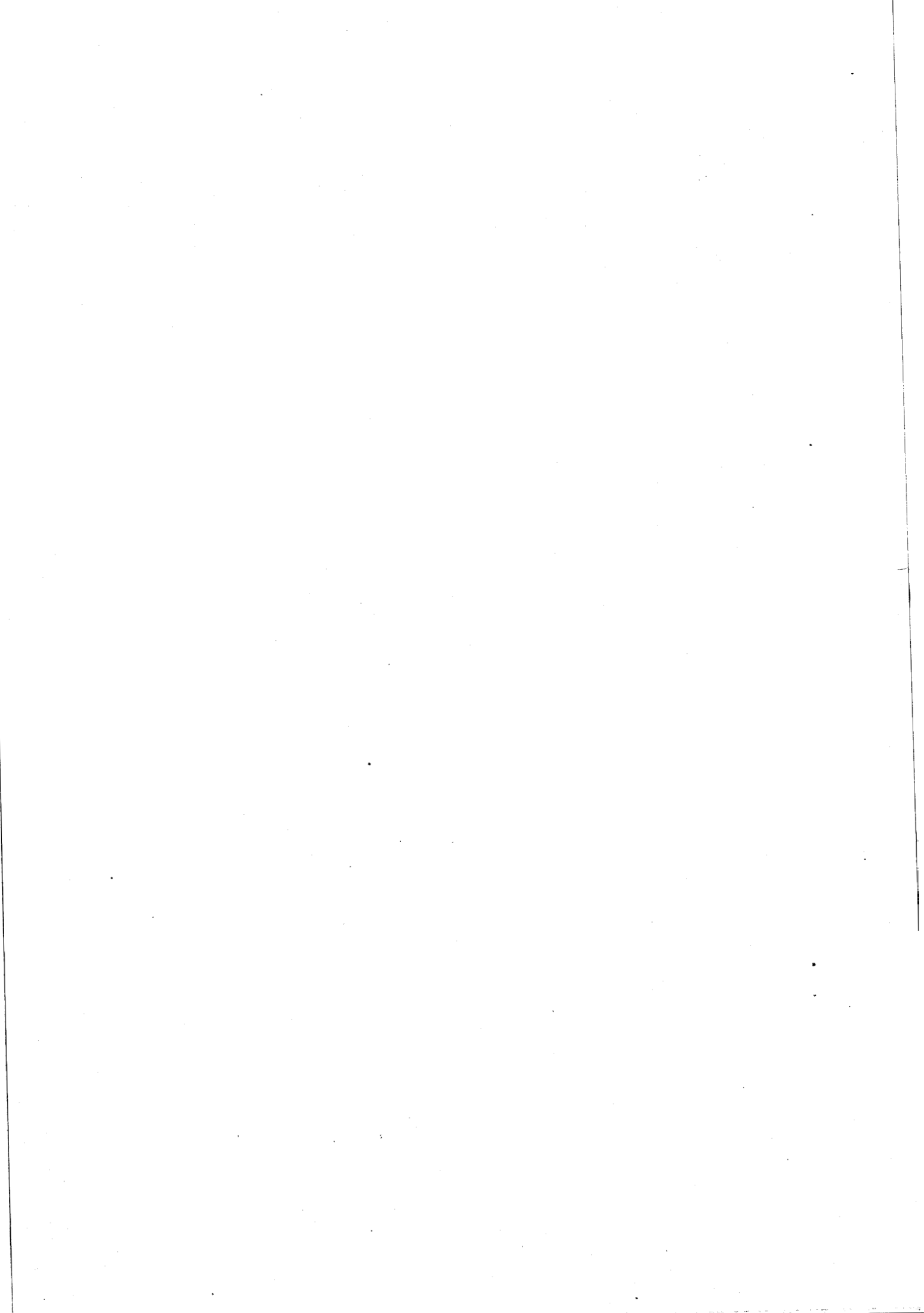
$s = 96.46 (12)^a$	$V_3 = 3 823 \pm 150 \text{ cal/mole}^b$
[with $I_a = 3.18 \text{ u}\cdot\text{\AA}^2$ and $\chi(i, a) = 48.5^\circ$ assumed]	
$\partial V_3/\partial \theta = -22 \text{ cal/mole deg}$;	
$\partial V_3/\partial I_a = -872 \text{ cal/mole u}\cdot\text{\AA}^2$;	
$\partial V_3/\partial A = 3.32 \cdot 10^{-2} \text{ cal/mole MHz}$	

^a One standard error in units of the last digit.

^b Allowance of uncertainty of I_a , $\chi(i, a)$ and A and for the Coriolis effect included.

V_3 in Table 5 makes an estimated allowance for the uncertainty of I_a , Θ and A and for the possible Coriolis effect.

- | | |
|---|--|
| <p>[1] I. Botakor, Habilitation thesis, Ulm 1979.</p> <p>[2] D. R. Herschbach, <i>J. Chem. Phys.</i> 25, 358 (1956).</p> <p>[3] D. R. Lide, <i>J. Chem. Phys.</i> 30, 37 (1959).</p> <p>[4] T. Kasuya, <i>J. Phys. Soc. Japan</i> 15, 1273 (1960).</p> <p>[5] J. R. Durig, W. E. Bucy, L. A. Carreira, and C. J. Wurrey, <i>J. Chem. Phys.</i> 60, 1754 (1974).</p> <p>[6] D. Boucher, A. Dubrulle, and J. Demaison, <i>J. Mol. Spectrosc.</i> in press.</p> <p>[7] J. R. Durig, J. W. Thompson, V. Thyagesan, and J. D. Witt, <i>J. Mol. Struct.</i> 24, 41 (1975).</p> <p>[8] B. P. van Eijck, <i>J. Mol. Spectr.</i> 53, 246 (1974).</p> | <p>[9] H. Dreizler, <i>Z. Naturforsch.</i> 23a, 1077 (1968).</p> <p>[10] H. Mäder, U. Andresen, and H. Dreizler, <i>Z. Naturforsch.</i> 28a, 1163 (1973).</p> <p>[11] H. Mäder, H. M. Heise, and H. Dreizler, <i>Z. Naturforsch.</i> 29a, 164 (1974).</p> <p>[12] V. W. Laurie, <i>J. Chem. Phys.</i> 31, 1500 (1959).</p> <p>[13] C. C. Lin and J. D. Swalen, <i>Rev. Mod. Physics</i> 31, 841 (1959).</p> <p>[14] H. Dreizler, <i>Fortschr. Chem. Forsch.</i> 10, 59 (1968).</p> <p>[15] T. Kasuya and T. Oka, <i>J. Phys. Soc. Japan</i> 15, 296 (1960).</p> |
|---|--|



B - SPECTRE DU PROPIONITRILE

Nous avons pu nous appuyer, à l'origine de cette étude, sur des résultats d'excellente précision obtenus par l'étude basse fréquence du spectre.

- Pour la rotation pure, 30 transitions ont été mesurées par DREIZLER et coll. [DRE4] entre 8 et 41 GHz. Ces transitions sont de J faibles et en majorité de type ${}^aR_{01}$. Les constantes de rotation ont été déterminées et des valeurs approximatives sont proposées pour D'_J , D'_{JK} , D'_K .

- Pour l'interaction quadripolaire, les composantes diagonales du tenseur χ (dans le référentiel principal d'inertie) ont été déterminées par LI et HARMONY [LI1]. Le tenseur χ est par ailleurs connu en totalité pour plusieurs substitués isotopiques ($\text{CH}_3\text{CD}_2\text{CN}$, $\text{CH}_2\text{DCH}_2\text{CN}^{\text{sym}}$, $\text{CH}_2\text{DCH}_2\text{CN}^{\text{asym}}$). Ces derniers résultats permettent de calculer χ_{ab} pour l'espèce normale.

- Pour la rotation interne, l'utilisation du modèle RTV à 5 degrés de liberté (3 de rotation, 1 de torsion, 1 de vibration) a conduit à la détermination de V_3 , V_6 et d'un terme noté V_{3C} qui décrit le couplage entre le mode de torsion et le mode de vibration * [DRE6], [DRE9], [DRE10].

Les constantes de rotation des divers substitués isotopiques ont permis à DREIZLER et coll. de calculer une structure r_S de très bonne précision pour l'espèce normale [DRE8].

Dans cette molécule, nous avons déjà constaté que pour une grande majorité de transitions, les structures quadripolaires et de rotation interne ne peuvent être résolues. L'étude peut donc être débutée ici par le spectre de rotation.

** Rappelons que le premier mode de torsion ($222,5 \text{ cm}^{-1}$) est en interaction de coriolis avec le mode de déformation CCN dans le plan (220 cm^{-1}).*

1 - Paramètres de rotation

Le spectre du propionitrile est très dense et la principale difficulté réside dans l'interprétation des observations.

Nous avons commencé l'étude par le relevé des transitions de type ${}^aR_{01}$ ($\Delta K_{-1} = 0, \Delta K_1 = 1$) qui présentent à ce niveau de multiples avantages :

- . ce sont les plus intenses du spectre,
- . les transitions entre couples de niveau quasi dégénérés en K présentent, en spectrométrie STARK, une allure très caractéristique. Cette propriété a été plusieurs fois utilisée et décrite antérieurement [WIN1], [DUB1],
- . les mesures effectuées précédemment par DREIZLER et coll. peuvent servir de base à une méthode d'identification du type "Bootstrap", telle que celle décrite par KIRCHHOFF [KIR1].

Nous avons pu mesurer 104 transitions de type ${}^aR_{01}$ comprises entre 8 et 240 GHz.

Ces mesures, combinées avec celles de DREIZLER et coll., permettent de déterminer avec une excellente précision les paramètres $D'_j, D'_{jK}, \delta'_j, H'_j, H'_{jK}$ du Hamiltonien de VAN EIJK - TYPKE (formule I-31) et d'obtenir une valeur approximative de D'_K .

Utilisant ces constantes nous avons procédé à une prévision du spectre de type Q. 10 transitions ${}^aQ_{01}$ ($\Delta K_{-1} = 0, \Delta K_1 = -1$) et 56 transitions ${}^bQ_{11}$ ($\Delta K_{-1} = 1, \Delta K_1 = -1$) ont été mesurées entre 9 et 240 GHz. L'interprétation du spectre a également été obtenue par la méthode "Bootstrap" de KIRCHHOFF. Une nouvelle optimisation, associée au test de STUDENT pour confirmer l'identification conduit à la détermination de l'ensemble des constantes de distorsion centrifuge quartiques et sextiques du Hamiltonien I-31 à l'exception de H'_K et H'_{10} . Les autres paramètres sont affectés d'un écart type inférieur à 10 % de leur valeur absolue.

La détermination de H'_K a été obtenue en recherchant les transitions

les mieux adaptées par la méthode des dérivées décrite au chapitre IV. Il apparaît que ces transitions doivent être de type b_R et b_P et relatives à des niveaux de J et K élevés. 49 transitions de type b_R et b_P ont pu être relevées entre 30 et 210 GHz. La plupart de ces transitions sont de J élevé et quelques unes de K élevé.

La détermination simultanée de H'_K et H'_{10} peut alors être obtenue. Nous avons effectué le test F décrit au chapitre IV de façon à confirmer la participation effective de ces constantes à l'interprétation des données.

Le paramètre H'_{10} est le moins bien déterminé. Il apparaît que sur l'ensemble des données utilisées dans la procédure d'optimisation, le terme du Hamiltonien qui contient H'_{10} n'a une contribution supérieure à 500 KHz que pour 7 transitions. La contribution la plus importante est 1,834 MHz pour la transition $47_{3,44} \rightarrow 47_{4,43}$. La méthode des dérivées ne nous a pas permis de trouver de cas plus favorable dans la gamme de fréquence inférieure à 240 GHz.

On constatera dans le détail des résultats (publication jointe) que, pour ce paramètre, dont la détermination est la plus critique, l'écart type associé est inférieur à 15 % de la valeur absolue.

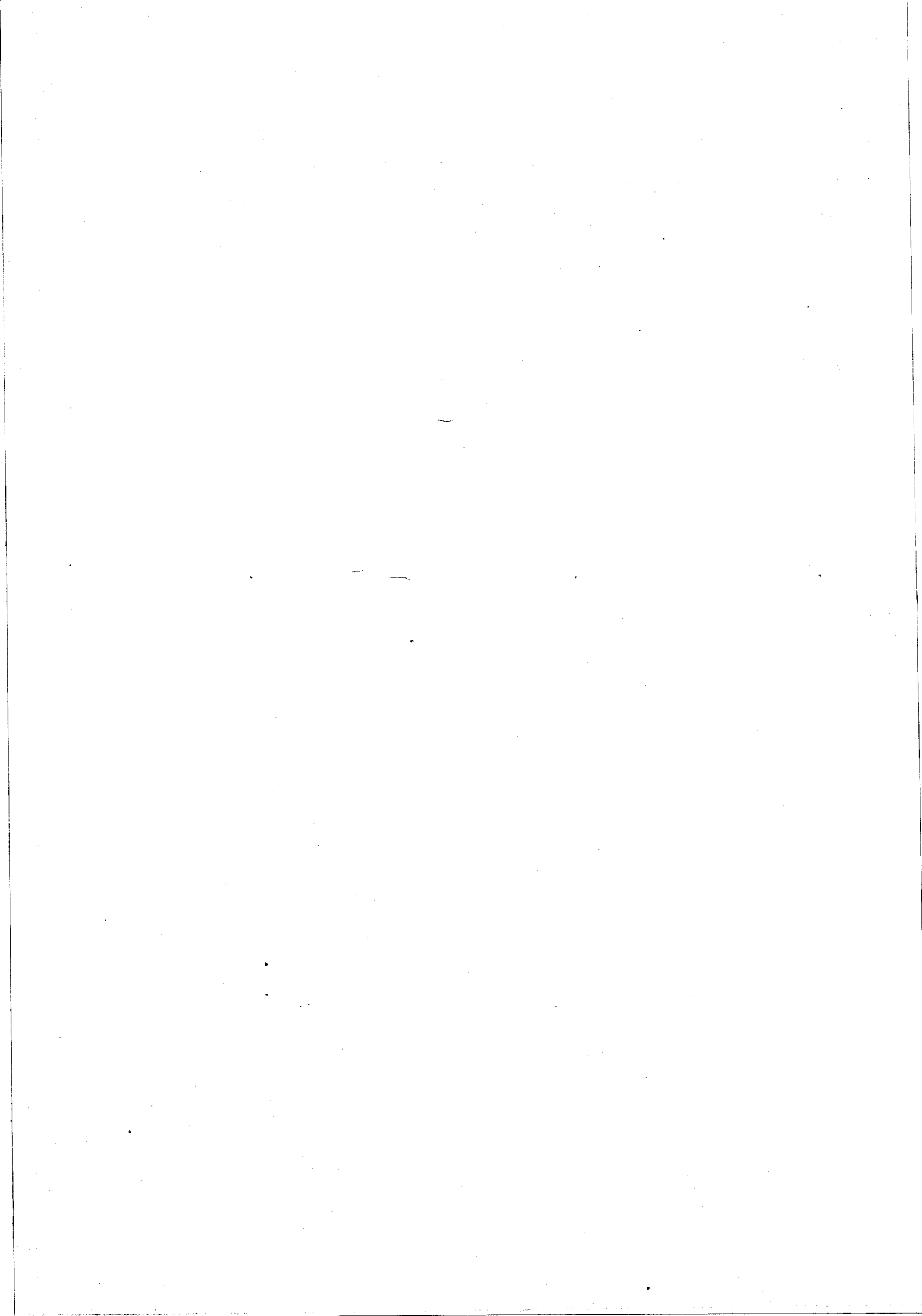
Par ailleurs, seuls trois coefficients de corrélation sont supérieurs à 0,9.

$$\rho(D'_K, H'_K) = 0,982$$

$$\rho(D'_J, H'_J) = 0,932$$

$$\rho(R'_6, H'_6) = 0,980$$

L'utilisation des paramètres obtenus permet de calculer les fréquences des transitions très intenses susceptibles d'être observées par les moyens astrophysiques. Entre 40 et 240 GHz, 23 de ces transitions peuvent être prévues avec une incertitude inférieure à 10 KHz (cf publication jointe).



Microwave Spectrum of Propionitrile Determination of the Quartic and Sextic Centrifugal Distortion Constants

J. BURIE, J. DEMAISON, A. DUBRULLE, AND D. BOUCHER

*Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne, Laboratoire associé au C.N.R.S. n° 249,
Université de Lille I, B.P. 36, F 59650 Villeneuve d'Ascq*

The ground state rotational spectrum of propionitrile has been reinvestigated between 8 and 250 GHz. A total of 218 transitions with $J \leq 48$ and $K \leq 21$ have been assigned. These data have been analyzed in terms of a reduced Hamiltonian similar to, but different from that proposed by Watson. All the determinable constants up to the sextic terms have been significantly determined. The rotational constants are (in MHz):

$$A' = 27\,663.683, \quad B' = 4\,714.187\,8, \quad \text{and} \quad C' = 4\,235.085\,2.$$

INTRODUCTION

The microwave spectrum of propionitrile ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$) has been first measured by Lerner and Dailey (1) who assigned several ground state transitions. Laurie (2) has reanalyzed the ground state spectrum and observed a Coriolis interaction between the torsional mode and the in-plane CCN bend. The barrier to internal rotation of the methyl group was determined from the splitting of the excited torsional state. The ^{14}N -quadrupole coupling was analyzed by Li and Harmony (3). The internal rotation and the quadrupole coupling for the perdeuterated species ($\text{CD}_3\text{CD}_2\text{CN}$) were also studied (4). The microwave spectra of propionitriles have also been analyzed in detail by Dreizler and coworkers, who remeasured the dipole moment, determined its direction and calculated the nitrogen quadrupole coupling tensor in its principal axis system (5). An accurate r_s structure was also computed using an over-determined set of isotopic species. In addition a model was developed with five degrees of freedom (overall rotation and the two lowest vibrations) to analyze the coupling between the methyl torsion and the CCN bending (6, 7). Using this model the coefficients V_2 and V_4 of the Fourier expansion of the hindering potential for the torsion and an interaction constant V'_{3c} for the torsion and the CCN-in plane deformation were determined (8).

However a splitting of the ground torsional state was not measured although a preliminary calculation using the constants of Ref. (8) showed that some high J -lines should be resolvable (splitting > 500 kHz). In order to be able to assign these lines it is first necessary to perform a centrifugal distortion analysis. The results of this analysis and the consequent ability to assign high- J lines, should be of interest to radio-astronomers since propionitrile has already been shown to be present in interstellar space (9).

A reduced Hamiltonian different from that of Watson was recently proposed (10, 11).

TABLE I
Measured Transitions of CH₃CH₂CN*

$J_{K_a, K_c} \rightarrow J'_{K'_a, K'_c}$	Measured frequency	Meas. minus calc. frequency	$J_{K_a, K_c} \rightarrow J'_{K'_a, K'_c}$	Measured frequency	Meas. minus calc. frequency		
^aQ₁ transitions							
0 ₀₀	1 ₀₁	8 949.26	- 0.00	23 _{5,19}	24 _{5,20}	215 400.79	- 0.02
1 ₀₁	2 ₀₂	17 391.00	- 0.03	23 _{6,18}	24 _{6,19}	215 211.38	- 0.05
1 ₁₁	2 ₁₂	17 419.56	0.00	23 _{6,17}	24 _{6,18}	215 212.36	- 0.11
2 ₁₀	2 ₁₁	18 377.71	- 0.01	23 ₇	24 ₇	215 109.05	- 0.02
2 ₀₂	3 ₀₃	26 817.30	- 0.02	23 ₈	24 ₈	215 058.60	- 0.02
2 ₁₂	3 ₁₃	26 124.88	0.09	23 ₉	24 ₉	215 039.70	- 0.02
2 ₁₁	3 ₁₂	27 561.51	- 0.07	23 ₁₀	24 ₁₀	215 041.37	- 0.03
2 ₂₁	3 ₂₂	26 848.69	0.06	23 ₁₁	24 ₁₁	215 059.20	- 0.03
2 ₂₀	3 ₂₁	26 878.23	- 0.07	23 ₁₂	24 ₁₂	215 088.21	- 0.03
3 ₀₃	4 ₀₄	35 722.20	- 0.01	23 ₁₃	24 ₁₃	215 126.71	- 0.01
3 ₁₃	4 ₁₄	34 824.07	0.03	23 ₁₄	24 ₁₄	215 173.24	- 0.01
3 ₂₂	4 ₂₃	35 792.07	0.00	23 ₁₅	24 ₁₅	215 226.86	- 0.01
7 ₁₇	8 ₁₈	69 534.35	0.04	23 ₁₆	24 ₁₆	215 286.80	- 0.04
7 ₁₆	8 ₁₇	73 346.31	0.01	23 ₁₇	24 ₁₇	215 352.66	- 0.05
8 ₀₈	9 ₀₉	79 677.51	0.01	23 ₁₈	24 ₁₈	215 424.07	- 0.02
8 ₁₈	9 ₁₉	78 183.61	- 0.02	23 ₁₉	24 ₁₉	215 500.75	- 0.06
12 _{0,12}	13 _{0,13}	113 978.27	0.02	23 ₂₀	24 ₂₀	215 582.34	0.04
12 _{2,11}	13 _{2,12}	115 394.32	- 0.04	23 ₂₁	24 ₂₁	215 668.75	0.02
12 _{3,10}	13 _{3,11}	116 579.28	0.03	24 _{0,24}	25 _{0,25}	215 119.21	- 0.01
12 _{4,9}	13 _{4,10}	116 534.10	0.04	24 _{1,24}	25 _{1,25}	215 912.18	- 0.01
12 _{4,9}	13 _{4,10}	116 527.60	0.05	25 _{0,25}	26 _{0,26}	223 553.61	0.03
12 _{5,8}	13 _{5,9}	116 473.72	0.03	25 _{1,25}	26 _{1,26}	223 385.35	0.03
12 _{6,7}	13 _{6,8}	116 451.57	- 0.03	25 _{2,25}	26 _{2,26}	231 310.42	- 0.01
12 ₇	13 ₇	116 446.66	- 0.00	25 _{2,25}	26 _{2,26}	229 265.16	- 0.00
12 ₈	13 ₈	116 451.67	0.06	25 _{3,25}	26 _{3,26}	237 405.17	- 0.01
12 ₉	13 ₉	116 463.38	0.10	25 _{3,25}	26 _{3,26}	232 790.02	- 0.01
14 _{1,13}	15 _{1,14}	136 541.27	- 0.03	25 _{4,25}	26 _{4,26}	237 170.45	0.01
14 _{2,12}	15 _{2,13}	136 822.40	- 0.03	25 _{4,22}	26 _{4,23}	233 654.02	- 0.04
15 _{0,15}	16 _{0,16}	139 335.92	- 0.07	25 _{4,21}	26 _{4,22}	234 423.36	0.02
15 _{1,14}	16 _{1,15}	138 351.05	0.01	25 _{5,21}	26 _{5,22}	233 441.10	0.02
15 _{1,14}	16 _{1,15}	145 418.01	- 0.02	25 _{5,20}	26 _{5,21}	233 498.30	0.01
15 _{2,13}	16 _{2,14}	142 346.33	0.02	25 _{6,19}	26 _{6,20}	223 207.38	0.06
15 _{3,12}	16 _{3,13}	146 120.04	- 0.03	25 _{6,20}	26 _{6,21}	233 205.09	0.05
15 _{3,12}	16 _{3,13}	143 529.20	0.00	25 ₇	26 ₇	232 998.74	- 0.00
15 _{3,12}	16 _{3,13}	144 104.74	- 0.01	25 ₈	26 ₈	232 967.57	- 0.01
15 _{4,11}	16 _{4,12}	143 535.29	0.00	25 ₉	26 ₉	232 962.32	- 0.01
15 _{4,11}	16 _{4,12}	143 406.56	0.01	25 ₁₀	26 ₁₀	232 975.51	- 0.01
15 _{5,10}	16 _{5,11}	143 357.11	- 0.06	25 ₁₁	26 ₁₁	233 002.70	0.01
15 ₇	16 ₇	143 335.30	- 0.02	25 ₁₂	26 ₁₂	233 041.09	0.01
15 ₈	16 ₈	143 343.94	- 0.04	25 ₁₃	26 ₁₃	233 088.86	- 0.01
15 ₉	16 ₉	143 360.06	- 0.01	25 ₁₄	26 ₁₄	233 144.77	- 0.05
15 ₁₁	16 ₁₁	143 383.03	0.01	25 ₁₅	26 ₁₅	233 277.94	- 0.03
15 ₁₂	16 ₁₂	143 410.76	0.00	25 ₁₆	26 ₁₆	233 354.02	- 0.05
15 ₁₃	16 ₁₃	143 443.05	- 0.08	25 ₁₇	26 ₁₇	233 436.06	- 0.04
15 ₁₅	16 ₁₅	143 519.12	- 0.01	25 ₁₈	26 ₁₈	233 523.50	- 0.03
23 _{0,23}	24 _{0,24}	206 587.81	- 0.03	25 ₁₉	26 ₁₉	233 616.38	0.01
23 _{1,22}	24 _{1,23}	214 498.09	0.01	^bQ₀ transitions			
23 _{1,23}	24 _{1,24}	206 434.34	0.07	9 ₁₉	9 ₁₈	21 482.60	0.10
23 _{2,22}	24 _{2,23}	212 038.27	- 0.01	11 _{1,11}	11 _{1,10}	31 383.55	- 0.03
23 _{2,21}	24 _{2,22}	219 505.59	0.01	16 _{1,16}	16 _{1,15}	63 192.73	0.04
23 _{3,20}	24 _{3,21}	218 389.97	- 0.04	12 _{2,12}	12 _{2,11}	9 276.24	- 0.01
23 _{3,21}	24 _{3,22}	215 058.07	0.05	27 _{2,26}	27 _{2,25}	91 008.34	0.01
23 _{4,20}	24 _{4,21}	215 620.19	- 0.00	33 _{3,31}	33 _{3,30}	70 684.56	- 0.02
23 _{4,19}	24 _{4,20}	216 077.24	0.04	34 _{3,32}	34 _{3,31}	79 058.78	0.02
23 _{5,18}	24 _{5,19}	215 427.99	0.01	36 _{3,34}	36 _{3,33}	96 905.47	0.04
				41 _{3,39}	41 _{3,38}	145 821.32	0.04
				42 _{3,40}	42 _{3,39}	155 939.36	0.12

This Hamiltonian should be more suited for the centrifugal distortion analysis of a near-symmetric top molecule. Since propionitrile is a near prolate top ($\kappa = -0.959$), this is a good opportunity to check this new Hamiltonian.

EXPERIMENTAL

The sample of CH₃CH₂CN was obtained commercially and was used without further purification. The spectrum was observed in the frequency region from 8-80 GHz



MICROWAVE SPECTRUM OF PROPIONITRILE

TABLE I—Continued

$J''_K''K'_a'' \rightarrow J'_K'K'_a'$	Measured frequency	Meas. minus calc. frequency	$J''_K''K'_a'' \rightarrow J'_K'K'_a'$	Measured frequency	Meas. minus calc. frequency
<u>$b_{0,1}$ transitions</u>					
101 110	23 428.14	- 0.00	43 _{a,39} 43 _{s,38}	156 146.18	- 0.01
202 211	23 914.84	0.01	44 _{a,40} 44 _{s,39}	153 031.44	0.06
303 312	24 658.73	0.03	47 _{a,43} 47 _{s,42}	146 253.54	- 0.01
404 413	25 676.18	0.03	48 _{a,44} 48 _{s,43}	145 081.65	0.04
505 514	26 388.67	- 0.01	<u>$b_{0,1}$ and $b_{0,2}$ transitions</u>		
606 615	28 622.29	0.02	090 111	31 898.29	- 0.01
707 716	30 606.46	- 0.07	101 212	40 368.59	- 0.01
808 817	32 373.25	0.04	111 312	31 388.43	0.00
160,16 161,15	68 413.73	- 0.03	121 413	13 937.93	0.07
170,17 171,16	74 901.26	0.02	131 514	21 270.96	- 0.02
200,20 201,19	96 288.10	- 0.09	141 615	23 710.84	0.03
260,26 261,25	142 722.91	- 0.02	151 716	72 004.91	0.01
270,27 271,26	150 415.37	0.05	161 817	13 629.96	0.01
360,36 361,35	215 975.63	- 0.03	171 918	79 442.16	- 0.02
515 524	73 184.52	- 0.02	181 929	141 523.67	- 0.07
616 625	74 646.86	- 0.11	191 938	21 339.85	0.08
717 726	76 360.20	0.06	201 1029	148 362.76	- 0.01
818 827	78 326.28	- 0.08	211 919	74 051.95	0.01
131,12 132,11	58 287.74	0.01	221 1019	32 484.04	0.05
131,13 132,12	92 000.93	0.03	111,11 120,12	94 178.68	0.01
141,13 142,12	98 189.89	0.03	132,12 141,13	78 606.72	0.03
141,14 142,13	95 502.40	- 0.02	140,14 151,15	137 109.87	- 0.06
151,14 152,13	58 470.38	- 0.02	150,15 161,16	144 557.08	0.01
161,15 162,14	59 173.08	0.04	161,16 170,17	142 535.75	0.06
211,20 212,19	70 149.23	0.03	160,16 171,17	152 415.35	- 0.03
231,22 232,21	78 436.36	0.01	170,17 181,18	159 785.54	- 0.03
241,24 242,23	142 928.32	0.04	171,17 180,18	151 912.35	- 0.01
261,25 262,24	95 104.15	0.08	182,17 191,18	137 322.13	0.03
261,26 262,25	154 557.36	- 0.08	183,18 192,17	77 498.88	- 0.03
351,35 352,34	211 383.70	0.05	203,18 195,13	74 950.05	0.10
202,19 203,17	95 727.52	- 0.01	205,18 198,14	74 936.10	0.21
212,19 213,18	93 755.00	- 0.06	192,18 201,19	149 683.47	- 0.02
222,20 223,19	91 999.46	- 0.04	233,21 242,22	142 687.30	- 0.02
242,23 243,22	138 999.39	- 0.01	287,22 278,19	95 521.48	- 0.15
262,25 263,24	145 797.10	0.01	287,21 279,20	279.20	0.26
272,26 273,25	149 571.06	- 0.03	283,25 292,27	209 378.31	- 0.01
292,27 293,26	91 018.22	- 0.03	283,25 292,28	65 725.08	0.05
312,29 313,28	95 739.38	0.05	329,24 3110,21	152 104.88	0.10
412,39 413,38	156 049.14	- 0.01	329,23 3110,22	3.10	
173,14 174,13	159 330.80	0.04	339,26 329,23	96 720.40	- 0.12
183,15 184,14	158 436.93	- 0.01	339,25 329,24	- 0.02	
193,16 194,15	157 344.13	- 0.05	359,28 349,25	78 553.80	- 0.19
203,17 204,16	156 030.08	0.05	359,27 349,26	0.10	
213,18 214,17	154 475.98	0.04	359,30 365,31	77 667.98	0.02
223,19 224,18	152 669.55	0.03	359,29 365,32	73 629.37	0.02
233,20 234,19	150 606.80	0.04	3710,28 3611,25	153 262.32	- 0.08
253,22 254,21	145 749.11	0.01	3710,27 3611,26	32 317.03	- 0.08
263,23 264,22	143 002.61	0.01	375,31 385,34	140 943.29	- 0.01
273,24 274,23	140 097.18	0.05	395,34 404,37	146 473.29	0.02
283,25 284,24	137 086.75	0.04	405,35 414,38	151 380.16	0.08
463,43 464,42	140 760.75	- 0.00	415,36 424,39	145 002.32	- 0.24
473,44 474,43	146 382.50	- 0.01	416,36 425,37	154 424.80	0.05
			4211,32 4112,29		0.05
			4211,31 4112,30		0.05

a) All values in MHz. Where only one subscript is given for a transition the K-type asymmetry doubling was unresolved.

using a 5 kHz Stark-modulated spectrometer. Three cells of different length and different cross section were used. Between 60 GHz and 240 GHz a video spectrometer was employed. For measurements up to 120 GHz Varian klystrons were used in their fundamental mode. Above 120 GHz, millimeter waves were generated by harmonic multiplication of the frequencies of Varian klystrons covering the frequency range 62-80 GHz. The use of a digital averager (Schlumberger MN2V256) considerably increased the sensitivity of the video spectrometer and improved the accuracy of the measurements.

Because of the large dipole moment and the presence of unresolvable ¹⁴N nuclear



quadrupole coupling and internal rotation fine structure, the lines were broad even though the sample pressure was low (5-20 m Torr). The accuracy of the frequency measurements was mainly dependent on the width of the lines and for lines with negligible splitting, it is better than 50 kHz. All spectra were measured at room temperature.

THE HAMILTONIAN

Since the pioneering work of Watson (12) much work has been devoted both to the theoretical (13, 14) and numerical (15, 16) aspects of the centrifugal distortion analysis. Watson has shown that the rotational Hamiltonian of an asymmetric top molecule may be transformed by means of a unitary transformation which allows the indeterminate parameters to be eliminated. The coefficients s_{ijk} of this unitary transformation may be chosen quite arbitrarily and Watson has proposed those which give only non-zero matrix elements with $\Delta K = 0$ and ± 2 , so that the tridiagonal form of the energy matrix is conserved. For details, see the original paper of Watson (12). However when the molecule is a nearly symmetric top, this choice produces a poor convergence for the Hamiltonian (17). Winnewisser and Van Eijck (10, 18) suggested another choice for the quadratic parameter s_{111} which is better suited to the centrifugal distortion analysis of a near symmetric top up to P^4 terms. This work has been recently extended to P^6 terms by Typke (11) who has discussed the better choice for the three sextic parameters s_{311} , s_{131} , and s_{113} . In this case the rotation-distortion Hamiltonian may be written in the following form:

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & A'P_a^2 + B'P_b^2 + C'P_c^2 - D'_J P^4 - D'_{JK} P^2 P_a^2 - D'_K P_a^4 - 2B'_J P^2 (P_b^2 - P_c^2) \\ & - 2R'_6 [3(P_b^2 P_c^2 + P_c^2 P_b^2) - P_b^4 - P_c^4] + H'_J P^6 + H'_{JK} P^4 P_a^2 + H'_{KJ} P^4 P_a^2 \\ & + H'_K P_a^6 + H'_6 P^6 (P_b^2 - P_c^2) + \frac{1}{2} H'_3 P^2 [P_b^4 + P_c^4 - 3(P_b^2 P_c^2 + P_c^2 P_b^2)] \\ & + H'_{10} (P_b^2 - P_c^2)^2. \end{aligned}$$

The representation I' has been chosen. This Hamiltonian has non-vanishing matrix elements $\langle K|K\rangle$, $\langle K|K \pm 2\rangle$ and $\langle K|K \pm 4\rangle$, $\langle K|K \pm 6\rangle$, its diagonalization has been discussed in Ref. (11). The parameters in the hamiltonian may be determined by a weighted least squares method using programs written by Dr. V. Typke of ULM University.

ANALYSIS OF THE SPECTRUM

The dipole moment of propionitrile points approximately in the direction of the C=N bond (5), producing a strong a -type spectrum and a weaker b -type spectrum. The low J lines between 8 and 41 GHz have been accurately measured by Dreizler (7), so at the beginning of the investigation we had at our disposal approximate values for the centrifugal distortion constants D'_J , D'_{JK} , and D'_K . The ${}^2R_{01}$ transitions were first measured and the assignment was made by the bootstrap method as described by Kirchhoff (16). At the beginning of the assignment the observation of the small splitting of the K-doublet transitions was also of great help (18): for instance the splitting of the $23_6 \rightarrow 24_6$ transitions is only 0.78 MHz. Then the transitions ${}^2Q_{01}$ ($1 \leq K \leq 3$) and ${}^2Q_{11}$ ($0 \leq K \leq 4$) were assigned using the bootstrap method. After that the ${}^6R_{11}$ and ${}^6P_{11}$ lines could be assigned without too much difficulty. The calculation

TABLE III
Frequency Prediction for the $J_{0J} \rightarrow (J+1)_{0,J+1}$ Transitions

$J_{K-K'}$	$J'_{K'-K'}$	Frequency (MHz)	Standard Deviation (MHz)
4 ₀₄	5 ₀₅	44 596.993	3
5 ₀₅	6 ₀₆	53 435.337	4
6 ₀₆	7 ₀₇	62 231.175	4
7 ₀₇	8 ₀₈	70 979.528	5
8 ₀₈	9 ₀₉	79 677.504	5
9 ₀₉	10 _{0,10}	88 323.754	6
10 _{0,10}	11 _{0,11}	96 919.754	6
11 _{0,11}	12 _{0,12}	105 469.300	6
12 _{0,12}	13 _{0,13}	113 978.247	5
13 _{0,13}	14 _{0,14}	122 453.247	6
14 _{0,14}	15 _{0,15}	130 903.910	6
15 _{0,15}	16 _{0,16}	139 335.993	6
16 _{0,16}	17 _{0,17}	147 756.770	6
17 _{0,17}	18 _{0,18}	156 171.561	6
18 _{0,18}	19 _{0,19}	164 584.725	6
19 _{0,19}	20 _{0,20}	172 998.754	5
20 _{0,20}	21 _{0,21}	181 415.462	5
21 _{0,21}	22 _{0,22}	189 835.745	6
22 _{0,22}	23 _{0,23}	198 259.901	6
23 _{0,23}	24 _{0,24}	206 687.837	6
24 _{0,24}	25 _{0,25}	215 119.218	7
25 _{0,25}	26 _{0,25}	223 553.580	7
26 _{0,26}	27 _{0,27}	231 990.408	8

of the standardized residuals

$$t(\Delta\nu_i) = \frac{\Delta\nu_i}{\sqrt{(s^2/w_i - \sigma_i^2)}}$$

which should follow a Student's t distribution was of a great utility in checking the assignment of each individual line (16). In the above equation σ_i is the standard deviation of the calculated frequency of the i th transition, w_i the weight of the i th transition, s the standard deviation of the fit and $\Delta\nu_i$ the residual for the i th transition. Finally to improve the accuracy of the constant H'_k , some ${}^bP_{11}$ and ${}^bP_{13}$ lines of high K ($K \leq 12$) were measured. As these lines are K -doublet transitions, they are split by internal rotation (19) and should consequently appear as sextets. In some favorable cases it was possible to partially resolve this fine structure, but they were generally observed as very broad lines ($\Delta\nu \approx 1$ MHz). A lower weight was attached to these lines (accuracy from 100 kHz to 300 kHz) in the least squares fit. The measured frequencies are listed

in Table I. The determinable quantities derived from the fit to the spectrum are listed in Table II together with their standard deviation and their correlation matrix. There are only three correlation coefficients greater than 0.9: $\rho(D'_k, H'_k) = 0.982$; $\rho(D'_j, H'_j) = 0.932$, and $\rho(R'_s, H'_s) = 0.980$. This result may be considered as very satisfactory and all the parameters are well determined. The constant which is least well determined is H'_{10} , but its contribution to the frequencies is greater than 500 kHz for only seven transitions, its greatest contribution being 1.384 kHz for the $47_{3,44} \rightarrow 47_{4,43}$ transition. Compared to the experimental uncertainty which is less than 50 kHz, it can be concluded that this parameter is reliably determined. Moreover a statistical F -test (20) carried out showed this to be the case.

CONCLUSION

As expected the reduced Hamiltonian proposed by Van Eijck and Typke could be applied with success to the near symmetric top propionitrile. It has allowed us to accurately determine all the quartic and sextic centrifugal distortion constants. So it is possible to predict the frequencies of the strongest lines of the spectrum with a sufficient accuracy. These lines ($J_{0J} \rightarrow J + 1_{0,J+1}$) are summarized in Table III together with their calculated standard deviation. They may be useful for the identification of propionitrile in interstellar space or for analytical purposes.

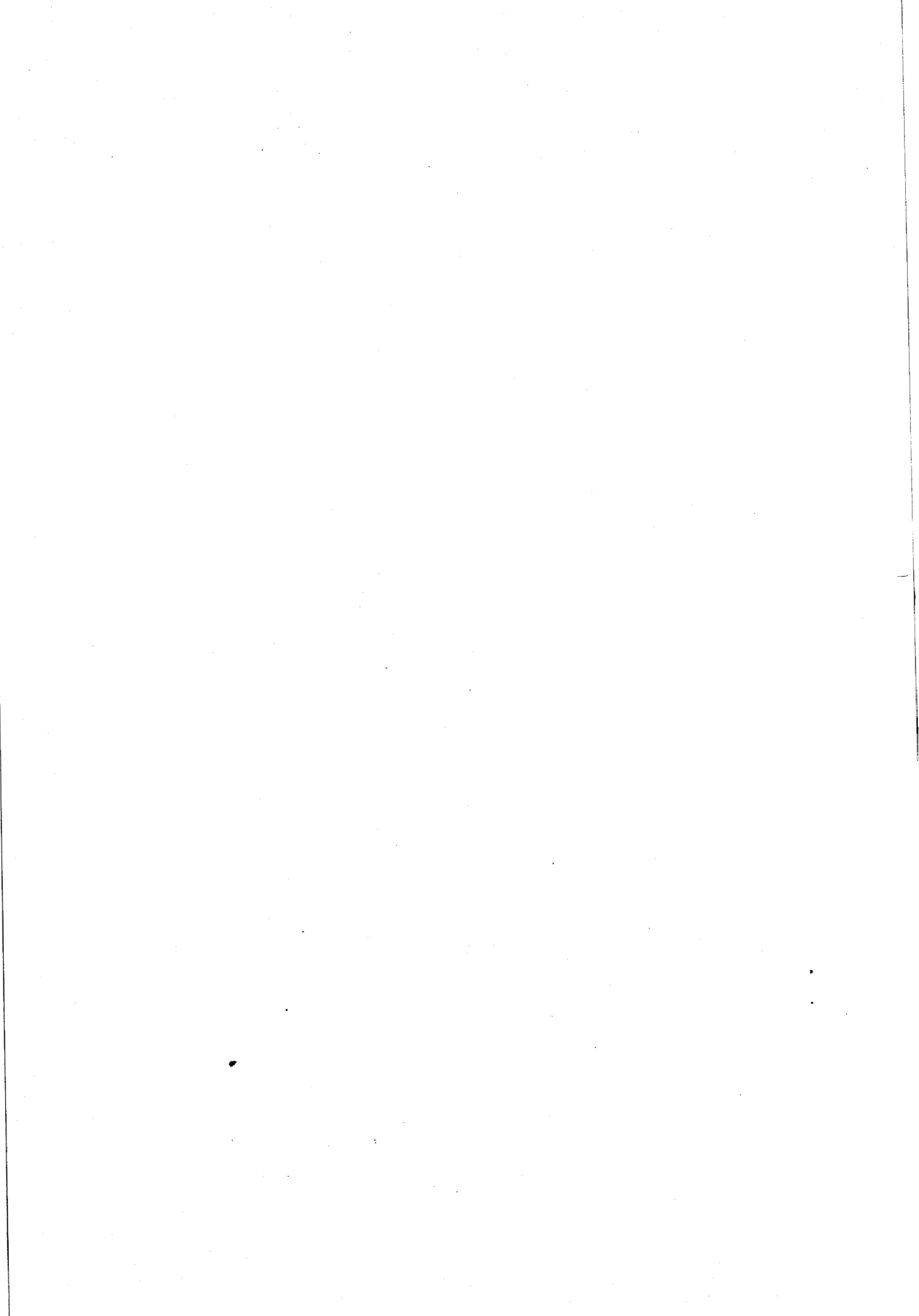
ACKNOWLEDGMENTS

This investigation has been supported by the "Centre National de la Recherche Scientifique" (A.T.P. internationale n° 3209). The authors would like to thank Prof. H. Dreizler suggesting propionitrile as a topic worthy of investigation. They are indebted to Dr. V. Typke for sending them a copy of his computer programs and to Dr. H. Jones for having read and criticized the original manuscript.

RECEIVED: December 16, 1977

REFERENCES

1. R. G. LERNER AND B. P. DAILEY, *J. Chem. Phys.* 26, 678-680 (1957).
2. V. W. LAURIE, *J. Chem. Phys.* 31, 1500 (1959).
3. Y. S. LI AND M. D. HARMONY, *J. Chem. Phys.* 50, 3674-3677 (1969).
4. Y. S. LI AND J. R. DURIG, *J. Mol. Spectrosc.* 54, 296-302 (1975).
5. H. M. HEISE, H. LUTZ, AND H. DREIZLER, *Z. Naturforsch.* 29a, 1345-1355 (1974).
6. H. MÄDER, U. ANDRESEN, AND H. DREIZLER, *Z. Naturforsch.* 28a, 1163-1168 (1973).
7. H. MÄDER, H. M. HEISE, AND H. DREIZLER, *Z. Naturforsch.* 29a, 164-183 (1974).
8. H. M. HEISE, H. MÄDER, AND H. DREIZLER, *Z. Naturforsch.* 31a, 1228-1241 (1976).
9. F. J. LOVAS. Fifth colloquium on high resolution molecular spectroscopy, paper No. 2, Tours, 1977.
10. B. P. VAN EIJCK, *J. Mol. Spectrosc.* 53, 246-249 (1974).
11. V. TYPKE, *J. Mol. Spectrosc.* 63, 170-179 (1976).
12. J. K. G. WATSON, *J. Chem. Phys.* 46, 1935-1949 (1967); 48, 4517-4524 (1968).
13. R. WERTHEIMER, *J. Phys.* 38, 291-305 (1977).
14. J. D. LOUCK, *J. Mol. Spectrosc.* 61, 107-137 (1976).
15. G. STEENBECKELIERS, *Ann. Soc. Sci. Bruxelles, Ser. 1* 82, 331-404 (1968).
16. W. H. KIRCHGFF, *J. Mol. Spectrosc.* 41, 333-380 (1972).
17. J. H. CARPENTER, *J. Mol. Spectrosc.* 46, 348-357 (1973).
18. G. WINNEWISSER, *J. Chem. Phys.* 56, 2944-2954 (1972).
19. D. R. HERSCHBACH, *J. Chem. Phys.* 31, 91-108 (1959).
20. P. R. BEVINGTON, "Data reduction and error analysis for the physical sciences," p. 195, McGraw Hill, New York, 1969.



2 - Interaction quadripolaire

Notre étude a été orientée principalement vers l'analyse de transitions de J élevés et, comme nous l'avons déjà constaté à plusieurs reprises, la structure quadripolaire n'a pu être qu'exceptionnellement résolue.

Dans ces conditions les mesures que nous avons effectuées ne sont pas susceptibles d'améliorer la détermination des paramètres d'interaction quadripolaire, obtenus avec une excellente par LI et HARMONY [LI1], à partir de transitions de J faibles.

Les composantes diagonales du tenseur d'interaction quadripolaire (exprimées dans le référentiel principal d'inertie) :

$$\chi_{aa} = - 3,309 \pm 0,033 \text{ MHz}, \quad \chi_{bb} = 1,265 \pm 0,013 \text{ MHz}$$

$$\chi_{cc} = 2,044 \pm 0,020 \text{ MHz}$$

et la valeurs correspondantes pour l'espèce $\text{CH}_3\text{CD}_2\text{CN}$:

$$\chi_{aa} = - 3,449 \pm 0,016 \text{ MHz}, \quad \chi_{bb} = 1,399 \pm 0,015 \text{ MHz}$$

$$\chi_{cc} = 2,050 \pm 0,017 \text{ MHz}, \quad \chi_{ab} = - 2,01 \pm 0,18 \text{ MHz}$$

permettent d'exprimer la composante hors diagonale pour l'espèce normale

$$\chi_{ab} = - 2,63 \pm 0,2 \text{ MHz}$$

Ces paramètres ont été utilisés pour vérifier l'indépendance des effets de rotation interne et d'interaction quadripolaire. L'hypothèse d'additivité des deux contributions est en général implicitement supposée.

Notons que dans la plupart des études, l'interaction quadripolaire est traitée par une méthode de perturbations au premier ordre. On montre aisément que les éventuelles interférences entre les deux effets doivent s'exercer principalement par l'intermédiaire de niveaux fortement dégénérés couplés à la fois par H_Q et H_{TR} (c'est-à-dire par des termes de perturbation au minimum du second ordre).

Nous avons procédé à un calcul direct de prévision du spectre par diagonalisation du Hamiltonien du rotateur semi rigide (à l'ordre 6)

incluant la rotation interne (à l'ordre 4) et l'interaction quadripolaire.

La valeur relativement réduite du spin de l'azote permet dans ce cas, avec nos moyens informatiques, le calcul des transitions de $J \leq 50$.

La comparaison des résultats de ce calcul avec ceux obtenus par les modèles séparés révèle une indépendance totale entre l'interaction quadripolaire et la rotation interne.

3 - Rotation interne

Nous avons étudié au chapitre III les conditions pour lesquelles l'ensemble des paramètres de rotation interne peut être déduit du spectre du seul état fondamental.

Il a été montré qu'il était nécessaire de disposer de deux catégories de transitions dédoublées sous l'action principale :

- . des termes d'ordre pair de la série d'HERSCHBACH III-29 pour la première catégorie,
- . du terme linéaire de cette même série pour la seconde catégorie (doublets K).

11 transitions de rotation pure appartenant à la première catégorie et 16 appartenant à la seconde catégorie ont pu être mesurées (cf publication jointe à la suite, tables 1 et 2).

Nous avons tenté une optimisation des trois paramètres V_3 , I_α , Θ_{za} en utilisant l'ensemble de ces données. Le modèle employé pour ce calcul est le Hamiltonien III-29 arrêté à l'ordre 4 de son développement.

La valeur obtenue pour I_α ($> 3,3 \text{ u}\text{\AA}^2$) révèle une solution incorrecte. Cette quantité est peu variable d'une molécule à l'autre de sorte que toute valeur supérieure à $3,25 \text{ u}\text{\AA}^2$ apparaît comme improbable.

I_α peut être obtenu par une voie différente en utilisant les défauts d'inertie de l'espèce normale et de celle dont le groupe méthyle est

complètement deutéré [HER3], [DEM3] :

$$I_{\alpha} = - [\Delta(\text{CD}_3\text{CH}_2\text{CN}) - \Delta(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN})]$$

On trouve alors $I_{\alpha} = 3,167 \text{ u}\text{\AA}^2$ (la valeur déduite de la structure r_s de DREIZLER et coll. est de $3,159 \text{ u}\text{\AA}^2$ (nous admettons sur I_{α} une incertitude de $0,1 \text{ u}\text{\AA}^2$).

En fixant $\theta_{za} = 48^{\circ}65'$ en conformité avec la structure r_s de DREIZLER et coll. on obtient en utilisant les données appartenant à la seule première catégorie :

$$V_3 = 2991 (\pm 4) \text{ cal/mole}, s = 79,06 (\pm 0,06)$$

Les incertitudes données entre parenthèses correspondent à l'écart type de la procédure d'optimisation (supposant $\Delta I_{\alpha} = \Delta \theta_{za} = 0$). Ces quantités ne représentent donc pas la précision sur la valeur des paramètres mais montrent une remarquable aptitude du modèle à interpréter ce type de données.

Une tentative d'optimisation de V_3 avec les seules données de la seconde catégorie mène à une solution incorrecte (valeur anormalement élevée et écart type important).

Nous avons alors déterminé la barrière individuellement, par un procédé graphique, pour chacun des dédoublements du spectre de dégénérescence.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau VI-3.

Transition	V_3
$7_{3,5} \rightarrow 7_{4,4}$	3080 cal/mole
$8_{3,6} \rightarrow 8_{4,5}$	3125 cal/mole
$8_{3,6} \rightarrow 8_{4,4}$	
$9_{3,7} \rightarrow 9_{4,6}$	3125 cal/mole
$9_{3,7} \rightarrow 9_{4,5}$	
$10_{4,7} \rightarrow 10_{5,6}$	3185 cal/mole
$12_{4,9} \rightarrow 12_{5,9}$	3140 cal/mole
$13_{4,10} \rightarrow 13_{5,9}$	3190 cal/mole
$18_{5,4} \rightarrow 17_{6,11}$	3240 cal/mole

Tableau VI-3

Ces résultats appellent deux remarques :

- . la barrière obtenue est en moyenne trop élevée,
- . la hauteur de la barrière semble qualitativement dépendante du pseudo nombre quantique K_{-1} (l'utilisation de la méthode d'analyse des corrélations décrite au chapitre IV ne permet pas ici d'explicitement plus précisément la dépendance en raison d'un nombre de données insuffisant).

Pour la recherche de la valeur précise de la barrière nous n'utiliserons donc que les résultats obtenus à partir des transitions entre niveaux non dégénérés.

★ Influence des termes d'ordre 6 du développement de H_{v0}

Cette influence a été estimée par utilisation d'un programme de calcul de distorsion centrifuge, indépendamment des contributions des termes d'ordre inférieur.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau IV-4.

Transition	Contribution d'ordre 6	Conséquences à l'ordre 4	Total
$28_{1,28} \rightarrow 27_{2,25}$	8 KHz	- 2 KHz	6 KHz
$29_{1,29} \rightarrow 28_{2,26}$	10 KHz	- 2 KHz	8 KHz
$30_{1,30} \rightarrow 29_{2,27}$	11 KHz	- 2 KHz	9 KHz
$31_{1,31} \rightarrow 30_{2,28}$	13 KHz	- 2 KHz	11 KHz
$32_{1,32} \rightarrow 31_{2,29}$	14 KHz	- 2 KHz	12 KHz
$33_{1,33} \rightarrow 32_{2,30}$	16 KHz	- 2 KHz	14 KHz
$35_{2,32} \rightarrow 36_{2,35}$	- 42 KHz	9 KHz	- 33 KHz
$36_{3,33} \rightarrow 37_{2,36}$	- 46 KHz	10 KHz	- 36 KHz
$37_{3,34} \rightarrow 38_{2,37}$	- 52 KHz	10 KHz	- 42 KHz
$38_{3,35} \rightarrow 39_{2,38}$	- 56 KHz	11 KHz	- 45 KHz



Tableau VI-4

Les contributions totales apparaissent faibles dans l'absolu mais agissent de façon significative compte tenu des petites valeurs des dédoublements A - E.

Nous avons optimisé la valeur du paramètre V_3 en utilisant comme valeurs expérimentales les dédoublements observés corrigés des contributions d'ordre 6 du tableau VI-4.

Les valeurs de ρ_a^2 et ρ_b^2 ont été déduites de la structure r_s calculée par DREIZLER, soit :

$$\rho_a^2 = 0,1241 \cdot 10^{-1}$$

$$\rho_b^2 = 0,5121 \cdot 10^{-3}$$

Les valeurs de I_α et θ_{za} utilisées sont celles signalées précédemment.

* Influence des corrections de dénominateur

Nous avons constaté que la contribution issue des termes $W_{\nu\sigma}^d$ et $W_{\nu\sigma}^f$ (formule III-47) à la séparation du doublet est nulle. Le seul terme à prendre en considération est donc celui qui contient $W_{\nu\sigma}^e$.

Le tableau VI-5 rapporte les résultats de deux calculs obligamment effectués par R. PEDERSEN et B.P. VAN EIJCK qui permettent d'estimer la contribution de $W_{\nu\sigma}^e$ aux dédoublements observés.

Transition	$\nu_A (\diamond)$	$\nu_E (\diamond)$	$\nu_A - \nu_E (\diamond)$
	Termes $W_{\nu\sigma}^e$ et $W_{\nu\sigma}^f$ inclus		.
27 _{2,25} → 28 _{1,28}	- 11576.674	- 11576.205	- 0.469
28 _{2,26} → 29 _{1,29}	- 17938.458	- 17937.968	- 0.490
29 _{2,27} → 30 _{1,30}	- 24584.787	- 24584.277	- 0.510
30 _{2,28} → 31 _{1,31}	- 31453.411	- 31452.883	- 0.528
31 _{2,29} → 32 _{1,32}	- 38482.168	- 38481.623	- 0.544
35 _{3,32} → 36 _{2,35}	37704.770	37705.116	- 0.346
36 _{3,33} → 37 _{2,36}	31267.121	31267.477	- 0.355
37 _{3,34} → 38 _{2,37}	24374.923	24375.286	- 0.363
38 _{3,35} → 39 _{2,38}	17091.674	17092.042	- 0.369
	$W_{\nu\sigma}^e = W_{\nu\sigma}^f = 0$		
27 _{2,25} → 28 _{1,28}	- 11581.579	- 11581.110	- 0.469
28 _{2,26} → 29 _{1,29}	- 17944.479	- 17943.989	- 0.490
29 _{2,27} → 30 _{1,30}	- 24592.181	- 24591.671	- 0.510
30 _{2,28} → 31 _{1,31}	- 31462.470	- 31461.943	- 0.528
31 _{2,29} → 32 _{1,32}	- 38493.223	- 38492.678	- 0.544
35 _{3,32} → 36 _{2,35}	37716.993	37717.339	- 0.346
36 _{3,33} → 37 _{2,36}	31280.004	31280.359	- 0.356
37 _{3,34} → 38 _{2,37}	24388.201	24388.564	- 0.364
38 _{3,35} → 39 _{2,38}	17105.018	17105.386	- 0.369

(\diamond) en MHz.

On observe donc un décalage d'ensemble des composantes de chaque doublet A - E. Ce décalage est nécessairement dû au terme qui contient $W_{V\sigma}^f$ dans la formule III-47.

La séparation du doublet n'est modifiée de façon significative pour aucune des transitions. L'influence du terme qui contient $W_{V\sigma}^e$ peut être considérée comme négligeable.

L'approximation effectuée dans les dénominateurs de perturbations découlant de la transformation de VAN VLECK est donc sans effet pour l'étude de la rotation interne. La totalité des conséquences est reportée sur le phénomène de rotation d'ensemble.

Notons que dans ces conditions les constantes de distorsion centrifuge peuvent être utilisées, sans aucune restriction pour la prévision du spectre. Dans le cas où on souhaite en déduire les propriétés du champ de force moléculaire, il convient de les corriger des effets de torsion.

* Contribution de V_6

Le second coefficient du développement de $V_{(\alpha)}$ n'est pas déterminable à partir d'un seul état de torsion pour les molécules à barrière élevée (ou très basse). Cette correction doit cependant être effectuée ici pour pouvoir comparer nos résultats à ceux obtenus par application du modèle RTV.

Le terme V_3 déterminé précédemment prend donc en compte tous les coefficients d'ordre supérieur de $V_{(\alpha)}$ (formule III-1) parmi lesquels, sur la base de l'ensemble des résultats connus, on peut supposer qu'à résolution ordinaire seul le second coefficient, V_6 , demande à être considéré.

Nous corrigerons donc V_3 de la valeur du terme V_6 déterminé par DREIZLER et coll. (172 cal/mole).

La valeur actuelle de V_3 (donc de $s = \frac{4V_3}{9F}$) a été déterminée par l'intermédiaire du coefficient (cf formule III-55) :

$$\omega_1 = \omega_1^0 + \left(\frac{V_3}{V_6}\right) \omega_1' + \left(\frac{V_3}{V_6}\right)^2 \omega_1'' + \left(\frac{V_3}{V_6}\right)^3 \omega_1''' + \dots$$

La valeur de V recherchée est relative à :

$$\omega_1^0 = \omega_1 - \left(\frac{V_3}{V_6}\right) \omega_1' - \left(\frac{V_3}{V_6}\right)^2 \omega_1'' - \left(\frac{V_3}{V_6}\right)^3 \omega_1''' + \dots$$

Une solution a été recherchée sous la forme du processus itératif suivant :

- . A partir de la valeur actuelle de V_3 on exprime $\omega_1, \omega_1', \omega_1'', \omega_1'''$ (tables de HAYASHI [HAY1]).
- . On reporte $V_3, V_6, \omega_1, \omega_1', \omega_1'', \omega_1'''$ dans le second membre.
- . A la valeur ω_1^0 obtenue correspond une nouvelle valeur V_3 par laquelle on exprime $\omega_1, \omega_1', \omega_1'', \omega_1'''$ qu'on reporte dans le second membre, etc

Le processus converge vers la valeur V_3 de la formule III-1.

L'ensemble des résultats obtenus a été consigné dans la publication jointe à la suite.

4 - Bilan de l'étude de rotation interne

- Comme premier point nous constaterons l'excellente concordance des résultats obtenus à partir de l'état fondamental avec ceux obtenus dans les états excités par application du modèle RTV. La très faible différence obtenue peut en outre trouver son origine dans le terme V_{3C} pris en compte dans le modèle RTV et qui est très fortement corrélé avec V_3 .

- Comme second point : la conclusion de DREIZLER et coll. suite à l'application du modèle RTV à une variété de molécules à barrière de potentiel élevé a été qu'il est préférable d'étudier les effets de rotation interne dans l'état fondamental.

Nous avons pu montrer que les limitations habituellement admises, dues principalement aux conditions de résolution des spectromètres micro-onde, peuvent être levées en utilisant des transitions de J et K très élevés.

Nous avons montré de même que le modèle PAM n'affecte pas la qualité de détermination des constantes. Le développement en série du Hamiltonien de torsion peut être amené à un degré de convergence compatible avec la précision des mesures. Les principales approximations imposées par le modèle (corrections de dénominateur et termes d'ordre supérieur du potentiel) ont été examinées et il a été montré que ces approximations étaient négligeables pour l'une et pouvaient faire l'objet d'un traitement séparé pour la seconde.

Cependant le modèle ne permet pas d'interpréter les données à un degré de qualité compatible avec la précision des mesures, particulièrement en ce qui concerne les doublets K. La corrélation supposée de la barrière avec le nombre quantique K a été recherchée dans d'autres molécules pour lesquelles les données expérimentales correspondantes sont disponibles. Nous avons vérifié le même phénomène pour le diméthyle allène [DEM4] et le diméthyle sulfure [DEM5].

Dès lors l'origine de l'anomalie, dont l'importance est liée à

la valeur de l'un des nombres quantiques de rotation, peut être attribuée à des effets de non rigidité. Ceux-ci peuvent s'exercer par l'intermédiaire de deux des paramètres de rotation interne : θ_{za} et I_{α} .

Rappelons par ailleurs que de LEES et BAKER [LEE2] ont montré que les effets de distorsion sur la toupie présentent une dépendance linéaire avec V_6 et certains couplages intervibrationnels.

Dans ces conditions les effets de non rigidité peuvent être pris en compte par l'intermédiaire d'une multitude de termes comme le montrent d'ailleurs les travaux de KIRTMAN [KIR2].

En l'état actuel du problème, nous n'avons pas cherché à intégrer les effets de non rigidité au modèle.

Determination of a High Potential Barrier Hindering Internal Rotation from the Analysis of the Ground State Spectrum: The Case of Ethyl Cyanide

D. Boucher, A. Dubrulle, and J. Demaison

Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne, Laboratoire associé au CNRS n° 249, Université de Lille I

H. Dreizler

Abteilung Chemische Physik im Institut für physikalische Chemie der Universität Kiel

Z. Naturforsch. 35 a, 1136—1141 (1980); received August 12, 1980

The ground state rotational spectrum of ethyl cyanide has been reinvestigated between 8 and 250 GHz. The barrier potential V_3 is calculated from 11 high J , ground state transitions which were found split into doublets. V_3 is 3007 cal/mole, assuming $I_a = 3.167 \text{ u}\text{\AA}^2$ and $\angle(i, a) = 48.65^\circ$. The splittings of the K-doublet transitions have also been analyzed.

Introduction

Microwave spectroscopy is a very accurate method to determine the potential barrier restricting the rotation of a methyl group [1–3]. The finite barrier hindering internal rotation normally splits each rotational line into two components. This splitting depends strongly on the height of the barrier. Generally the barrier is determined from the splittings in the ground torsional state. But for a high barrier, these splittings may be too small to be resolved. In this case the barrier may be determined from the larger splittings of rotational lines in an excited torsional state. However the analysis may be much more difficult because of the possible interaction of the torsion with the other vibrations. In this respect ethyl cyanide, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$ is a very interesting molecule: no internal rotation splitting could be observed up to now in the ground torsional state and an interaction between the CCN-bend in plane ($\nu_{13} = 206.9 \pm 0.5 \text{ cm}^{-1}$ [4]) and the first excited torsional state ($\nu_{23} = 210.5 \text{ cm}^{-1}$ [5]) affects significantly the internal rotation fine structure [4]. Dreizler and coworkers [6, 7] developed a simplified rotational Hamiltonian with five degrees of freedom (three of overall rotation, one of internal rotation, and one of vibration) and succeeded in explaining the excited states fine structure [4]. This Hamiltonian was successfully used for a lot of other molecules [8] where an interaction between torsion

and a vibration also occurs. But the general conclusion of that work is that "barrier determination from the ground state spectra is the most reliable" [9].

For this reason and to investigate the possibility for the determination of high barriers from the ground state we decided to search for internal rotation splittings in the ground torsional state of ethyl cyanide. A preliminary calculation using the constants of Ref. [4] showed that some lines were probably sufficiently split to be resolved with a "conventional" spectrometer (i. e. splittings $> 100 \text{ Hz}$). These lines are either of high J or of high K , so a centrifugal distortion analysis was first carried out and is reported in Reference [10].

Experimental

At Kiel a conventional spectrometer with 33 kHz Stark modulation was used [11, 12] for lines below 40 GHz. Above this frequency the lines were measured in Lille with a video spectrometer employing superheterodyne detection [13]. In both cases the cells were cooled to -70°C . The measured lines showing a resolved internal rotation splitting are reported in Tables 1 and 2.

Theory

Following the P. A. M. method the Hamiltonian may be written [1–3]:

$$H_{0\sigma} = H_R + F \sum_{n=1}^6 W_{0\sigma}^{(n)} (Q_a P_a + Q_b P_b)^n, \quad (1)$$

where H_R is the usual rotational Hamiltonian in-

Reprint requests to be sent to Dr. J. Demaison, U.E.R. Physique Fondamentale, Université de Lille I, F-59665 Villeneuve d'Ascq, France.

Table 1. Rotational transitions of ethyl cyanide (ground state).

$J_K - K_a \rightarrow J'_K - K'_a$	Γ	$F \rightarrow F'$	ν_{exp}	$\nu_{A-E \text{ exp}}$	$\nu_{A-E \text{ exp}} - \nu_{A-E \text{ cal}}$
17 _{0,17} → 17 _{1,16}	E	{18 → 18}	74 901.194	0.185	- 0.015
	A	{16 → 16}	74 901.379		
	E	{17 → 17}			
23 _{1,22} → 23 _{2,21}	E	{24 → 24}	78 436.747	0.131	0.013
	A	{22 → 22}	78 436.371		
	E	{23 → 23}			
28 _{1,28} → 27 _{2,25}	A	{29 → 28}	11 244.203	0.491	- 0.026
	E	{27 → 26}	11 243.712		
		{29 → 28}			
29 _{1,29} → 28 _{2,28}	A	29 → 28	17 534.711	0.560	0.015
	A	{30 → 29}	17 534.382		
	E	{28 → 27}	17 534.148		
	E	{30 → 29}	17 533.824		
30 _{1,30} → 29 _{2,27}	A	30 → 29	24 105.663	0.564	- 0.05
	A	{31 → 30}	24 105.341		
	E	{29 → 28}	24 105.099		
	E	{31 → 30}	24 104.776		
31 _{1,31} → 30 _{2,28}	A	31 → 30	30 896.375	0.619	0.024
	A	{31 → 31}	30 896.065		
	E	{30 → 29}	30 895.786		
	E	{32 → 31}	30 895.430		
32 _{1,32} → 31 _{2,29}	A	32 → 31	37 845.907	0.621	0.03
	A	{33 → 32}	37 845.592		
	E	{31 → 30}	37 845.307		
	E	{33 → 32}	37 844.961		
35 _{3,32} → 36 _{2,35}	A	35 → 36	38 855.761	- 0.485	0.006
		{36 → 37}	38 856.019		
	E	{34 → 35}	38 856.249		
		{36 → 37}	38 856.502		
36 _{3,33} → 37 _{2,36}	A	36 → 37	32 599.473	- 0.516	- 0.002
		{37 → 38}	32 599.753		
	E	{35 → 37}	32 600.011		
		{37 → 38}	32 600.258		
37 _{3,34} → 38 _{2,37}	A	37 → 38	25 896.166	- 0.528	0.009
		{38 → 39}	25 896.418		
	E	{36 → 37}	25 896.711		
		{38 → 39}	25 896.937		
38 _{3,35} → 39 _{2,38}	A	38 → 39	18 807.014	- 0.547	0.009
		{39 → 40}	18 807.260		
	E	{37 → 38}	18 807.546		
		{39 → 40}	18 807.814		



1138

Table 2. Internal rotation multiplets of the K-doublet transitions of ethyl cyanide.

$J_{K-K_a} \rightarrow J'_{K'-K'_a}$	Tor-sional ^a species	ν_{exp} [MHz]	V_3 cal-culated ^b [cal/mole]
7 ₃₅ → 7 ₄₄	E _a	162 189.675	3080
	A	162 190.333	
8 ₃₆ → 8 ₄₅	E _a	162 166.920	3125
8 ₃₆ → 8 ₄₅	A	162 167.445	
8 ₃₆ → 8 ₄₄	E _f	162 136.591	3125
9 ₃₇ → 9 ₄₆	E _a	162 136.988	
9 ₃₇ → 9 ₄₆	A	208 445.383	3185
9 ₃₇ → 9 ₄₅	E _f	208 444.751	
10 ₄₇ → 10 ₅₆	A	208 414.703	3190
	E _a	208 414.029	
11 ₄₈ → 11 ₅₇	A	208 410.987	3180
	E _a	208 410.000	
11 ₄₇ → 11 ₅₆	A	208 373.223	3140
11 ₄₇ → 11 ₅₆	E _a	208 372.451	
11 ₄₇ → 11 ₅₇	E _f	208 319.280	3190
	E _a	208 318.717	
12 ₄₉ → 12 ₅₈	A	93 104.267	3240
	E _a	93 103.500	
13 _{5,10} → 13 _{5,9}	A		3162 (48)
	E _a		
18 _{5,14} → 17 _{6,11}	A		3240
	E _a		
18 _{5,14} → 17 _{6,12}	E _f		
mean (σ)			

^a $a = \Delta RR$ allowed; $f = \Delta RR$ forbidden.
^b I_a and θ assumed as in Table 4.

cluding centrifugal distortion and where the remain-ing quantities have their conventional meaning.

The denominator correction [14, 15] was not taken into account after having checked that it does not influence the splittings*.

The internal rotation and the quadrupole splittings are of the same order of magnitude. So a coupling between these two interactions is possible [16]. To test this point we have diagonalized the Hamiltonian (1) including the nuclear quadrupole interaction term [17]. For the lines we have measured it could be concluded that the internal rotation and quadru-pole interaction splittings are simply additive. So the nuclear quadrupole interaction was treated by the usual first order perturbation theory [18] using the nuclear quadrupole coupling constants of [19].

The Hamiltonian (1) up to $n=4$ was diago-nalized numerically. The $n=5$ terms were neglected

* We thank Dr. Th. Pedersen, Copenhagen, and Dr. B. P. van Eijck, Utrecht, for the calculation of the perturba-tion terms $W^{(6)}$ and $W^{(7)}$.

D. Boucher *et al.* · Determination of a High Potential Barrier

since the $n=3$ terms are already insignificant and the $n=6$ terms were handled by a perturbation treatment using the formal equivalence between the internal rotation and the centrifugal distortion. The sextic correction form internal rotation is:

$$F W_{0\sigma}^{(6)} (Q_a P_a + Q_b P_b)^6 \quad (2)$$

$$= F W_{0\sigma}^{(6)} \sum_{k=0}^6 \frac{6!}{k!(6-k)!} Q_a^k Q_b^{6-k} P_a^k P_b^{6-k}$$

while the sextic correction from the centrifugal distortion may be written [20].

$$[\alpha \beta \gamma \delta \epsilon \eta] P_a P_b P_c P_d P_e P_f \quad (3)$$

The Centrifugal distortion coefficients $[\alpha \beta \gamma \delta \epsilon \eta]$ are identified with $F W_{0\sigma}^{(6)} Q_a^k Q_b^{6-k}$ and after some algebra the pseudocentrifugal distortion coefficients are found and given in Table 3 for the Watson's asymmetric reduction [21].

Table 3. Pseudocentrifugal distortion coefficients for sixth-order internal rotation effects (in the A reduced Hamil-tonian and for the I' representation)*.

A	$= 31 \alpha^2 \beta^4 - 3 \alpha^4 \beta^2$
B	$= -3 \alpha^2 \beta^4 + 31 \alpha^4 \beta^2$
C	$= -30(\alpha^2 \beta^4 + \alpha^4 \beta^2)$
Δ_J	$= 5 \alpha^2 \beta^4$
Δ_{JK}	$= -\frac{45}{2} \alpha^2 \beta^4 - \frac{15}{2} \alpha^4 \beta^2$
Δ_K	$= \frac{35}{2} (\alpha^4 \beta^2 + \alpha^2 \beta^4)$
δ_J	$= \frac{5}{2} \alpha^2 \beta^4$
δ_K	$= \frac{20 + 55\sigma}{4} \alpha^2 \beta^4 + \frac{75}{4} \alpha^4 \beta^2$
ϕ_J	$= \frac{1}{2} \beta^6$
ϕ_{JK}	$= \frac{\sigma - 9}{4} \beta^6 + \frac{15}{2} \alpha^2 \beta^4$
ϕ_{KJ}	$= \frac{5}{2} \left(1 - \frac{\sigma}{3}\right) \beta^6 - \frac{35}{2} \alpha^2 \beta^4 + \frac{15}{2} \alpha^4 \beta^2$
ϕ_K	$= \left(\frac{7\sigma}{12} - \frac{3}{4}\right) \beta^6 + 10 \alpha^2 \beta^4 - 15 \alpha^4 \beta^2 + \alpha^6$
φ_J	$= \frac{1}{4} \beta^6$
φ_{JK}	$= \frac{3\sigma - 5}{8} \beta^6 + \frac{15}{4} \alpha^2 \beta^4$
φ_K	$= \left(\frac{3 - \sigma}{8} + \frac{\sigma^2}{6}\right) \beta^6 + \frac{15}{4} \alpha^4 \beta^2 - \frac{15}{4} \left(1 - \frac{\sigma}{3}\right) \alpha^2 \beta^4$

* with $\alpha^n = F W_{\nu\sigma}^{(6)} Q_a^n$, $\beta^n = F W_{\nu\sigma}^{(6)} Q_b^n$ and $\sigma = \frac{2A - B - C}{B - C}$

Determination of the Potential

1. Analysis of the High J Lines

Two types of lines could be resolved: I) For the high J lines of Table 1 the splittings depend only on the even order terms of (1). II) The splittings of the K doublet transitions of Table 2 are mainly due to the linear term $F_{Q_2} \mathcal{W}_{01}^{(1)} P_2$. So, in principle the three internal rotation parameters (V_3 , I_a and $\angle(i, a)$) are separately determinable [22]. But an attempt to simultaneously fit all the lines of Table 1 and 2 to (1) converged to an unreasonably high $I_a > 3.3 \text{ u}\text{\AA}^2$. A similar behavior was already found in dimethylallene and dimethylsulfide [23] and may be attributed to higher order effects which are not taken into account in the Hamiltonian (1) and to which the K doublet transitions are particularly sensitive.

In fact, it is known that I_a is most reliably determined using the inertial defects of the normal and the deuteriated species [22, 24]:

$$I_a = -[\Delta(\text{CD}_3\text{CH}_2\text{CN}) - \Delta(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN})] = 3.167 \text{ u}\text{\AA}^2. \quad (4)$$

So we have adopted fixed values $I_a = 3.167 \text{ u}\text{\AA}^2$ (from (4) and $\angle(i, a) = 48.65^\circ$ (from the r_s structure [25]) while least-squares fitting only the reduced potential s to the experimental splittings of Table 1. The results are reported in Table 4 (fit I). We have repeated the fit for different values of the two fixed parameters I_a and $\angle(i, a)$ for the comparison with the literature and for studying the influence of the assumptions. The errors of V_3 and s in Table 4 make an estimated allowance for the uncertainty of I_a ($0.1 \text{ u}\text{\AA}^2$) and $\angle(i, a)$ (1°). One can notice that the uncertainty on V_3 is mainly due to the error on I_a .

2. Analysis of the K -doublet transitions

While the first-order terms of the effective Hamiltonian (1) could be neglected in the analysis of the splittings of Table 1, they are the most important for explaining the splitting pattern of the K -doublet transitions of Table 2. For the A species no linear term exists ($\mathcal{W}_{0A}^{(1)} = 0$). Their behavior is not different from that of other A-species lines. For the E-species, on the other hand, the K -doublet levels are connected by a large off-diagonal element due to P_2 in the ARR basis. A large frequency shift and a breakdown of the ARR selection rules can be observed. Similar observations have already been made for several other molecules [26].

To gain more insight into the problem, we have determined the potential from each line splitting separately. With the same assumptions on I_a and $\angle(i, a)$ of Table 4, the values of the barrier potential V_3 are shown in Table 2. Inspection of Table 2 shows that the potential determined from the K -doublet transitions is significantly higher than that obtained from the other lines and that the difference increases with K . These facts probably indicate that the effective Hamiltonian (1) is not appropriate to explain satisfactorily the splittings of the K -doublet transitions. Similar conclusions have already been obtained for some other molecules [22] and a centrifugal distortion effect on the methyl top was proposed as explanation [27]. It is in principle possible to introduce in the Hamiltonian additional terms to account for the nonrigidity effects [28]. But as we dispose only of a few lines such an analysis was not attempted.

When one is interested only in the determination of V_3 it should be noted that the potential from the K -doublet transitions is only 5% higher than that of Table 4. For many purposes this difference may be acceptable.

	Fit I	Fit II	Fit III	Fit IV
s	79.72 ± 0.15^a	79.70	79.43	79.95
$V_3/\text{cal/mole}$	3007 ± 90^a	3013	3009	3003
$I_a/\text{u}\text{\AA}^2$	3.167^b	3.159^c	3.167^b	3.167^b
$\angle(i, a)/\text{degr.}$	48.65^c	48.65^c	47	50
F/GHz	175.809	176.209	176.611	175.163
σ/kHz	13.7	13.3	13.5	14.0

Table 4. Internal rotation parameters of $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$.^a Allowance for uncertainty of I_a and $\angle(i, a)$ included (see text).^b Calculated from the inertial defect Eq. (4).^c Calculated from the r_s structure [25].

Discussion

The previous determinations of the barrier are reported in Table 5. Laurie [29] first obtained the barrier from the splittings of the first excited torsional state, but without taking into account the interaction. Li and Durig [30] determined the barrier in CD₃CD₂CN from the splittings of some μ_2 transitions in the 3rd excited torsional state. We believe that their value cannot be compared to ours for two reasons: 1) it is known that the barrier can

change significantly upon deuteration of the methyl group (Table 6) and II) it is very unlikely that the 3rd excited torsional state does not interact with other vibrations.

Heise, Mäder, and Dreizler [4] obtained a value for V_3 from the simultaneous analysis of the splittings of the rotational transitions in the two lowest excited vibrational states of torsion and CCN in plane-bend of three isotopic molecules: CH₃CH₂CN; CH₃CH₂C¹⁵N and CH₃CD₂CN. Their I_a differs from

Table 5. Internal rotation parameters of CH₃CH₂CN. Comparison with earlier work.

Reference	This work	This work	[4]	[29]	[30]
s	79.72	83.92	85	81.5	153.15(76.6) ^b
V_3 /cal/mole	3007 ± 90	3166 ± 100	3226 ± 10	3005 ± 150	3002 ± 150
V_9 /cal/mole	0	- 172 ^a	- 172 ± 0.5	0	0
V_{3c} cal/(mole. rad)	0	0	- 1421 ± 134	0	0
θ /degr.	48.65	48.65	47.3	48.1	c
$I_a/\text{u } \text{Å}^2$	3.167	3.167	3.159	3.197	c

^a Fixed to the value of [4]. ^b Mass corrected by m_D/m_H .

^c These values cannot be compared because they do not correspond to same isotopic species.

Table 6. Influence of the deuteration on the potential.

Parent molecule	$V_Y(\text{CH}_3)$ in cal/mole	Reference	Isotopic species	$V_Y(\text{CD}_3)$ in cal/mole	Reference
CH ₃ OH	1073.98 (6)	[31]	CD ₃ OH	1063.14 (26)	[31]
CH ₃ NO	1137 (5)	[27]	CD ₃ NO	1095 (7)	[27]
CH ₃ NO ₂	5.961 (6)	[32]	CD ₃ NO ₂	5.19 (3)	[33]
CH ₃ NH ₂	1955.99	[34]	CD ₃ ND ₂	1920.54	[34]
CH ₃ CH ₂ CN	3007 (90)	this work	CD ₃ CD ₂ CN	3002 (150)	[30]
CH ₃ CHO	1233 (20)	[35]	CD ₃ CHO	1228 (100)	[35]
CH ₃ COOH	480.3 (5)	[36]	CD ₃ COOH	463 (2)	[36]
CH ₃ CHS	1572 (30)	[37]	CD ₃ CHS	1501 (20)	[37]
CH ₃ CHCH ₃	1963.4	[38]	CD ₃ CD ₂	1967	[38]
CH ₃ GeH ₂ F	941 (20)	[39]	CD ₃ GeH ₂ F	921 (20)	[39]
CH ₃ OPF ₂	422 (5)	[40]	CD ₃ OPF ₂	404 (5)	[40]
CH ₃ OSiH ₃	557	[41]	CD ₃ OSiH ₃	510	[41]
(CH ₃) ₂ S	2136 (2)	[42]	(CD ₃) ₂ S	2097.3 (4)	[42]
(CH ₃) ₂ Se	1500	[43]	(CD ₃) ₂ Se	1493 (9)	[44]
(CH ₃) ₂ CO	757.1 (25)	[45]	(CD ₃) ₂ CO	732.3 (25)	[45]
CH ₃ CHN ₂	773.9 (10)	[46]	CD ₃ CHN ₂	770.4 (10)	[46]
CH ₃ NC ₄ H ₄	133.5	[47]	CD ₃ NC ₄ H ₄	113.0	[47]
CH ₃ C ₆ H ₅	13.95 (2)	[48]	CD ₃ C ₆ H ₅	11.79 (2)	[48]
CH ₃ BF ₂	13.77 (3)	[49]	CD ₃ BF ₂	12.12 (3)	[50]
CH ₃ CHNCH ₃	1741.55	[51]	CD ₃ CHNCH ₃	1703.81	[51]
CH ₃ CHNCH ₃	2197.55	[51]	CD ₃ CHNCD ₃	2151.57	[51]
CH ₃ COCH ₂ CH ₂	517.6 (10)	[52]	CD ₃ COCH ₂ CH ₂	497.1 (10)	[52]
CH ₃ SCN	1589	[53]	CD ₃ SCN	1553 (12)	[54]
CH ₃ SeCN	1241 (50)	[55]	CD ₃ SeCN	1228 (50)	[55]
CH ₃ CHCHCH ₃ cis	747.6 (41)	[56]	CD ₃ CHCHCD ₃	777 (30)	[57]
(CH ₃) ₂ O	2618 (4)	[58]	(CD ₃) ₂ O	2572 (6)	[58]

Conversion factors used: 1 cm⁻¹ = 2.85922 cal/mole; 1 MHz = 9.53731 × 10⁻⁵ cal/mole.

this work but the results of Table 4 show that the difference is not very significant. However they use two further potential coefficients: V_6 and V_{3a} . Introduction of their $V_6 = -172$ cal/mol in our analysis leads to $s = 83.92$. The remaining discrepancy may be eliminated by the introduction of V_{3a} which is strongly correlated to V_3 .

Acknowledgements

This investigation has been supported by the Centre National de la Recherche Scientifique (A.T.P. internationale n° 3209), the Deutsche Forschungsgemeinschaft and the Fonds der Chemischer Industrie. The calculations have been carried out at the Computing Center of the University of Lille.

- [1] C. C. Lin and J. D. Swalen, *Rev. Mod. Phys.* **31**, 341 (1959).
- [2] H. Dreizler, *Fortschr. Chem. Forsch.* **10**, 59 (1968).
- [3] W. Gordy and R. L. Cook, *Microwave Molecular Spectra*, Wiley, New York 1970, Chapter 12.
- [4] H. M. Heise, H. Mäder, and H. Dreizler, *Z. Naturforsch.* **31a**, 1223 (1976).
- [5] H. M. Heise, F. Winther, and H. Lutz, to be published.
- [6] H. Dreizler, *Z. Naturforsch.* **23a**, 1077 (1968).
- [7] H. Mäder, U. Andresen, and H. Dreizler, *Z. Naturforsch.* **28a**, 1163 (1973).
- [8] F. Scappini, H. Mäder, and H. Dreizler, *Z. Naturforsch.* **31a**, 1398 (1976); and references cited therein.
- [9] H. Dreizler, in "Molecular Spectroscopy: Modern Research", Vol. I, p. 59, K. N. Rao and C. W. Mathews eds. Academic Press, New York 1972.
- [10] J. Burie, J. Demaison, A. Dubrulle, and D. Boucher, *J. Mol. Spectrosc.* **72**, 275 (1978).
- [11] H. D. Rudolph, *Z. Angew. Physik* **13**, 401 (1961).
- [12] U. Andresen and H. Dreizler, *Z. Angew. Physik* **30**, 204 (1970).
- [13] D. Boucher, J. Burie, and A. Dubrulle, to be published.
- [14] D. Steiman, *J. Chem. Phys.* **41**, 2111 (1964).
- [15] T. Pedersen, *Mol. Phys.* **32**, 407 (1976).
- [16] D. R. Lide, *J. Chem. Phys.* **27**, 343 (1957).
- [17] H. P. Benz, A. Bauder, and H. H. Günthard, *J. Mol. Spectrosc.* **21**, 156 (1966).
- [18] cit. 3, Chapter 9.
- [19] Y. S. Li and M. D. Harmony, *J. Chem. Phys.* **50**, 3674 (1968).
- [20] F. X. Kneizys, J. N. Freedman, and S. A. Glough, *J. Chem. Phys.* **44**, 2552 (1966).
- [21] J. K. G. Watson, Chapter 1, in J. R. Durig, ed., *vibrational spectra and Structure: A serie of Advances*, vol. 6, Elsevier, Amsterdam 1977.
- [22] J. Demaison, D. Schwoch, B. T. Tan, and H. D. Rudolph, *J. Mol. Spectrosc.* in press.
- [23] J. Demaison and H. D. Rudolph, unpublished results.
- [24] D. R. Herschbach and V. W. Laurie, *J. Chem. Phys.* **40**, 3142 (1964).
- [25] H. M. Heise, H. Lutz, and H. Dreizler, *Z. Naturforsch.* **29a**, 1345 (1974).
- [26] J. Demaison and H. D. Rudolph, *J. Mol. Spectrosc.* **40**, 445 (1971); and references cited therein.
- [27] D. Coffey, C. O. Britt, and J. E. Boggs, *J. Chem. Phys.* **49**, 591 (1968).
- [28] B. Kirtman, *J. Chem. Phys.* **37**, 2516 (1962).
- [29] V. W. Laurie, *J. Chem. Phys.* **31**, 1500 (1959).
- [30] Y. S. Li and J. R. Durig, *J. Mol. Spectrosc.* **54**, 296 (1975).
- [31] R. M. Lees and J. G. Baker, *J. Chem. Phys.* **48**, 5299 (1968).
- [32] F. Rohart, *J. Mol. Spectrosc.* **57**, 301 (1975).
- [33] E. Tannenbaum, R. J. Myers, and W. D. Gwinn, *J. Chem. Phys.* **25**, 42 (1956).
- [34] K. Takagi and T. Kojima, *J. Phys. Soc. Japan* **30**, 1145 (1971).
- [35] T. Iijima and S. Tsuchiya, *J. Mol. Spectrosc.* **44**, 88 (1972).
- [36] L. C. Krisher and E. Saegbarth, *J. Chem. Phys.* **54**, 4553 (1971).
- [37] H. W. Kroto and B. M. Landsberg, *J. Mol. Spectrosc.* **62**, 346 (1976).
- [38] E. Hirota, *J. Chem. Phys.* **45**, 1984 (1966).
- [39] R. F. Roberts, R. Varma, and J. F. Nelson, *J. Chem. Phys.* **64**, 5035 (1976).
- [40] E. G. Coddling, C. E. Jones, and R. H. Schwendeman, *Inorg. Chem.* **13**, 178 (1974).
- [41] C. D. Lecroix, R. F. Curl, P. M. Mc Kinney, and R. J. Myers, *J. Mol. Spectrosc.* **53**, 250 (1974).
- [42] J. Demaison, B. T. Tan, V. Typke, and H. D. Rudolph, to be published.
- [43] J. F. Beecher, *J. Mol. Spectrosc.* **21**, 414 (1966).
- [44] G. K. Pandey, H. Lutz, and H. Dreizler, *Z. Naturforsch.* **31a**, 1413 (1976).
- [45] R. Peter and H. Dreizler, *Z. Naturforsch.* **20a**, 301 (1965).
- [46] L. H. Scharpen, J. E. Wollrab, D. P. Ames, and J. M. Merritt, *J. Chem. Phys.* **50**, 2063 (1969).
- [47] W. Arnold, H. Dreizler, and H. D. Rudolph, *Z. Naturforsch.* **23a**, 301 (1968).
- [48] W. A. Kreiner, H. D. Rudolph, and B. T. Tan, *J. Mol. Spectrosc.* **48**, 86 (1973).
- [49] R. E. Naylor and E. B. Wilson, *J. Chem. Phys.* **26**, 1057 (1957).
- [50] J. E. Wollrab, E. A. Rinehart, P. B. Reinhart, and P. R. Reed, *J. Chem. Phys.* **55**, 1993 (1971).
- [51] W. Bossert, A. Bauder, and H. H. Günthard, *Chem. Phys.* **39**, 367 (1979).
- [52] L. Pierce, C. K. Chang, M. Hayashi, and R. Nelson, *J. Mol. Spectrosc.* **32**, 449 (1969).
- [53] U. Andresen and H. Dreizler, *Z. Naturforsch.* **29a**, 797 (1974).
- [54] H. P. Heimburger, *Diplomarbeit*, Freiburg 1971.
- [55] T. Sakaizumi, Y. Kohri, O. Ohashi, and I. Yamaguchi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **51**, 3411 (1978).
- [56] S. Kondo, Y. Sakurai, E. Hirota, and Y. Morino, *J. Mol. Spectrosc.* **34**, 231 (1970).
- [57] P. Guyon, A. Boueby, and G. Roussy, *J. Mol. Struct.* **57**, 53 (1979).
- [58] H. Lutz and H. Dreizler, *Z. Naturforsch.* **33a**, 1498 (1978).

CONCLUSION



L'analyse du spectre haute fréquence des toupies asymétriques nous a menés à mettre en oeuvre quelques méthodes nouvelles. Nous ferons en conclusion un rapide bilan des résultats obtenus.

Pour le problème de rotation-distorsion centrifuge, la qualité d'interprétation des données peut être jugée compatible avec la précision de mesure des appareils à très haute résolution.

Nous avons montré, en nous replaçant dans le cas critique d'un rotateur presque symétrique, que le nombre total de paramètres prévu par la théorie pouvait être déduit du spectre de rotation par utilisation du modèle de VAN EIJCK-TYPKE.

Un degré de précision identique peut donc être atteint dans la prévision des spectres des toupies symétriques et asymétriques, y compris dans le domaine des fréquences élevées où s'effectuent préférentiellement les relevés astrophysiques.

Le mode de traitement de l'interaction quadripolaire utilisé sur l'exemple de l'iodure d'éthyle peut être considéré comme également applicable à l'interprétation de mesures de très haute précision. L'intérêt principal de ce résultat est de permettre d'accéder à des phénomènes dont l'étude exige une connaissance rigoureuse de la structure quadripolaire. Parmi ces phénomènes on peut citer l'interaction spin-rotation, les effets de non rigidité dans l'interaction quadripolaire, les propriétés du tenseur d'écran nucléaire qui n'ont été que peu ou pas étudiés dans les toupies asymétriques et qui peuvent être mis en évidence par les appareils à grand pouvoir de résolution.

Pour le troisième effet étudié, celui de rotation interne, les méthodes de traitement actuellement disponibles conduisent à une analyse du spectre d'une précision inférieure à celle des mesures obtenues par les moyens expérimentaux courants.

Les différents résultats acquis dans ce domaine appellent deux remarques :

- Les barrières de potentiel sont, des quantités déterminées par les moyens de la spectrométrie microonde, parmi celles dont la précision absolue est la plus sujette à caution (bien que supérieure à celle découlant de l'emploi d'autres méthodes).
- La théorie de la rotation interne repose sur deux paramètres de structure I_α et θ_{za} . Il faut bien constater que ni le modèle RTV, ni l'étude menée dans l'état fondamental ne permettent, en pratique, d'obtenir ces quantités de manière satisfaisante.

Une analyse précise nécessite la prise en compte d'effets de non rigidité dans le Hamiltonien de torsion. La mise en place d'un modèle de ce type se révèle d'une complexité considérable, ainsi qu'en témoignent les travaux de KIRTMAN.

Nous envisageons de rechercher une solution en exploitant plus systématiquement les propriétés d'invariance sous l'effet des opérations de symétrie de la molécule. Cette méthode déjà utilisée par ROHART [ROH1] dans un cas différent semble susceptible de mener au résultat.

Le relevé de transitions de fréquence élevée ou caractérisées par de fortes valeurs de J a nécessité le développement de méthodes expérimentales complémentaires de la spectrométrie STARK.

La technique de modulation de source s'est révélée être un moyen d'analyse systématique très commode par son aptitude à opérer en large

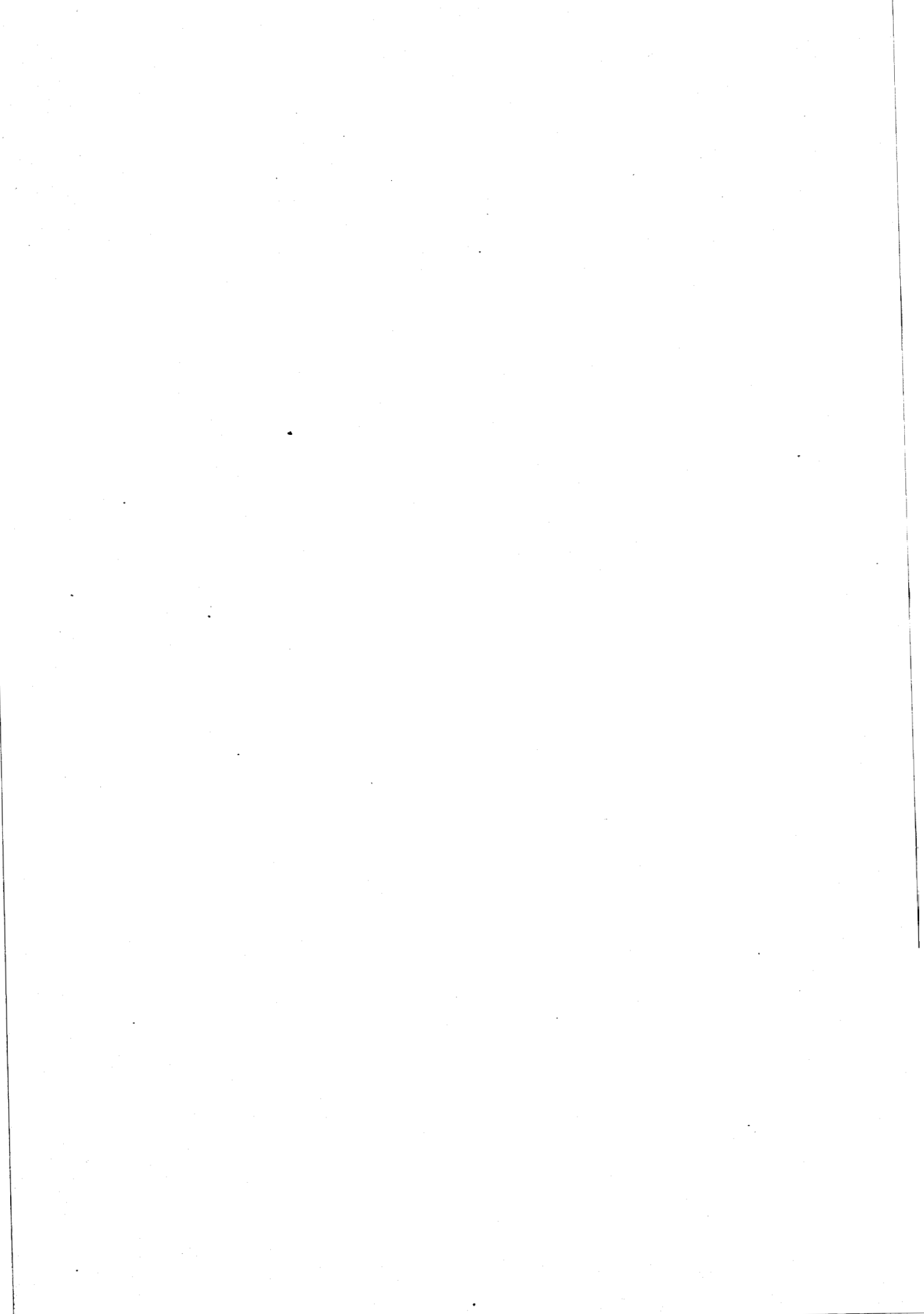
gamme.

Aux fréquences très élevées, le spectromètre vidéo à détection superhétérodyne associé à un moyennneur numérique offre de bonnes conditions de sensibilité.

L'emploi de cellules d'interaction refroidies, qui conduit à un gain de sensibilité moindre qu'aux basses fréquences, s'est ainsi révélé précieux par l'amélioration qu'il apporte au pouvoir de résolution des instruments.

Ces techniques, que nous avons développées pour l'étude de l'iodure d'éthyle et du propionitrile sont désormais d'un usage courant dans notre groupe.

L'excellente prévision du spectre obtenue sur l'exemple du propionitrile a permis d'observer deux transitions à l'aide du spectromètre à jets moléculaires. Ceci constitue un résultat préliminaire au prolongement principal du travail que nous avons présenté.



ANNEXE - LE ROTATEUR RIGIDE

Nous nous limiterons à quelques rappels succincts visant à préciser les notations et conventions que nous avons employées. La théorie du rotateur rigide est traitée de façon détaillée dans nombre de références classiques (notamment [TOW1], [GOR1]).

* Le Hamiltonien du rotateur rigide dans le référentiel principal d'inertie s'écrit :

$$A1-1 \quad H = B_x J_x^2 + B_y J_y^2 + B_z J_z^2$$

$$\text{où } B_x, B_y, B_z \text{ sont du type } B_\alpha = \frac{h}{8\pi^2 I_\alpha}$$

et où I_α est le moment principal d'inertie du rotateur par rapport à l'axe α .

* Les axes sont habituellement repérés par a, b, c de sorte que $B_a \geq B_b \geq B_c$.

Selon la notation consacrée, $B_a = A$, $B_b = B$, $B_c = C$ et pour une toupie asymétrique :

$$A1-2 \quad A > B > C$$

* Par application des règles de commutation entre les composantes du moment cinétique A1-1 peut être mis sous la forme :

$$A1-3 \quad H = \frac{1}{2}(B_x + B_y)J^2 + [B_z - \frac{1}{2}(B_x + B_y)] J_z^2 + \frac{1}{4}(B_x - B_y) [(J_x + iJ_y)^2 + (J_x - iJ_y)^2]$$

Les éléments de matrice des opérateurs $(J_x \pm iJ_y)$ dans la base standard $|J, K\rangle$ sont donnés, par exemple, par MESSIAH [MES1].

Les seuls éléments de matrice non nuls de H sont :

$$A1-4 \quad \langle J, K | H | J, K \rangle = \frac{1}{2} (B_x + B_y) J(J+1) + [B_z - \frac{1}{2} (B_x + B_y)] K^2$$

$$\langle J, K \pm 2 | H | J, K \rangle = \frac{1}{4} (B_x - B_y) \{ [J(J+1) - (K \pm 1)(K \pm 2)] \}$$

On constate ainsi la forme tridiagonale de la matrice H, plusieurs fois évoquées au chapitre I.

- Les niveaux d'énergie de rotation sont obtenus par diagonalisation de cette matrice. D'importantes simplifications s'introduisent dans le problème par la factorisation de WANG.

On pose $|J, 0^+ \rangle = |J, 0 \rangle$, $|J, K^+ \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|J, K \rangle + |J, -K \rangle)$,

$$|J, K^- \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|J, K \rangle - |J, -K \rangle).$$

Le Hamiltonien ne couple pas entre eux d'états $|J, K^+ \rangle$ et $|J', K^- \rangle$, ni d'états correspondant à des valeurs de K de parité différente. La matrice de H se décompose donc en quatre sous matrices totalement indépendantes, E^\pm (K pair et K = 0 dans la matrice E^+), O^\pm (K impair).

- Il existe trois possibilités d'identifier l'axe de quantification z avec les axes principaux d'inertie. Chacune de ces possibilités permet de bâtir un trièdre droit (de type r) et un trièdre gauche (de type l). Il en résulte six représentations conformément au tableau A1-1 :

Représentation	I ^r	II ^r	III ^r	I ^l	II ^l	III ^l
x	b	c	a	c	a	b
y	c	a	b	b	c	a
z	a	b	c	a	b	c

Tableau A1-1

(Dans une représentation de type l les règles de commutation entre les composantes du moment cinétique changent de signe).

- Les niveaux d'énergie ont en général été écrits dans la notation KING, HAINER et CROSS ($J_{K-1} K_1$). Rappelons que cette notation s'attache aux cas où l'on fait tendre successivement :

* La constante de rotation B vers C. A la limite l'état quantique de la molécule est état propre de J_C correspondant à la valeur

propre K_C , que l'on note K_{-1} en référence avec la valeur prise par le paramètre d'asymétrie de RAY, $K = \frac{2B - A - C}{A - C}$.

* La constante de rotation B vers A. L'état quantique de la molécule est, à la limite, état propre de J_a avec pour valeur propre K_a que l'on note K_{+1} (ou plus simplement K_1).

Dans un certain nombre de cas, l'énergie de la molécule a, par commodité, été repérée par J_τ .

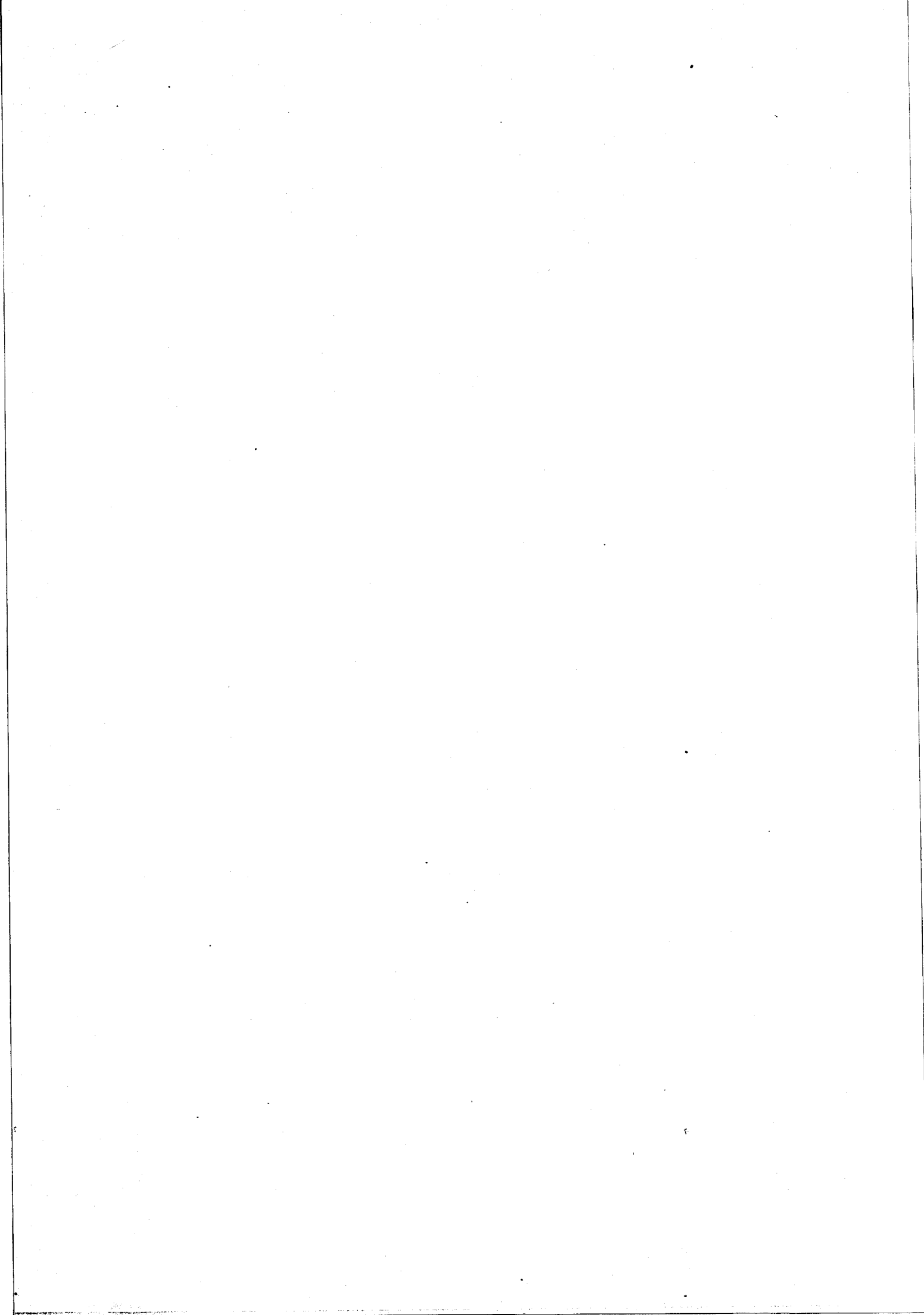
La liaison entre le pseudo nombre quantique τ d'une part, K_{-1} et K_1 d'autre part, s'obtient de façon unique par la relation :

$$A1-5 \quad \tau = K_{-1} - K_1$$

• Dans les deux cas limites $B = A$ (toupie symétrique aplatie) et $B = C$ (toupie symétrique allongée) les valeurs propres de H correspondant à $+K$ et $-K$ sont égales. Toutes les valeurs propres correspondant à $K \neq 0$ sont donc doublement dégénérées.

Pour un rotateur asymétrique, cette dégénérescence est levée, toutes les valeurs propres de H sont distinctes.

Dans le cas d'une toupie presque symétrique, la levée de dégénérescence est faible. Les deux niveaux correspondant à la même valeur de K_{-1} (pour $K_{-1} \neq 0$) pour une toupie quasi symétrique allongée ($B \approx C$) et à la même valeur de K_{+1} (pour $K_{+1} \neq 0$) pour une toupie quasi symétrique aplatie ($B \approx A$) sont dits quasi dégénérés en K.



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

- * [ABR1] M. ABRAMOVITZ, I.A. STEGUN, "Handbook of mathematical functions", Dover Publications Inc., N.Y., 1970.
- [ALB1] D.L. ALBRITTON, A.L. SCHMELTEKOPF, R.N. ZARE, "Molecular spectroscopy, modern research II", Academic Press, N.Y., 1976.
- [ALI1] M.R. ALIEV, J.K.G. WATSON, J. Mol. Spectr., 61, 29, 1976.
- [AMA1] G. AMAT, H.H. NIELSEN, G. TARRAGO, "Monographie", Marcel Dekker Inc., N.Y., 1969.
- [AND1] P.W. ANDERSON, Phys. Rev., 80, 511, 1950.
- [AND2] V. ANDRESEN, H. DREIZLER, Z. Angew. Physik, 30, 204, 1970.
- * [BEN1] H.P. BENZ, A. BAUDER, H.S. GÜNTARD, J. Mol. Spectr., 21, 156, 1966.
- [BEV1] P.R. BEVINGTON, "Data reduction and error analysis for physical sciences", McGraw Hill, N.Y., 1969.
- [BOU1] D. BOUCHER, J. BURIE, D. DANGOISSE, J. DEMAISON, A. DUBRULLE, Chem. Phys., 29, 323, 1978.
- [BOU2] D. BOUCHER, Thèse 3ème cycle, Lille, 1974.
- [BOU3] D. BOUCHER, Rapport interne n° 101, Lille, 1976.
- [BUR1] J. BURIE, Communication privée.
- * [CAR1] J.H. CARPENTER, J.K.G. WATSON, J. Mol. Spectr., 46, 348, 1973.
- [CHU1] K.T. CHUNG, P.M. PARKER, J. Chem. Phys., 43, 3865, 1965.

- [CLE1] E. CLEMENTI, V.W. VON NIESSEN, J. Chem. Phys., 54, 521, 1971.
- * [DAL1] J. DALE, Tetrahedron, 22, 3373, 1966.
- [DEM1] J. DEMAISON, G. ROUSSY, C.R. Acad. Sci., 268, 1456, 1969.
- [DEM2] J. DEMAISON, D. SCHWOCH, B.T. TAN, H.D. RUDOLPH, J. Mol. Spectr., 60, 324, 1976.
- [DEM3] J. DEMAISON, D. SCHWOCH, B.T. TAN, H.D. RUDOLPH, J. Mol. Spectr., à paraître.
- [DEM4] J. DEMAISON, H.D. RUDOLPH, J. Mol. Spectr., 40, 445, 1975.
- [DEM5] J. DEMAISON, Communication privée.
- [DOW1] J.M. DOWLING, J. Mol. Spectr., 6, 550, 1961.
- [DRE1] H. DREIZLER, G. DENDL, Z. Naturforsch., 20, 30, 1965.
- [DRE2] H. DREIZLER, H.D. RUDOLPH, Z. Naturforsch., 20, 749, 1965.
- [DRE3] H. DREIZLER, "Molecular spectroscopy, modern research I", Academic Press, N.Y., 1972.
- [DRE4] H. MÄDER, H.M. HEISE, H. DREIZLER, Z. Naturforsch., 29a, 164, 1974.
- [DRE5] H. DREIZLER, H.G. SCHIREDEWAHN, B. STARCK, Z. Naturforsch., 18a, 670, 1963.
- [DRE6] H.M. HEISE, H. MÄDER, H. DREIZLER, Z. Naturforsch., 31a, 1228, 1976.
- [DRE7] H. DREIZLER, Fortschr. Chem. Forsch., 10, 59, 1968.
- [DRE8] H.M. HEISE, H. LUTZ, H. DREIZLER, Z. Naturforsch., 29a, 1345, 1974.

- [DRE9] H. DREIZLER, Z. Naturforsch., 23a, 1077, 1968.
- [DRE10] H. MÄDER, V. ANDRESEN, H. DREIZLER, Z. Naturforsch., 28a, 1163, 1973.
- [DUB1] A. DUBRULLE, Thèse, Lille, 1972.
- [DUR1] J.R. DURIG, J.W. THOMPSON, V.W. THYAGESAN, J.D. WITT, J. Mol. Struct. 24, 41, 1975.
- [DUR2] Y.S. LI, J.R. DURIG, J. Mol. Spectr., 54, 296, 1975. —
- * [EDM1] A.E. EDMONDS, "Angular momentum in quantum mechanics", Princeton University Press, 1960.
- * [GEO1] C. GEORGIU, Mol. Phys., 32, 1279, 1976. — —
- [GOL1] G.H. GOLUB, C. REINSCH, Numer. Math., 14, 403, 1970.
- [GOR1] W. GORDY, R.L. COOK, "Microwave molecular spectra", J. Wiley Interscience, N.Y., 1970.
- [GRA1] G. GRANER, C. THOMAS, J. Chem. Phys., 49, 4160, 1968.
- * [HAY1] M. HAYASHI, L. PIERCE, "Tables for internal rotation problems", Department of Chemistry, Université Notre Dame, Indiana, 1961.
- [HEC1] K.T. HECHT, D.M. DENNISON, J. Chem. Phys., 26, 31, 1957.
- [HER1] D.R. HERSCHBACH, J. Chem. Phys., 31, 91, 1959.
- [HER2] D.R. HERSCHBACH, J. Chem. Phys., 25, 358, 1956.
- [HER3] D.R. HERSCHBACH, V.W. LAURIE, J. Chem. Phys., 40, 3142, 1964.
- [HOU1] J.T. HOUGEN, J. Chem. Phys., 57, 4207, 1972.

- [JAV1] A.T. MATTICK, N.A. KURNIT, A. JAVAN, Chem. Phys. Lett., 38, 176, 1976.
- [JOH1] R.C. JOHNSON, Q. WILLIAMS, T.L. WEATHERLY, J. Chem. Phys., 36, 1588, 1962.
- [JOR1] F. JØRGENSEN, T. PEDERSEN, Mol. Phys., 27, 33, 1974.
- [JOR2] F. JØRGENSEN, T. PEDERSEN, Mol. Phys., 27, 959, 1974.
- [JOR3] F. JØRGENSEN, Mol. Phys., 29, 1137, 1975.
- [JOR4] F. JØRGENSEN, T. PEDERSEN, A. CHEDIN, Mol. Phys., 30, 1377, 1975.
- * [KAS1] T. KASUYA, T. OKA, J. Phys. Soc. Japan, 14, 980, 1959.
- [KAS2] T. KASUYA, T. OKA, J. Phys. Soc. Japan, 15, 296, 1960.
- [KAS3] T. KASUYA, J. Phys. Soc. Japan, 15, 1273, 1960.
- [KIL1] R.W. KILB, "Tables of eigenvalues and eigen functions Mathieu for special boundary conditions", Department of Chemistry, Harvard, 1956.
- [KIR1] W.H. KIRCHHOFF, J. Mol. Spectr., 41, 333, 1972.
- [KIR2] B. KIRTMAN, J. Chem. Phys., 37, 2516, 1962.
- [KIV1] D. KIVELSON, J. Chem. Phys., 22, 904, 1954.
- [KIV2] D. KIVELSON, E.B. WILSON, J. Chem. Phys., 20, 1575, 1952.
- [KNE1] F.X. KNEIZYS, J.N. FREEDMAN, S.A. CLOUGH, J. Chem. Phys., 44, 2552, 1966.
- * [LAU1] W.V. LAURIE, J. Chem. Phys., 31, 1500, 1959.

- [LEE1] R.M. LEES, J. Mol. Spectr., 33, 124, 1970.
- [LEE2] R.M. LEES, J.G. BAKER, J. Chem. Phys., 48, 5299, 1968.
- [LI1] Y.S. LI, M.D. HARMONY, J. Chem. Phys., 50, 3674, 1969.
- [LID1] D.R. LIDE, J. Chem. Phys., 30, 37, 1959.
- [LID2] D.R. LIDE, D.E. MANN, J. Chem. Phys., 27, 868, 1957.
- [LIN1] C.C. LIN, J.D. SWALEN, Rev. Mod. Phys., 31, 841, 1959.
- [LIN2] Y.V. LINNIK, "Méthode des moindres carrés", Dunod, Paris, 1963.
- [LOW1] R.S. LOWE, R. KEWLEY, J. Mol. Spectr., 60, 312, 1976.
- * [MES1] A. MESSIAH, "Mécanique quantique", Dunod, Paris, 1964.
- * [NGO1] H.A. NGOM, Thèse 3ème cycle, Lille, 1979.
- [NIE1] H.H. NIELSEN, "Handbuch der Physik", vol. 38, Springer Verlag, Berlin, 1959.
- * [OKA1] T. OKA, J. Chem. Phys., 47, 5410, 1967.
- * [PED1] T. PEDERSEN, Mol. Phys., 32, 407, 1976.
- [PIE1] L. PIERCE, J. Chem. Phys., 24, 139, 1956.
- [PIE2] L. PIERCE, N. DI CANNI, R.H. JACKSON, J. Chem. Phys., 38, 730, 1963.
- * [ROH1] F. ROHART, Thèse 3ème cycle, Lille, 1974.
- [RUD1] H.D. RUDOLPH, Z. Naturforsch., 21, 1720, 1966.

- [RUD2] H.D. RUDOLPH, Z. Naturforsch., 23, 540, 1968.
- [RUD3] H.D. RUDOLPH, Z. Angew. Physik, 13, 401, 1961.
- * [SHI1] K. SHIMODA, T. SHIMIZU, "Progress in quantum electronics II", Pergamon Press, Oxford, 1972.
- [SCH1] R.H. SCHWENDEMAN, G.D. JACOBS, J. Chem. Phys., 36, 1245, 1962.
- [SLA1] Z.I. SLAWSKY, D.M. DENNISON, J. Chem. Phys., 7, 509, 1939.
- [STE1] D. STELMAN, J. Chem. Phys., 41, 7, 1964.
- * [TOW1] C.H. TOWNES, A.L. SCHAWLOW, "Microwave spectroscopy", McGraw Hill, N.Y., 1955.
- [TOW2] C.H. TOWNES, "Handbuch der Physik", vol. 38/1, p. 377, Springer Verlag, Berlin, 1958.
- [TYP1] V. TYPKE, J. Mol. Spectr., 63, 170, 1976.
- [TYP2] V. TYPKE, Z. Naturforsch., 26, 1775, 1971.
- * [VAN1] B.P. VAN EIJCK, J. Mol. Spectr., 53, 246, 1974.
- * [WAT1] J.K.G. WATSON, J. Chem. Phys., 45, 1360, 1966.
- [WAT2] J.K.G. WATSON, J. Chem. Phys., 46, 1935, 1967.
- [WAT3] J.K.G. WATSON, J. Chem. Phys., 48, 4517, 1968.
- [WAT4] J.K.G. WATSON, "Vibrational spectra and structure, advances", vol. 6, Elsevier, Amsterdam, 1977.
- [WAT5] J.K.G. WATSON, J. Mol. Spectr., 66, 500, 1977.
- [WER1] R. WERTHEIMER, Journal de Physique, 38, 291, 1977.

- [WER2] R. WERTHEIMER, Mol. Phys., 27, 1673, 1974.
- [WER3] R. WERTHEIMER, Communication privée, Rapport interne à paraître.
- [WIL1] E.B. WILSON, J.B. HOWARD, J. Chem. Phys., 4, 260, 1936.
- [WIL2] E.B. WILSON, C.C. LIN, D.R. LIDE, J. Chem. Phys., 23, 136, 1955.
- [WIN1] G. WINNEWISSER, J. Chem. Phys., 56, 2944, 1972.
- [WOL1] A.A. WOLF, Amer. J. Phys., 37, 531, 1969.
- [WOO1] R.C. WOODS, Thèse Harvard, Cambridge Mass., 1965.
- [WOO2] R.C. WOODS, J. Mol. Spectr., 21, 4, 1966.
- [WRI1] G.T. WRIXON, I.E.E.E. Trans. M.T.T., 22, 1159, 1974.
- ★ [ZEI1] W. ZEIL, Fortschr. Chem. Forsch., 30, 103, 1972.

