

50376
1986
161

50376
1986
161

N° d'ordre : 1360

THÈSE

présentée à

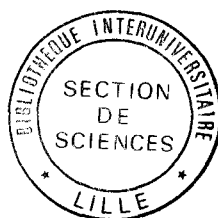
L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE FLANDRES ARTOIS

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE 3ème CYCLE

par

Hervé MAES



ETUDE THEORIQUE ET EXPERIMENTALE DE LA ROTATION INTERNE DANS DES MOLECULES D'INTERET ASTROPHYSIQUE

Réalisation d'un programme informatique calculant le spectre et
application à l'analyse en ondes millimétriques

- de l'acétaldéhyde
- du méthylthiocyanate
- du méthylthioéthylène
- et du propanal

Exemplaire corrigé après avis du jury

Soutenue le 29 Octobre 1986 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury :

Président :
Rapporteur :
Examineurs :

M. MACKÉ,
M. DEMAISON,
M. DUBRULLE,
M. LANGRAND,
M. VAN-EIJCK,

Professeur, Lille I
Directeur de Recherches, CNRS Lille I
Professeur, Lille I
Professeur, Lille I
Professeur, Université d'Utrecht

A christine,
Daphnie.

Le travail présenté dans cette thèse a été effectué au Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne, associé au C.N.R.S. (UA249), dirigé par Monsieur le Professeur MACKE, qui a bien voulu me faire l'honneur de présider le jury.

Que Monsieur le Professeur DUBRULLE trouve ici toute ma reconnaissance, pour m'avoir accueilli dans son équipe.

Je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur DEMAISON, dont l'aide et les conseils, aussi nombreux que précieux, m'ont permis de mener à bien et de présenter ce travail.

Monsieur le Professeur VAN EIJCK a accepté de critiquer le manuscrit et de le juger. Qu'il en soit ici remercié.

Je remercie aussi Monsieur le Professeur LANGRAND qui a accepté de se joindre au jury.

Enfin, j'exprime ma plus grande sympathie à D. BOUCHER, J. BURIE, G. WLODARCZAK et R. BOCQUET grâce à qui les résultats présentés ont pu être obtenus.

Que l'ensemble des techniciens du Laboratoire et de l'U.F.R. trouvent ici ma reconnaissance pour leur contribution à la réalisation de ce travail ainsi que Madame DUPONT pour la dactylographie des formules de ce manuscrit.

PLAN

- P.4 Introduction.

- P.6 1- Etude de la rotation interne.
- P.7 11- La rotation interne.
- P.7 111- Présentation.
- P.9 112- Ses effets sur le spectre de rotation globale.
- P.14 12- Les méthodes de traitement de la rotation interne.
- P.15 121- La PAM ou Principal Axis Method.
- P.16 122- La IAM ou Internal Axis Method.
- P.18 13- Les approximations faites en IAM.

- P.20 2- Calcul des énergies dans la méthode IAM.
- P.21 21- Energies de torsion.
- P.25 22- Energies de rotation globale.
- P.25 221- Calcul des éléments de matrice.
- P.28 222- Intégrales de torsion.
- P.31 223- Transformation de VAN VLECK.

- P.34 3- Programme réalisé pour le calcul des énergies de rotation globale.
- P.37 31- Choix des paramètres moléculaires.
- P.37 311- Rotation d'ensemble.
- P.38 312- Rotation interne.
- P.39 32- Choix des données.
- P.42 33- Structure du programme.
- P.42 331- Organigramme.
- P.45 332- Fichier de données.

- P.46 4- Partie expérimentale.
- P.48 41- Spectromètre à double modulation.

- P.52 42- Spectromètre vidéo.
- P.54 5- Résultats. Analyse.
- P.55 51- Molécules étudiées.
- P.56 511- Spectre du méthylthioéthyne.
- P.58 512- Spectre du méthylthiocyanate.
- P.63 513- Spectre de l'acétaldéhyde.
- P.79 514- Spectre du propanal.
- P.83 52- Sur la détermination de V_3 , I_α et θ .
- P.84 521- La barrière V_3 .
- P.85 522- L'angle θ .
- P.88 523- Le moment d'inertie de la toupie.
- P.96 Conclusion.
- P.98 Annexe 1: Structure du fichier d'entrée
- P.102 Annexe 2: Exemple de fichier d'entrée.
- P.104 Annexe 3: Méthylthioéthyne.
Table 1: Transitions mesurées.
Table 2: Corrélacion entre les paramètres.
- P.110 Annexe 4: Propanal.
Table 1: Transitions mesurées.
Table 2: Corrélacion entre les paramètres.
- P.115 Bibliographie.

INTRODUCTION.

La puissance sans cesse croissante des moyens de calculs mis à notre disposition nous permet maintenant d'effectuer, sans approximation diminuant la qualité du modèle, les calculs d'un spectre de rotation d'une molécule asymétrique en présence de rotation interne. En effet, l'intérêt des analyses de ces spectres est double: d'une part, l'observation, dans le milieu interstellaire, de telles molécules (acétaldéhyde, éther méthylique, alcools méthylique et éthylique...) nécessite de connaître avec précision les fréquences des transitions. D'autre part, les méthodes *ab initio* calculent des surfaces potentielles, et la comparaison entre l'expérience et la théorie permet de tester cette dernière.

Pour l'analyse des spectres de rotation, avec rotation interne, deux méthodes sont habituellement utilisées: la méthode des axes principaux, dont l'inconvénient majeur est sa convergence très lente, et la méthode des axes internes, qui ne pose pas de problèmes de convergence mais est gourmande en taille mémoire utilisée et en temps de calculs.

Après un rappel, dans le premier chapitre, de ces deux méthodes, nous abordons, dans le deuxième, le calcul des éléments de matrice utilisés pour la méthode des axes internes, que nous avons choisie dans cette étude. Puis au chapitre trois, la description du programme réalisé, écrit en Fortran, est donnée.

Mais encore faut-il tester la qualité du modèle. C'est donc ce travail qui a aussi été réalisé, et pour lequel nous décrivons, au chapitre quatre, les techniques spectroscopiques utilisées. Ensuite, au chapitre cinq, vient la présentation et l'analyse des résultats, concernant quatre molécules pour lesquelles la toupie de rotation interne est un groupement méthyle.

Pour ces quatre molécules, seules des études à des fréquences inférieures à 60 GHz avaient été faites, ce qui ne permet pas de calculer un spectre dans les domaines millimétriques et submillimétriques avec précision. De plus, seuls des paramètres quartiques de distorsion centrifuge avaient été déterminés. Le programme réalisé nous permettant de tenir compte des termes sextiques, nous étudions, au chapitre 5, leurs influences sur les fréquences de transitions. De même pour les trois paramètres de rotation interne choisis, respectivement V_3 , I_α et θ , nous essayons de voir s'ils peuvent être déterminés par la connaissance de la valeur exacte d'autres phénomènes tels que, par exemple pour I_α , les fréquences de vibration de la liaison CH ou le défaut d'inertie.

Le choix de ces quatre molécules est justifié aussi par le fait qu'elles sont d'intérêt astrophysique. L'acétaldéhyde en particulier a été détecté dans Orion A et Sgr B2 (85MAT), à la fois dans le domaine centimétrique et millimétrique. Son abondance est relativement grande et son spectre intense. Il est donc important de bien le connaître de manière à faciliter l'identification d'espèces nouvelles.

1- ETUDE DE LA ROTATION INTERNE.

11- La rotation interne.

111- Présentation.

Les mouvements moléculaires de grande amplitude, parmi lesquels nous pouvons citer l'inversion dans l'ammoniac NH_3 , le ring-puckering ou "plissement de réseau" dans $(\text{CH}_2)_4$, les vibrations de déformation des molécules quasi-linéaires, les vibrations des liaisons hydrogène et de Van-der-Waals, mais aussi bien sûr la rotation interne sont aujourd'hui de mieux en mieux étudiées (84GOR), (67WOL) (voir fig 1). Ce dernier phénomène, ou plus précisément son influence sur les spectres de rotation des molécules, a été initialement traité par WILSON (55WIL) en utilisant la méthode des axes principaux et par HECHT et DENNISON (57HEC) en utilisant la méthode des axes internes. Enfin, LIN et SWALEN (59LIN), puis DREIZLER (68DRE) ont publié une analyse très complète de la théorie et de ses applications aux spectres rotationnels.

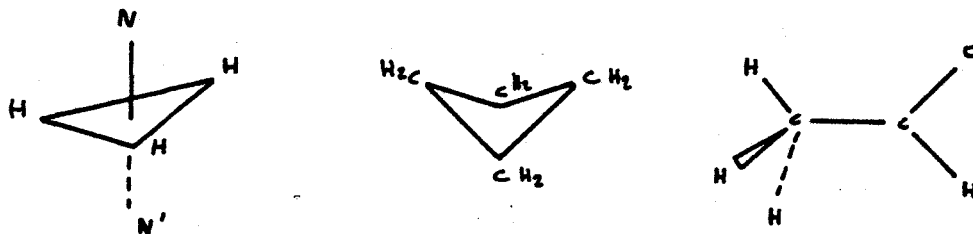


Fig 1: NH_3 , $(\text{CH}_2)_4$ et CH_3CHO .

Regardons maintenant plus en détail le type de molécules sur lesquelles le phénomène de rotation interne se manifeste: Voir figure 2.

La première de ces trois molécules présentées, CH_3SiH_3 , est de type symétrique (dans le sens

limité de la spectroscopie microonde). Si nous considérons le groupement SiH_3 fixe, les conditions de minimum de l'énergie voudraient que le groupe CH_3 soit en configuration décalée par rapport à SiH_3 , et que l'ensemble soit figé. En fait, grâce à l'effet tunnel, le groupe CH_3 peut "tourner" et se placer dans une des trois configurations d'équilibre possible équivalentes, mais cette rotation est "gênée" par une barrière de potentiel, appelée V_3 .

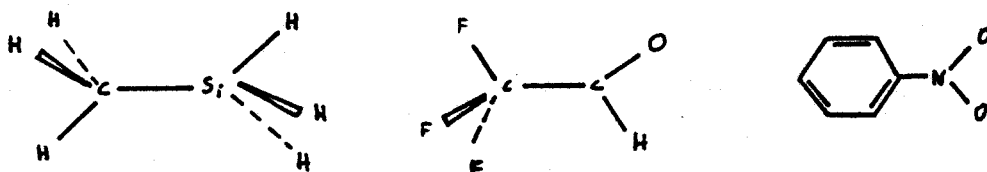


Fig 2: CH_3SiH_3 , CF_3CHO et $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$

Les deux autres molécules sont de type asymétrique. Mais, de la même façon que dans le cas précédent, les groupements CF_3 ou NO_2 peuvent tourner, et il existe aussi une barrière de potentiel qui s'oppose à la rotation.

Nous avons vu sur ces exemples que le phénomène de rotation interne n'est pas limité aux groupements méthyles, ni à des groupements dont la symétrie est d'ordre trois, mais la structure fine de rotation interne ne s'observe dans de bonnes conditions que pour des groupements de type XH_3 , avec $\text{X}=\text{C}, \text{Ge}, \text{Si} \dots$ Dans notre étude, nous nous intéresserons plus particulièrement à ceux de type CH_3 qui sont les plus courants.

Maintenant que le type de molécules sur lesquelles la rotation interne a des effets est défini, précisons

quelques termes avant d'aborder, au paragraphe suivant, ses conséquences sur un spectre de rotation.

*la molécule est divisée arbitrairement en 2 parties:

-le cadre, qui correspond à ce qui est fixe.

-la toupie, qui correspond à ce qui tourne. Par convention, c'est la partie la plus légère (ici, le groupement méthyle)

*les moments d'inertie de la molécule, considérée dans son ensemble, sont I_a , I_b , I_c , dans le repère principal d'inertie, tandis que le moment d'inertie de la toupie seule par rapport à son axe de symétrie est noté I_α .

112- Ses effets sur le spectre de rotation globale.

Considérons maintenant le cas d'une molécule, dont la toupie a une symétrie appartenant au groupe C_{3v} . Soit α l'angle entre une position d'équilibre déterminée, prise comme référence, et une position quelconque, et V le potentiel qui s'oppose à la rotation interne. V est une fonction de α , et nous pouvons tracer $V=f(\alpha)$. Voir figure 3.

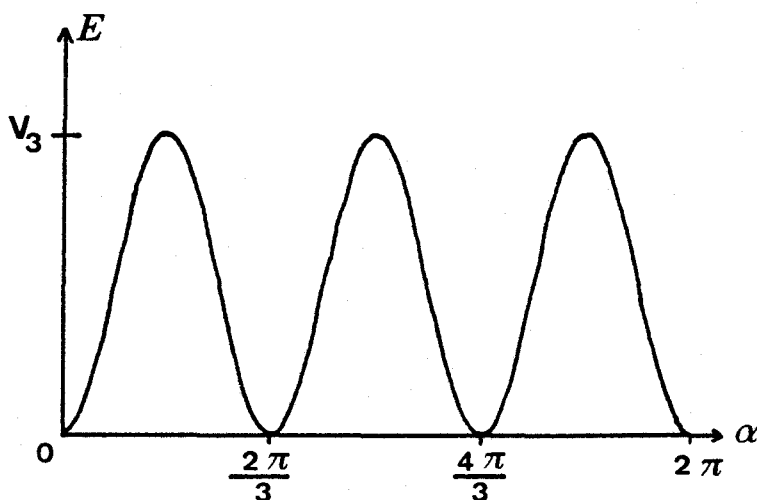


FIG 3: Représentation du potentiel en fonction de α

La fonction est périodique, et comporte 3 minimums entre 0 et 2π . La toupie a donc 3 positions d'équilibre équivalentes, et nous pouvons développer $V=f(\alpha)$ en série de Fourier

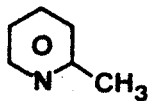
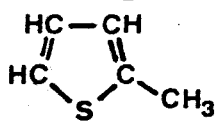
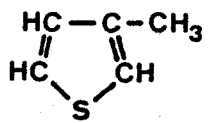
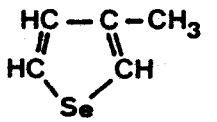
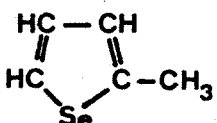
$$V(\alpha) = \sum_{n=0}^{\infty} V'_n \cos n\alpha \quad \text{EQ 1}$$

$$\text{d'où} \quad V(\alpha) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{V_n}{2} (1 - \cos n\alpha) \quad \text{EQ 2}$$

Comme nous ne considérons que le cas du potentiel à 3 minimums identiques, seuls les termes multiples de 3 seront non nuls dans la série, d'où

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

Ce développement en série converge très vite. En effet, comme nous pouvons le constater d'après le tableau 1 où les valeurs de V_3 et de V_6 de quelques molécules ont été reportées, le terme V_6 est typiquement de l'ordre de $0.01 * V_3$ et nous pouvons, dans un premier temps, le négliger.

	V_3	V_6	V_6/V_3	
CH_3CH_3	2882	20	0.69	
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$	1995	-37	-1.85	
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$	3226	-172	-5.33	
$\text{CH}_3\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{=O} \\ \text{CN} \end{array}$	1198	-13	-1.09	
$\text{HC}=\text{C}-\text{CH}_3$ H_2-H_2	1665	-39	-2.34	
	258.4	-12	-4.57	
CH_3NH_2	1959	-7	-0.36	
	597	4	0.67	
	760	-21	-2.76	
	951	-33	-3.47	
	820	-35	-4.27	
CH_3OH	1066	-2	-0.19	
CH_3SH	1271	-6	-0.47	
CH_3SiH_3	1633			
CH_3CHO	1154	29	2.5	
CH_3COOH	485.4	-19.3	-4.0	*

D'après "Molecular constants from Microwave, Molecular Beams and Electron Spin Resonance Spectroscopy", Editions Springer Verlag, 1982

* d'après (85EIJ1).

Tableau 1: Comparaison de V_3 et V_6 , en cal/mole.

Etudions alors l'influence de la valeur de la barrière V_0 :

* Si $V_0=0$, la rotation est totalement libre.

L'hamiltonien de rotation interne se met sous la forme:

$$\frac{d^2 U(\alpha)}{d\alpha^2} + \frac{1}{F} E \cdot U(\alpha) = 0 \quad \text{EQ 4}$$

avec:

$$F = \frac{\hbar^2}{2r I_\alpha} \quad \text{EQ 5}$$

et

$$r = 1 - \sum_g \lambda_g^2 \frac{I_\alpha}{I_g} \quad \text{EQ 6}$$

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

Ses solutions sont:

$$U(\alpha) = A(\cos m\alpha + i \sin m\alpha) = A e^{im\alpha} \quad \text{EQ 7}$$

$$E = F m^2 \quad \text{EQ 8}$$

De plus, $U(\alpha) = U(\alpha + 2\pi)$, d'où les valeurs possibles du nombre quantique m :

$$m=0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$$

Les valeurs de l'énergie sont alors doublement dégénérées, sauf pour $m=0$, correspondant aux deux directions possibles de rotation interne.

* Si $V_0 \rightarrow \infty$

Pour de petites valeurs de α , nous pouvons développer $\cos(3\alpha)$:

$$\cos 3\alpha = 1 - \frac{9}{2} \alpha^2 + \frac{27}{8} \alpha^4 + \dots \quad \text{EQ 9}$$

$$\text{d'où } V(\alpha) = \frac{9}{4} V_3 \alpha^2 - \frac{27}{16} V_3 \alpha^4 + \dots \quad \text{EQ 10}$$

Vu la hauteur de la barrière, l'approximation

de l'oscillateur harmonique est justifiée pour le potentiel, d'où l'hamiltonien:

$$\frac{d^2 U(\alpha)}{d\alpha^2} + \frac{1}{F} \left[E - \frac{1}{2} \left(\frac{9}{2} V_3 \right) \right]^2 U(\alpha) = 0 \quad \text{EQ 11}$$

dont les solutions sont:

$$E = 3 \cdot (V_3 \cdot F)^{1/2} \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \quad \text{EQ 12}$$

avec $\nu =$ nombre quantique de torsion,
 $= 0, 1, 2, \dots$

Chaque valeur de l'énergie est triplement dégénérée. Voir figure 4.

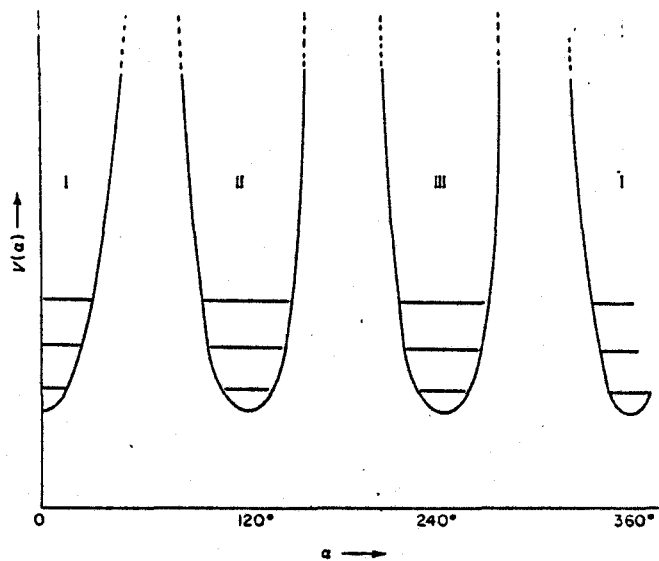


FIG 4: Potentiel V_3 quand la rotation est fortement gênée.

* Pour une valeur de V_3 intermédiaire entre les 2 cas précédents:

V_3 a une valeur finie non nulle, et la probabilité de passage de l'état I à l'état II ou III, due à l'effet tunnel, n'est pas nulle. Ce passage lève partiellement la dégénérescence d'un niveau donné ν , en introduisant un état de symétrie du groupe C_3 A non dégénéré, et un état E doublement dégénéré.

Cette levée de dégénérescence se traduit, sur le

spe tre de rotation globale, par l'apparition d'un doublet, une composante correspondant à l' tat A, l'autre composante aux 2  tats E dégénérés. En utilisant la statistique de spin, nous pouvons montrer que, pour le cas d'une toupie CH₃, l'intensité relative de la composante A par rapport à la composante E est égale à 1 (59LIN).

$$\frac{\text{poids (A)}}{\text{poids (E)}} = \frac{1}{2} + \frac{3}{8I(I+1)} \quad \text{EQ 13}$$

Comme $I=0.5$, nous avons un rapport 1.

La liaison entre ces trois cas est représentée sur la figure 5.

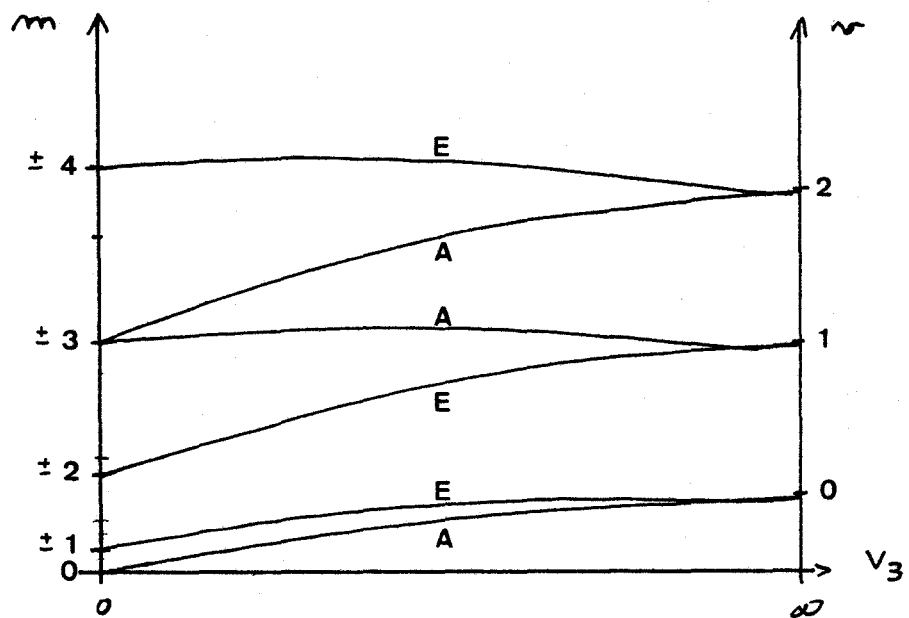


Fig 5: Niveaux d'énergie de torsion en fonction de V₃.

12- Les méthodes de traitement de la rotation interne.

Deux méthodes ont été développées pour établir l'hamiltonien total, c'est à dire rotation interne plus rotation globale. Ces deux méthodes sont différentes, à cause du système d'axes utilisé. Je pense qu'il est

nécessaire ici d'en donner un bref aperçu.

121- la PAM ou "Principal Axis Method". (55WIL)

L'hamiltonien peut s'écrire sous la forme:

$$H = H_r + F (\rho - \mathcal{P})^2 + V(\alpha) \quad \text{EQ 14}$$

avec H_r = expression du hamiltonien de rotation d'ensemble

$H_r = A \cdot p_a^2 + B \cdot p_b^2 + C \cdot p_c^2$ + Termes de distorsion centrifuge.

$$\rho = -i \cdot \frac{\partial}{\partial \alpha} \quad \text{EQ 15}$$

$$\mathcal{P} = \sum_g \lambda_g \frac{I\alpha}{I_g} P_g \quad \text{EQ 16}$$

Cela s'écrit aussi sous la forme:

$$H = H_R + H_{TR} + H_T \quad \text{EQ 17}$$

avec $H_R = H_r + F \rho^2 \quad \text{EQ 18}$

$$H_T = F \rho^2 + V(\alpha) \quad \text{EQ 19}$$

$$H_{TR} = -2F \rho \mathcal{P} \quad \text{EQ 20}$$

expression dans laquelle le terme $F\rho^2$ est incorporé dans la partie rotateur rigide.

L'interaction rotation-rotation interne peut être traitée comme une perturbation du hamiltonien $H_r + H_t$, si la barrière $V(\alpha)$ est élevée. La méthode habituelle consiste à considérer la base obtenue par le produit $\Psi_R \otimes \Psi_T$ et de traiter les éléments H_{TR} , non diagonaux, par des transformations de Van-Vleck successives (84GOR, Appendice C), de façon à les réduire à des valeurs négligeables.

Le calcul du hamiltonien total donne alors un hamiltonien effectif pour chaque niveau $v\sigma$:

$$H_{v\sigma} = H_R + F \cdot W_{v\sigma} \quad \text{EQ 21}$$

avec

$$W_{V\sigma} = \sum_n W_{V\sigma}^{(n)} p^n \quad \text{EQ 22}$$

Cette méthode paraît intéressante, mais les termes d'interaction HTR étant importants, il faut effectuer un nombre de transformations de Van-Vleck qui peut être élevé. De plus, la convergence n'est plus sûre pour des valeurs du nombre quantique K élevées. Ensuite, à chaque transformation de Van-Vleck, il faut effectuer une correction du dénominateur (64STE), (76PED).

122-La IAM, ou "Internal Axis Method" (57HEC).

Le système d'axes utilisé est le suivant:

soit $i =$ axe autour duquel s'effectue la rotation interne, dans le système principal d'inertie (a, b, c), de cosinus directeurs $(\lambda_a, \lambda_b, \lambda_c)$

soit $\rho =$ vecteur de composantes a, b, c telles que

$$\rho_g = \frac{\lambda_g \cdot I\alpha}{I_g}, \quad g = a, b, c.$$

EQ 23

Dans notre cas, qui est d'ailleurs le plus fréquent, la molécule a un plan de symétrie, et i appartient à ce plan (a, b) d'où:

$$\lambda_c = \rho_c = 0$$

EQ 24

On effectue alors une rotation d'axes d'angle β , dans le but de faire coïncider ρ avec a. L'axe c est pris comme second axe, et le troisième est choisi de telle sorte que le trièdre soit direct (voir fig 6).

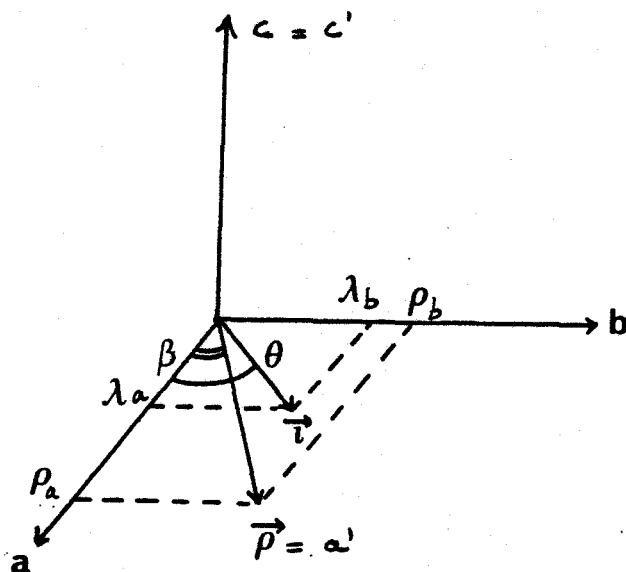


FIG 6: Axes utilisés en IAM.

A cause de la rotation d'axes imposée par la méthode, le tenseur d'inertie n'est plus diagonal comme dans le système d'axes principaux. Il faut alors tenir compte des produits d'inertie non nuls.

L'expression du hamiltonien est:

$$H = H_r + F (\rho - \mathcal{P})^2 + V(\alpha) \quad \text{EQ 25}$$

$$\text{or, } \mathcal{P} = \sum_g \lambda_g \frac{I\alpha}{I_g} P_g = \sum_g \rho_g P_g \quad \text{EQ 26}$$

$$= \vec{\rho} \cdot \vec{P} \quad \text{EQ 27}$$

Cet hamiltonien se sépare en 2 parties, rotation \$H_r\$ et rotation interne \$F * (\rho - \vec{P})^2 + V(\alpha)\$, mais ces 2 termes sont bien sûr couplés à cause du moment cinétique total \$P\$.

Le changement d'axes précédent introduit une simplification supplémentaire. En effet, l'axe \$\rho\$ étant amené en coïncidence avec \$a\$, la seule composante non nulle de \$\rho\$ est donc suivant l'axe \$a'\$, d'où:

$$\vec{\rho} \cdot \vec{P} = \rho \cdot P_{a'} \quad \text{EQ 28}$$

En travaillant dans la représentation \$I_1\$, on fait correspondre respectivement les axes \$a', b', c'\$ aux axes \$z, y, x\$.

Donc, $P_z = K$, d'où

$$\vec{p} \cdot \vec{p} = \rho \cdot P_a = \rho \cdot k$$

EQ 29

La conséquence de cette simplification apparait dans la partie 21.

13-Les approximations faites en IAM.

Deux approximations ont été faites dans notre calcul.

La première est que nous supposons que la toupie et le cadre restent rigides lors de la rotation interne. Cette approximation, nommée RFRT (Rigid Frame-Rigid Top) dans la littérature anglo-saxonne, s'est révélée acceptable pour les états observés de toutes les molécules analysées dans cette étude.

La deuxième est liée à la représentation de l'hamiltonien total (voir fig 7).

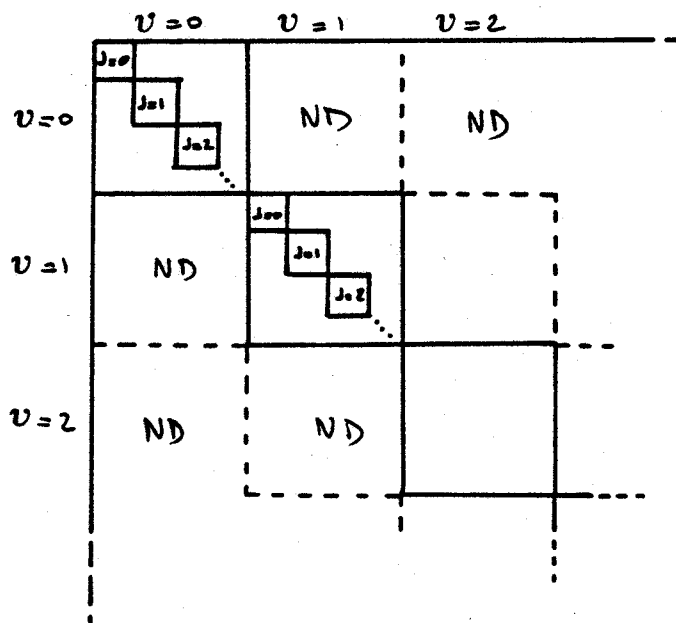


fig 7: Représentation du hamiltonien total.

Il existe des termes non-nuls, aux positions marquées ND, dont il est nécessaire de tenir compte. Si ces termes sont petits, nous pourrions les traiter par une

transformation de Van-Vleck. Par contre, s'ils sont grands, cette transformation ne suffira plus, et il sera nécessaire de diagonaliser un ensemble de blocs de la matrice ci-dessus, en se limitant à une valeur donnée de v . Cette méthode serait beaucoup plus longue et coûteuse, car le temps de diagonalisation de la matrice croît rapidement avec la taille de celle-ci.

Il est possible de connaître l'ordre de grandeur des termes non-diagonaux en v . Ceux-ci sont très petits par rapport aux autres termes, et il est donc justifié d'en tenir compte par une transformation de VAN VLECK. Cette approximation s'est révélée correcte, et de toutes façons, n'a pas d'influence sur la qualité du système de moindres carrés. Le calcul des fréquences des transitions donne des résultats tout à fait comparables aux fréquences observées.

2- CALCUL DES ENERGIES DANS LA METHODE IAM.

Le calcul des énergies de rotation globale en présence de rotation interne impose de tenir compte:

- des énergies de torsion.
- des énergies de rotation d'ensemble de la molécule.

21- Energies de torsion.

L'hamiltonien de torsion s'écrit:

$$H_T = [F (\mathbf{p} - \vec{\rho} \cdot \vec{P})^2 + V(\alpha)] \quad Q(\alpha) = E Q(\alpha) \quad \text{EQ 30}$$

avec, rappelons le,

$$\mathbf{p} - \vec{\rho} \cdot \vec{P} = (-i \frac{\partial}{\partial \alpha} - \rho k) \quad \text{EQ 31}$$

et, en se limitant à V_3 pour l'expression de la barrière:

$$V(\alpha) = \frac{V_3}{2} (1 - \cos 3\alpha) \quad \text{EQ 32}$$

Il existe alors plusieurs façons de calculer les énergies de torsion, qui sont:

a- Développement en série de Fourier.

Les valeurs de l'énergie $E_{kv\sigma}$ sont exprimées par:

$$E_{kv\sigma} = F \sum_{n=0}^{\infty} a_n^V(s) \cos \frac{2\pi}{3} n (\rho k - \sigma) \quad \text{EQ 33}$$

Herschbach (59HER) puis Hayashi et Pierce (61HAY) ont tabulés les coefficients $a_n^V(s)$, en fonction du paramètre "s", appelé habituellement "barrière réduite", avec

$$s = \frac{4 V_n}{N^2 F} = \frac{4 V_3}{9 F} \quad \text{EQ 35}$$

N = ordre de symétrie de la toupie.

Les inconvénients de cette méthode sont:

- Cette série converge rapidement pour une valeur de la barrière réduite supérieure à 20, dans l'état fondamental de torsion. Mais pour des valeurs de s plus faibles, la convergence requiert la prise en compte de beaucoup de termes.

- Il n'est pas possible d'avoir les valeurs exactes des coefficients, pour des valeurs de s non tabulées. Le seul moyen d'en avoir une approximation est de construire une formule d'interpolation, au voisinage du point voulu, et de s'imposer un degré de précision désiré. LIN et SWALEN (59LIN) ont donné une formule du type:

$$\text{Log } X = A + B \cdot \log(s) + C \cdot \sqrt{s} + D \cdot s \quad \text{EQ 36}$$

avec $X = -a_1, a_2, -a_3, \dots$

Cette méthode donne alors de bons résultats pour les énergies de torsion, et aurait été utilisable si nous n'avions pas eu besoin aussi des fonctions propres de torsion, afin de calculer les valeurs des intégrales de torsion (voir paragraphe 222).

b- Construction du hamiltonien de torsion dans la base du rotateur libre.

Développons l'expression du hamiltonien de torsion, avec un potentiel constitué seulement du terme V_3 :

$$H_T = F \left[-\frac{\partial^2}{\partial \alpha^2} + 2i \rho k \frac{\partial}{\partial \alpha} + \rho^2 k^2 \right] + \frac{V_3}{2} \left(1 - \frac{e^{i3\alpha} + e^{-i3\alpha}}{2} \right) \quad \text{EQ 37}$$

Les fonctions de base utilisées seront:

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i(3m+\sigma)\alpha} \quad \text{EQ 38}$$

d'où les fonctions propres:

$$Q_{kv\sigma}(\alpha) = \sum_{m=-n}^{+n} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} A_{3m+\sigma}^{kv} \cdot e^{i(3m+\sigma)\alpha} \quad \text{EQ 39}$$

n = dimension de la base.

Nous pouvons alors facilement déterminer les valeurs des éléments de matrice représentant cet hamiltonien, soit:

$$HT(I, I) = F \left((3m+\sigma)^2 - 2 \rho k (3m+\sigma) + \rho^2 k^2 \right) + \frac{V_3}{2} \quad \text{EQ 40}$$

$$H_{\mp}(I, I \pm 1) = -\frac{V_3}{4}, \quad I = m + n + 1, \quad -n \leq m \leq +n \quad \text{EQ 41}$$

qui correspondent, respectivement, aux éléments:

$$\begin{aligned} &\langle I \ K \ v \ \sigma \mid H_{\mp} \mid I \ K \ v \ \sigma \rangle \\ &\langle I \ K \ v \ \sigma \mid H_{\mp} \mid I \ K \pm 1 \ v \ \sigma \rangle \end{aligned}$$

Nous remarquons que la matrice représentant l'hamiltonien de torsion est tridiagonale (ceci est vrai lorsque le terme V_{∞} est suffisamment faible pour pouvoir être négligé). Le calcul de ses valeurs et vecteurs propres se trouve alors simplifié.

Dans le cas général, il suffit, pour une valeur du nombre quantique de torsion v donnée et un état A ou E donné, de construire et de diagonaliser la matrice H_t pour toutes les valeurs de K nécessaires, chaque série de valeurs propres correspondant aux énergies avec $v=0, 1, 2, \dots$

Influence de la taille de la base sur les énergies de torsion.

En effet, nous avons vu précédemment quelle est l'expression des éléments de matrice représentant l'hamiltonien de torsion. Mais aucune limite dans le nombre d'éléments, ou plus précisément sur la taille de la base n'a été imposée. Et ce, car la taille de la matrice est théoriquement infinie... Or, les valeurs

propres qui nous intéressent sont celles correspondant à $v=0, 1, 2, \dots$, jusque $v=v_{\max}$, utilisées lors de la transformation de Van-Vleck (voir au paragraphe 223). Il suffira alors, dans un premier temps, d'augmenter la taille de la base jusqu'au moment où nous n'observerons plus de variations sur les énergies. La dimension obtenue sera alors celle utilisée dans nos calculs. Lors des essais, nous avons calculé $\langle \Delta E_{k\nu\sigma} \rangle$ pour quelques valeurs de la taille de la base. (voir tableau 8)

K=0

n	$E_{k\nu\sigma}$ (MHz)	$\Delta E_{k\nu\sigma}$
10	2360328.635	-
8	2360328.635	0
6	2360328.635	0
5	2360328.636	0.001
4	2360329.254	0.620
3	2360463.466	134.8
2	2371861.620	11533.

K=6

n	$E_{k\nu\sigma}$ (MHz)	$\Delta E_{k\nu\sigma}$
10	2362459.126	-
8	2362459.126	0
6	2362459.126	0
5	2362459.167	0.041
4	2362470.929	11.803
3	2363882.666	1423.5
2	2419992.515	57533.

Tableau 8: Influence de la taille de la base (n).

($v = 0, \sigma = 0, s = 23.$)

Raisons du choix de la base du rotateur libre.

Deux bases se justifient facilement, suivant la hauteur de la barrière V_3 .

* Pour des valeurs de V_3 élevées, la base de l'oscillateur harmonique, la rotation étant fortement gênée.

* Pour des valeurs de V_3 plus faibles, la base du rotateur libre.

Le formalisme le plus simple est celui correspondant au rotateur libre. C'est celui qui a été choisi dans cette étude. Il peut encore se justifier pour des valeurs de V_3 élevées, si nous augmentons la taille de la base, jusqu'à une valeur de n telle que $\Delta E_{kv\sigma}$ soit quasiment nul.

22 Energies de rotation globale.

Les éléments de matrice du hamiltonien total sont:
(59LIN)

$$\langle J k M v \sigma | H^{IAM} | J' k' M v' \sigma \rangle = E_{kv\sigma} \delta_{vv'} \delta_{kk'}$$

$$+ \langle J k M | H_R^{IAM} | J k' M \rangle \langle k v \sigma | k' v' \sigma \rangle \quad \text{EQ 43}$$

avec: H_R^{IAM} qui correspond à l'hamiltonien de rotation seule ainsi qu'aux termes de distortion centrifuge quartiques et sextiques.

$\langle k v \sigma | k' v' \sigma \rangle$ sont les intégrales de torsion.
(voir paragraphe 222).

$E_{kv\sigma}$ sont les énergies de torsion.

δ est le symbole de Kronecker.

221- Calcul des éléments de matrice.

Dans le calcul des composantes du moment cinétique P ,

il faut tenir compte de la rotation d'axes d'angle Bêta.

La matrice de rotation s'écrit:

$$R_{(\beta)} = \begin{pmatrix} \cos \beta & \sin \beta & 0 \\ -\sin \beta & \cos \beta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \text{EQ 44}$$

Les coordonnées du nouveau système sont liées aux anciennes par:

$$\begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix} = R_{(\beta)}^{-1} \begin{pmatrix} a' \\ b' \\ c' \end{pmatrix} \quad \text{EQ 45}$$

Pour les composantes du moment cinétique P, nous avons: (64MES)

$$R(\tilde{P}_i) = R \tilde{P}_i R^{-1} = \sum_j \tilde{R}_{ij} \tilde{P}_j \quad \text{EQ 46}$$

d'où:

$$P'_a = P_a \cos \beta - P_b \sin \beta \quad \text{EQ 47}$$

$$P'_b = P_a \sin \beta + P_b \cos \beta \quad \text{EQ 48}$$

$$P'_c = P_c \quad \text{EQ 49}$$

Or,

$$H_R = A \cdot P_a^2 + B \cdot P_b^2 + C \cdot P_c^2 \quad \text{EQ 50}$$

$$= A [P'_a{}^2 \cos^2 \beta + P'_b{}^2 \sin^2 \beta - \sin \beta \cos \beta (P'_a P'_b + P'_b P'_a)]$$

$$+ B [P'_a{}^2 \sin^2 \beta + P'_b{}^2 \cos^2 \beta - \sin \beta \cos \beta (P'_a P'_b + P'_b P'_a)]$$

$$+ C [P'_c{}^2] \quad \text{EQ 51}$$

d'où:

$$H_R = A' P'^2_a + B' P'^2_b + C' P'^2_c + D' (P'_a P'_b + P'_b P'_a) \quad \text{EQ 52}$$

avec:

$$A' = A \cos^2 \beta + B \sin^2 \beta \quad \text{EQ 53}$$

$$B' = A \sin^2 \beta + B \cos^2 \beta \quad \text{EQ 54}$$

$$C' = C \quad \text{EQ 55}$$

$$D' = (B-A) \sin \beta \cos \beta \quad \text{EQ 56}$$

Il suffit alors de calculer les éléments de matrice, sachant que:

$$\langle J K M | P_a | J K M \rangle = K \quad \text{EQ 57}$$

$$\langle J K M | P_b | J K \pm 1 M \rangle = \frac{1}{2} [J(J+1) - K(K \pm 1)]^{\frac{1}{2}} \quad \text{EQ 58}$$

$$\langle J K M | P_c | J K \pm 1 M \rangle = \pm \frac{i}{2} [J(J+1) - K(K \pm 1)]^{\frac{1}{2}} \quad \text{EQ 59}$$

$$\langle J K M | P_a^2 | J K M \rangle = K^2 \quad \text{EQ 60}$$

$$\left. \begin{aligned} \langle J K M | P_b^2 | J K M \rangle \\ \langle J K M | P_c^2 | J K M \rangle \end{aligned} \right\} = \frac{1}{2} (J(J+1) - K^2) \quad \text{EQ 61}$$

$$\langle J K M | P_c^2 | J K M \rangle \quad \text{EQ 62}$$

$$\langle J K M | P_b^2 | J K \pm 2 M \rangle = \frac{1}{4} \left[[J(J+1) - K(K \pm 1)] [J(J+1) - (K \pm 1)(K \pm 2)] \right]^{\frac{1}{2}} \quad \text{EQ 63}$$

$$\langle J K M | P_c^2 | J K \pm 2 M \rangle = - \langle J K M | P_b^2 | J K \pm 2 M \rangle$$

$$\langle J K M | P_a P_b + P_b P_a | J K \pm 1 M \rangle = \frac{1}{2} (2K \pm 1) [J(J+1) - K(K \pm 1)]^{\frac{1}{2}} \quad \text{EQ 64}$$

Nous trouvons alors:

$$\langle J K M | H_a^{i a \eta} | J K M \rangle = \frac{1}{2} (B' + C') [J(J+1) - K^2] + A' \cdot K^2 \quad \text{EQ 65}$$

$$\langle J K M | H_a^{i a \eta} | J K \pm 1 M \rangle = \frac{1}{2} (2K \pm 1) \cdot D' \cdot [J(J+1) - K(K \pm 1)]^{\frac{1}{2}} \quad \text{EQ 66}$$

$$\langle J K M | H_a^{i a \eta} | J K \pm 2 M \rangle = \frac{1}{4} (B' - C') \left[[J(J+1) - K(K \pm 1)] [J(J+1) - K(K \pm 1)(K \pm 2)] \right]^{\frac{1}{2}} \quad \text{EQ 67}$$

Il faut ensuite ajouter les contributions dues aux termes de distorsion centrifuge de l'ensemble de la molécule. Les constantes utilisées sont celles de Watson (77WAT), réduction A, en représentation 11. Rappelons que deux solutions sont couramment utilisées: la réduction S, pour symétrique, qui donne de bons résultats lorsque la molécule est quasi-symétrique, et la réduction A, pour asymétrique, qui marche bien dans la majorité des cas.

Les constantes introduites sont alors au nombre de douze: cinq d'ordre 4, nommées "delta", et sept d'ordre 6 nommées "phi".

L'hamiltonien de distorsion centrifuge s'écrit:

$$\begin{aligned}
 H_{cd} = & - \Delta_J P^4 - \Delta_{JK} P^2 Pa^2 - \Delta_K Pa^4 \\
 & - 2 \delta_J P^2 (Pc^2 - Pb^2) - \delta_K (Pa^4 (Pc^2 - Pb^2) + (Pc^2 - Pb^2) Pa^2) \\
 & + \Phi_J P^6 + \Phi_{JK} P^4 Pa^2 + \Phi_{KJ} P^2 Pa^4 + \Phi_K Pa^6 \\
 & + 2 \phi_J P^4 (Pc^2 - Pb^2) + \phi_{JK} P^2 (Pa^2 (Pc^2 - Pb^2) + (Pc^2 - Pb^2) Pa^2) \\
 & + \phi_K (Pa^4 (Pc^2 - Pb^2) + (Pc^2 - Pb^2) Pa^4)
 \end{aligned}$$

EQ 68,

lequel doit être multiplié par les intégrales de torsion.

222- Intégrales de torsion.

Afin de calculer les éléments de matrice du hamiltonien total, il est nécessaire de connaître la valeur des intégrales de torsion, de forme $\langle k \nu \sigma | k' \nu' \sigma' \rangle$ avec:

$$\langle k \nu \sigma | k' \nu' \sigma' \rangle = \int_0^{2\pi} Q_{k\nu\sigma}^*(\alpha) Q_{k'\nu'\sigma'}(\alpha) d\alpha$$

représentant le produit scalaire de deux fonctions de base de l'hamiltonien de torsion.

Les deux états de symétrie de torsion A et E sont totalement indépendants. Il n'existe donc pas de termes de couplage entre ces deux états, et les termes $\langle k\nu\sigma | k'\nu'\sigma' \rangle$, avec $\sigma \neq \sigma'$ sont donc nuls.

La détermination des intégrales de torsion peut être faite de différentes façons.

* Approximation de WOODS.

WOODS (66W00), (67W00) a fait l'approximation suivante: il suppose que les termes diagonaux en ν sont tous égaux à 1, et que les termes non-diagonaux sont tous nuls. Cela revient à ne pas effectuer de transformation de Van-Vleck. Cette approximation n'est pas très justifiée car, quand nous la simulons dans notre programme, nous observons un décalage systématique important de la position des raies. Cela est dû aux termes diagonaux en ν , qui sont différents de la valeur imposée (1), et aux termes non-diagonaux en ν du hamiltonien, termes n'étant pas négligeables. Nous pouvons constater, dans le tableau 2, que les composantes non-diagonales des vecteurs propres ne sont pas nulles.

* Méthode de Hecht et Dennison (57HEC).

La méthode proposée, utilisable dans l'état fondamental de torsion $\nu=0$, utilise comme fonctions de base celles de l'oscillateur harmonique. Nous obtenons donc les formules suivantes:

$$\langle k\nu\sigma | k+1 \nu\sigma \rangle = 1 - \int_{k+1 \nu\sigma}^{k\nu\sigma} \quad \text{EQ 69}$$

$$\langle k\nu\sigma | k+2 \nu\sigma \rangle = 1 - \int_{k+2 \nu\sigma}^{k\nu\sigma} \quad \text{EQ 70}$$

avec:

$$\int_{k+1 0 \sigma}^{k 0 \sigma} = f(1/3) \quad \text{EQ 71}$$

$$\int_{k+2 0 \sigma}^{k 0 \sigma} = f(2/3) \quad \text{EQ 72}$$

et

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{5}} x^2 + \frac{1}{25} (1-x^2) \dots \text{EQ 73}$$

Cette méthode donne des résultats proches de ceux obtenus avec la méthode exacte, mais ne calcule que les termes $\langle k' \sigma | k \sigma \rangle$ avec $k' = k \pm 2$. Ayant besoin, pour les termes sextiques de distorsion centrifuge des termes avec $k' = k \pm 6$, nous ne pouvons l'utiliser. De plus, seuls les termes diagonaux en v sont calculés, ce qui est aussi insuffisant.

	$k'=k$	$k'=k+1$	$k'=k+2$	$k'=k+3$	$k'=k+4$	$k'=k+5$	$k'=k+6$	
$v'=v$ $v=0$	K=0	1	0.9973	0.9890	0.9753	0.9563	0.9322	0.9063
	K=3	1	0.9972	0.9886	0.9746	0.9555	0.9316	0.9035
	K=6	1	0.9972	0.9889	0.9753	0.9567	0.9332	0.9053

$v'=1$ $v=0$	K=0	0	0.0739	0.1464	0.2168	0.2842	0.3480	0.4066
	K=3	0	0.0752	0.1493	0.2211	0.2888	0.3504	0.4041
	K=6	0	0.0749	0.1480	0.2176	0.2824	0.3418	0.3963

$v'=2$ $v=0$	K=0	0	0.0053	0.0199	0.0411	0.0651	0.0858	0.1075
	K=3	0	0.0048	0.0140	0.0283	0.0510	0.0851	0.1303
	K=6	0	0.0022	0.0139	0.0363	0.0686	0.1013	0.1481

Tableau 2: Valeurs des intégrales de torsion, calculées par la méthode exacte. (pour l'acétaldéhyde).

* Méthode exacte.

Il suffit, dans ce cas, de calculer les vecteurs propres de la matrice représentant l'hamiltonien de

torsion, et de faire les produits scalaires correspondants afin de déterminer les intégrales de torsion. Cette seconde méthode est plus précise, mais est gourmande en temps de calcul.

223- Transformation de Van-Vleck.

La transformation de Van-Vleck est une méthode permettant de tenir compte des interactions rotation-torsion, c'est à dire des termes notés ND sur la figure 7.

Cette transformation introduit un terme supplémentaire dans l'expression des éléments de matrice du hamiltonien total (equation 43).

La représentation, avant transformation, du hamiltonien est la suivante:

	$\nu=0$	$\nu=1$	$\nu=2$	
$\nu=0$	H_r	λ	λ	λ ...
$\nu=1$	λ	H_r	λ	λ ...
$\nu=2$	λ	λ	H_r	λ ...
	λ	λ	λ	H_r ...
	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots

où lambda représente les termes d'interaction rotation-torsion.

La méthode consiste à appliquer une transformation qui laisse invariante les valeurs propres de cet hamiltonien, mais qui change l'ordre de grandeur des termes sous et sur-diagonaux en ν . Ces termes, que nous pouvons écrire, après transformation, en puissance deux de λ , sont alors tout à fait négligeables.

L'influence du nombre de blocs traités, c'est à dire de la limite sur le nombre quantique v apparait clairement dans le tableau 10, concernant 4 transitions de l'acétaldéhyde.

IHTAB correspond au nombre de blocs traités. Sa valeur vaut donc 1 lorsque nous n'effectuons pas de transformation de Van-Vleck.

Nous voyons que, dans ce cas, l'effet de la transformation se traduit par un décalage quasiment de même valeur pour les composantes A et E. Elle n'a donc presque pas d'effets sur l'éclatement de rotation interne. Cette remarque est valable pour des valeurs pas trop faibles de la barrière réduite, car quand celle-ci diminue, les effets sur les éclatements deviennent plus importants. Notons aussi que plus la valeur de J est élevée, plus il est nécessaire de tenir compte de cette transformation.

Transition ou éclatement	IHTAB=1	IHTAB=2	IHTAB=3	IHTAB=4	IHTAB=5	
	$\nu(1) - \nu(5)$	$\nu(2) - \nu(5)$	$\nu(3) - \nu(5)$	$\nu(4) - \nu(5)$	$\nu(5)$ (MHz)	
$9_{09} \leftarrow 8_{08}$	A	2.501	0.029	0.002	0.001	171296.802
	E	2.567	0.022	0.004	0.000	171265.556
	A-E	-0.066	0.009	-0.002	0.001	31.246
$9_{36} \leftarrow 9_{27}$	A	15.904	-0.004	0.019	-0.002	231716.601
	E	15.934	0.004	0.017	0.000	231113.823
	A-E	-0.030	-0.008	-0.002	-0.002	602.778
$15_{015} \leftarrow 14_{014}$	A	10.416	0.164	0.005	0.002	281126.811
	E	10.601	0.122	0.016	0.001	281083.074
	A-E	-0.183	0.042	-0.010	0.002	43.736
$15_{312} \leftarrow 15_{213}$	A	49.920	0.010	0.060	-0.007	213247.852
	E	49.689	0.065	0.043	0.002	212260.388
	A-E	0.229	-0.057	0.015	-0.009	987.465

Tableau 10: Effets de la limite de la transformation.

(pour l'acétaldéhyde).



3: PROGRAMME REALISE POUR LE CALCUL DES ENERGIES DE ROTATION
GLOBALE.

Des programmes de calcul des fréquences de transitions rotationnelles en présence de rotation interne ont déjà été écrits.

Le premier programme général date de 1965. Mis au point par WOODS (65WOO), il comporte les approximations citées au chapitre précédent sur les intégrales de torsion (celles diagonales en v sont toutes égales à 1, les autres sont nulles.). De plus, il ne tient pas compte des termes de distorsion centrifuge. Ces approximations étaient imposées par les capacités de calcul limitées des ordinateurs de l'époque. Ce programme, utilisant la méthode IAM, a été très utilisé.

Puis BAUDER a modifié ce programme afin d'éliminer l'approximation la plus gênante pour l'analyse d'un spectre, c'est à dire celle du rotateur rigide.

Ensuite, deux nouveaux programmes ont été développés, afin de pouvoir calculer un spectre quand la valeur de la barrière est inférieure à 20, limite qu'avait fixé WOODS pour l'utilisation de son programme. Ceux-ci, écrits par COFFEY et al. (68COF) et par VALENZUELA et al. (74VAL) ont été essayés sur une molécule seulement, ce qui ne permet pas d'en tirer des conclusions.

VAN EIJCK et al. (81EIJ) ont développé récemment un nouveau programme, dans lequel les intégrales de torsion sont calculées par la méthode exacte, et qui permet de tenir compte des termes quartiques de distorsion centrifuge. Ce programme a été essayé sur de nombreuses molécules (voir tableau..) et donne de très bons résultats. Néanmoins, l'écart-type sur les différences entre fréquences calculées et fréquences observées reste beaucoup plus important que l'erreur de mesure, estimée à environ 100 kHz.

Le problème qui nous était posé était donc de déterminer l'origine de ces écarts résiduels importants, et de réaliser un programme permettant, grâce à l'ajout de termes supplémentaires au modèle, de le ramener à une valeur proche de l'erreur de mesure.

Deux voies s'offraient alors à nous:

- inclure des termes de distorsion centrifuge d'ordre supérieurs (sextiques, ...)
- inclure des termes d'interaction apparaissant quand l'approximation RFRT est levée (termes Fv, Gv, Lv proposés par KIRTMAN (62KIR)).

Seuls les termes de distorsion centrifuge sextiques ont été déterminés. Ils suffisent pour faire décroître notablement la valeur de l'écart-type.

Molécule	σ_A (MHz)	σ_E (MHz)	V_3 (cal/mole)	Réf
CH ₃ CHO	0.250	4.960	1147	82EIJ
CD ₃ CHO	0.360	0.500	1121	82EIJ
CD ₃ CDO	0.190	0.250	1137	82EIJ
CH ₃ NO	0.030	0.900	1159	82EIJ
CD ₃ NO	0.100	0.570	1115	82EIJ
HC $\begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow \end{matrix}$ ³ CH ₃	0.167		430	81CAM
HCCOCH ₃	0.970		1385	85EIJ
CH ₃ NCH ₂	0.380	0.430	2039	84DEM
HCCOCH ₃	0.182	1.421	1140	83DEM
CH ₃ COOH	0.440	0.890	481	82DEM

Nous avons donc réalisé un programme, écrit en FORTRAN, permettant de calculer les fréquences des transitions de rotation d'une molécule asymétrique ayant une toupie de rotation interne. Un sous-programme d'optimisation par la méthode des moindres carrés améliore, si désiré, le système en trouvant les valeurs optimales des paramètres rendant minimale la somme des carrés des résidus, c'est à dire la somme des carrés des différences entre fréquence calculée et fréquence observée.

31: Choix des paramètres moléculaires.

311: Rotation d'ensemble.

Les paramètres choisis sont, comme à l'accoutumée, les trois constantes de rotation A, B, C, exprimées dans le système principal d'inertie.

Par convention, nous avons:

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

$$A \gg B \gg C$$

Les constantes de distorsion centrifuge sont, comme indiqué au chapitre précédent, celles de Watson, réduction A, représentation II.

Les termes quartiques, c'est à dire ceux fonction de la puissance quatrième du moment cinétique, sont:

$$\Delta_J \quad \Delta_{JK} \quad \Delta_K \quad \delta_J \quad \delta_K$$

Nous utilisons aussi les termes sextiques, nommés:

$$\Phi_J \quad \Phi_{JK} \quad \Phi_{KJ} \quad \Phi_K \quad \varphi_J \quad \varphi_{JK} \quad \varphi_K$$

Ces douze constantes de distorsion centrifuge sont suffisantes dans la plupart des cas rencontrés lors d'analyses de spectres microondes. Néanmoins, si besoin est, il est facile d'introduire des termes octiques, voire

déciques.

312: Rotation interne.

Le formalisme décrivant la méthode IAM, détaillé au chapitre 1 utilise trois nouveaux paramètres:

- V_3 qui est la hauteur de la barrière de potentiel s'opposant à la rotation
- I_α qui est le moment d'inertie de la toupie par rapport à son axe de symétrie i .
- β qui est l'angle entre les axes a et ρ , définissant la matrice de rotation.

Il serait tout à fait possible d'utiliser ces trois constantes afin de caractériser le système. Mais l'angle β ne correspond pas à une grandeur accessible directement. Il est alors préférable de tenir compte de l'angle θ , qui est celui entre l'axe i , contenu dans le plan (a, b) et l'axe a . Cet angle θ , comme nous le voyons sur la figure 11, a une signification physique plus directe.

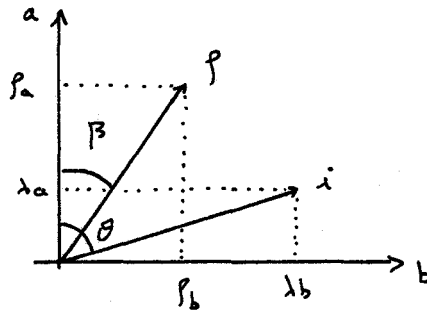


fig 11

La relation liant β et θ est:

$$\beta = \text{Arctg} \left(\frac{B}{A} \text{tg} \theta \right)$$

Notons que certaines études de rotation interne ((66W00) par exemple) utilisent les trois paramètres suivants:

$$\Delta_0, \rho, \beta$$

avec: $\Delta_0 = \frac{3}{2} F. a,$

les α_1 sont tabulés (61HAY).

ρ, β sont définis équation 23 et page 16.

Ces trois paramètres ont l'avantage de faire décroître les coefficients de corrélation des termes de rotation interne, mais la qualité du système optimisé n'est pas meilleure qu'avec les paramètres que nous avons choisis.

En conclusion, nous utilisons : v_3, I_α, θ .

Maintenant que sont définis les paramètres du modèle, nous pouvons déterminer quelles seront les données utilisées, ou les grandeurs physiques le caractérisant.

32: Choix des données.

A cause de l'éclatement dû à la rotation interne, pour une transition entre deux niveaux rotationnels donnés, nous ne devons plus mesurer une fréquence, mais deux, correspondant aux deux composantes A et E ou aux valeurs de sigma suivantes: 0, ± 1 . (Les règles de sélection sur sigma sont $\Delta\sigma = 0$) voir fig 12.

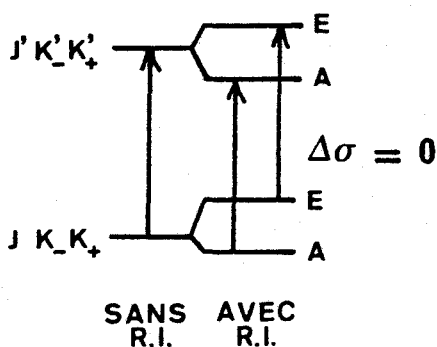


Fig 12: Transition entre 2 niveaux rotationnels.

Le but du programme est de donner les valeurs des paramètres qui représentent correctement le modèle et permettent de calculer les fréquences des transitions.

Nous devons alors déterminer la valeur des paramètres:

-de rotation globale, comme pour toute molécule asymétrique, nommés A, B, C, auxquels s'ajoutent les constantes de distorsion centrifuge quartiques et sextiques.

-de rotation interne, V_3 , I_α , θ .

et ce à partir des fréquences des transitions, ou des différences de ces fréquences.

Il existe plusieurs solutions, donnant des paramètres "différents", et qui sont plus ou moins adaptées à l'utilisation qui en sera faite. Citons pour cela les deux utilisations courantes des paramètres moléculaires qui sont, d'une part, le calcul d'un spectre en vue de l'identification d'un composé et d'autre part le calcul d'une structure géométrique.

La première solution venant à l'esprit est de considérer:

-toutes les raies de type A et E de façon simultanée.

-tous les paramètres déterminables de rotation globale et de rotation interne.

Cette première méthode donne de très bons résultats, comme nous pouvons le constater dans le cas de l'acétaldéhyde, où l'écart-type final sur les fréquences des transitions vaut seulement 200 kHz. De plus, elle donne un seul jeu de paramètres qui permet de calculer en une seule fois les fréquences des composantes de type A et E, ou de faire un calcul de structure. Par contre, tous les paramètres étant optimisés en même temps, cette méthode est moins rapide que la suivante, car les paramètres de rotation interne rendent le système à optimiser fortement non-linéaire. Il est alors nécessaire de calculer les corrections sur tous les paramètres avec un nombre de cycles plus important.

La deuxième méthode utilisable est la suivante:

Nous séparons le problème en deux parties indépendantes:

-La rotation globale.

-La rotation interne.

Cela est possible car les éclatements de rotation interne dépendent très peu des paramètres de rotation globale. Cela est d'ailleurs confirmé par le fait que les coefficients de corrélation obtenus en appliquant la première méthode entre les paramètres de rotation globale et ceux de rotation interne sont très faibles, comme nous pouvons le constater, par exemple, pour l'acétaldéhyde (voir page 77).

Nous utilisons alors le mode opératoire suivant:

-Détermination des paramètres V_3 , I_α , θ . à partir des éclatements de rotation interne.

-Ensuite, nous déterminons les paramètres de rotation globale à partir des fréquences des transitions de type A seulement. Notons qu'à cet endroit, il aurait été possible de déterminer ces paramètres en ne considérant que les transitions de type E. Cette méthode donne un écart-type final supérieur, comme l'a montré l'analyse de PLUMMER et al. (86PLU). C'est bien ce qui a été observé lorsque nous avons fait les tests (voir page 78). Cela est dû au fait que seuls les termes pairs du moment cinétique P sont calculés, les termes impairs intervenant dans le calcul des transitions E étant négligés.

Notons que pour la détermination des paramètres de rotation globale, les fréquences corrigées $\nu_{exp} = \frac{\nu_a + 2\nu_e}{3}$ sont quelquefois utilisées ((82HAR) par ex.). Ceci est correct seulement si les termes linéaires de type P^{2m+1} intervenants dans le calcul de l'hamiltonien de torsion sont négligeables, ce qui n'est vrai que si la valeur de la barrière réduite s est élevée, et pour des transitions de K faible. De plus, la présence de doublets K entraîne une augmentation des termes linéaires.

Notons aussi qu'il aurait été possible de déterminer les paramètres de rotation globale à partir des fréquences de transitions de type A et de type E. Cette méthode serait correcte si on tenait compte des incertitudes et des corrélations sur la rotation interne, ce qui la rendrait très peu facile à utiliser.

En conclusion, le fait de tenir compte seulement des raies de type A semble la meilleure méthode pour obtenir des paramètres effectifs permettant de calculer un spectre avec une bonne précision. Ses avantages sont:

- un écart-type final faible, dû au fait que le nombre de mesures est divisé par deux par rapport à la première méthode exposée, et que le nombre de paramètres est seulement diminué de trois. L'écart type calculé est alors beaucoup plus bas que celui obtenu avec la première méthode.

- des calculs rapides dûs à un nombre de cycles peu important.

- des paramètres très bien adaptés à la prévision d'un spectre.

33. Structure du programme.

331. Organigramme

J'ai représenté figure 13 l'arbre programmatique du logiciel réalisé, qui porte le nom de "JU1.FORTRAN". Il se décompose en trois parties (hormis l'entrée et la sortie des données et résultats):

- Calcul des énergies de torsion: nous créons la matrice représentant l'hamiltonien de torsion, qui est tridiagonale. Ensuite, nous calculons ses valeurs propres et vecteurs propres qui, après transformation, correspondent aux énergies et intégrales de torsion.

-calcul de l'hamiltonien total: pour toutes les valeurs de J utiles, nous créons la matrice représentant l'hamiltonien de rotation; nous y ajoutons les termes de distorsion centrifuge; la transformation de Van-Vleck est ensuite exécutée. Puis les sous-programmes de tridiagonalisation et de diagonalisation nommés TRED4 et TQL2 sont exécutés.

Nous avons alors les 2J+1 valeurs, pour un ν , σ et J donnés, qui, classées correctement, représentent les énergies des 2J+1 niveaux possibles.

Ces deux parties sont répétées pour les 2 valeurs de sigma possibles.

-calcul des valeurs optimales des paramètres: la méthode classique des moindres carrés linéaire est utilisée. Pour cela, nous calculons la matrice des résidus ainsi que celle des dérivées (Jacobien), par la méthode d'Hellman-Feynman, par rapport à chaque paramètre dont nous voulons optimiser la valeur.

La matrice des corrections est définie par:

$$\tilde{\beta} = (D^T D)^{-1} D^T R$$

avec D = matrice des dérivées, taille (n,m)

R = matrice des résidus, taille (n)

n = nombre de mesures.

m = nombre de paramètres.

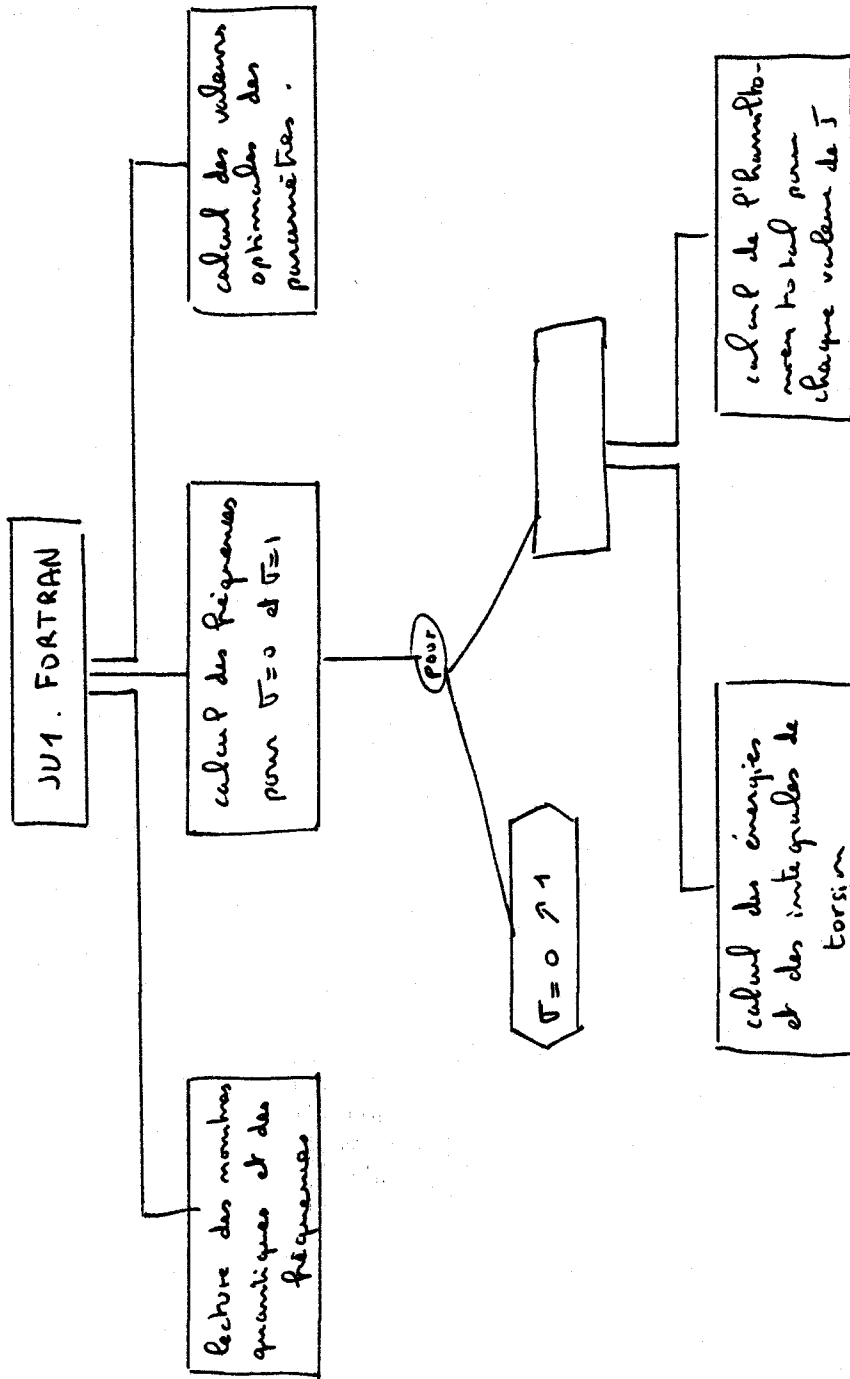


Figure 13: Algorithme du programme JU1.



332. Fichier de données

Je donne en annexe 1 la description complète du fichier d'entrée du programme JU1. Toutes les valeurs numériques sont en format libre. Puis l'annexe 2 contient une partie de celui utilisé lors des calculs sur l'acétaldéhyde.

4- PARTIE EXPERIMENTALE.

Spectromètres utilisés.

Le spectromètre le plus utilisé pour nos mesures a été le spectromètre super-hétérodyne du laboratoire, décrit dans (80BOU) et (82BUR). Je n'en donnerai ici qu'une brève présentation.

Ensuite vient le spectromètre utilisé pour les mesures en plus hautes fréquences (supérieures à 300 GHz), mis au point par R. BOCQUET (86BOC), et pour lequel le détecteur est un cristal d'antimoniure d'indium, plongé dans un bain d'hélium à la température de 4°K. Ce second spectromètre est très performant et nous a permis d'obtenir les mesures des fréquences de quelques transitions de l'acétaldéhyde jusqu'à 540 GHz, ce qui nous a amené à observer des valeurs de J jusque 32.

Le troisième spectromètre utilisé l'a été par B.P.VAN EIJCK, qui nous a communiqué les valeurs des fréquences de quelques transitions du méthylthiocyanate, très intéressantes au niveau "détermination des paramètres de rotation". C'est un spectromètre à double résonance microondes-microondes.

Le spectromètre superhétérodyne.

Ce spectromètre, mis au point en 1976 par D. BOUCHER et J. BURIE peut être utilisé de deux manières:

- en spectromètre à double modulation.
- en spectromètre vidéo.

Ces deux façons sont complémentaires; la première sert à l'enregistrement en continu d'une partie du spectre. Cela permet de localiser la position des raies. La seconde sert à mesurer avec précision la valeur de la fréquence d'une transition, pour laquelle il est nécessaire de

connaître, au préalable, sa valeur approximative.

51- Spectromètre à double modulation. (voir fig 14)

Un carcinotron de gamme 8-12 GHz est piloté par un ordinateur qui lui impose un défilement continu, en valeurs croissantes. Un klystron, dont la fréquence est habituellement comprise entre 60 et 75 GHz envoie, ainsi que le carcinotron, une partie de sa puissance de sortie à un mélangeur, qui fournit un signal électrique à 30 MHz, envoyé sur une boucle à verrouillage de phase.

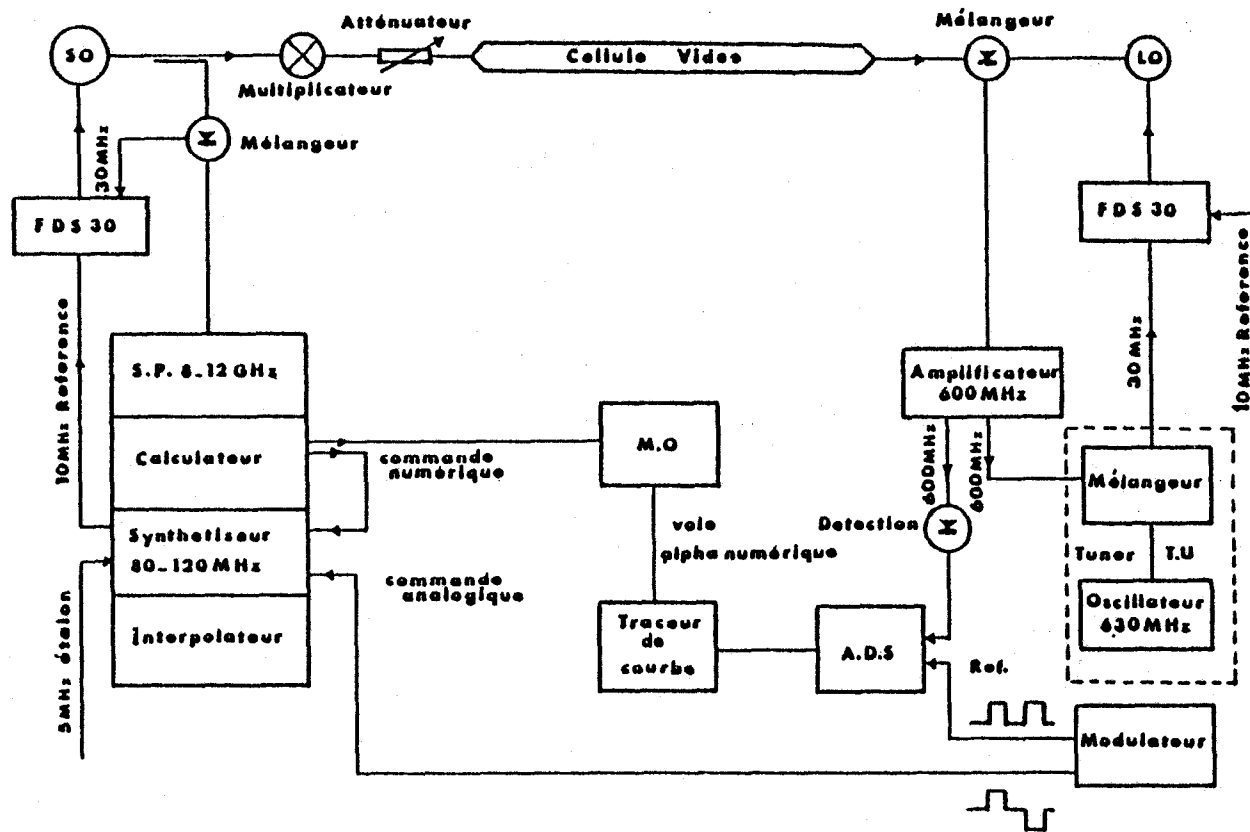
De plus, une tension de modulation, à une fréquence de 5 kHz, en double créneau est appliquée sur la commande analogique du synthétiseur de fréquences, commandant le ordinateur.

Après avoir traversé la cellule d'absorption, le signal recueilli aux bornes du détecteur est envoyé sur un amplificateur à détection synchrone, sur lequel l'extraction se fait à une fréquence double, soit 10 kHz. Cela permet d'assurer la réjection du TOS et de là d'accroître le rapport signal/bruit. Puis un enregistreur de courbes est utilisé comme moyen de visualisation.

L'enregistrement se fait habituellement à une pression de l'ordre de 10 à 20 mTorr. Pour le méthylthioéthyne, il a été nécessaire de refroidir l'échantillon jusqu'à une température de -60 °C environ, les autres molécules étant étudiées à la température ambiante. La vitesse de balayage était proche de 2 kHz par seconde.

La figure 15 donne un extrait du spectre relevé pour l'acétaldéhyde, en harmonique trois, et la figure 16 concerne celui relevé pour le méthylthioéthyne.

Fig 14: Spectromètre double modulation.



Spectromètre double modulation. SO : Oscillateur source ; LO : Oscillateur local ; FDS 30 : Synchroniseur Schomandl type FDS 30 ; M.O. : Micro-ordinateur I.T.T. type 20.20 ; A.D.S. : Détection synchrone E.G.G. Brookdeal type 9503.SC ; Traceur de courbe Kipp and Zonnen type BD 50.



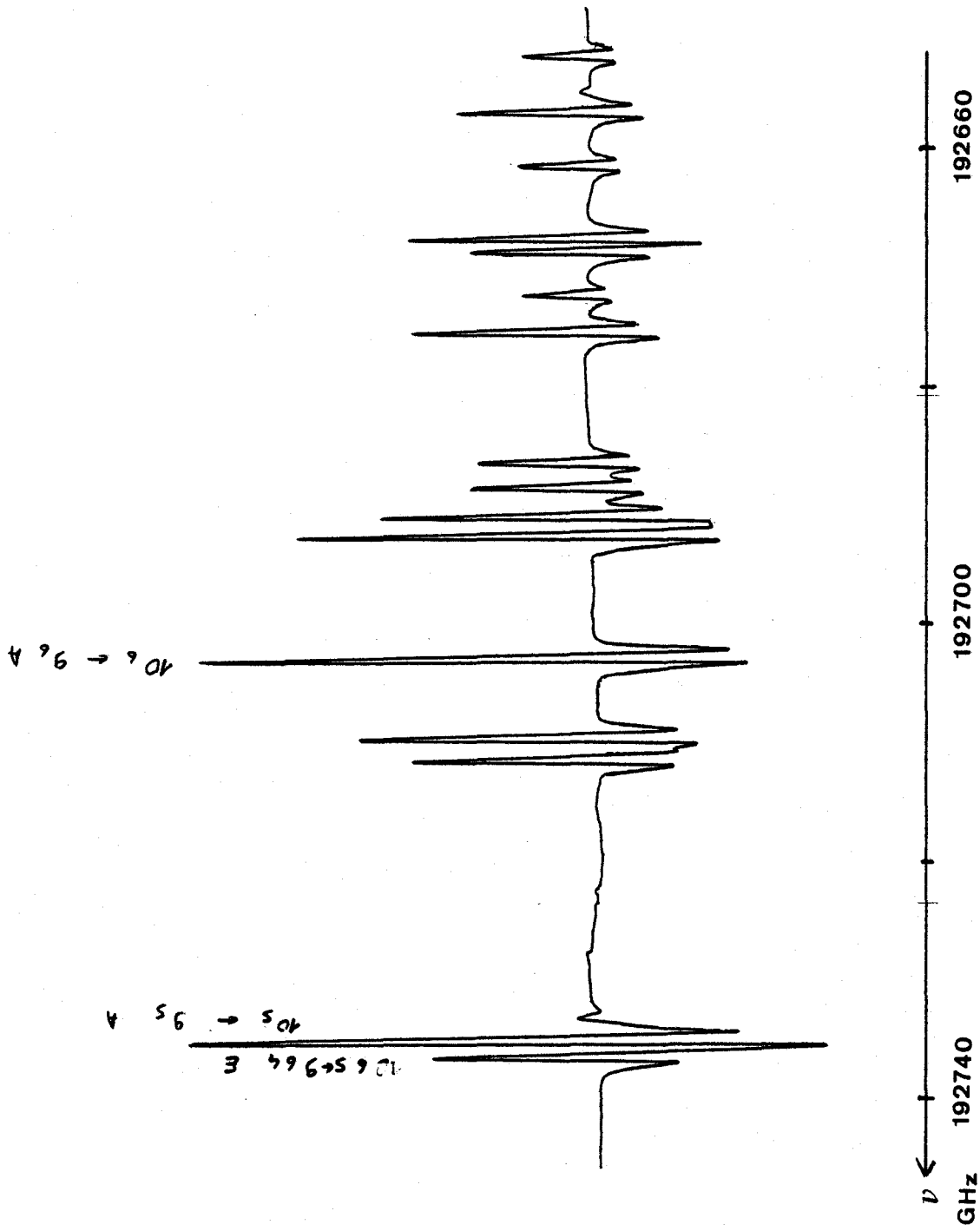


Fig 15: Spectre de l'acétaldéhyde.

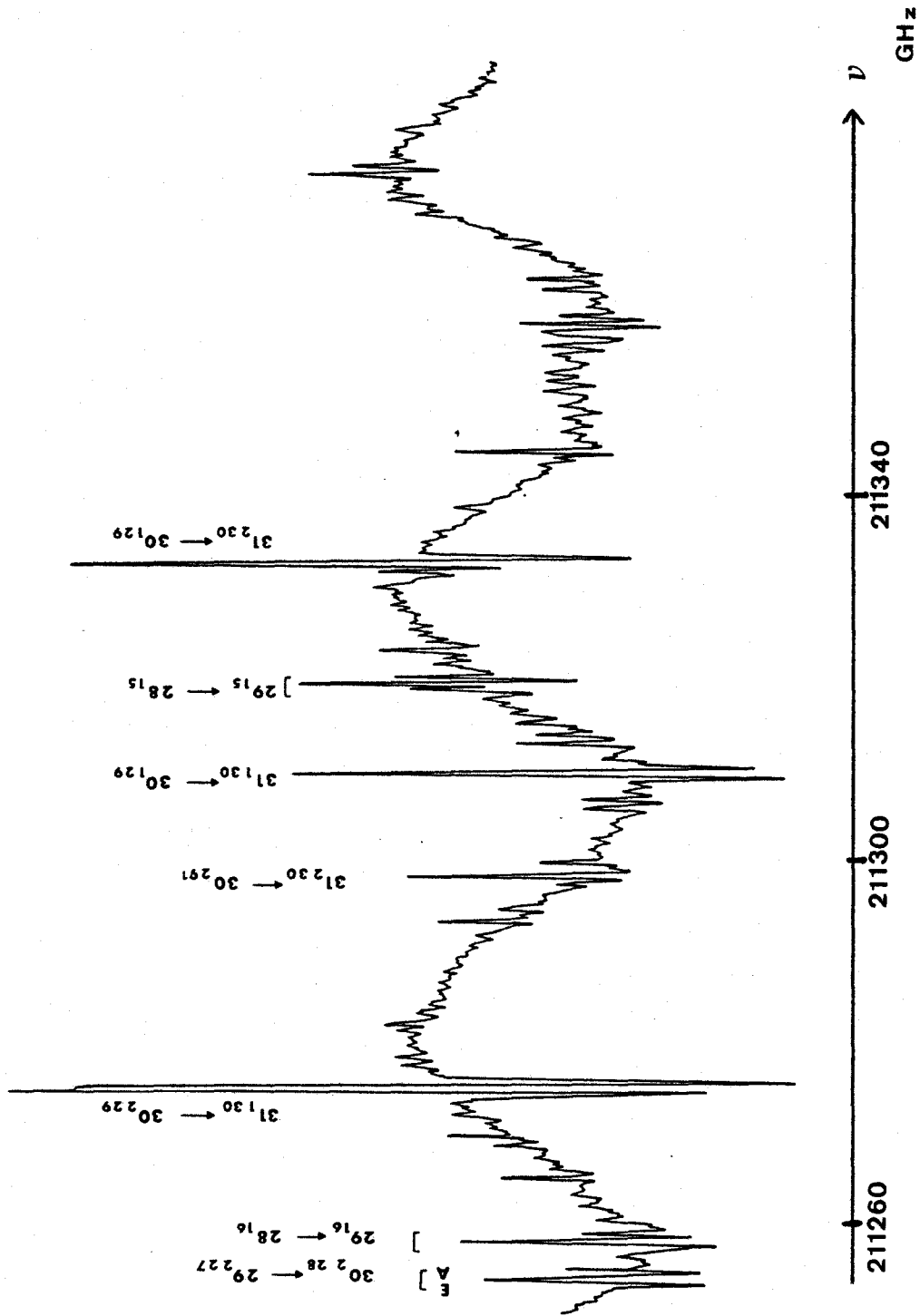


Fig 16: Spectre du méthylthioéthyne.

52- Spectromètre vidéo.

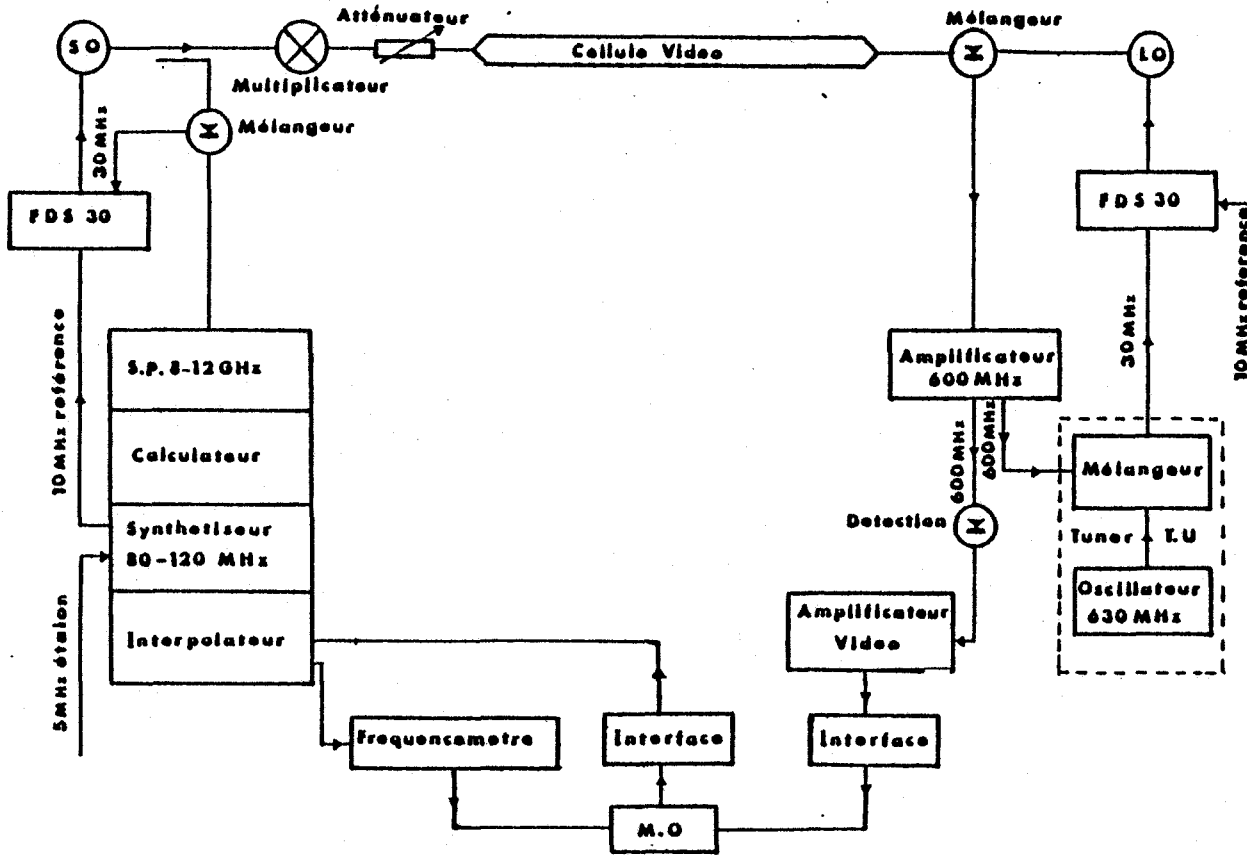
Le fonctionnement de l'ensemble est identique au cas précédent, sauf en ce qui concerne l'excursion en fréquence. En effet, ici, nous nous plaçons à une fréquence déterminée, et le synthétiseur impose un balayage symétrique rapide autour de celle-ci (voir fig 17).

Le signal recueilli par le détecteur est envoyé sur un convertisseur analogique/digital, et son acquisition se fait par l'intermédiaire d'un micro-ordinateur APPLE 2.

Un programme de traitement, mis au point au laboratoire par J. BURIE, permet de:

- soustraire la ligne de base du signal enregistré.
- effectuer des lissages des courbes obtenues.
- et surtout de mesurer avec précision la fréquence centrale de la raie.

FIG 17: Spectromètre vidéo.



Spectromètre vidéo. SO : Oscillateur source ; LO : Oscillateur local ; FDS 30 : Synchroniseur Schomandl type FDS 30 ; S.P. : Source programmable 8-12 GHz ; M.O. : Micro-ordinateur I.T.T. type 20.20.



5- RESULTATS, ANALYSE.

51- Molécules étudiées.

Afin de tester, en grandeur réelle, le programme réalisé, nous avons enregistré une partie du spectre des molécules suivantes:

- CH₃SCCH (Méthylthioéthyne)
- CH₃SCN (Méthylthiocyanate)
- CH₃CHO (Acétaldéhyde)
- CH₃CH₂CHO (Propanal),

molécules pour lesquelles la barrière de potentiel V₃ vaut, respectivement, 1691, 1577, 1158 et 2242 cal/mole.

Le but que nous nous étions fixé était de déterminer les constantes de rotation A, B, C, ainsi que les constantes de distorsion centrifuge quartiques et éventuellement sextiques, mais surtout de déterminer les valeurs des paramètres de rotation interne V₃, I_α et θ, de façon à être capable de calculer la position d'une transition sur le spectre avec l'incertitude la plus faible possible, et ainsi de donner aux astrophysiciens les fréquences des transitions pouvant être observables dans le milieu interstellaire. Pour cela, il nous faut donc déterminer les paramètres indiqués ci-dessus qui permettent de minimiser la différence entre la valeur observée et la valeur calculée de la fréquence d'une transition donnée.

Pour ces 4 molécules étudiées, la dimension de la base utilisée lors du calcul de torsion correspond à une valeur de n égale à 10, et la limite sur v lors de la transformation de VAN VLECK vaut 4.

511- Spectre du méthylthioéthyne.

La seule étude microonde de cette molécule avait été faite par DEN ENGELSEN ((67ENG) pour l'espèce normale, (69ENG) pour des espèces isotopiques). Celui-ci avait observé, pour l'espèce normale, 44 raies pour lesquelles la valeur du nombre quantique J était inférieure à 16, et ce jusqu'à une fréquence de 40 GHz. Les constantes de rotation A, B et C avaient été déterminées, ainsi que quelques termes quartiques de distorsion centrifuge.

Pour la rotation interne, ne pouvant déterminer simultanément, à partir d'une analyse en ondes centimétriques, V_3 et I_α , il avait fixé, à partir des indications données par la structure géométrique d'un groupement méthyle, la valeur de ce dernier paramètre à $3.186 \text{ uma}\text{\AA}^2$.

Son identification avait alors donné:

$$V_3=1750 \text{ cal/mole.}$$

$$\lambda_a=0.550$$

$\lambda_b=0.835$, valeurs calculées à partir des éclatements de rotation interne.

De là, nous pouvons facilement calculer θ :

$$t_3 \theta = \frac{\lambda_b}{\lambda_a} = 1.518$$

d'où $\theta = 56.5^\circ$

Ces paramètres nous ont permis de faire une prévision de spectre, en harmonique 2, à une fréquence d'environ 140 GHz, et de débiter l'identification de transitions intenses. Celles-ci, une fois mesurées et entrées dans le calcul, nous permettaient alors d'obtenir des paramètres plus précis, et donc de faire de nouvelles identifications.

A ce jour, les fréquences de 143 doublets de rotation interne sont mesurées, et les paramètres obtenus (voir table 18) permettent de prévoir la position des raies avec une erreur très réduite, l'écart-type entre la fréquence

calculée et la fréquence observée valant 132 kHz. La liste complète des transitions utilisées lors des calculs se trouve en annexe 3, ainsi que la matrice de corrélation entre les différents paramètres déterminés.

Il faut remarquer que les 132 kHz d'écart-type cité plus haut correspondent quasiment à l'incertitude sur la mesure de la fréquence d'une transition, aux alentours de 200 à 300 GHz. Il n'y a donc pas lieu de chercher à améliorer le modèle en y incluant des termes supplémentaires, car ceux-ci ne pourraient de toutes façons être déterminés correctement.

A	(MHz)	=	15955.19338	(710)
B	(MHz)	=	4002.81945	(98)
C	(MHz)	=	3260.33884	(225)
Δ_J	(kHz)	=	2.03642	(46)
Δ_{JK}	(kHz)	=	-9.99464	(965)
Δ_K	(kHz)	=	179.944	(109)
δ_J	(kHz)	=	0.672003	(535)
δ_K	(kHz)	=	13.0702	(198)
Φ_J	(Hz)	=	0	(valeur fixée)
Φ_{JK}	(Hz)	=	0.06409	(491)
Φ_{KJ}	(Hz)	=	-0.8437	(157)
Φ_K	(Hz)	=	9.291	(437)
ϕ_J	(Hz)	=	0.00274	(24)
ϕ_{JK}	(Hz)	=	0.0908	(110)
ϕ_K	(Hz)	=	0	(valeur fixée)
V_3	(cal/mole)	=	1691.56	(951)
I_α	(u. Å ²)	=	3.2755	(179)
θ	(°)	=	57.426	(155)

Table 18: Paramètres du méthylthioéthyne.

512- Spectre du méthylthiocyanate.

La deuxième molécule étudiée a été le méthylthiocyanate. Pour celle-ci, nous avons eu quelques problèmes en ce qui concerne l'observation des transitions de type "b" (ΔK -impair, ΔK + impair), car les projections du moment dipolaire sur les axes principaux de la molécule sont: $\mu_a = 4.11$, $\mu_b = 0.82$ et $\mu_c = 0$ D. Rappelons que l'intensité des transitions de type a et b est proportionnelle au carré des projections respectives de ce moment dipolaire sur les axes principaux d'inertie, ce qui donne, en première approximation, un rapport d'environ 30 sur les intensités.

Malgré cela, l'analyse du spectre a été menée à bien, et nous a permis de déterminer la valeur des paramètres de rotation globale et de rotation interne, grâce à l'observation de 48 doublets, en harmonique 3 et 4 de klystron. Notons aussi que B.P. VAN EIJCK a mesuré, à Utrecht, grâce à un spectromètre à double résonance la fréquence de quelques transitions de type "b" particulièrement intéressantes du point de vue détermination des paramètres.

Enfin, de même que dans le cas du méthylthioéthyne, la différence entre fréquence calculée et fréquence observée ne justifie pas l'ajout de termes supplémentaires au modèle, et les paramètres obtenus permettent de calculer avec une très bonne précision la position des raies pouvant, éventuellement, être observées dans le milieu interstellaire.

La publication jointe ci-après reprend en détail l'ensemble des résultats concernant cette molécule.

Centrifugal Distortion and Internal Rotation Analysis of the Rotational Spectrum of Methyl Thiocyanate

H. Maes, B. P. van Eijck*, A. Dubrulle, and J. Demaison

Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne associé au C.N.R.S., Université de Lille I, France

Z. Naturforsch. **41 a**, 743-746 (1986); received January 17, 1986

The ground state rotational spectrum of methyl thiocyanate has been investigated between 7 and 300 GHz ($J \leq 38$ and $K \leq 25$). An overall fit of the measurements using the Internal Axis Method has allowed us to accurately determine the internal rotation parameters. For the A sub-state effective rotational parameters are given which allow the calculation of transition frequencies of possible astrophysical interest.

The microwave spectrum of methyl thiocyanate (CH_3SCN) was first successfully analyzed by Nakagawa et al. [1] who determined the rotational constants, the μ_a component of the dipole moment and the barrier.

A little later Dreizler [2] was able to measure μ_b transitions and to determine the quadrupole coupling constants of ^{14}N . He also established that the barrier to internal rotation was not the same in the first excited torsional state as in the ground state. He subsequently developed a molecular model with five degrees of freedom to simultaneously analyze the internal rotation splittings in the ground state and in excited torsional and vibrational states [3]. Thanks to extensive measurements of isotopic species Dreizler and coll. [4] determined a complete r_s structure, the μ_a and μ_b components of the dipole moment including relative sign, and the complete ^{14}N quadrupole tensor. However, the available measurements were not sufficient to determine accurate centrifugal distortion constants. As methyl thiocyanate could be a possible candidate for interstellar detection, we have remeasured its ground state rotational spectrum and carried out a complete centrifugal distortion analysis so that accurate measurements and predictions would be available for the radioastronomers. We have also performed a new and more complete internal rotational analysis with the more accurate IAM (Internal Axis Method).

The centimeterwave frequencies were taken from Dreizler and Mirri [3]. A few additional measurements were made with the Utrecht microwave-microwave double resonance spectrometer. The other measurements were performed with the Lille millimeterwave spectrometer [5]. The data are collected in Table 1.

The molecular parameters were derived from the observed frequencies by means of an IAM-based least-squares computer program. This program is similar to the one reported earlier [6], but it is written in FORTRAN and it allows refinement of the quartic and sextic centrifugal distortion constants. The centrifugal distortion terms were defined in the Principal Axis System (representation I'), transformed to the Internal Axis System, and added to the Hamiltonian. Basis functions $\exp i\alpha(3k + \sigma)$, with k ranging from -10 to $+10$, were used, and in the Van Vleck transformation the summation over excited torsional states was carried out up to $v = 4$. In all calculations A- and E-type lines were given equal weights. The determined parameters are given in the first column of Table 2. As usual [7], the correlation is the greatest between V_3 and I_x : -0.976 , nevertheless, I_x is well enough determined and its value: $I_x = 3.209 \text{ u.A}^2$ is of the expected order of magnitude, as may be seen from inspection of Table V of [8]. The standard deviation is 0.158 MHz for the A-lines and 0.177 MHz for the E-lines. If the sextic terms are not included into the fit the standard deviation rises to 1.135 MHz for the A-lines and 1.148 MHz for the E-lines. A direct determination of the internal rotation parameters V_3 , I_x , and $\alpha(i, a)$ from the splittings (instead of the frequencies) gives the same values for these

Reprint requests to Dr. J. Demaison, U.E.R. de Physique Fondamentale, P5, Université de Lille I, F-59655 Villeneuve d'Ascq Cedex (France).

* Present address: Department of Structural Chemistry, University of Utrecht, Padualaan 8, 3584 CH Utrecht, The Netherlands.

Table 1. Measured ground state transitions of CH₃SCN.

J'	K' ₋	K' ₊	+	J	K ₋	K ₊	ν_A [MHz]	calc-exp	ν_E [MHz]	calc-exp
2	1	2		1	0	1	25849.372	-0.133	25849.372	-0.565
2	1	2		1	1	1	14217.985	-0.090	14217.985	-0.144
3	0	3		2	1	2	11499.664	-0.052	11499.664	0.054
3	1	2		3	0	3	14610.415	-0.111	14609.800	-0.120
4	1	3		3	1	2	31557.506	-0.225	31557.141	-0.274
4	1	3		4	0	4	16523.604	-0.133	16522.758	-0.098
4	1	3		4	1	4	8005.738	-0.021	8005.025	-0.017
5	1	4		5	0	5	19110.070	-0.107	19108.993	-0.099
5	1	4		5	1	5	11986.421	-0.042	11985.336	-0.019
6	1	5		5	1	4	47104.880	-0.036	47104.321	-0.368
6	2	4		5	2	3	46177.213	0.327	46177.213	-0.265
6	1	5		6	0	6	22460.196	-0.408	22458.794	-0.414
6	1	5		6	1	6	16724.990	-0.068	16723.499	-0.053
7	1	6		7	0	7	26631.716	-0.152	26629.878	-0.138
7	1	6		7	1	7	22179.519	-0.167	22177.547	-0.137
7	2	5		7	1	6	30160.864	-0.485	30159.980	-0.460
8	1	7		8	1	8	28285.323	-0.090	28282.839	-0.058
8	2	6		8	1	7	30171.992	-0.305	30170.985	-0.291
8	2	6		8	2	7	7374.715	0.007	7373.757	0.014
9	2	7		9	2	8	10948.386	-0.031	10946.924	0.054
10	2	8		10	2	9	15370.386	-0.003	15368.502	0.010
11	2	9		10	3	8	37057.760	0.131	37057.760	-0.351
11	2	9		11	1	10	34763.850	-0.223	34761.950	-0.261
11	2	9		11	2	10	20621.581	-0.016	20619.119	0.025
12	2	10		11	2	9	94419.430	-0.563	94418.140	-0.449
12	2	10		12	1	11	38109.530	-0.220	38107.050	-0.185
12	2	10		12	2	11	26655.556	0.018	26652.443	0.115
13	3	11		12	3	10	98111.540	-0.466	98110.610	-0.401
13	4	9		12	4	8	98871.800	-0.584	98870.330	-0.403
13	2	11		13	2	12	33403.375	0.108	33399.735	0.110
13	3	10		13	3	11	8177.770	-0.001	8176.381	0.021
14	3	11		14	3	12	11813.367	0.058	11811.402	0.110
16	3	14		15	4	11	31794.370	-0.130	31796.640	-0.138
17	3	14		17	3	15	28191.089	0.153	28187.073	0.218
22	2	20		21	4	17	35338.090	0.066	35344.510	-0.011
28	4	24		27	4	23	219754.925	0.014	219753.179	0.000
28	5	23		27	5	22	220213.846	0.030	220211.226	0.058
29	3	26		28	3	25	218432.177	-0.018	218431.299	-0.009
29	5	25		28	5	24	220337.429	0.075	220335.856	0.079
29	7	23		28	7	22	221162.225	0.120	221160.694	0.115
29	8	22		28	8	21	220414.586	0.076	220415.791	0.109
29	8	21		28	8	20	220447.390	0.082	220443.332	-0.065

Table 1 (continued)

J'	K' ₋	K' ₊	+	J	K ₋	K ₊	ν_A [MHz]	calc-exp	ν_E [MHz]	calc-exp
29	10	19		28	10	18	219455.276	0.083	219453.325	-0.003
29	10	20		28	10	19	219455.276	-0.005	219455.276	0.001
29	11	18		28	11	17	219172.599	-0.111	219170.731	-0.059
29	11	19		28	11	18	219172.599	-0.114	219172.599	0.119
29	12	17		28	12	16	218963.698	0.005	218962.140	-0.061
29	12	18		28	12	17	218963.698	0.005	218964.181	0.014
29	13	17		28	13	16	218806.071	0.030	218806.870	-0.026
29	14	15		28	14	14	218685.253	0.004	218684.105	-0.055
29	14	16		28	14	15	218685.253	0.004	218686.282	-0.042
29	15	14		28	15	13	218591.660	-0.023	218590.680	-0.022
29	15	15		28	15	14	218591.660	-0.023	218592.858	-0.010
29	16	13		28	16	12	218518.695	0.006	218517.971	-0.010
29	16	14		28	16	13	218518.695	0.006	218520.096	0.029
29	19	10		28	19	9	218383.803	-0.068	218383.803	-0.036
29	19	11		28	19	10	218383.803	-0.068	218385.632	0.060
29	20	9		28	20	8	218358.243	-0.081	218358.243	0.219
29	20	10		28	20	9	218358.243	-0.081	218360.170	0.084
29	21	8		28	21	7	218339.578	-0.069	218340.056	0.022
29	21	9		28	21	8	218339.578	-0.069	218341.595	0.117
30	2	28		29	2	27	217198.268	0.022	217197.555	-0.017
30	3	28		29	3	27	217017.286	0.081	217016.523	0.047
38	12	26		37	12	25	287788.810	-0.146	287786.685	-0.067
38	13	25		37	13	24	287414.261	-0.015	287412.491	-0.026
38	14	25		37	14	24	287126.217	-0.011	287127.196	-0.029
38	14	24		37	14	23	287126.217	-0.011	287124.729	-0.051
38	15	24		37	15	23	286900.815	-0.016	286902.051	-0.019
38	15	23		37	15	22	286900.815	-0.016	286899.526	0.010
38	16	23		37	16	22	286722.279	-0.040	286723.752	-0.026
38	16	22		37	16	21	286722.279	-0.040	286721.310	-0.058
38	17	22		37	17	21	286579.613	-0.014	286581.323	-0.002
38	18	21		37	18	20	286464.929	0.149	286466.928	0.084
38	19	20		37	19	19	286372.936	0.024	286374.990	0.092
38	20	19		37	20	18	286299.063	-0.095	286301.172	0.081
38	21	18		37	21	17	286239.922	-0.079	286242.108	0.155
38	22	17		37	22	16	286193.111	-0.052	286195.517	0.067
38	23	16		37	23	15	286156.698	-0.068	286159.100	0.129
38	23	15		37	23	14	286156.698	-0.068	286157.728	0.012
38	24	15		37	24	14	286129.137	-0.162	286131.527	0.087
38	24	14		37	24	13	286129.137	-0.162	286130.361	0.014
38	25	14		37	25	13	286108.942	-0.125	286111.382	0.081
38	25	13		37	25	12	286108.942	-0.125	286110.381	0.116



Table 2. Molecular parameters for methyl thiocyanate. $\kappa(i, a)$: Angle between the inertia axis a and the internal rotation axis i . I_x : Moment of inertia of the methyl group. σ : Standard deviation of the fit. Standard errors in units of the last digit in brackets. The correlation coefficients are given in Table 3.

	Direct fit of the experimental frequencies	Fit of the A lines
<i>Rotational constants</i>		
A [MHz]	15 787.0292(184)	15 787.2553 (145)
B [MHz]	4 155.67034(183)	4 155.65561(158)
C [MHz]	3 353.7661 (54)	3 354.09664(150)
<i>Centrifugal distortion constants</i>		
Δ_J [kHz]	2.3197 (27)	2.33070(156)
Δ_{JK} [kHz]	-10.8103 (136)	-9.3517 (136)
Δ_K [kHz]	157.08 (110)	159.73 (79)
δ_J [kHz]	0.76253 (87)	0.77758(210)
δ_K [kHz]	13.102 (102)	11.533 (102)
Φ_{JK} [Hz]	0.0594 (43)	0 ^a
Φ_{KJ} [Hz]	-0.8791 (128)	-0.4874 (64)
φ_J [Hz]	0 ^a	0.00928(134)
φ_{JK} [Hz]	0.222 (55)	0 ^a
φ_K [Hz]	0 ^a	-2.076 (53)
σ [MHz]	0.160	0.073
<i>Internal rotation parameters^c</i>		
V_3 [cal. mole ⁻¹] ^b	1577.2 (59)	
$\kappa(i, a)$ [°]	57.576 (119)	
I_x [u.Å ²]	3.2090 (140)	

^a Fixed value.

^b 1 cal. mole⁻¹ = 10 492.4 MHz = 4.184 J. mole⁻¹.

^c The internal rotation parameters were directly determined from the splittings.

parameters but the standard deviation decreases to 0.082 MHz. Likewise, a conventional centrifugal distortion analysis of the A-lines gives a standard deviation of only 73 kHz. The higher standard deviation for the simultaneous fit of the A- and E-lines is due to the fact that the splittings of some doublets could not be resolved. To derive the effective parameters listed in the second column of Table 2 the Hamiltonian of Watson (Eq. (68) of [9]) was used. The results are given for the representation I' in the A reduction. They may be used for the prediction of frequencies with possible radio-astronomical interest. In the internal rotation analysis the differences between the calculated and observed frequencies (Table 1) are greater than the experimental accuracy, especially for the high J lines. This result seems quite general [10] and probably shows that the rigid frame-rigid top model with one torsional degree of freedom is failing for high J transitions.

Our value for the barrier to internal rotation: $V_3 = 1577(6)$ cal/mole is in good agreement with the previous determination from the ground state splittings: $V_3 = 1600(80)$ cal/mole [11], but it is much more precise. Andresen and Dreizler [12] obtained a value for V_3 from the simultaneous analysis of the splittings of the rotational transitions in four states: ground state, first excited torsional state and the lowest excited states of the CSC in plane bend. Their $V_3 = 1618$ cal/mole is, however,

Table 3. Correlation coefficients.

<i>Rotational and centrifugal distortion constants (fit of the A lines)</i>											
A	1.000										
B	0.120	1.000									
C	0.031	0.836	1.000								
Δ_J	0.008	-0.069	-0.180	1.000							
Δ_{JK}	0.052	0.613	0.702	-0.776	1.000						
Δ_K	0.811	-0.262	-0.282	-0.065	-0.116	1.000					
δ_J	-0.095	0.658	0.523	-0.687	0.827	-0.304	1.000				
δ_K	0.076	-0.539	-0.621	0.846	-0.944	0.206	-0.903	1.000			
Φ_{KJ}	0.071	0.585	0.622	-0.257	0.698	-0.164	0.422	-0.461	1.000		
φ_J	-0.083	0.668	0.507	-0.573	0.745	-0.314	0.967	-0.816	0.416	1.000	
φ_K	-0.091	-0.634	-0.658	-0.375	-0.205	0.182	-0.064	0.067	-0.367	-0.054	1.000
<i>Internal rotation parameters</i>											
V_3	1.000										
$\kappa(i, a)$	-0.481	1.000									
I_x	-0.976	0.482	1.000								

not directly comparable to ours because they use further potential coefficients.

I_x may be determined quite independently using

$$I_x = I_a + I_b - I_c + \Delta.$$

If the effects of the vibrations are ignored ($\Delta = 0$), the effective moment of inertia $I_x^0 = 2.934 \text{ u.}\text{\AA}^2$ is obtained. A better method is to use the changes in moments of inertia for the normal and deuterated species:

$$I_x = (I_a + I_b - I_c)_{\text{CD}_3\text{SCN}} - (I_a + I_b - I_c)_{\text{CH}_3\text{SCN}} \\ + \Delta(\text{CD}_3) - \Delta(\text{CH}_3).$$

If it is assumed that $\Delta(\text{CD}_3) = \Delta(\text{CH}_3)$, the substitution moment of inertia is obtained: $I_x^s = 3.289 \text{ u.}\text{\AA}^2$. Laurie [13] has shown that this approximation is in general good. I_x^0 is much too low. This is not

surprising because for CH_3SCN the CSC in-plane bending is very low: $\nu_{10} = 170 \text{ cm}^{-1}$ [14]. Herschbach and Laurie [15] have proposed an approximation which attributes the major part of the inertial defect to the lowest in-plane vibration: $\Delta = 4K/\omega = 0.394 \text{ u.}\text{\AA}^2$. This correction is indeed of the correct order of magnitude. On the other hand I_x^s is too high, contrary to what was always observed up to now [8]. It could be simply explained by the fact that the inertial defect Δ is smaller for the heavier isotopic species.

Acknowledgements

This investigation has been supported in part by the Centre National de la Recherche Scientifique (ATP PCMI) and by the EPR Nord/Pas-de-Calais.

- [1] S. Nakagawa, S. Takahashi, T. Kojima, and C. C. Lin, *J. Chem. Phys.* **43**, 3583 (1965).
- [2] H. Dreizler, *Z. Naturforsch.* **21 a**, 2101 (1966).
- [3] H. Dreizler and A. M. Mirri, *Z. Naturforsch.* **23 a**, 1313 (1968).
- [4] H. Dreizler, H. D. Rudolph, and H. Schleser, *Z. Naturforsch.* **25 a**, 1643 (1970).
- [5] J. Burie, D. Boucher, J. Demaison, and A. Dubrulle, *J. Physique* **43**, 1319 (1982).
- [6] B. P. Van Eijck, J. Van Opheusden, M. M. M. Van Schaik, and E. Van Zoeren, *J. Mol. Spectrosc.* **86**, 465 (1981).
- [7] B. P. Van Eijck, A. Dubrulle, J. Demaison, and J. L. Ripoll, *J. Mol. Spectrosc.* **112**, 95 (1985).
- [8] J. Demaison, D. Schwoch, B. T. Tan, and H. D. Rudolph, *J. Mol. Spectrosc.* **83**, 391 (1980).
- [9] J. K. G. Watson, in: *Vibrational spectra and structure* (J. R. Durig, ed.), Vol. 6, p. 1, Elsevier, Amsterdam 1977.
- [10] J. Demaison, J. Burie, J. M. Denis, and B. P. Van Eijck, *J. Mol. Spectrosc.* **107**, 250 (1984).
- [11] R. G. Lett and W. H. Flygare, *J. Chem. Phys.* **47**, 4730 (1967).
- [12] U. Andresen and H. Dreizler, *Z. Naturforsch.* **29 a**, 797 (1974).
- [13] V. W. Laurie, *J. Chem. Phys.* **28**, 704 (1958).
- [14] G. A. Crowder, *J. Mol. Struct.* **7**, 147 (1971).
- [15] D. R. Herschbach and V. W. Laurie, *J. Chem. Phys.* **40**, 3142 (1964).

513- Spectre de l'acétaldéhyde.

Ici, la dernière étude en microondes de cette molécule avait été faite par BAUDER et al. (76BAU1), (76BAU2) qui avait publié une liste des fréquences des transitions observées, ainsi qu'une prévision, jusque $J=12$, du spectre centimétrique et millimétrique limité à 200 GHz.

Il était alors intéressant de relever le spectre de cette molécule à plus haute fréquence, ce qui nous a permis d'observer des transitions jusque $J=32$, et de déterminer la valeur de quelques paramètres sextiques de distorsion centrifuge. Là encore, le spectre millimétrique peut maintenant être calculé avec une bonne précision, grâce à la très bonne détermination des paramètres de rotation globale et de rotation interne, l'écart-type entre fréquence calculée et fréquence observée valant moins de 200 kHz.

La publication qui suit donne tous les détails de cette étude.

The millimeter-and submillimeter-wave spectra
of acetaldehyde:
Centrifugal Distortion and Internal Rotation Analysis

H. MAES, G. WLODARCZACK, D. BOUCHER, and J. DEMAISON

Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne associé au C.N.R.S.
Université de Lille I, France

Z. Naturforsch., sous presse.

ABSTRACT

141 internal rotation doublets (282 transitions, among which 174 new measurements) of acetaldehyde in its ground torsional state have been measured up to 600 GHz ($J \leq 32$). An overall fit of the measurements (including the lines identified by previous workers) using the Internal Axis Method has allowed us to accurately determine the rotational, centrifugal distortion and internal rotation constants. The quality of the fit is good enough to permit the accurate prediction of transition frequencies of possible astrophysical interest.

INTRODUCTION

Acetaldehyde (CH_3CHO) is a molecule of astrophysical interest. It has been first detected in Sgr B₂ from centimeter-wave observations [1]. This detection was confirmed many times, both in Sgr B₂ [2-4] and in Ori A [5]. In fact acetaldehyde seems to be relatively abundant in interstellar space, and it is a light molecule with strong transitions. So it promises to be an important tool for probing nonequilibrium population distribution processes, and many more of its transitions could be detected at millimeter and submillimeter wavelengths.

Since acetaldehyde is one of the simplest molecules with an internal degree of freedom, many ab initio SCF calculations have been made on this molecule [6]. Experimentally the internal rotation of the methyl group has been very extensively studied by far infrared [7-9] and microwave [10-17] spectroscopies. The most complete microwave study was that of Bauder and Günthard [12] who analyzed the rotational spectrum in its ground state and in several torsionally excited states using three different models including one with structure relaxation. Parallely Bauder and coll. published an extensive review of the existing microwave data [13]. The electric dipole moment was recently remeasured with a good accuracy: $\mu_a = 2.537(4)$ D and $\mu_b = 1.062(5)$ D [14]. Its orientation could also be determined from the quadratic Stark effect thanks to the fact that this molecule is nonrigid [15]. A r_s structure was determined by Nösberger and coll. [16] and a r_z structure by Iijima and Tsuchiya [17].

However despite this body of work, only low J transitions have been assigned so far. It is due to the facts that the molecule is light ($A=57$ GHz,

B=10GHz and C=9 GHz) and therefore most transitions are in the millimeter-wave range and that the potential is low (reduced barrier $s = 4V_3/9F = 23.5$) so the splittings are large and difficult to calculate. A large number of transitions of acetaldehyde still have to be observed in the laboratory or accurately predicted to make easier the identification of radioastronomical spectra.

For these reasons we have measured the millimeter and submillimeter wave spectra of acetaldehyde and carried out a complete centrifugal distortion and internal rotation analysis so that accurate measurements and predictions would be available for the radioastronomers.

EXPERIMENTAL

The sample of acetaldehyde was purchased commercially from Fluka AG (Buchs, Switzerland) and was used without further purification.

The transitions between 120 GHz and 300 GHz were measured with a computer-controlled spectrometer with superheterodyne detection. It can either be source-modulated and tuned over a wide range of fixed frequency steps while the phase-demodulated signal is being plotted or it can be operated as a video spectrometer over a small scan which is controlled by a signal averager which accumulates the signal and calculates the line frequencies after digital filtering (line smoothing, baseline subtraction). Details of this instrument which uses Schottky diodes as well as for the harmonic generation as for the detection have been reported elsewhere [18]. Above 300GHz the lines were measured with a somewhat different source-modulated spectrometer. The harmonic generation scheme is the same as for the superheterodyne spectrometer: phase-stabilized klystrons (OKI or Varian 50-80 GHz) supply a harmonic generator (Custom Microwave) with fundamental power. The submillimeter power is optically focused through a free-space absorption cell (1 m length) and detected by a Helium-cooled InSb bolometer. After phase-sensitive detection the signal is digitally averaged and processed by a microcomputer in the usual way.

All spectra were measured at room temperature and at pressures below 10 mTorr. The accuracy of the measurements is between 30 kHz and 100 kHz. The measured internal rotation doublets are given in Table 1. The frequencies under 120 GHz were taken from Bauder and coll. [13]. Two more recent low frequency measurements were found in Schrepp and Dreizler [19]. Table 2 lists additional experimental frequencies which were not included into the fit because only one component of the doublet could be measured.

ANALYSIS

The identification was quite straightforward, since earlier work provided predictions about approximate frequencies, K doublings and A-E splittings. A least-squares program based on the Internal Axis Method (IAM) was used to calculate the molecular parameters from the observed doublets of Table 1. The basic theory of the IAM for one top molecules is well known [20,21]. The torsional Hamiltonian $H_{i\tau}$ is first set up in its own internal axes system (rho representation) and diagonalized numerically for each K value and the eigenvectors are stored to calculate the torsional integrals. The rotational Hamiltonian H_{rr} is set up in the rho representation (using the exact torsional integrals) and added to the diagonal matrix of $H_{i\tau}$. The quartic and sextic centrifugal distortion terms are defined in the principal axis system (representation I^r), transformed to the internal axis system and added to the Hamiltonian. The matrix elements of H_{rr} off-diagonal in v are removed by a Van Vleck transformation. And finally the $2J+1$ by $2J+1$ Hamiltonian matrix is diagonalized numerically. Basis function $\exp i\alpha(3k+\sigma)$ with k ranging from -10 to +10 and a Van Vleck transformation up to $v = 4$ were sufficient to obtain stable results within a few kHz. Equal weights were given to the A-type and the E-type lines. The resulting parameters are given in Table 3, together with their standard deviations and their correlation coefficients. The differences between observed and calculated frequencies are listed in Table 1. All the parameters are well determined, including I_{α} which is of the right order of magnitude [22], although the correlation between V_3 and I_{α} is great, as usual. On the other hand, the correlations between the three internal rotation parameters and the other parameters are very low. This confirms the well known fact that the internal rotation parameters could be

determined separately from the splittings without knowing the exact values of the other parameters. The root mean square deviation is 215 kHz for the A-type lines and 294 kHz for the E-type lines, which is definitely greater than the experimental accuracy. A direct determination of the internal rotation parameters V_3 , I_∞ and $\angle(i,a)$ from the splittings (instead of the frequencies) gives compatible values for these parameters : $V_3 = 1154.764(74)$ cal/mole, $I_\infty = 3.20018(21)$ u. \AA^2 and $\angle(i,a) = 23.840819(61)^\circ$, the root mean square deviation being 432 kHz for the splittings. This higher rms deviation is not very surprising because we fit only two times less experimental data to four times less parameters (three instead of twelve).

Bauder [23] and de Lucia and coll. [24] have shown that much smaller residual deviations may be obtained if the A- and E-type lines are fitted independently. The differences between the derived parameters of the two symmetry species are due to the effects of the centrifugal distortion on the internal rotation which are completely neglected in the semi-rigid model employed. This procedure should provide more accurate predictions of frequencies. We have tried this method, the internal rotation parameters being kept fixed at the values derived from the fit of the splittings. The results are given in Table 4 together with a conventional centrifugal distortion analysis of the A-lines. To derive the effective parameters the Hamiltonian of Watson (Eq.(68) of [25]) was used. The results are given for the representation I^r in the A reduction. It is obvious that the fit of the A-lines to the centrifugal distortion Hamiltonian of Watson is the worst one because many more parameters are needed and however the rms deviation remains very high : 1583 kHz. On the other hand, the separate fits of the two symmetry states to the internal rotation Hamiltonian give nice results : $\sigma_A = 130$ kHz and $\sigma_E = 245$ kHz and, as expected, the derived constants are

significantly different for each symmetry species. This method seems indeed to be the best one to accurately predict a spectrum, although in the present case the improvement is not very important.

Finally it may be noted that our value for the barrier to internal rotation is in reasonable agreement with the previous experimental determinations and *ab initio* predictions [26]. Moreover the relatively simple semi-rigid model was sufficient to analyze the spectrum of acetaldehyde which is a low barrier molecule.

REFERENCES

- [1] C.A. GOTTLIEB, in: *Molecules in the galactic environment* (M.A. GORDON and L.E. SNYDER, eds.), Wiley, New York 1973.
- [2] N. FOURIKIS, M.W. SINCLAIRE, B.J. ROBINSON, P.D. GODFREY, and R.D. BROWN, *Austr. J. Phys.* **27**,425 (1974).
- [3] W. GILMORE, M. MORRIS, D.R. JOHNSON, F.J. LOVAS, B. ZUCKERMAN, B.E. TURNER, and P. PALMER, *Astrophys. J.* **204**,43 (1976).
- [4] M.B. BELL, H.E. MATHEWS, and P.A. FELDMAN, *Astron. Astrophys.* **127**,420 (1983).
- [5] F.J. LOVAS, D.R. JOHNSON, D. BUHL, and L.E. SNYDER, *Astrophys. J.* **209**,770 (1976).
- [6] J.S. CRIGHTON and S. BELL, *J. Mol. Spectrosc.* **112**,285 (1985).
- [7] W.G. FATELEY and F.A. MILLER, *Spectrochim. Acta* **17**,857 (1961).
- [8] C.E. SOUTER and J.L. WOOD, *J. Chem. Phys.* **52**,674 (1970).
- [9] H. HOLLENSTEIN and F. WINTHER, *J. Mol. Spectrosc.* **71**,118 (1978).
- [10] R.W. KILB, C.C. LIN, and E.B. WILSON, *J. Chem. Phys.* **26**,1695 (1957).
- [11] D.A. HERSCHBACH, *J. Chem. Phys.* **31**,91 (1959).
- [12] A. BAUDER and Hs. H. GÜNTARD, *J. Mol. Spectrosc.* **60**,290 (1976).
- [13] A. BAUDER, F.J. LOVAS, and D.R. JOHNSON, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **5**,53 (1976).
- [14] P.H. TURNER and A.P. COX, *J.C.S. Farad. Trans. II*, **74**,533 (1978).
- [15] W. BOSSERT, J. EKKERS, A. BAUDER, and Hs.H. GÜNTARD, *Chem. Phys.* **27**,433 (1978).
- [16] P. NÜSBERGER, A. BAUDER, and Hs.H. GÜNTARD, *Chem. Phys.* **1**,418 (1973).
- [17] T. IJIMA and S. TSUCHIYA, *J. Mol. Spectrosc.* **44**,88 (1972).
- [18] J. BURIE, D. BOUCHER, J. DEMAISON, and A. DUBRULLE, *J. Physique* **43**,1319 (1982).
- [19] W. SCHREPP and H. DREIZLER, *Z. Naturforsch.* **34a**,903 (1979).
- [20] R.C. WOODS, *J. Mol. Spectrosc.* **21**,4 (1966).
- [21] B.P. VAN EIJK, J. VAN OPHEUSDEN, M.M.M. VAN SCHAİK, and E. VAN ZOEREN, *J. Mol. Spectrosc.* **86**,465 (1981).
- [22] J. DEMAISON, D. SCHWOCH, B.T. TAN, and H.D. RUDOLPH, *J. Mol. Spectrosc.* **83**,391 (1980).
- [23] A. BAUDER, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **8**,583 (1979).
- [24] G.M. PLUMMER, E. HERBST, F.C. De LUCIA, and G.A. BLAKE, *Astrophys. J. Suppl.* **60**,949 (1986).
- [25] J.K.G. WATSON, in: *Vibrational spectra and structure* (J.R. DURIG, ed.), Vol. 6, p. 1, Elsevier, Amsterdam 1977.
- [26] J.S. CRIGHTON and S. BELL, *J. Mol. Spectrosc.* **112**,315 (1985).

Table 1. Measured ground state transitions of acetaldehyde.

J	K-	K+	<--	J	K-	K+	freq(A)	cal-obs	freq(E)	cal-obs
2	0	2	1	0	1	38512.113	-0.097	38505.999	0.065	
2	1	1	1	1	0	39594.287	-0.067	39362.504	0.273	
2	1	2	1	1	1	37464.168	-0.011	37686.868	-0.127	
1	1	1	2	0	2	8243.482	-0.006	7391.293	0.407	
2	1	2	1	0	1	84219.764	-0.115	83584.260	0.245	
3	0	3	2	1	2	12014.999	-0.048	12635.228	-0.154	
4	0	4	3	1	3	32709.185	-0.075	33236.469	-0.021	
4	1	3	4	1	4	10648.428	-0.115	10720.629	-0.010	
5	0	5	4	0	4	95963.380	-0.061	95947.340	0.161	
5	1	4	4	1	3	98900.986	-0.198	98863.270	0.148	
5	1	5	4	1	4	93580.859	-0.061	93595.276	-0.027	
5	2	3	4	2	2	96632.550	0.012	96475.500	0.196	
5	2	4	4	2	3	96274.200	-0.045	96425.750	-0.255	
5	3	2	4	3	1	96371.600	0.162	96368.050	0.448	
5	3	3	4	3	2	96368.050	-0.292	96384.300	-0.097	
5	4	2	4	4	1	96343.250	0.081	96360.730	-0.248	
5	1	4	5	1	5	15968.452	-0.149	15988.730	0.059	
6	0	6	5	0	5	114959.650	0.094	114939.900	0.346	
6	1	5	5	1	4	118625.890	0.091	118591.770	0.300	
6	1	6	5	1	5	112248.720	-0.133	112254.480	0.061	
6	3	3	5	3	2	115671.300	0.327	115664.200	0.469	
6	3	4	5	3	3	115660.440	0.518	115683.800	0.024	
5	2	4	6	1	5	15164.478	0.095	13145.877	0.659	
5	2	3	6	1	6	38138.436	-0.101	37851.405	-0.582	
6	1	5	6	1	6	22345.900	-0.204	22326.171	0.147	
7	0	7	6	1	6	96765.325	-0.197	97180.650	0.208	
7	1	6	6	2	5	7661.224	-0.172	9443.908	-0.234	
6	2	4	7	1	7	23364.771	-0.097	22868.978	-0.407	
7	1	6	7	1	7	29773.695	-0.240	29718.416	0.211	
8	1	7	7	2	6	30941.333	-0.213	32486.073	0.029	
8	1	8	7	0	7	183633.925	-0.072	183217.176	-0.050	
7	2	5	8	1	8	9542.776	-0.068	8840.555	-0.168	
8	1	7	8	1	8	38240.715	-0.177	38150.985	0.265	
9	1	9	8	0	8	199092.200	-0.087	198698.169	-0.048	
10	0	10	9	0	9	189838.992	-0.164	189803.782	0.095	
10	1	10	9	1	9	186648.188	-0.186	186641.295	0.048	
10	1	10	9	2	7	14766.065	0.041	15727.190	0.039	
10	1	10	9	0	9	214443.389	-0.077	214073.954	-0.047	
10	2	9	9	2	8	192150.015	-0.199	192207.291	0.021	
10	3	7	9	3	6	193072.338	-0.050	193003.130	0.182	
10	3	8	9	3	7	192922.938	-0.044	193019.289	-0.284	
10	4	6	9	4	5	192812.985	0.084	192830.468	0.131	
10	4	7	9	4	6	192810.110	0.077	192847.843	-0.496	
10	5	5	9	5	4	192734.657	0.278	192761.964	-0.550	
10	5	6	9	5	5	192734.657	0.251	192768.294	-0.197	
10	6	5	9	6	4	192702.331	0.314	192736.004	-0.645	
9	3	7	10	2	8	36613.186	0.106	34274.578	0.171	
10	2	8	10	2	9	8556.062	-0.061	8839.309	0.057	
11	0	11	10	0	10	208267.034	-0.164	208228.538	0.116	
11	0	11	10	1	10	183662.715	-0.329	183958.405	0.218	
11	1	10	10	1	9	216630.221	-0.174	216581.936	0.106	
11	1	11	10	1	10	205170.705	-0.199	205161.941	0.056	
11	1	11	10	2	8	25008.607	0.012	26029.553	-0.049	



Table 1. Continued.

J	K-	K+	<-- J	K-	K+	freq(A)	cal-obs	freq(E)	cal-obs
11	2	9	10	2	8	214845.019	-0.141	214800.801	0.122
11	3	8	10	3	7	212498.631	-0.043	212400.951	0.220
11	3	9	10	3	8	212257.119	-0.039	212384.722	-0.256
11	4	7	10	4	6	212134.154	0.097	212151.898	0.123
11	4	8	10	4	7	212128.397	0.102	212171.475	-0.448
11	5	7	10	5	6	212029.196	0.237	212066.053	-0.155
11	5	6	10	5	5	212029.196	0.305	212059.551	-0.544
11	6	6	10	6	5	211984.433	0.359	212021.551	-0.643
11	6	5	10	6	4	211984.433	0.359	211992.300	-0.487
10	3	8	11	2	9	14691.111	0.196	12492.973	-0.142
10	3	7	11	2	10	27173.880	0.127	26823.146	-0.229
11	2	9	11	2	10	12158.059	-0.067	12366.328	0.100
12	0	12	11	1	11	205084.712	-0.274	205348.155	0.193
12	1	12	11	2	9	33824.155	0.007	34878.776	0.011
12	2	11	11	1	10	338299.524	0.038	337241.713	-0.247
12	2	10	11	3	9	7877.613	-0.281	9917.636	0.611
11	3	8	12	2	11	9370.618	0.208	8908.261	0.064
12	2	11	12	1	12	184319.682	-0.067	183070.738	-0.063
12	2	10	12	2	11	16682.008	-0.066	16846.003	0.079
13	2	11	12	3	10	31132.798	-0.323	32996.136	0.844
13	2	12	12	3	9	7984.916	-0.285	8570.750	0.005
13	2	12	13	1	13	191525.449	-0.007	190291.295	-0.009
13	2	11	13	2	12	22208.557	-0.045	22346.502	0.054
14	0	14	13	0	13	263004.007	-0.170	262960.148	0.070
14	2	13	13	2	12	268306.534	-0.092	268301.429	0.150
14	3	11	13	3	10	271069.506	-0.054	270963.304	0.022
14	4	11	13	4	10	270145.429	0.099	270212.803	-0.409
14	4	10	13	4	9	270177.731	0.107	270187.743	0.228
14	2	13	14	1	14	199287.989	0.047	198062.333	-0.018
14	2	12	14	2	13	28797.955	0.022	28920.466	-0.028
14	3	11	14	2	12	217469.324	0.310	216534.330	0.119
15	0	15	14	0	14	281126.966	-0.153	281082.966	0.109
15	1	15	14	0	14	292341.387	-0.178	292113.552	0.028
15	1	15	14	1	14	278939.459	-0.182	278924.469	0.130
15	2	14	14	2	13	287247.671	-0.188	287236.581	0.137
15	3	13	14	3	12	289602.934	-0.053	289716.284	0.124
15	4	12	14	4	11	289506.150	0.086	289585.353	-0.359
15	2	14	15	1	15	207596.136	0.107	206374.431	0.003
15	2	13	15	2	14	36489.366	0.083	36602.044	-0.111
16	2	15	16	1	16	216435.194	0.171	215213.998	-0.009
17	1	17	16	0	16	324947.593	-0.208	324773.489	0.127
17	2	15	16	2	14	334931.437	0.049	334904.630	-0.000
17	2	16	16	2	15	324997.210	-0.119	324977.414	0.154
17	3	14	16	3	13	330244.177	-0.040	330228.150	-0.057
17	5	12	16	5	11	327944.827	0.339	327993.391	-0.440
17	5	13	16	5	12	327940.906	0.339	327997.903	0.155
17	3	14	17	2	15	204042.958	0.152	203048.917	-0.087
18	0	18	17	0	17	335358.757	-0.113	335318.173	0.146
18	2	17	17	2	16	343802.793	-0.111	343779.464	0.144
18	2	16	17	2	15	354844.436	0.088	354813.037	-0.079
18	3	16	17	3	15	347519.274	-0.083	347563.399	0.197
18	5	14	17	5	13	347288.395	0.326	347349.381	0.216
18	5	13	17	5	12	347295.000	0.331	347345.829	-0.393



Table 1. Continued.

J	K-	K+	<--	J	K-	K+	freq(A)	cal-obs	freq(E)	cal-obs
18	3	15		18	2	16	199331.987	0.104	198370.341	-0.034
18	3	15		18	3	16	9549.303	0.084	9722.492	0.239
19	0	19		18	0	18	353426.301	-0.148	353387.522	0.155
19	1	19		18	1	18	352251.248	-0.146	352232.029	0.180
19	1	18		18	1	17	369076.622	0.072	368989.479	-0.015
19	2	18		18	2	17	362560.899	-0.117	362534.351	0.136
19	2	17		18	3	16	184899.594	0.114	185997.854	0.129
19	3	17		18	3	16	366784.054	-0.090	366817.358	0.184
19	5	15		18	5	14	366645.346	0.276	366710.791	0.315
19	5	14		18	5	13	366656.146	0.290	366708.555	-0.334
19	3	16		19	3	17	12873.798	0.168	13025.707	0.027
20	1	19		19	1	18	387573.631	0.078	387483.014	-0.053
20	2	18		19	2	17	394433.075	0.183	394391.024	-0.202
20	3	17		19	3	16	390165.306	-0.009	390184.181	-0.073
20	3	17		20	3	18	17018.103	0.265	17163.112	-0.201
21	0	21		20	0	20	389579.335	-0.155	389544.468	0.166
21	1	21		20	1	20	388773.827	-0.153	388753.336	0.207
21	2	20		20	2	19	399933.104	-0.101	399900.871	0.131
21	3	18		21	2	19	186698.797	-0.377	185916.852	0.333
21	3	18		21	3	19	22087.125	0.375	22234.413	-0.455
22	3	19		22	2	20	183548.680	-0.601	182843.368	0.527
22	3	19		22	3	20	28175.655	0.583	28330.732	-0.737
23	2	22		22	2	21	437115.382	-0.172	437078.311	0.061
23	3	21		22	3	20	443522.748	-0.159	443535.098	-0.010
23	3	20		23	3	21	35363.704	0.814	35529.199	-1.070
24	1	24		23	1	23	443436.254	-0.141	443414.944	0.213
25	1	25		24	1	24	461631.470	-0.124	461610.131	0.219
27	0	27		26	0	26	498213.807	-0.158	498188.428	0.178
28	1	27		27	1	26	532210.729	-0.306	532130.367	-0.366
29	0	29		28	0	28	534457.663	-0.169	534434.359	0.230
29	1	29		28	0	28	534963.911	-0.301	534934.267	0.331
29	0	29		28	1	28	533811.826	-0.206	533796.704	0.695
29	1	29		28	1	28	534317.898	-0.162	534297.131	0.277
31	1	31		30	1	30	570616.043	-0.246	570595.978	0.155
32	0	32		31	0	31	588824.009	-0.289	588803.263	0.062



Table 2. Additional measured transitions frequencies (MHz).

J	K-	K+	<--	J	K-	K+	S	Frequency	cal-obs
3	2	2		2	1	1	A	197908.411	-0.300
10	1	9		9	1	8	A	197138.479	-0.197
13	3	10		13	2	11	A	221295.808	0.281
13	3	10		13	2	11	E	220446.445	0.138
15	0	15		14	1	14	A	267725.025	-0.144
15	0	15		14	1	14	E	267893.927	0.168
15	1	14		14	2	13	A	203892.784	-0.187
15	4	11		14	4	10	E	289562.343	0.213
16	0	16		15	1	15	A	288003.796	-0.132
16	0	16		15	1	15	E	288144.245	0.187
18	5	13		17	5	12	A	347295.000	0.331
18	5	13		17	5	12	E	347345.829	-0.392
20	3	18		20	2	19	A	265033.459	0.570
21	3	19		21	2	20	A	270326.178	0.548
22	3	20		22	2	21	A	276172.917	0.524
23	5	19		22	5	18	A	444172.464	0.130
23	5	19		22	5	18	E	444264.491	0.429
23	2	22		23	1	23	A	291272.639	0.509
23	3	21		23	2	22	A	282580.320	0.500
24	3	22		24	2	23	A	289550.200	0.521
25	4	21		25	3	22	A	288395.493	-0.435
28	4	25		27	4	24	A	541592.794	-0.525
28	4	25		27	4	24	E	541648.064	-0.573
28	5	24		27	5	23	A	541295.110	-0.318
28	5	24		27	5	23	E	541399.228	0.046
30	3	27		29	3	26	A	591516.380	-0.094
30	5	25		29	5	24	A	580812.142	-0.881
30	5	25		29	5	24	E	580879.393	0.697
30	5	26		29	5	25	A	580190.068	-0.616



Table 3. Molecular parameters and correlations coefficients for acetaldehyde. $\angle(i,a)$: Angle between the inertia axis a and the internal rotation axis i . I_{∞} : Moment of inertia of the methyl group. Standard errors in units of the last digit in brackets.

A	[MHz]	56611.2742	(300)																	
B	[MHz]	10169.04641	(207)	.103																
C	[MHz]	9092.53181	(161)	.323	.685															
V_3	[cal/mole]	1154.687	(59)	.094	.140	.244														
I_{∞}	[u.Å ²]	3.20027	(15)	-.186	-.015	-.067	-.717													
$\angle(i,a)$	[°]	23.844749	(63)	.023	-.159	-.304	-.833	.265												
Δ_J	[kHz]	7.54832	(154)	.132	.907	.625	.067	.006	-.076											
Δ_{JK}	[kHz]	-36.330	(114)	.357	.400	.330	.145	-.121	-.114	.323										
Δ_K	[kHz]	696.76	(269)	.807	-.260	.010	.036	-.122	.037	-.141	-.104									
δ_J	[kHz]	1.24799	(97)	.079	.741	.341	.069	-.029	-.088	.827	.281	-.097								
δ_K	[kHz]	9.626	(123)	-.216	.010	-.355	.205	-.147	-.188	-.059	.112	-.246	-.222							
Φ_{KJ}	[Hz]	-31.94	(496)	.307	.160	.069	.083	-.085	-.055	.145	.868	.038	.179	.118						



Table 4. Effective molecular parameters for acetaldehyde.

	Fit of the A lines	Fit of the E lines	Fit of the A lines (Watson's Hamiltonian)
A [MHz]	56611.2639 (214)	56611.2999 (325)	56932.372 (292)
B [MHz]	10169.05393 (148)	10169.04011 (276)	10165.1543 (154)
C [MHz]	9092.53461 (112)	9092.53041 (210)	9099.9607 (180)
Δ_J [kHz]	7.55594 (140)	7.54165 (262)	7.8152 (170)
Δ_{JK} [kHz]	-36.621 (82)	-35.870 (77)	202.92 (177)
Δ_K [kHz]	696.39 (194)	697.13 (366)	12782.5 (458)
δ_J [Hz]	1.25300 (70)	1.24357 (130)	1.4058 (163)
δ_K [kHz]	9.784 (88)	9.483 (164)	37.93 (368)
Φ_{JK} [Hz]	0. ^a	0. ^a	77.21 (561)
Φ_{KJ} [Hz]	-58.07 (361)	0. ^a	5338. (158)
Φ_K [Hz]	0. ^a	0. ^a	159907.(1940)
ϕ_J [Hz]	0. ^a	0. ^a	0.0363 (114)
ϕ_{JK} [Hz]	0. ^a	0. ^a	22.02 (299)
ϕ_K [Hz]	0. ^a	0. ^a	5854 (334)
L_{JKK} [Hz]	0. ^a	0. ^a	-29.80 (358)
σ [MHz]	0.130	0.245	1.583

^a) fixed value.

514- Spectre du propanal.

Le propanal se trouve couramment sous deux formes, à la température ambiante: la forme gauche et la forme cis dont les abondances sont respectivement 20 et 80%.

La dernière étude en spectroscopie microondes de la forme cis a été faite par HARDY et al. (82HAR). Celle-ci comportait 69 raies. La méthode utilisée pour trouver les paramètres de rotation globale et ceux de rotation interne était la suivante:

- Le problème est séparé en deux parties: rotation globale et rotation interne.

- Pour trouver les paramètres de rotation globale, ils calculaient:

$$V_{exp} = \sqrt{A + 2I\epsilon}$$

et cette quantité servait de "valeur moyenne".

-Pour trouver les paramètres de rotation interne, ils prenaient les éclatements A - E.

Les 69 raies calculées au moyen de la formule ci-dessus avaient permis de trouver les valeurs des constantes de rotation A, B et C, ainsi que des constantes de distorsion centrifuge quartiques. Néanmoins, l'écart-type final restait égal à 702 kHz, c'est à dire bien au dessus de leur erreur de mesure estimée à 30 kHz... Quant aux éclatements de rotation interne, 28 d'entre-eux seulement étaient utilisés pour déterminer les paramètres V_3 , I_α et θ , et l'écart-type final sur les fréquences des éclatements valait 28 kHz.

Cette analyse est donc insuffisante, car les paramètres déterminés ne permettent pas de calculer un spectre avec une bonne précision.

Nous avons donc étudié le spectre du propanal, forme cis, en harmoniques 2 et 3, soit jusqu'à des fréquences de l'ordre de 220 GHz. Cela nous a permis de déterminer avec une bonne précision, outre les valeurs de V_3 , I_α et θ , celles des paramètres sextiques qui nous permettent maintenant de calculer un spectre dans de bonnes conditions, l'écart-type sur les raies A étant ramené à 65 kHz et celui

sur les éclatements valant 72 kHz.

Il faut noter que l'ordre de grandeur des éclatements de rotation interne, bien souvent inférieur à 500 kHz pour les transitions observables dans la gamme de fréquences étudiée, ne permettait pas d'effectuer la séparation des composantes A et E dans tous les cas (voir figure 18'). En effet, pour cette molécule, la largeur Doppler totale à mi-hauteur d'une transition, à 20 °C vaut:

ν_{raie}	$\Delta \nu_{Doppler}$
(GHz)	(kHz)
100	160
200	320
300	480

Nous n'avons alors mesuré que celles pour lesquelles cet éclatement était déterminable dans de bonnes conditions.

La table des paramètres obtenus se trouve ci-après, tandis que la liste des transitions utilisées ainsi que la table de corrélation entre les paramètres se trouve en annexe 4.

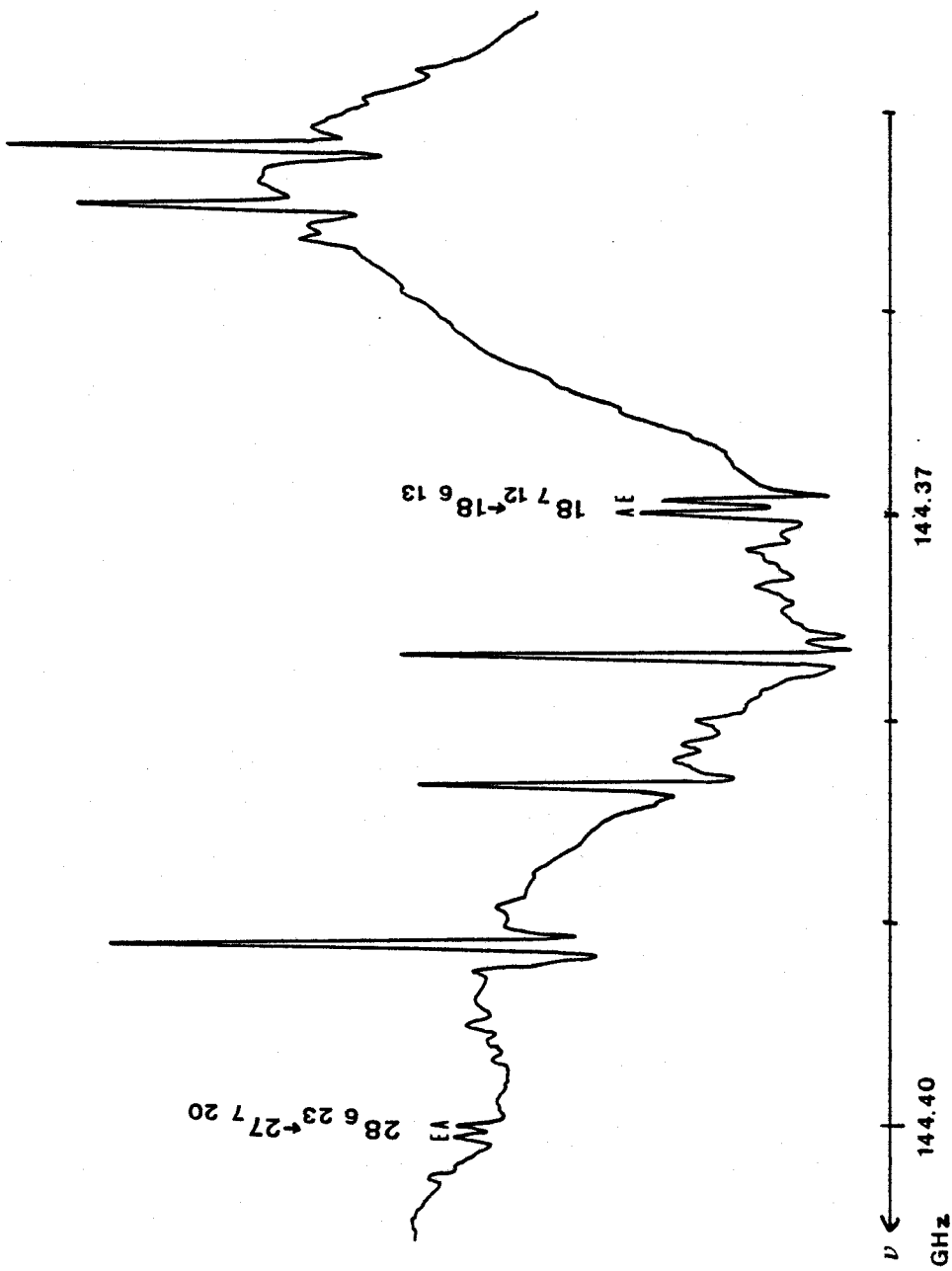


Figure 18': Spectre du propanal.



A (MHz) = 16669.96836 (455)
B (MHz) = 5893.62563 (132)
C (MHz) = 4598.52069 (116)

Δ_J (kHz) = 5.3544 (19)
 Δ_{JK} (kHz) = -20.8713 (92)
 Δ_K (kHz) = 51.4778 (946)
 δ_J (kHz) = 1.56706 (25)
 δ_K (kHz) = 5.3768 (36)

Φ_J (Hz) = 0 (a)
 Φ_{JK} (Hz) = 0.0721 (75)
 Φ_{KJ} (Hz) = -0.559 (79)
 Φ_K (Hz) = 0 (a)
 ϕ_J (Hz) = 0.001961 (126)
 ϕ_{JK} (Hz) = 0 (a)
 ϕ_K (Hz) = 0 (a)

V_3 (cal/mole) = 2242 (26)
 I_α (uma. Å²) = 3.081 (42)
 θ (°) = 57.54 (53)

(a) = Valeur fixée.



Table 19: Paramètres du propanal.

52- Sur la détermination de V_3 , I_α et θ .

Les quatre molécules étudiées ont constitué un bon échantillon pour les tests du programme réalisé. Celui-ci a donné toute satisfaction et nous a montré l'importance:

-des termes sextiques de distorsion centrifuge, lorsque la valeur du nombre quantique J devient élevé.

-de l'analyse, par un même modèle, de la rotation globale et de la rotation interne. En effet, le calcul d'une fréquence expérimentale approchée par la règle $\nu_e = \frac{\nu_A + 2\nu_B}{3}$ a montré ses limites.

Il faut comparer maintenant les valeurs obtenues pour les trois paramètres de rotation interne. Le tableau ci-dessous en donne un résumé.

	CH3SCCH	CH3SCN	CH3CHO	CH3CH2CHO
V_3 cal/mole	1691(10)	1577(59)	1154.687(59)	2242(26)
I_α uma. Å ²	3.275(18)	3.209(14)	3.20027(15)	3.081(42)
θ (°)	57.43(16)	57.58(12)	23.844749(63)	57.54(43)

Table 20: Paramètres de rotation interne déterminés.

521- la barrière de potentiel V3.

Comme nous l'avons vu dans le premier chapitre, l'amplitude de la barrière V3 est liée à la probabilité de passage d'un puits de potentiel à un autre (voir Chap 1, Fig 3), par effet tunnel. Il est possible de comparer la valeur obtenue par spectroscopie millimétrique avec celles déterminées par:

- des calculs ab-initio.
- d'autres méthodes spectroscopiques (infra-rouge, centimétrique...).

a) Calculs ab-initio.

J. S. Crighton et al. (85CRI1) ont, pour l'acétaldéhyde, calculé la valeur de la barrière par une méthode SCF. La valeur obtenue, $V3 = 1200$ cal/mole, est supérieure de 45 cal/mole à celle que nous avons déterminé expérimentalement, ce qui représente une erreur relative d'environ quatre pour cent. Ces calculs ab-initio ont donc donné des résultats que nous pouvons considérer corrects, car, d'ordre de grandeur comparable aux nôtres.

Pour les trois autres molécules, la valeur de V3 n'a pas encore été déterminée par une telle méthode.

b) Spectroscopie infra-rouge.

En 1970, Souter et al (70 SOU) ont déterminé la valeur de V3 en utilisant simultanément les résultats obtenus lors d'analyses infra-rouge et microonde. Cette valeur obtenue, $V3 = 1112$ cal/mole, est aussi en bon accord avec la nôtre (1155 cal/mole).

Puis Hollenstein et al. (78HOL) ont étudié le spectre infrarouge dans la région de 80 à 200 cm^{-1} . La valeur obtenue, $V3 = 1208$ cal/mole, est bien supérieure à la notre. Le désaccord apparent s'explique facilement: il est dû au choix d'une valeur de I_α peu plausible..., celle-ci valant 4.12 uma.Å^2 .

c) Spectroscopie centimétrique.

Ici, pour les quatre molécules étudiées, il existait au moins une analyse en ondes centimétriques. Les valeurs trouvées lors de ces études sont, là encore, en bon accord avec celles que nous avons déterminées (voir Tableau 21).

molécule	centimétrique		ce travail V3 cal/mole
	V3 cal/mole	origine	
CH3SCCH	1750 (*)	(67ENG)	1691 (10)
CH3SCN	1600 (80)	(67LET)	1577.2 (59)
CH3CHO	1134 (127)	(76BAU)	1154.687 (59)
CH3CH2CHO	2268 (7**)	(82HAR)	2242 (26)

* = écart-type non indiqué dans l'étude citée.

** = écart-type sans grande valeur statistique, le nombre de mesures étant de 28.

Tableau 21: Comparaison des valeurs de V3.

La conclusion que nous pouvons tirer est la suivante: quelle que soit la méthode utilisée pour déterminer V3, nous voyons que la valeur trouvée est correcte. La spectroscopie millimétrique a quand même l'avantage de faire diminuer notablement l'incertitude sur ce paramètre.

522- L'angle θ .

Cet angle, entre les axes a et i (axe de la toupie) est totalement lié à la structure géométrique de la molécule. Son calcul est donc simple si celle-ci est bien connue.

Il est donc possible de comparer les deux valeurs de θ :

- l'une, déterminée à partir de la structure, quand celle-ci a été étudiée.

- l'autre, déterminée grâce à notre étude de rotation interne.

De plus, il existe pour certaines molécules une déviation de l'axe de rotation du groupement méthyle, par rapport à l'axe de la liaison le supportant. Cet effet, nommé "Methyl tilt", a été mis en évidence dans le cas du méthylthiocyanate et de l'acétaldéhyde.

a) cas du méthylthiocyanate.

H. Dreizler et al. (70DRE) ont calculé avec précision la structure rs de cette molécule (voir Fig 22).

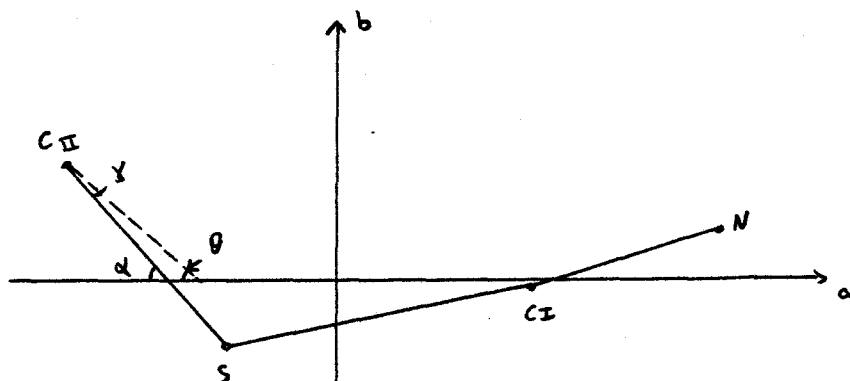


Fig 22: Structure du méthylthiocyanate.

Le methyl tilt qu'ils ont obtenus vaut $\gamma = 3^{\circ}4'$, et l'angle θ vaut 60.27° .

Nous pouvons donc calculer le methyl tilt à partir de notre valeur de θ ,

soit:

$$\gamma = \alpha - \theta = 60.27 - 57.6 = 2.67(^{\circ})$$

ce qui est comparable et en bon accord avec la valeur de γ déterminée par Dreizler.

b) cas de l'acétaldéhyde.

P. NOSBERGER et al. (73NOS) ont déterminé la structure rs de l'acétaldéhyde, en tenant compte de l'asymétrie du groupement méthyle.

De là, nous avons calculé la position de chaque atome dans le système principal d'inertie, afin d'avoir les coordonnées cartésiennes de chacun d'entre-eux.

Ce calcul nous a donné:

	a	b	c
O	1.1411	0.2298	0
C1	0.1254	-0.4163	0
H4	0.1473	-1.5398	0
C2	-1.2577	0.1655	0
H1	-1.2175	1.2441	0
H2	-1.7997	-0.1860	0.8933
H3	-1.7997	-0.1860	-0.8933

avec les conventions ci dessous.

Notre valeur du méthyl tilt, soit $\gamma = 1^\circ$ est comparable avec celle déterminée par Crighton et al. (85CRI3), soit $\gamma = 0.5^\circ$, ainsi qu'avec celle de Bauder et al. (76BAU1) valant 0.63° .

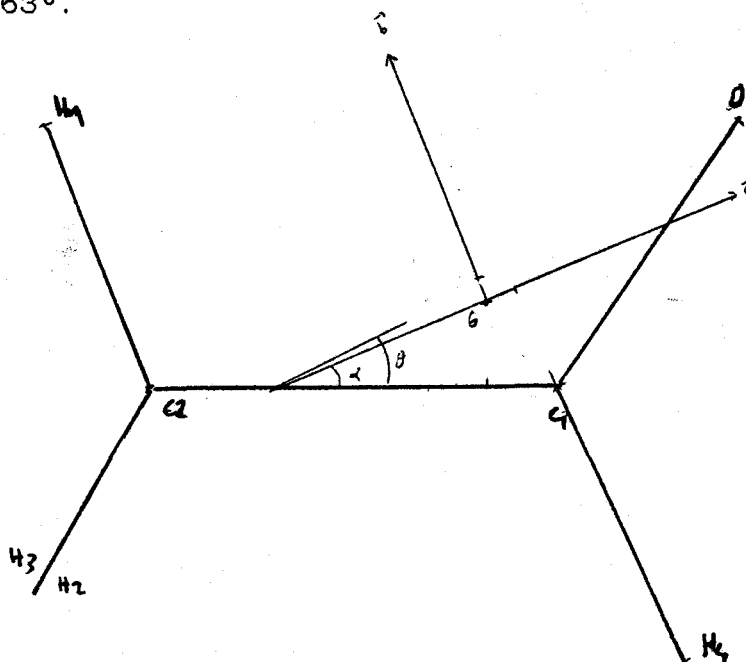


FIG 23: Représentation de l'acétaldéhyde, et conventions utilisées.

523- Le moment d'inertie de la toupie.

La valeur correcte de I_α est difficile à obtenir expérimentalement à partir des éclatements de rotation interne: la meilleure preuve est que plus de 150 molécules possédant une toupie de rotation interne ont déjà été étudiées en spectroscopie microonde, et que la détermination de la valeur de I_α a été faite dans seulement 37 cas (voir tableau 24). Les raisons de ce problème ont déjà été analysées (71DEM). Rappelons que seules les transitions pour lesquelles le dédoublement K est du même ordre de grandeur que la perturbation de rotation interne permettent une détermination séparée de V_3 et I_α . Cela est donc possible dans le domaine millimétrique, relativement peu exploité, et pour lequel les transitions intéressantes sont peu nombreuses. Pratiquement, nous observons donc toujours une corrélation importante entre V_3 et I_α , de l'ordre de 0.96.

La deuxième difficulté tient au fait du choix:

- des raies expérimentales,
- mais surtout de la méthode d'analyse.

Par exemple, Bauder (76BAU1) a déterminé la valeur de I_α par trois méthodes différentes:

- la méthode de WOODS,
- la diagonalisation RFRT,
- la relaxation (on suppose que les paramètres géométriques de la molécule ne sont plus fixes, mais une fonction de l'angle θ .),

donnant respectivement 3.221, 3.197 et 3.245 $\text{uma} \cdot \text{Å}^2$. La méthode IAM exacte, utilisée ici, donne 3.200 $\text{uma} \cdot \text{Å}^2$.

Pour le propanal, nous avons effectivement constaté un écart sur la valeur de I_α , suivant que nous utilisons l'approximation de WOODS pour le calcul des intégrales de torsion, ou que nous faisons un calcul direct.

Nous voyons donc que le choix de la méthode d'analyse est

important et que, afin de comparer les résultats de façon correcte, il est nécessaire d'utiliser toujours le même modèle.

molécule	I_{α} vma Å ²	V3 cal/mole	réf	nusy*	nuas*	num*
CH3CH2COH cis	3.081	2242				
C3H2N2CH3	3.155	530.1				
CH3CH2F	3.155	3349	83FLI	2957	2973	2965
CH3CH=NH trans	3.174	1472				
CH3CF=CH2	3.177	2384				
CH3CH2COF cis	3.18	2350				
HCCCH2CH3	3.18	3114	85BES1	2966	2960	2963
(CH3)2C=CH2	3.18	2170		2965	2924	2944.5
HCOSCH3	3.188	425				
CH3CH=CHC2H5 cis	3.189	791				
3Me-isoxazole	3.197	956				
CH3N=CH2	3.198	2039	84DEM			
CH3CH2CH3	3.198	3166	85BES2	2950	2936	2943
CH3CO3H	3.198	222.6				
5Me-isoxazole	3.2	778.2				
CH3CHO	3.200	1154.7		3002	2945	2973.5
CH3CH=CH2	3.200	1197		2959	2931	2945
C3H2NCOCH3	3.204	777.2				
CH3OH	3.206	1066		2979	2920	2949.5
CH3SH	3.208	1271		2985	2982	2983.5
CH3DCH3	3.208	2618		2984	2884	2934
CH3CDOCH3 1	3.208	284.5				
CH3SCN	3.209	1577				
CH3COOH	3.212	480.7	82DEM			
CH3COCH3	3.215	750.8	86VAC	3004	2946	2975
CH3CDOOH	3.217	219				
CH3SeH	3.218	957				
CH3SCH3	3.225	2111		2979	2947	2963
CH3CH=NH cis	3.225	1594				
CH3CH=NCH3 1	3.226	1536.6				
CH3COCl	3.229	1296		3004	2979	2991.5
CH3CH=NCH3 2	3.23	1981.3		2639		
HCOOCH3	3.2392	1140	83DEM	3020	2981	3000.5
CH3SeCH3	3.244	1501				
CH3NO	3.253	1158.2				
CH3SCCH	3.275	1691				
HCCOCH3	3.328	1385	85EIJ			

* : en cm⁻¹,
d'après 84 KEA



Table 24: Valeurs de V3, I_{α} , V_{CN}^{As} , V_{CN}^{S4} , V_{CN}^{H} .

Le deuxième problème est donc le choix des raies expérimentales que nous utilisons dans le calcul d'optimisation. A priori, sur un plan statistique, nous pourrions dire que plus le nombre de mesures est important, mieux le système est conditionné. En fait, cela n'est pas tout à fait vrai, car il faut prendre garde à ne pas augmenter exagérément le nombre de raies d'un certain type au détriment d'un autre.

Toujours pour le cas du propanal, nous constatons une légère différence, à vrai dire pas très significative, entre les paramètres de rotation interne, suivant le nombre de raies introduites dans le calcul. Il est possible que cet écart pourrait être plus important dans d'autres cas.

Il est donc important de sélectionner efficacement les transitions à inclure dans le système à optimiser.

Bien que ce soit une grandeur difficile à déterminer, I_α pourrait être un paramètre très utile, car il y a peu de méthodes expérimentales permettant de déterminer avec précision la structure géométrique d'un groupement méthyle.

A ce jour seule la structure à l'équilibre des halogénures de méthyles, de type CH_3X avec $\text{X} = \text{H}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$, a été déterminée (79HIR), (86EGA), (81JEN), (81GRA), (76DUN).

Le problème est donc de savoir si I_α est directement calculable à partir de la structure géométrique, ou s'il dépend aussi de manière importante des interactions rotation-vibration. Pour tenter de résoudre ce problème, nous avons comparé les valeurs de I_α déterminées par:

- notre analyse de rotation interne
- d'autres méthodes (fréquence de vibration de la liaison CH, défaut d'inertie).

a) Méthode de Mac Kean.

Mc Kean (78KEA) a montré qu'il existe une relation empirique entre la fréquence de vibration d'un CH isolé (c'est à dire que tous les atomes d'hydrogène sauf un ont été remplacés par des atomes de deutérium) et la

distance r_0 (C-H)

$$r_0(\text{C-H}) = 1.3982 - 0.0001023 \nu_{\text{CH}}^{\text{is}} \quad \left| \begin{array}{l} r_0 \rightarrow \text{\AA} \\ \nu_{\text{CH}}^{\text{is}} \rightarrow \text{cm}^{-1} \end{array} \right.$$

Il a également montré qu'une relation similaire existe entre l'angle HCH et $\nu_{\text{CH}}^{\text{is}}$.

$$\alpha_{\text{HCH}}^{\circ} = 0.0471 \nu_{\text{CH}}^{\text{is}} - 31.1 \quad (\alpha^{\circ} \text{ en } ^{\circ})$$

A partir de ces deux relations, il est possible de calculer I_{α} uniquement à partir de $\nu_{\text{CH}}^{\text{is}}$ (voir fig 25).

$$I_{\alpha} = 4 \cdot m(\text{H}) \cdot r_{(\text{C-H})}^2 \cdot \sin^2 \left(\frac{\widehat{\text{HCH}}}{2} \right)$$

En admettant que le domaine de variation de $\nu_{\text{CH}}^{\text{is}}$ est de 2945 à 3029 cm^{-1} , pour un groupement méthyle, nous voyons que la valeur de I_{α} varie de 3.14 à 3.26, ce qui représente un domaine petit et centré sur $3.20 \text{ uma}\text{\AA}^2$.

Nous devrions donc nous attendre à trouver une corrélation importante (de l'ordre de l'unité) entre les valeurs expérimentales de I_{α} et $\nu_{\text{CH}}^{\text{is}}$. Cela n'apparaît pas du tout sur les courbes tracées pour différentes molécules (voir fig 26, 27 et 28) où nous avons porté I_{α} en fonction de:

- $\nu_{\text{CH}}^{\text{sym}}$ symétrique, c'est à dire le H dans le plan de symétrie (a,b) quand il existe.
- $\nu_{\text{CH}}^{\text{as}}$ asymétrique, c'est à dire le H hors du plan (a,b).
- $\nu_{\text{CH}}^{\text{m}}$ moyen entre les deux cas précédents.

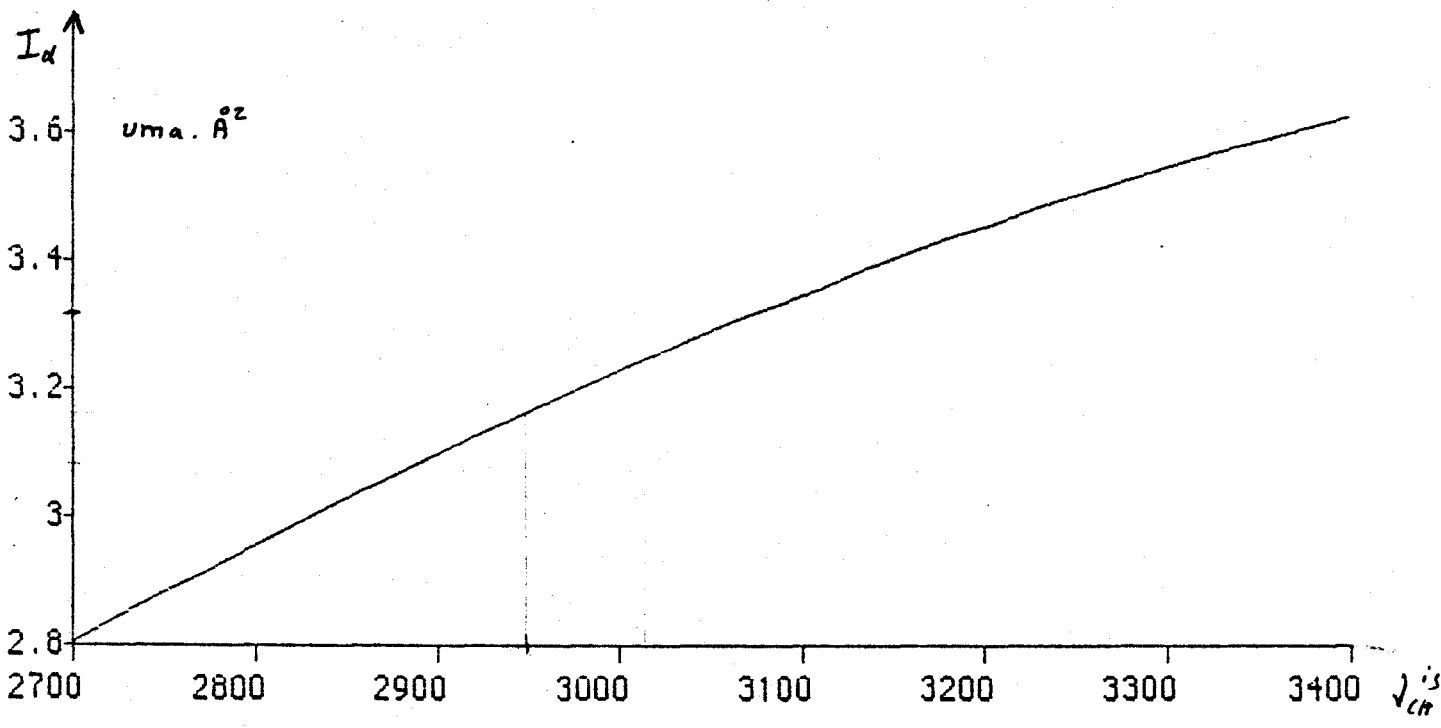


Fig 25

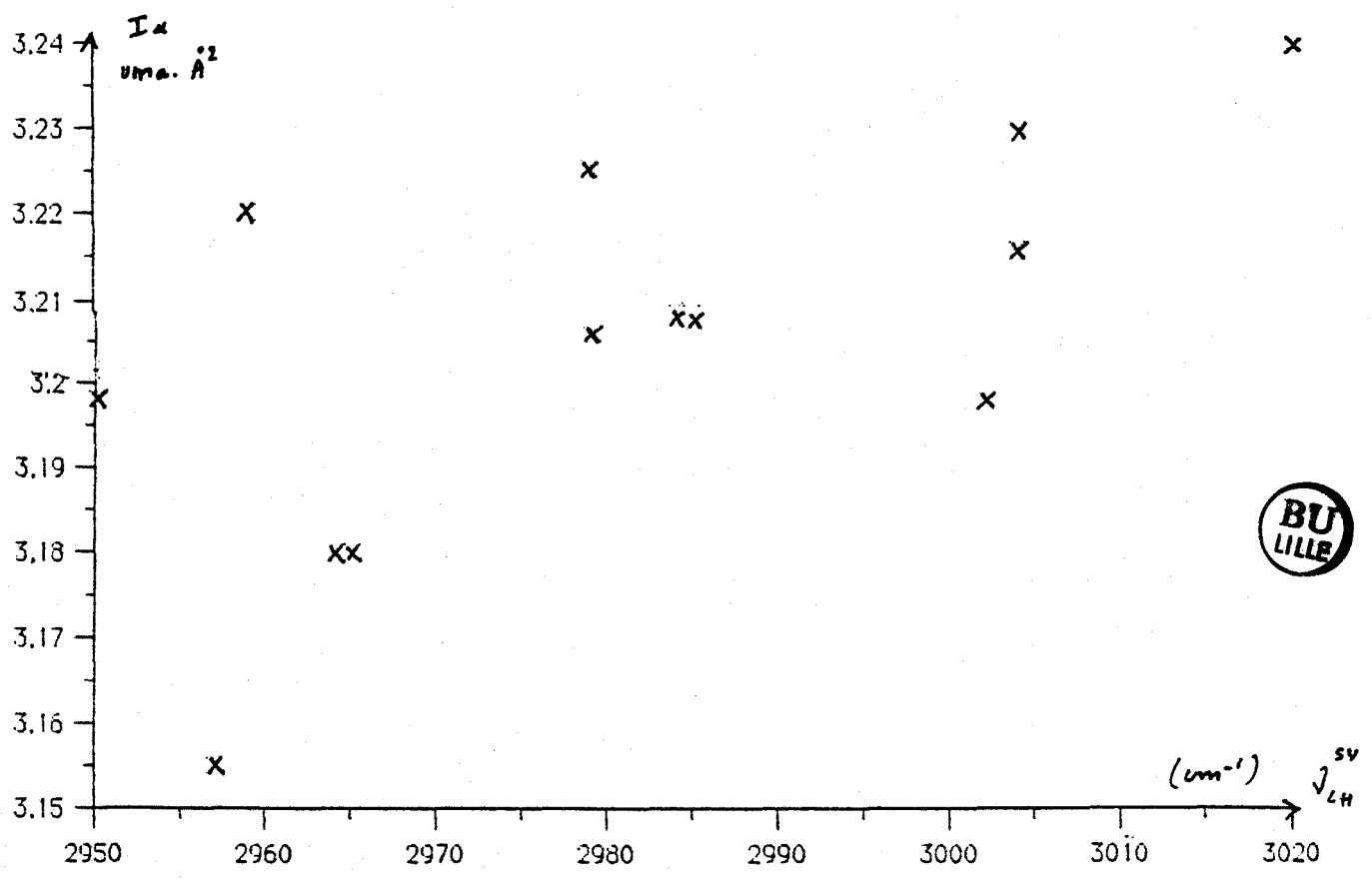


Fig 26

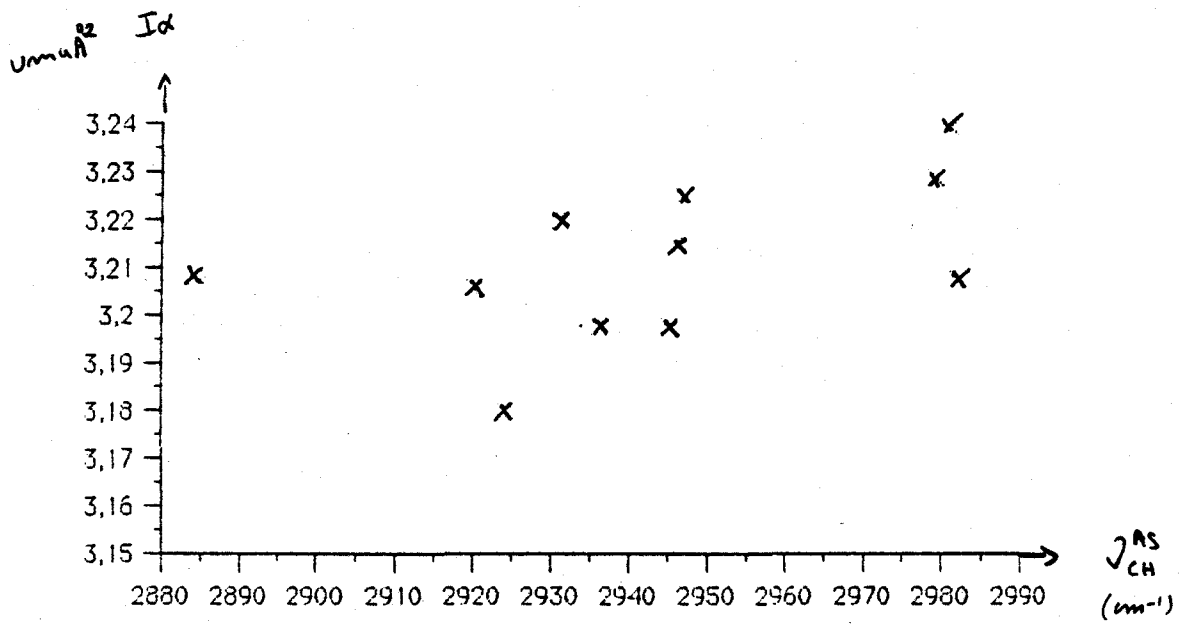


Fig 27

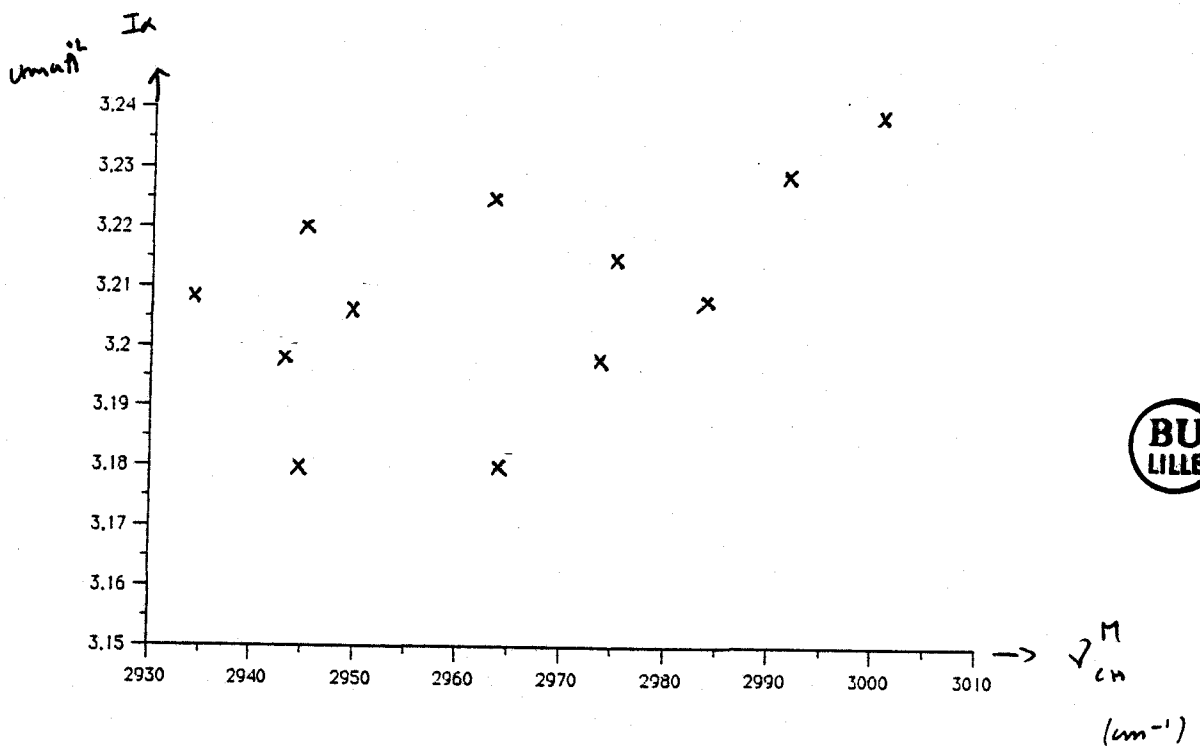


Fig 28

Les coefficients de corrélations obtenus sont respectivement: 0.037, 0.073 et 0.391.

Il est difficile de dire si cela est dû au fait de l'asymétrie du groupement méthyle, car en effet, il n'y a aucune raison que les distances entre l'atome de carbone et les trois atomes d'hydrogène soient égales, ou si cela est dû à la mauvaise détermination expérimentale de I_α , ou si cela est dû à l'insuffisance du modèle RFRT.

b) Le défaut d'inertie.

Il existe une autre voie pour déterminer I_α , qui est le défaut d'inertie.

$$I_\alpha = I_a + I_b - I_c + \Delta_{vib}$$

avec Δ_{vib} qui représentent les effets des vibrations.

Quatre cas sont alors envisageables:

Premier cas: nous négligeons Δ_{vib} .

Cette méthode a déjà été testée sur différentes molécules (80DEM) et n'a pas donné de bons résultats. Cela n'est pas surprenant, car Δ_{vib} , bien que d'ordre de grandeur inférieur à I_α , n'est quand même pas négligeable, sa valeur étant comprise entre 0.1 et 0.3 uma^2 .

Deuxième cas: Herschbach (64HER) a proposé une formule empirique permettant de tenir compte des effets de Δ_{vib} , soit:

$$\Delta_{vib} = 4 \frac{k}{w}$$

Cette formule donne le bon ordre de grandeur de la correction à appliquer, mais n'est pas quantitative et ne peut donc pas être utilisée (81WEL).

Troisième cas: Laurie (58LAU) fait la supposition suivante: la substitution isotopique $\text{CH}_3 \rightarrow \text{CD}_3$ laisse constant la valeur Δvib . Cette méthode a déjà été testée (84DEM) et donne des valeurs qui ne sont pas en bon accord avec le I_α déterminé expérimentalement. Cela n'est pas très surprenant, car Δvib n'a pas de raison de rester constant après la substitution, qui change l'ordre de grandeur des fréquences de vibration.

Quatrième cas: Enfin, une dernière solution est d'utiliser le champ de force de la molécule, c'est à dire les constantes de force de vibration. Cette méthode a été essayée (76IIJ) sur l'acétaldéhyde et l'acétone. Les valeurs trouvées ne sont pas en bon accord avec celles trouvées expérimentalement dans notre étude et dans (86VAC).

En conclusion, nos essais de comparaison ne permettent pas de savoir si le I_α déterminé à partir de l'analyse de rotation interne peut être lié à la structure géométrique ou non.

Cela peut être dû au fait que les interactions rotation-vibration jouent un rôle important sur la valeur de I_α et que, d'autre part, il n'existe pas de méthode fiable permettant de calculer la structure géométrique exacte d'un groupement méthyle.

CONCLUSION.

Les buts fixés à l'origine de cette étude sont atteints. En effet, la théorie de la rotation interne, appliquée à l'étude de spectres microondes a été analysée.

Puis un programme informatique, écrit en Fortran, a été réalisé. Il a donné toute satisfaction et nous permet maintenant de calculer un spectre ou de déterminer les valeurs optimales des paramètres de rotation globale et de rotation interne, rendant minimale la somme des carrés des différences entre fréquences observées et fréquences calculées.

Un relevé des spectres millimétriques (et submillimétrique pour l'acétaldéhyde) nous a permis d'identifier un grand nombre de transitions pour les quatre molécules choisies à cause de leur intérêt astrophysique, soit le méthylthioéthyne, le méthylthiocyanate, l'acétaldéhyde et le propanal, et pour lesquelles seule une analyse en ondes centimétriques était disponible. Le calcul des paramètres a été réalisé. Nous sommes maintenant capables de faire des prévisions de la position des transitions dans les spectres centimétriques et millimétriques avec une bonne précision.

Nous avons vu aussi l'importance des termes sextiques de distorsion centrifuge. Ceux-ci ont été programmés, et la plupart d'entre-eux ont été déterminés. Ils suffisent à expliquer les écarts constatés avec les anciens programmes de calculs, car quand nous en tenons compte, la valeur de l'écart-type descend jusqu'à une valeur dont l'ordre de grandeur est proche de l'erreur de mesure. Les termes d'interaction rotation-rotation interne, proposés par

Kirtman ont aussi été programmés, mais ne peuvent donc pas être déterminés correctement.

Puis le calcul, avec le même modèle, des paramètres de rotation globale et de rotation interne nous est apparu absolument nécessaire, afin de faire décroître l'écart-type sur la différence entre les fréquences observées et les fréquences calculées. Cela nous permet aussi d'avoir un seul jeu de paramètres utilisables directement pour des calculs de structure.

Enfin, nous avons comparé les valeurs des paramètres de rotation interne obtenues par différentes méthodes. La spectroscopie millimétrique nous a montré alors sa supériorité pour la détermination simultanée de V_3 , I_α , et θ , et ce avec un écart-type sur les paramètres inférieur par rapport à toutes les autres méthodes analysées.

ANNEXE 1

DESCRIPTION DU FICHIER DE DONNEES.

Ligne 1 à 4: Commentaires qui seront imprimés en tête du fichier de sorties.

Ligne 5: ISPLIT, NUML, IDF, ITMAX, IC, NBASE, IHTAB, IV, IFIT, IW

ISPLIT =0 ==> Chaque raie est utilisée lors du calcul d'optimisation.
=1 ==> Seuls les éclatements de rotation interne sont utilisés.
=2 ==> Les raies A sont seules utilisées.
=3 ==> Les raies E sont seules utilisées.

NUML ==> Nombre de doublets considérés lors du calcul de moindres carrés.

IDF ==> nombre de doublets supplémentaires pour lesquels le programme doit calculer les fréquences A et E, après le dernier cycle.

ITMAX ==> nombre de cycles de moindres carrés à effectuer.

IC ==> Nombre de paramètres dont la valeur est maintenue constante tout au long du calcul.

NBASE ==> La taille de la base utilisée dans le calcul de l'hamiltonien de torsion est $2*NBASE+1$.

IHTAB ==> Limite supérieure de la transformation de VAN VLECK.

IV ==> Valeur du nombre quantique de torsion.

IFIT =0 ==> Pas de calcul de moindres carrés.
=1 ==> Sinon.

IW =0 ==> Toutes les raies ont le même poids statistique.
=1 ==> Sinon.



Ligne 6: IWOODS =0 si le calcul se fait avec la méthode IAM.
=1 si les approximations de WOODS sont utilisées.

Ligne 6': (SI IC EST DIFFERENT DE ZERO SEULEMENT) .

Numéros des paramètres maintenus constants,
par valeurs croissantes.

1 -> A	2 -> B	3 -> C	
4 -> V3	5 -> I α	6 -> θ	
7 -> Δ_J	8 -> Δ_{JK}	9 -> Δ_K	
10 -> δ_J	11 -> δ_K		
12 -> Φ_J	13 -> Φ_{JK}	14 -> Φ_{KJ}	15 -> Φ_K
16 -> φ_J	17 -> φ_{JK}	18 -> φ_K	
19 -> F ν	20 -> G ν	21 -> L ν	

Ligne 7: Valeurs de A, B, C, V ν , I α , θ .

A, B, C sont en MHz, V ν est en
calories/mole, en cm $^{-1}$ ou en MHz,
I α est en uma*A, θ est en degrés.

Ligne 8: Valeurs de Δ_J Δ_{JK} Δ_K δ_J δ_K
toutes en MHz.

Ligne 9: Valeurs de Φ_J Φ_{JK} Φ_{KJ} Φ_K
en MHz.

Ligne 10: Valeurs de φ_J φ_{JK} φ_K
en MHz.

Ligne 11: Valeurs de F ν , G ν , L ν . (Termes de KIRTMAN)
en MHz.

Ligne 12 IV3 =0 ==> V ν est en cal/mole.
 =1 ==> V ν est en cm $^{-1}$
 =2 ==> V ν est en MHz.

Ligne 13 à 13+NUML

J K- K+ <-- J K- K+ freq(A) (pA) freq(E) (pE)

pA et pE sont les poids statistiques des raies A et E.

ILS NE SONT A METTRE QUE SI IW=1.

Ligne 13+NUML+1 à 13+NUML+1+IDF

J K- K+ <-- J K- K+

ANNEXE 2

EXEMPLE DE FICHER D'ENTREE:
CAS DE L'ACETALDEHYDE.

Essai acetaldehyde le 29 octobre 1986

test 315. Entree: test315 Sortie: s861029

Ceci est la troisième ligne de commentaires.

2 147 6 3 9 10 4 0 1 0 1

0

12 13 15 16 17 18 19 20 21

56611.274 10169.048 9092.531 12115045.5 3.200230 23.847

0.755D-02 -0.363254D-01 0.697026 0.00124917 0.992508D-02

0.0 0.0 -0.307923D-04 0.0

0.0 0.0 0.0

0.0 0.0 0.0

2

2	0	2	1	0	1	38512.113	38505.999
2	1	1	1	1	0	39594.287	39362.504
2	1	2	1	1	1	37464.168	37686.868
1	1	1	2	0	2	8243.482	7391.293
2	1	2	1	0	1	84219.764	83584.260
3	0	3	2	1	2	12014.999	12635.228
4	0	4	3	1	3	32709.185	33236.469
4	1	3	4	1	4	10648.428	10720.629
.
.
30	5	25	29	5	24	580812.142	580879.393
31	1	31	30	1	30	570616.043	570595.978
32	0	32	31	0	31	588824.009	588803.263
1	0	1	0	0	0		
15	6	10	14	6	9		
13	4	9	13	3	10		
15	4	12	15	3	13		
15	6	10	14	6	9		
30	3	27	29	3	26		



ANNEXE 3

METHYLTHIOETHYNE

Table 1: Transitions mesurées.

Table 2: Corrélation entre les paramètres.

Table 1: Transitions mesurées, dans l'état fondamental ($v=0$).

J	K-	K+	<--	J	K-	K+	freq(A)	cal-obs	freq(E)	cal-obs
5	1	4		5	0	5	18788.350	0.017	18787.660	0.111
5	2	3		5	1	4	32698.400	0.035	32697.850	0.101
6	5	2		5	4	2	154443.248	0.186	154438.960	0.043
6	1	5		6	0	6	21822.430	0.032	21821.670	0.015
6	2	4		6	1	5	31719.820	0.102	31719.290	0.155
7	1	6		7	0	7	25604.440	0.106	25603.490	0.056
7	2	5		7	1	6	31047.520	0.086	31046.980	0.126
8	4	4		7	3	5	144393.294	-0.019	144397.200	-0.134
8	1	7		8	0	8	30156.540	0.074	30155.280	0.072
8	2	6		8	1	7	30832.520	0.091	30831.990	0.067
9	1	8		9	0	9	35447.850	0.129	35446.320	0.106
9	2	7		9	1	8	31205.270	0.104	31204.640	0.076
10	2	8		10	1	9	32273.950	0.024	32273.110	0.053
11	2	9		11	1	10	34126.800	0.068	34125.770	0.082
12	2	10		12	1	11	36833.350	0.012	36832.060	0.027
13	2	11		13	1	12	40437.700	0.049	40436.130	0.036
14	3	12		13	2	11	144024.982	-0.149	144024.632	-0.139
15	5	10		14	4	11	219526.178	-0.098	219525.226	-0.072
15	12	4		15	11	5	282203.456	0.113	282198.939	-0.022
15	12	3		15	11	4	282203.456	0.113	282200.426	0.066
16	12	5		16	11	6	282178.533	0.142	282174.141	-0.034
16	12	4		16	11	5	282178.533	0.142	282175.632	0.027
17	4	13		16	3	14	217217.881	-0.042	217215.079	-0.057
17	7	11		17	6	12	158969.520	0.035	158961.120	0.009
17	7	10		17	6	11	158957.840	-0.022	158961.520	0.103
17	12	6		17	11	7	282147.997	0.042	282143.653	-0.093
17	12	5		17	11	6	282147.997	0.042	282145.074	0.015
18	7	12		18	6	13	158720.240	0.046	158709.840	0.040
18	7	11		18	6	12	158697.200	-0.067	158703.040	0.027
18	12	7		18	11	8	282110.839	0.059	282106.674	-0.161
18	12	6		18	11	7	282110.839	0.059	282107.963	0.055
19	2	17		18	2	16	141202.610	-0.171	141202.055	-0.194



19	4	15	18	4	14	142093.674	-0.163	142092.670	-0.156
19	7	13	19	6	14	158428.000	-0.011	158416.400	-0.022
19	7	12	19	6	13	158384.080	0.082	158391.280	0.181
19	12	8	19	11	9	282066.364	0.079	282062.217	-0.060
19	12	7	19	11	8	282066.364	0.079	282063.666	-0.030
20	2	19	19	1	18	141453.957	-0.065	141453.957	-0.195
20	3	18	19	3	17	144363.694	-0.163	144363.143	-0.162
20	7	14	20	6	15	158089.280	0.052	158077.680	0.030
20	7	13	20	6	14	158009.360	0.029	158016.880	-0.005
20	12	8	20	11	9	282013.769	0.048	282011.086	0.000
20	12	9	20	11	10	282013.769	0.048	282009.916	-0.281
21	2	19	20	2	18	154153.426	-0.087	154152.973	-0.122
21	4	17	20	4	16	158297.920	-0.238	158296.800	-0.264
21	4	18	20	4	17	154030.080	-0.191	154029.360	-0.205
21	5	17	20	5	16	154480.834	0.278	154480.303	0.056
21	6	15	20	5	16	286851.814	-0.020	286850.188	-0.036
21	5	16	20	5	15	155250.254	0.201	155249.556	-0.017
21	6	16	20	5	15	285368.577	-0.010	285365.557	-0.028
21	6	15	20	6	14	154128.664	-0.111	154127.366	-0.182
21	7	15	21	6	16	157701.840	-0.007	157691.280	0.037
21	7	14	21	6	15	157560.800	0.050	157567.440	-0.021
21	12	10	21	11	11	281952.043	0.071	281948.117	-0.077
22	3	20	21	3	19	157992.000	-0.272	157991.520	-0.329
22	5	18	21	5	17	161938.400	-0.189	161937.520	-0.106
22	6	16	21	6	15	161643.360	-0.209	161642.240	-0.198
22	7	16	22	6	17	157264.400	-0.048	157255.760	0.072
22	7	15	22	6	16	157023.440	-0.136	157028.240	-0.158
22	12	10	22	11	11	281880.328	0.052	281877.800	0.013
22	12	11	22	11	12	281880.328	0.052	281876.483	-0.064
23	1	22	22	2	21	158646.240	-0.084	158645.840	-0.055
23	2	21	22	3	20	158098.720	-0.124	158097.600	-0.155
23	5	18	22	4	19	284676.010	0.044	284672.786	0.003
23	7	17	23	6	18	156777.760	-0.069	156771.520	-0.015
23	7	16	23	6	17	156377.280	-0.069	156380.000	-0.121
23	12	11	23	11	12	281797.592	0.017	281795.157	-0.028
23	12	12	23	11	13	281797.592	0.017	281793.828	-0.063
24	5	19	23	4	20	295275.711	0.048	295272.018	0.070



24	7	18	24	6	19	156245.440	-0.138	156240.960	0.084
24	7	17	24	6	18	155597.600	-0.043	155598.640	-0.100
24	12	12	24	11	13	281702.751	-0.007	281700.400	-0.044
24	12	13	24	11	14	281702.751	-0.007	281699.111	-0.089
25	4	22	24	3	21	212405.530	-0.013	212406.328	0.055
25	7	19	25	6	20	155674.080	-0.034	155671.120	-0.080
25	7	18	25	6	19	154652.561	0.052	154652.561	0.048
25	12	13	25	11	14	281594.643	0.032	281592.440	-0.060
25	12	14	25	11	15	281594.643	0.032	281591.173	-0.094
26	4	23	25	3	22	214434.574	0.094	214435.448	0.095
26	7	20	26	6	21	155074.918	0.051	155072.626	0.080
26	12	14	26	11	15	281472.246	-0.013	281470.121	-0.084
26	12	15	26	11	16	281472.246	-0.013	281468.872	-0.104
27	4	24	26	3	23	216827.654	0.108	216828.483	0.108
27	2	26	27	1	27	154181.440	-0.361	154176.000	-0.386
27	7	21	27	6	22	154463.956	0.044	154462.132	0.048
28	4	25	27	3	24	219665.301	0.126	219666.059	0.102
28	4	24	27	4	23	212828.158	0.090	212827.030	0.121
28	5	23	27	5	22	211714.890	0.025	211713.464	0.017
28	2	26	28	1	27	143122.988	0.019	143117.847	0.039
28	3	26	28	2	27	144465.232	0.030	144460.311	0.025
29	3	26	28	3	25	212823.030	0.169	212822.563	0.123
29	4	25	28	4	24	219961.377	0.091	219960.371	0.077
29	5	25	28	5	24	213307.337	0.037	213306.464	0.014
29	5	24	28	5	23	219907.310	0.082	219905.883	0.054
29	6	24	28	6	23	214050.039	0.056	214049.057	0.067
29	7	23	28	7	22	213484.976	0.057	213484.177	0.066
29	7	22	28	7	21	213690.255	0.037	213689.189	0.057
29	8	22	28	8	21	212831.134	0.101	212832.220	0.033
29	8	21	28	8	20	212846.646	0.058	212844.103	0.036
29	9	20	28	9	19	212361.411	0.498	212360.392	-0.026
29	10	19	28	10	18	212034.089	0.046	212033.026	0.036
29	11	18	28	11	17	211799.548	0.006	211798.598	-0.000
29	12	17	28	12	16	211626.440	-0.042	211625.535	0.014
29	16	14	28	16	13	211259.302	0.052	211260.130	0.044
29	18	12	28	18	11	211177.728	-0.033	211178.693	0.020
29	19	11	28	19	10	211150.951	-0.115	211151.911	0.023



30	2	28	29	2	27	211255.346	0.079	211254.996	0.009
30	5	26	29	5	25	220442.679	0.086	220441.808	0.071
30	6	25	29	6	24	221519.927	0.106	221518.965	0.078
30	7	24	29	7	23	221023.960	0.068	221023.126	0.031
30	7	23	29	7	22	221333.851	0.058	221332.825	0.036
30	8	22	29	8	21	220345.201	0.046	220343.265	0.022
30	10	20	29	10	19	219432.953	0.070	219431.864	0.037
30	11	19	29	11	18	219171.733	0.057	219170.757	0.047
30	12	18	29	12	17	218978.995	-0.015	218978.131	-0.026
30	13	17	29	13	16	218833.138	0.373	218832.385	0.369
30	14	16	29	14	15	218722.044	0.029	218721.425	0.017
30	14	17	29	14	16	218722.044	0.029	218722.563	0.098
30	15	16	29	15	15	218635.857	0.001	218636.519	0.053
30	3	28	30	2	29	156785.280	-0.204	156779.920	-0.124
31	2	29	30	2	28	217701.361	0.091	217700.977	0.054
31	2	29	30	3	28	216984.890	0.106	216984.391	0.064
31	3	28	30	4	27	217435.530	0.077	217434.121	0.063
31	3	28	31	2	29	140733.919	0.160	140728.635	0.154
31	7	24	31	6	25	142822.209	0.109	142822.415	0.176
33	4	30	33	3	31	158171.120	0.147	158166.208	0.144
33	5	29	33	4	30	142973.364	0.165	142969.570	0.176
34	6	29	34	5	30	141732.735	0.031	141730.308	0.035
35	4	31	35	3	32	140856.281	0.140	140850.606	0.175
35	6	30	35	5	31	144858.500	-0.049	144855.840	-0.024
37	6	31	36	6	30	281568.245	-0.065	281566.738	-0.097
37	4	33	37	3	34	157244.512	0.141	157238.800	0.234
38	8	30	37	8	29	281422.744	-0.134	281421.608	-0.150
38	6	33	38	5	34	156715.760	0.000	156712.400	0.066
38	7	32	38	6	33	156320.640	-0.210	156319.120	-0.266
39	5	35	38	5	34	281904.642	-0.139	281903.996	-0.163
39	2	37	39	1	38	212556.846	-0.058	212550.111	0.007
39	3	37	39	2	38	212581.858	-0.075	212575.109	0.020
39	6	34	39	5	35	161419.440	0.006	161415.840	0.101
39	7	33	39	6	34	158303.280	-0.358	158301.488	-0.312
39	8	31	39	7	32	155184.080	0.264	155186.000	0.113
40	3	37	39	4	36	281999.939	-0.340	281999.373	-0.368
40	7	34	40	6	35	160721.760	-0.284	160719.808	-0.267



ANNEXE 4

PROPANAL

Table 1: Transitions mesurées.

Table 2: Corrélacion entre les paramètres.

Table 1: Transitions mesurées, dans l'état fondamental ($v=0$).

J	K-	K+	<--	J	K-	K+	freq(A)	cal-obs	freq(E)	cal-obs
2	1	1		2	0	2	13474.966	-0.008	13474.866	0.006
3	0	3		2	0	2	31043.100	0.005	31043.100	-0.043
3	1	3		2	1	2	29469.520	0.007	29469.520	-0.020
3	1	2		2	1	1	33346.830	0.071	33346.830	-0.014
3	2	2		2	2	1	31477.420	-0.036	31477.420	-0.081
3	2	1		2	2	0	31911.100	0.100	31911.100	0.020
3	0	3		2	1	2	21451.620	-0.032	21451.620	-0.053
3	1	3		2	0	2	39061.035	0.009	39061.035	-0.045
3	1	2		3	0	3	15778.763	-0.008	15778.624	0.006
7	2	5		7	2	6	11294.403	-0.002	11294.122	0.032
8	2	6		8	2	7	17188.965	0.011	17188.605	0.014
9	5	5		8	4	4	197162.035	-0.057	197160.689	-0.079
9	5	4		8	4	5	197296.213	-0.084	197296.213	0.106
10	3	7		10	3	8	8114.596	0.015	8114.353	0.016
11	2	10		10	3	7	35439.197	0.032	35439.757	0.070
11	4	7		10	3	8	198752.503	-0.015	198751.880	-0.030
11	5	7		10	6	4	217482.686	-0.001	217481.996	0.018
11	3	8		11	3	9	12935.008	0.016	12934.648	0.011
12	2	11		11	3	8	36122.470	0.054	36123.280	0.036
12	3	9		12	3	10	19244.777	0.076	19244.407	-0.059
13	2	12		12	3	9	34528.540	0.001	34529.560	-0.004
13	3	10		12	3	9	144110.436	0.057	144110.147	-0.013
13	3	10		13	3	11	27011.103	-0.006	27010.483	-0.046
14	2	13		13	3	10	30747.053	0.001	30748.293	0.017
14	3	11		14	3	12	36106.393	0.037	36105.593	0.019
14	4	10		14	4	11	8521.783	0.014	8521.471	0.019
15	0	15		14	1	14	141857.125	0.042	141857.125	0.004
15	1	15		14	1	14	141888.793	0.027	141888.793	-0.009
15	0	15		14	0	14	141913.137	0.026	141913.137	-0.010
15	1	15		14	0	14	141944.805	0.011	141944.805	-0.023
15	2	13		14	3	12	145045.624	0.014	145045.244	-0.055
15	2	14		14	3	11	24985.297	-0.004	24986.817	-0.019
15	4	11		15	4	12	13357.580	0.022	13357.129	0.020



16	4	13	15	3	12	214262.906	-0.086	214262.906	0.015
16	4	12	16	4	13	19776.600	0.037	19776.000	0.015
16	7	10	16	6	11	145733.712	0.010	145732.457	0.026
16	7	9	16	6	10	145521.002	-0.047	145521.272	0.073
17	4	13	17	4	14	27806.207	0.015	27805.417	-0.001
17	7	11	17	6	12	145092.436	-0.013	145091.668	0.030
18	5	13	17	5	12	195605.545	-0.038	195605.112	-0.057
18	5	13	18	5	14	8333.207	0.015	8332.858	0.021
18	7	12	18	6	13	144373.490	0.029	144373.003	0.025
19	2	17	18	2	16	195519.990	0.063	195519.990	-0.083
19	5	14	19	5	15	12976.752	0.022	12976.246	0.024
19	7	13	19	6	14	143599.010	0.036	143598.691	-0.022
20	1	19	19	2	18	195690.280	0.019	195690.280	-0.091
20	1	19	19	1	18	195824.173	0.024	195824.173	-0.079
20	2	19	19	1	18	195902.764	0.010	195902.764	-0.089
23	4	19	22	5	18	216959.633	-0.060	216958.628	-0.081
23	6	17	23	6	18	12088.633	0.018	12088.108	0.027
23	7	17	23	6	18	140973.348	0.146	140973.348	-0.083
24	3	21	24	2	22	144679.974	-0.072	144678.540	-0.072
25	7	19	25	6	20	141137.251	0.199	141137.251	-0.050
27	7	20	27	7	21	10911.350	0.011	10910.850	0.017
27	6	22	27	5	23	141675.096	0.007	141674.181	0.124
28	7	22	28	6	23	145556.946	0.086	145556.628	0.010
28	7	21	28	7	22	16334.755	0.006	16334.051	0.019
31	8	23	31	8	24	9603.438	-0.012	9602.976	0.005
32	8	24	32	8	25	14446.567	-0.025	14445.918	-0.006
33	3	30	33	2	31	219790.533	-0.078	219788.861	-0.090
33	4	30	33	3	31	219830.418	-0.112	219828.701	-0.075
35	4	31	35	3	32	218357.354	0.086	218355.878	0.072
35	5	31	35	4	32	218585.414	-0.018	218583.874	0.048
35	5	30	35	4	31	197163.441	0.006	197162.035	0.033
35	9	26	35	9	27	8276.064	-0.035	8275.666	-0.017
36	9	27	36	9	28	12503.182	-0.060	12502.617	-0.037
37	5	32	37	4	33	215057.967	0.138	215056.620	0.152
38	11	27	38	10	28	217297.106	-0.131	217297.734	-0.170
43	11	33	43	10	34	214657.855	-0.066	214658.429	-0.144
44	11	34	44	10	35	214359.520	-0.055	214360.054	-0.117



45	11	35	45	10	36	214654.086	-0.089	214654.566	-0.135
46	8	38	46	7	39	215951.043	0.053	215949.879	0.148
46	12	34	46	11	35	218305.904	0.133	218307.270	-0.035

BIBLIOGRAPHIE.

- (51BUR) D. G. BURKHARD , D. M. DENNISON
Phys. Rev. , 84 ,408,1951
- (53IVA) E. V. IVASH , D. M. DENNISON
J. Chem. Phys. , 21 ,1804,1953
- (55WIL) E. B. WILSON, C. C. LIN , D. R. LIDE
J. Chem. Phys. , 23 ,136,1955
- (56LIN) C. C. LIN , R. W. KILB
J. Chem. Phys. , 24 ,631,1956
- (57LID) D. R. LIDE , D. E. MANN
J. Chem. Phys. , 27 ,868,1957
- (57HEC) K. T. HECHT , D. M. DENNISON
J. Chem. Phys. , 26 ,31,1957
- (57KIL) R. W. KILB, C. C. LIN , E. B. WILSON
J. Chem. Phys. , 26 ,1695,1957
- (57SWA) J. D. SWALEN , D. R. HERSCHBACH
J. Chem. Phys. , 27 ,100,1957
- (58HER) D. R. HERSCHBACH , J. D. SWALEN
J. Chem. Phys. , 29 ,761,1958
- (59HER) D. R. HERSCHBACH
J. Chem. Phys. , 31 ,91,1959
- (59LIN) C. C. LIN , J. D. SWALEN

Rev. Mod. Phys. , 31 ,841,1959

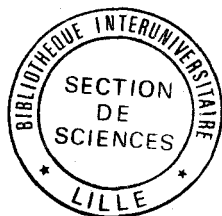
- (61HAY) M. HAYASHI , L. PIERCE, "Tables for internal rotation problems", Department of Chemistry, Université Notre Dame, Indiana, 1961
- (62KIR) B. KIRTMAN
J. Chem. Phys. , 37 ,2516,1962
- (64MES) A. MESSIAH, "Mécanique quantique"
Dunod, Paris 1964
- (64STE) D. STELMAN
J. Chem. Phys. , 41 ,7,1964
- (65WOO) R. C. WOODS
P.H.D. Thesis, Harward
- (66WOO) R. C. WOODS
J. Mol. Spectrosc. , 21 ,4,1966
- (67ENG) D. Den ENGELSEN
J. Mol. Spectrosc. , 22 ,426,1967
- (67LET) R. G. LETT, W. H. FLYGARE
J. Chem. Phys. , 47 ,4730,1967
- (67WOO) R. C. WOODS
J. Mol. Spectrosc. , 22 ,49,1967
- (67WOL) J. E. WOLLRAB
"Rotational spectra and molecular structure"
chap 6, Academic Press 1967
- (68COF) D. COFFEY, C. O. BRITT, J. E. BOGGS
J. Chem. Phys. , 49 ,591,1968

- (68DRE) H. DREIZLER
Fortschr. Chem. Forsch, 10 ,59,1968
- (69ENG) D. Den ENGELSEN
J. Mol. Spectrosc. , 30 ,474,1969
- (70SOU) C. E. SOUTER, J. L. WOOD
J. Chem. Phys. , 52 ,674,1970
- (71DEM) J. DEMAISON, H. D. RUDOLPH
J. Mol. Spectrosc. , 40 ,445,1971
- (72PIC) H. M. PICKETT
J. Chem. Phys. , 56 ,1715,1972
- (73NOS) P. NOSBERGER, A. BAUDER, Hs. H. GUNTARD
Chem. Phys. , 1 ,418,1973
- (74VAL) E. A. VALENZUELA, R. C. WOODS
J. Chem. Phys. , 61 ,4119,1974
- (76DUN) J. L. DUNCAN
J. Mol. Spectrosc. , 60 ,225,1976
- (76BAU1) A. BAUDER , Hs. H. GUNTARD
J. Mol. Spectrosc. , 60 ,290,1976
- (76BAU2) A. BAUDER, F. J. LOVAS , D. R. JOHNSON
J. Phys. Chem. Ref. Data, 5 ,56,1976
- (76IIJ) T. IIJIMA
Symp. Mol. Spectros., Ohio State Univ.,
Ref TS12, 1976
- (76PED) T. PEDERSEN
Mol. Phys. , 32 ,407,1976

- (77WAT) J. K. G. WATSON, "Vibrational spectra and structure, advances", vol 6, Elsevier, Amsterdam, 1977
- (78HOL) H. HOLLENSTEIN, F. WINTHER
J. Mol. Spectrosc. , 71 ,118,1978
- (78KEA) D. C. Mc KEAN
Chem. Soc. Rev. , 7 ,399,1978
- (79HIR) E. HIROTA
J. Mol. Spectrosc. , 77 ,213,1979
- (80BOU) D. BOUCHER
Thèse, Lille, 1980
- (80DEM) J. DEMAISON, D. SCHWOCH, B. T. TAN, H. D. RUDOLPH
J. Mol. Spectrosc. , 83 ,391,1980
- (81CAM) W. CAMINATI, B. P. VAN EIJCK, D. G. LISTER
J. Mol. Spectrosc. , 90 ,15,1981
- (81EIJ) B. P. VAN EIJCK, J. VAN OPHEUSDEN, M. M. M. VAN SCHAIK,
E. VAN ZOEREN
J. Mol. Spectrosc. , 86 ,465,1981
- (81GRA) G. GRANER
J. Mol. Spectrosc. , 90 ,394,1981
- (81JEN) P. JENSEN, S. BRODERSEN, G. GUELACHVILI
J. Mol. Spectrosc. , 88 ,378,1981
- (81WEL) R. WELLINGTON DAVIS, A. G. ROBIETTE, M. C. L. GERRY
J. Mol. Spectrosc. , 85 ,399,1981
- (82BUR) J. BURIE, D. BOUCHER, J. DEMAISON, A. DUBRULLE
J. Phys. , 43 ,1319,1982

- (82DEM) J. DEMAISON, A. DUBRULLE, D. BOUCHER, J. BURIE,
B. P. VAN EIJCK
J. Mol. Spectrosc. , 94 ,211,1982
- (82EIJ) B. P. VAN EIJCK
J. Mol. Spectrosc. , 91 ,348,1982
- (82HAR) J. A. HARDY, A. P. COX, E. FLIEGE, H. DREIZLER
Z. Naturforsch. , 37a ,1035,1982
- (83DEM) J. DEMAISON, D. BOUCHER, A. DUBRULLE, B. P. VAN EIJCK
J. Mol. Spectrosc. , 102 ,260,1983
- (83EIJ) B. P. VAN EIJCK , F. B. DUIJNEVELDT
J. Mol. Spectrosc. , 102 ,273,1983
- (83FLI) E. FLIEGE, H. DREIZLER, J. DEMAISON, D. BOUCHER,
J. BURIE, A. DUBRULLE
J. Chem. Phys. , 78 ,3541,1983
- (84DEM) J. DEMAISON, J. BURIE, J. M. DENIS, B. P. VAN EIJCK
J. Mol. Spectrosc. , 107 ,250,1984
- (84GOR) W. GORDY, R. L. COOK, "Microwave molecular spectra"
J. Wiley, Interscience, New-York, 1984
- (84KEA) D. C. Mc KEAN, J. E. BOGGS, L. SCHAFER
J. M. S. , 116 ,313,1984
- (85BES1) G. BESTMANN, H. DREIZLER
Z. Naturforsch. , 40a ,263,1985
- (85BES2) G. BESTMANN, H. DREIZLER, J.M. VACHERAND, D. BOUCHER
B. P. VAN EIJCK, J. DEMAISON
Z. Naturforsch. , 40 ,508,1985

- (85CRI1) J. S. CRIGHTON, S. BELL
J. Mol. Spectrosc. , 112 ,285,1985
- (85CRI2) J. S. CRIGHTON, S. BELL
J. Mol. Spectrosc. , 112 ,304,1985
- (85CRI3) J. S. CRIGHTON, S. BELL
J. Mol. Spectrosc. , 112 ,315,1985
- (85EIJ1) B. P. Van EIJCK, E. Van ZOEREN
J. Mol. Spectrosc. , 111 ,138,1985
- (85EIJ2) B. P. VAN EIJCK, A. DUBRULLE, J. DEMAISON, J.L. RIPPOL
J. Mol. Spectrosc. , 112 ,95,1985
- (85MAT) H. E. MATTHEWS, P. FRIBERG, W. M. IRVINE
Astrophysical journal, 290 ,609,1985
- (86EGA) T. EGAWA, S. YAMAMOTO, M. TANAKA, K. KUCHITSU
J. Mol. Struct., sous presse.
- (86PLU) G. M. PLUMMER, E. HERBST, F. C. De LUCIA, G. A. BLAKE
Astrophys. J. Suppl. , 60 ,949,1986
- (86BOC) R. BOCQUET
Thèse, Lille. (à paraitre)
- (86VAC) J. M. VACHERAND, B. P. VAN EIJCK, J. BURIE, J. DEMAISON
J. Mol. Spectrosc. , 118 ,355,1986



RESUME

Le travail présenté concerne l'analyse des spectres de rotation de molécules en présence de rotation interne. Dans un premier temps, un rappel des deux méthodes de traitement habituellement utilisées est donné. Puis nous justifions notre choix, soit la méthode des axes internes, ou "IAM".

Un programme informatique a été écrit, en Fortran, qui nous permet maintenant de calculer les fréquences des transitions rotationnelles ou de déterminer, grâce à une procédure de moindres carrés, les valeurs optimales des paramètres caractérisant un spectre, et ce à partir des mesures des fréquences de transitions observées au laboratoire.

Nous avons donc aussi mesuré les spectres millimétriques et submillimétriques de quatre molécules, sélectionnées pour leur intérêt astrophysique, soit respectivement le méthylthioéthyne, le méthylthiocyanate, l'acétaldéhyde et le propanal. De là, la détermination des paramètres de rotation interne V_3 , I_α et θ , mais aussi de ceux de rotation globale et de distorsion centrifuge quartiques et sextiques a été faite. Nous pouvons donc maintenant calculer avec précision, grâce au programme réalisé, les spectres de rotation de ces molécules, ou de molécules similaires.

MOTS-CLES.

Spectroscopie moléculaire.
Spectres millimétriques.
Rotation interne.
Calculs numériques.
Acétaldéhyde.
Méthylthioéthyne.
Méthylthiocyanate.
Propanal.