

# THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE FLANDRES ARTOIS

pour obtenir le titre de

**DCOTEUR DE 3ème CYCLE**

par

**Hervé DUBUS**

## **ETUDES DE MOLECULES D'INTERET ASTROPHYSIQUE PAR SPECTROSCOPIE MILLIMETRIQUE :**

- **Cyclopropène**
- **Cyclopropénylidène**
- **Aminoacétonitrile**



Soutenue le 3 Décembre 1987 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury :

Président :	M. MACKÉ	Professeur - Lille 1
Rapporteur :	M. BOGEY	Chargé de recherche (CNRS) - Lille 1
Examineurs :	M. DENIS	Directeur de recherche (CNRS) - Rennes 1
	M. JOURNEL	Professeur - Lille 1
	M. DEMAISON	Directeur de recherche (CNRS) - Lille 1

**U.F.R. DE PHYSIQUE FONDAMENTALE**

Le travail présenté dans cette thèse a été effectué au Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne de Lille, associé au C.N.R.S. (UA 249) dirigé par Monsieur le Professeur MACKE, qui a bien voulu me faire l'honneur de présider le jury.

Mes plus vifs remerciements vont à Monsieur Marcel BOGEY, Chargé de Recherche au C.N.R.S. qui m'a donné le sujet de ce travail et qui l'a suivi jusqu'à son terme avec un intérêt constant et une minutieuse patience.

Que Messieurs Jean-Luc DESTOMBES, Bernard LEMOINE et Hervé BOLVIN ainsi que Madame Claire DEMUYNCK trouvent ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour l'accueil chaleureux qu'ils m'ont réservé dans leur équipe tout au long de ce travail.

Ma reconnaissance va également à Monsieur le Professeur G. JOURNEL et à Monsieur J. DEMAISON, Directeur de Recherche au C.N.R.S., qui ont bien voulu faire partie du jury. Je remercie tout particulièrement Monsieur Jean-Marc DENIS, Directeur de Recherche au C.N.R.S., pour m'avoir accueilli durant une courte période dans son laboratoire de l'Université de RENNES ainsi que pour avoir bien voulu accepter de juger ce travail.

Je ne saurais oublier tout le personnel de l'U.F.R. pour son aide matérielle et particulièrement Madame ZARABSKI qui s'est chargée de la dactylographie de ce mémoire, ainsi que Monsieur RAFFAUD pour la réalisation des schémas.

*À mes Parents.*

# S O M M A I R E

=====

## INTRODUCTION

### 1ère PARTIE : GENERALITES

- I - Aspect de la spectroscopie millimétrique dans le milieu interstellaire
  - 1 - Généralités
  - 2 - Moyens d'observation des nuages moléculaires
  
- II - Hamiltonien de distorsion centrifuge d'une toupie asymétrique
  - 1 - Le rotateur rigide
  - 2 - Distorsion centrifuge
  
- III - Description du spectromètre utilisé
  - 1 - Sources hyperfréquences et dispositif de stabilisation
  - 2 - Détection et traitement du signal
    - a - Système de détection
    - b - Traitement du signal

### 2ème PARTIE : LES MOLECULES CYCLIQUES

#### A - LE CYCLOPROPENE : $C_3H_4$

##### Introduction

- I - Etudes préliminaires
  - 1 - Structure de la molécule

2 - Méthodes de synthèse du cyclopropène

3 - Allure du spectre

II - Procédure expérimentale et résultats :

1 - Production de la molécule

2 - Résultats expérimentaux

Conclusion

B - LE CYCLOPROPENYLIDENE :  $C_3H_2$

Introduction

I - Partie expérimentale

1 - Spectromètre utilisé

2 - Production de la molécule

a - Structure et stabilité

b - Synthèse du cyclopropénylidène

3 - Recherche et identification des isotopomères

a - Estimation des constantes rotationnelles

b - Identification des spectres

$\alpha$  - Monosubstitutions en  $^{13}C$  : comparaison des intensités

$\beta$  - Substitution isotopique monodeutééré :  $C_3HD$

II - Résultats et analyse

1 - Résultats spectroscopiques

a - Le cyclopropénylidène

b - Les monosubstitutions de  $C_3H_2$

- 2 - Détermination des paramètres de structure
  - a - Considérations générales
  - b - Approximation " $r_0$ "
  - c - Structure " $r_s$ "
  - d - Structure " $r_m$ "

Conclusion

### 3ème PARTIE : L'AMINOACETONITRILE

Introduction

- I - Partie expérimentale
  - 1 - Synthèse de l'aminocétonitrile
  - 2 - Mode opératoire
- II - Résultats et analyse
  - 1 - Résultats expérimentaux
  - 2 - Identification des transitions enregistrées graphiquement
  - 3 - Calcul des constantes de distorsion centrifuge

Conclusion

Bibliographie

Annexes

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

---

*D'une motte de glaise  
On façonne la jarre,  
Mais c'est le vide en elle  
Qui en donne l'usage*

*Murs, portes et fenêtres  
Forment la maison,  
Mais le vide de la chambre  
Permet d'y habiter.*

*Voici l'explication :  
La matière est utile,  
Mais l'immatériel donne  
L'usage véritable*

LAO - TSEU

Après la découverte fortuite d'un rayonnement radio en provenance de l'espace par Jansky en 1931, les techniques développées pour les radars ont été appliquées à l'observation du ciel. La découverte de molécules dans le milieu interstellaire (MIS) a démontré l'existence d'une chimie dans ce milieu. Cette découverte majeure a fait progresser la radioastronomie aussi bien quantitativement que l'atteste son importance aujourd'hui dans la recherche en astrophysique que qualitativement.

En effet, ces moyens d'investigation actuels sont à même d'aborder le domaine submillimétrique où les informations recueillies relatives aux molécules, complètent utilement celles obtenues dans les bandes de longueurs d'ondes plus grandes. Ce nouveau pôle d'intérêt astrophysique constitue une motivation extrêmement vive pour la spectroscopie millimétrique et submillimétrique, dont l'objet principal est l'étude des structures géométriques des molécules.

Par ailleurs, les progrès tant théoriques qu'expérimentaux accomplis en spectroscopie hertzienne permettent actuellement aux physiciens et chimistes molécularistes d'aborder l'étude de groupes de molécules nouvelles. Parmi celles-ci, nous pourrions citer les molécules présentant de la rotation interne ou des mouvements de grandes amplitudes et les molécules possédant une haute réactivité comme les ions, les radicaux libres ou certaines molécules dites "exotiques". (Il s'agit de molécules neutres instables qui possèdent une haute réactivité chimique et sont donc difficilement isolables en laboratoire). L'étude expérimentale de l'acétone (1) ainsi que la détection d'ions et de radicaux (2) effectuées récemment au laboratoire, témoignent de ce développement récent de la spectroscopie millimétrique et submillimétrique.

C'est ce double intérêt - possibilité d'observation interstellaire et compréhension de propriétés physico-chimiques particulières - qui est à la base de l'étude des trois molécules présentées dans ce mémoire.

La première partie de ce travail regroupe les éléments communs aux différentes études de molécules rapportées par la suite. Tout d'abord, un rappel sur la spectroscopie millimétrique des molécules dans le MIS a pour but de préciser le contexte astrophysique du travail présenté. Dans



un deuxième chapitre, nous avons explicité les deux hamiltoniens de distorsion centrifuge qui sont à la base de l'interprétation théorique des spectres étudiés. Un dernier chapitre est consacré à la description du spectromètre utilisé pour l'observation des spectres.

La seconde partie regroupe les études concernant deux molécules cycliques : le cyclopropène ( $C_3H_4$ ) et le cyclopropénylidène ( $C_3H_2$ ). Outre l'analyse de leurs spectres millimétriques, ces molécules présentent plusieurs intérêts. L'étude de  $C_3H_4$  illustre le fruit d'une collaboration entre des chimistes et des physiciens autour d'une molécule d'intérêt astrophysique. En effet, la haute réactivité de cette espèce moléculaire a nécessité une approche nouvelle de sa synthèse afin de pouvoir la produire " *in situ* " en quantité suffisante pour permettre l'étude de son spectre millimétrique. Pour les astrophysiciens, sa possibilité d'existence dans le MIS s'est renforcée depuis les découvertes récentes des deux premières molécules cycliques :  $SiC_2$  (3) puis  $C_3H_2$  (4) ainsi que ses principales substitutions isotopiques (5,6). La découverte de ces dernières n'a été possible qu'après que nous ayons mis au point une méthode efficace de production de  $C_3H_2$  qui nous a permis non seulement de compléter l'étude en spectroscopie millimétrique et submillimétrique de cette molécule mais également d'observer les spectres de ces différents isotopomères monosubstitués.

L'abondance de  $C_3H_2$  dans le MIS - du même ordre de grandeur que celle de la molécule HCN (7) - fournit un élément nouveau important pour la compréhension de la chimie dans les conditions extrêmes du MIS (celle-ci étant jusqu'alors essentiellement caractérisée par la formation de chaînes carbonées linéaires). Par ailleurs, la symétrie de la molécule de cyclopropénylidène ainsi que son faible nombre d'atomes, nous ont permis de calculer à divers degrés d'approximation sa structure à partir des constantes moléculaires déduites de l'analyse des différents spectres. Ces structures seront utiles aux théoriciens qui ont déjà effectué des calculs *ab initio* approfondis sur cette molécule, celle-ci intéressant les chimistes à cause de son comportement singulier en tant que carbène (8,9).

Enfin, une dernière partie présente les résultats spectroscopiques obtenus sur l'aminoacétonitrile ( $NH_2CH_2CN$ ). En tant qu'espèce intermédiaire

dans une réaction conduisant à la glycine - le plus simple des acides aminés - à partir de molécules détectées par ailleurs dans le MIS,  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CN}$  peut être considérée comme une molécule prébiotique d'intérêt astrophysique.



1ÈRE PARTIE

GENERALITES

I - ASPECTS DE LA SPECTROSCOPIE MILLIMETRIQUE DANS LE MILIEU INTERSTELLAIRE :  
=====

1 - Généralités :

Après la découverte des premières espèces moléculaires CH, CN et CH<sup>+</sup> dans le spectre visible en 1937 (10) dont l'origine était attribuée à la photodissociation de molécules issues de poussières situées entre l'étoile observée et la Terre, Townes montra le premier que la chance d'observer d'autres molécules était plus importante dans le domaine de fréquence radio compte tenu des faibles densités d'énergie caractérisant le milieu interstellaire. Il a fallu attendre 1968-69 pour que la découverte de NH<sub>3</sub> (11), H<sub>2</sub>O (12) et H<sub>2</sub>CO (13) dynamise les recherches dans ce domaine.

Nous savons maintenant que les molécules jouent un rôle important dans de nombreux processus astrophysiques. Par leurs spectres d'absorption et d'émission, elles constituent un élément de diagnostic unique des conditions physiques des nuages interstellaires. Mais, elles sont plus que des moyens d'étudier les conditions extrêmes de ce milieu. En effet, elles participent à la régulation thermique et à la composition ionique des systèmes astronomiques dont elles font partis et peuvent même, en engendrant ou en supprimant les instabilités dynamiques, influencer de manière significative l'évolution de ces systèmes (14).

D'importantes variations d'abondance sont observées d'un nuage à l'autre, non seulement entre les nuages diffus et denses (principales sources de molécules) mais aussi entre ces derniers. Le tableau I reflète le caractère varié des molécules découvertes à ce jour (ne sont pas incluses les variantes isotopiques dont le nombre dépasse la cinquantaine actuellement) d'après (15,16). Un certain nombre de distributions de population non thermique a même été observé : émission maser de OH (17) et de H<sub>2</sub>O (12) particulièrement intense, émission maser inhabituelle de SiO dans un état vibrationnel excité (18) et refroidissement anormal des doublets K du formaldéhyde (13) dont la raie d'absorption à 6 cm a même été observée sur le fond continu du rayonnement cosmique à 2.7 K.

A cause des conditions physico-chimiques inhabituelles du milieu interstellaire d'une part et de la rareté des données spectroscopiques du



Tableau I. Les molécules interstellaires connues à ce jour (d'après les Réf. 15 et 16 avec quelques additions pour mettre la liste à jour)

2 atomes	3 atomes	4 atomes	5 atomes	6 atomes	7 atomes	8 atomes	9 atomes	11 atomes	13 atomes
H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> CNH	CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	HCOOCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>	HC <sub>9</sub> N	HC <sub>11</sub> N
CH	H <sub>2</sub> S	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CO	CH <sub>3</sub> CN	CH <sub>3</sub> C <sub>2</sub> H	CH <sub>3</sub> C <sub>3</sub> N	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH		
CH <sup>+</sup>	C <sub>2</sub> H	H <sub>2</sub> CO	H <sub>2</sub> NCN	HCONH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> CHO		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CN		
C <sub>2</sub>	HCN	H <sub>2</sub> CS	HCOOH	CH <sub>3</sub> SH	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> CN		HC <sub>7</sub> N		
CN	HNC	HNCO	C <sub>4</sub> H	H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	HC <sub>5</sub> N		CH <sub>3</sub> C <sub>4</sub> H		
CO	HNO	HCNO	HC <sub>3</sub> N	C <sub>5</sub> H	C <sub>6</sub> H				
CO <sup>+</sup>	HCS <sup>+</sup>	C <sub>3</sub> N	SiH <sub>4</sub>						
CS	HCO	C <sub>3</sub> H	C <sub>3</sub> H <sub>2</sub>						
NS	HCO <sup>+</sup>	HOCO <sup>+</sup>							
OH	HN <sub>2</sub> <sup>+</sup>	C <sub>3</sub> O							
SO	OCS	HCNH <sup>+</sup>							
SiO	SO <sub>2</sub>	HC <sub>2</sub> H							
SiS	SiC <sub>2</sub>	HNCS							
NO	H <sub>2</sub> D <sup>+</sup>	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>							
NaCl	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> S							
AlCl									

laboratoire dans les domaines infrarouge et millimétrique d'autre part, bon nombre de molécules - comme par exemple  $N_2H^+$ ,  $C_2H$ ,  $C_4N$ ,  $HC_7N$ ,  $HC_9N$ ,  $HC_{11}N$ ,  $C_3H$ ,  $SiC_2$ ,  $H_2CO^+$  - furent d'abord identifiées dans le milieu interstellaire à partir de différentes considérations : structure fine et hyperfine des transitions, composition chimique des nuages et résultats de calcul *ab initio*. Pour confirmer cette identification, ces molécules doivent ensuite être produites puis étudiées en laboratoire (16). Les connaissances actuelles de "l'astrochimie" (19), la précision accrue des calculs *ab initio* ainsi que l'amélioration de la sensibilité des spectromètres de laboratoire, ont amené les spectroscopistes à étudier un certain nombre de molécules instables d'intérêt astrophysique. Parmi celles-ci, les travaux portant sur les raies de  $H_3O^+$  (20) et de  $H_2D^+$  (21) ont conduit récemment à leur détection dans des nuages moléculaires galactiques (22, 23). Parfois, la combinaison de données interstellaires et de données de laboratoire permet l'identification d'une nouvelle molécule. Ainsi, à partir de 11 raies non identifiées déjà observées dans le milieu interstellaire et de 22 autres mesurées en laboratoire (six d'entre elles étant communes avec les précédentes), Thaddeus et al ont réussi à identifier la molécule cyclique  $C_3H_2$  dans plusieurs sources astronomiques (4).

## 2 - Moyens d'observation des nuages moléculaires :

Comme pour tous les autres objets astronomiques, les informations des différentes sources moléculaires nous parviennent sous forme d'ondes électromagnétiques. Autrement dit, les observations radio-astronomiques se ramènent simplement à la mesure du flux d'énergie émis par une source en fonction de la zone observée et de la fréquence. L'énergie reçue des radiosources étant souvent très faible, les radioastronomes qui mesurent la densité de ce flux d'énergie emploient comme unité le jansky (symb. :  $J_y$ ), qui a pour valeur :

$$1 J_y = 10^{-26} \text{ W. m}^{-2} \cdot \text{Hz}^{-1}$$

Ces flux d'énergie sont interceptés puis transmis à une chaîne de traitement du signal par l'intermédiaire d'une antenne. L'ensemble constitué d'une antenne et d'une chaîne de traitement de signal forme un radiotélescope. Afin de préciser les performances d'un récepteur de radiotélescope,

nous allons définir la notion de température d'antenne qui permet de mesurer l'intensité des transitions observées dans le MIS.

Pour l'étude de la matière interstellaire, l'étendue angulaire des nuages est souvent beaucoup plus large que celle du diagramme de rayonnement de l'antenne. D'une manière générale, une source est caractérisée par sa brillance spectrale énergétique  $I_\nu$ . En supposant que le rayonnement de cette source suive la loi de Planck relative à l'émission d'un corps noir, on a :

$$I_\nu = \frac{2 h \nu^3}{c^2} \times \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1} \quad (\text{W.m}^{-2} \cdot \text{Hz}^{-1} \cdot \text{st}^{-1})$$

Dans le domaine radiofréquence, comme  $\frac{h\nu}{kT} \ll 1$ , l'expression de la fonction de Planck se réduit à l'approximation de Rayleigh-Jeans, soit pour  $I_\nu$  :

$$I_\nu \approx \frac{2 k T}{c^2} \nu^2$$

En utilisant cette expression, la puissance incidente disponible aux bornes de l'antenne (dans la bande de fréquence  $\Delta\nu$ ) dans un plan de polarisation, se met sous la forme (24) :

$$W = k T \Delta\nu$$

Cette relation conduit à la définition d'une température d'antenne qui est la puissance incidente sur le récepteur par unité de largeur de bande reçue sur ce récepteur divisée par la constante de Boltzmann.

Maintenant décrivons les deux principaux facteurs qui déterminent la qualité des observations radioastronomiques. Le premier, de nature technologique, est lié à la qualité de surface du réflecteur et à la précision de pointage. (Ces deux critères ainsi que le développement de l'interférométrie permettent aux radiotélescopes actuels d'atteindre un pouvoir de résolution comparable à leurs équivalents optiques). Le second repose sur les caractéristiques physiques de la source étudiée. Dans les conditions extrêmes du MIS, la principale cause d'élargissement est l'effet Doppler. Les différentes vitesses mises en jeu (vitesse propre du nuage, vitesses



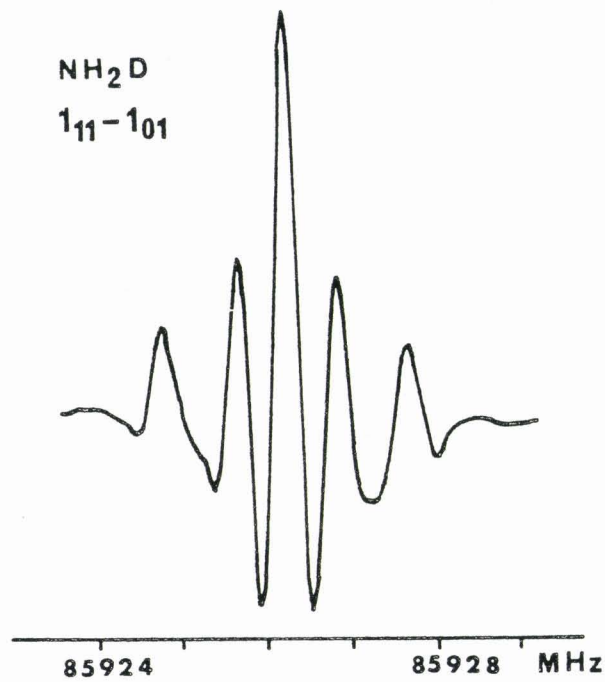
relatives des subdivisions de ce nuage engendrées par la présence d'inhomogénéités, vitesse d'origine thermodynamique) constituent donc une limite physique à la résolution des raies observées. Bien qu'il soit impossible de définir un nuage "standard" tant les propriétés des nuages interstellaires sont extraordinairement variables, nous allons considérer les résolutions obtenues dans deux exemples largement représentatifs des nuages moléculaires :

i) Nuage diffus et froid ou encore nuages sombres qui sont caractérisés par une température cinétique de 10 à 20 K, une densité de l'ordre de  $10^4$  particules/cm<sup>3</sup>, une masse allant de  $10^2$  à  $10^4 M_{\odot}^*$  et d'un rayon d'environ 5 pc\*\*. Les raies de rotation issues de ces nuages peuvent être extrêmement fines ( $\frac{\Delta v}{v} \approx 5 \times 10^{-7}$ ) avec des largeurs voisines de celles dues à l'agitation thermique du gaz et leurs fréquences peuvent être mesurées avec précision (16).

ii) Nuages denses ou moléculaires caractérisés par une température cinétique voisine de 50 K, une densité de l'ordre de  $10^6$  particules/cm<sup>3</sup>, une masse inférieure ou égale à  $10^6 M_{\odot}$  et un rayon d'environ 30 pc (pouvant aller jusqu'à 100 pc pour les nuages moléculaires dit géants). C'est dans ce type de nuage que les molécules les plus complexes ont été découvertes car les caractéristiques de ces nuages autorisent l'existence d'un noyau central protégé du rayonnement U.V. extérieur. De tels nuages révèlent une forte densité spectrale ainsi que d'importantes largeurs de raies et il est parfois impossible d'atteindre le continuum sur de larges intervalles de fréquences. Dans ces conditions, la résolution obtenue est telle que :

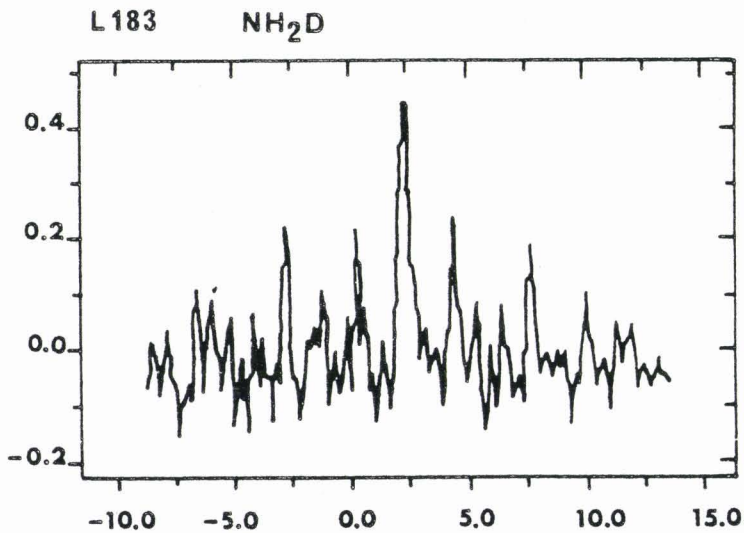
$$3 \times 10^{-5} \ll \frac{\Delta v}{v} \ll 3 \times 10^{-4}$$

Compte tenu de ces rappels et sachant que la résolution couramment observée en spectroscopie millimétrique est de l'ordre de  $10^{-6}$ , une comparaison entre la résolution obtenue en laboratoire et celle d'un radiotélescope performant a été reportée sur la figure 1 d'après (25). Il est clair que la résolution actuelle des radiotélescopes nécessite une précision accrue des données de laboratoire et par conséquent, une intensification de la recherche spectroscopique millimétrique et submillimétrique, où les intensités théoriques des transitions rotationnelles sont les plus importantes. De plus, la bande submillimétrique, plus haute en énergie, a d'ores



Résolution :

$$\frac{\Delta\nu}{\nu} \approx 4 \times 10^{-6}$$



Résolution :

$$\frac{\Delta\nu}{\nu} \approx 3 \times 10^{-7}$$

Figure 1 : Comparaison entre le spectre de NH<sub>2</sub>D obtenu en laboratoire (27) et celui provenant du nuage sombre interstellaire L 183 (28) (Télescope de 20 m d'Onsala) d'après Winnewisser et al (26)

et déjà permis la découverte de transitions très excitées comme pour CO où la transition  $J = 7 \rightarrow 6$  à 806 GHz a été récemment détectée (26). Outre les problèmes technologiques liés aux récepteurs à haute fréquence, le développement du submillimétrique se heurte pour des radiotélescopes basés sur Terre, à l'absorption atmosphérique.

\*  $1 M_{\odot} = 1 \text{ masse solaire} = 1.989 \times 10^{30} \text{ kg}$

\*\*  $1 \text{ pc} = 1 \text{ parsec} = 3.0857 \times 10^6 \text{ m} (= 3.2616 \text{ années lumières})$

Le parsec est, par définition, la distance à laquelle se trouverait un astre qui verrait le demi-grand axe de l'orbite terrestre sous un angle de une seconde d'arc.

## II - HAMILTONIEN DE DISTORSION CENTRIFUGE D'UNE TOUPIE ASYMETRIQUE :

L'objet de ce paragraphe est de rappeler brièvement les différentes étapes qui ont conduit aux deux formulations les plus répandues actuellement de l'hamiltonien de distorsion centrifuge d'une toupie asymétrique, qui sont celles utilisées pour l'interprétation des spectres observés dans le cadre de ce travail.

### 1 - Le rotateur rigide :

La première expression de l'hamiltonien de rotation d'une toupie asymétrique a été calquée sur le modèle du rotateur rigide, bien connu dans les deux cas extrêmes que sont les toupies symétriques allongée et aplatie. Sa forme générale s'écrit :

$$\hat{H}_r = B_x \hat{P}_x^2 + B_y \hat{P}_y^2 + B_z \hat{P}_z^2 \quad B_\alpha = \text{constante rotationnelle}$$

avec

$$B_\alpha = \frac{\hbar^2}{2 I_\alpha}, \alpha = x, y \text{ ou } z \quad \text{et} \quad I_\alpha = \text{moment d'inertie correspondant}$$

Du point de vue notation, les axes principaux d'inertie liés aux constantes  $B_\alpha$  sont appelés couramment a, b et c et par suite,  $B_a = A$ ,  $B_b = B$  et  $B_c = C$  tel que :  $A \geq B \geq C$  (l'égalité de deux des paramètres correspondant à une toupie symétrique soit allongée, soit aplatie). Moyennant cette convention, il existe trois manières de faire coïncider l'axe de quantification z avec les axes principaux d'inertie dont les représentations correspondantes sont :

$$\begin{array}{lll} \text{I}^r & : & x \leftrightarrow b \quad ; \quad y \leftrightarrow c \quad ; \quad z \leftrightarrow a \\ \text{II}^r & : & x \leftrightarrow x \quad ; \quad y \leftrightarrow a \quad ; \quad z \leftrightarrow b \\ \text{III}^r & : & x \leftrightarrow a \quad ; \quad y \leftrightarrow b \quad ; \quad z \leftrightarrow c \end{array}$$

L'indice r rappelle que les trièdres ainsi formés sont droits (il existe également quoique beaucoup moins utilisées, trois autres représentations établies à partir d'un trièdre gauche).

Afin de rester cohérent avec la notation utilisée pour caracté-

riser les axes principaux d'inertie, nous désignerons les niveaux de rotation par  $J K_a K_c$  ( $K_a$  et  $K_c$  étant les pseudo nombres quantiques de la notation de King, Hainer et Cross). Rappelons enfin qu'une caractérisation de l'asymétrie d'une molécule est fournie par le paramètre d'asymétrie de Ray, défini comme :

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

où les deux cas extrêmes  $\kappa = -1$  et  $\kappa = +1$  correspondent respectivement aux limites d'une toupie symétrique allongée et aplatie.

## 2 - Distorsion centrifuge :

La première formulation de la contribution énergétique due à la distorsion centrifuge a été rapportée par Wilson et Howard (29) sous la forme générale :

$$\Delta W = \frac{1}{4} \sum_{\alpha, \beta, \gamma, \delta} \tau_{\alpha \beta \gamma \delta} \hat{P}_\alpha \hat{P}_\beta \hat{P}_\gamma \hat{P}_\delta$$

où  $\alpha, \beta, \gamma$  et  $\delta = x, y, \text{ ou } z$

Les effets de distorsion centrifuge dans un spectre de rotation dépendent à la fois des constantes  $\tau_{\alpha\beta\gamma\delta}$  et des opérateurs de moments angulaires. A partir de considérations sur les propriétés de symétrie des coefficients  $\tau_{\alpha\beta\gamma\delta}$ , ainsi que sur l'invariance par renversement du temps et l'application des règles de commutation entre les composantes du moment cinétique, l'hamiltonien, exprimé dans le référentiel principal d'inertie, se met alors sous la forme (30) :

$$\hat{H} = B_x \hat{P}_x^2 + B_y \hat{P}_y^2 + B_z \hat{P}_z^2 + \frac{1}{4} \sum_{\alpha, \beta} \tau'_{\alpha\alpha\beta\beta} \hat{P}_\alpha^2 \hat{P}_\beta^2$$

où seules six constantes  $\tau'_{\alpha\alpha\beta\beta}$  sont non nulles.

Ce modèle théorique dû à Kivelson et Wilson, s'est montré satisfaisant pour les toupies symétriques et asymétriques planes mais s'est avéré inapte à reproduire le spectre d'une toupie asymétrique non plane.

Watson montra qu'en fait, pour un état de rotation donné, l'énergie de rotation ne dépend au maximum que de cinq combinaisons indépendantes entre les six coefficients  $\tau$  du modèle précédent (31). Afin de ne laisser apparaître que le nombre maximum de coefficients déterminables dans l'hamiltonien, Watson a repris le problème de distorsion centrifuge dans son ensemble. Sur la base de considérations théoriques qui dépassent le cadre de nos propos et avec le souci de faire ressortir des coefficients déterminables, Watson a proposé, après plusieurs transformations, un hamiltonien réduit utilisable pour la plupart des toupies asymétriques et appelé à ce titre, réduction A (32,33). L'expression analytique de celui-ci s'écrit jusqu'à l'ordre six en  $P$  et sous sa forme la plus répandue dans la littérature (34) :

$$\hat{H}^{(A)} = \hat{H}_r^{(A)} + \hat{H}_d^{(A)(4)} + \hat{H}_d^{(A)(6)}$$

avec

$$\begin{aligned} \hat{H}_r^{(A)} &= B_x^{(A)} \hat{p}_x^2 + B_y^{(A)} \hat{p}_y^2 + B_z^{(A)} \hat{p}_z^2 \\ &= \frac{1}{2} (B_x^{(A)} + B_y^{(A)}) \hat{p}^2 + \left\{ B_z^{(A)} - \frac{1}{2} (B_x^{(A)} + B_y^{(A)}) \right\} \hat{p}_z^2 \\ &+ \frac{1}{2} (B_x^{(A)} - B_y^{(A)}) (\hat{p}_x^2 - \hat{p}_y^2) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \hat{H}_d^{(A)(4)} &= -\Delta_J \hat{p}^4 - \Delta_{JK} \hat{p}_z^2 \hat{p}^2 - \Delta_K \hat{p}_z^4 \\ &- 2\delta_J p^2 (\hat{p}_x^2 - \hat{p}_y^2) \\ &- \delta_K \{ \hat{p}_z^2 (\hat{p}_x^2 - \hat{p}_y^2) + (\hat{p}_x^2 - \hat{p}_y^2) \hat{p}_z^2 \} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \hat{H}_d^{(A)(6)} &= \Phi_J \hat{p}^6 + \Phi_{JK} \hat{p}_z^4 \hat{p}^2 + \Phi_{KJ} \hat{p}_z^2 \hat{p}^4 + \Phi_K \hat{p}_z^6 \\ &+ 2\Phi_J p^4 (\hat{p}_x^2 - \hat{p}_y^2) \\ &+ \Phi_{JK} p^2 \{ \hat{p}_z^2 (\hat{p}_x^2 - \hat{p}_y^2) + (\hat{p}_x^2 - \hat{p}_y^2) \hat{p}_z^2 \} \\ &+ \Phi_K \{ \hat{p}_z^4 (\hat{p}_x^2 - \hat{p}_y^2) + (\hat{p}_x^2 - \hat{p}_y^2) \hat{p}_z^4 \} \end{aligned}$$

où  $\hat{p}^2 = \hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2$

Il est à remarquer que pour cette réduction, d'une part seuls les éléments de matrice dont  $|\Delta K| = 2$  sont différents de zéro et que d'autre part, la décomposition du hamiltonien par rapport aux puissances de P permet l'introduction de termes de distorsion centrifuge d'ordre supérieur.

Bien que l'utilisation des lettres grecques pour  $\hat{H}_d^{(6)}$  soit justifiée par homogénéité avec la partie  $\hat{H}_d^{(4)}$  de l'hamiltonien, il est courant de rencontrer encore l'ancienne notation par commodité d'écriture. La lettre grecque  $\phi$  (respectivement  $\Phi$ ) est alors remplacée par la lettre latine H (respectivement h).

Cet hamiltonien a permis la détermination des termes quantiques d'une grande variété de molécules asymétriques avec une excellente précision. Mais, deux études menées sur des molécules très voisines d'une toupie symétrique (35,36) ont montré que, dans ces cas limites, une indétermination subsistait. Winnenisser (35) et Van Eijck (36) ont alors proposé une autre réduction apte à reproduire le spectre de molécules légèrement asymétriques. Ce formalisme est connu sous le nom de réduction S et s'exprime communément de la façon suivante :

$$\hat{H}^{(S)} = \hat{H}_r^{(S)} + \hat{H}_d^{(S)(4)} + \hat{H}_d^{(S)(6)}$$

avec :

$$\begin{aligned} \hat{H}_r^{(S)} &= B_x^{(S)} \hat{p}_x^2 + B_y^{(S)} \hat{p}_y^2 + B_z^{(S)} \hat{p}_z^2 \\ &= \frac{1}{2} (B_x^{(S)} + B_y^{(S)}) \hat{p}^2 + \{B_z^{(S)} - \frac{1}{2} (B_x^{(S)} + B_y^{(S)})\} \hat{p}_z^2 \\ &\quad + \frac{1}{4} (B_x^{(S)} - B_y^{(S)}) (\hat{p}_+^2 - \hat{p}_-^2) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \hat{H}_d^{(S)(4)} &= -D_J \hat{p}^4 - D_{JK} \hat{p}^2 \hat{p}_z^2 - D_K \hat{p}_z^4 \\ &\quad + d_1 \hat{p}^2 (\hat{p}_+^2 + \hat{p}_-^2) + d_2 (\hat{p}_+^4 + \hat{p}_-^4) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \hat{H}_d^{(S)(6)} &= H_J \hat{p}^6 + H_{JK} \hat{p}^4 \hat{p}_z^2 + H_{KJ} \hat{p}^2 \hat{p}_z^4 + H_K \hat{p}_z^6 \\ &\quad + h_1 \hat{p}^4 (\hat{p}_+^2 + \hat{p}_-^2) + h_2 \hat{p}^2 (\hat{p}_+^4 + \hat{p}_-^4) + h_3 (\hat{p}_+^6 + \hat{p}_-^6) \end{aligned}$$

$$\text{ou } \hat{P}_{\pm} = (\hat{P}_x \pm i \hat{P}_y) \text{ et } \hat{p}^2 = \hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2$$

Comme précédemment, si un grand nombre de transitions, en particulier des transitions correspondant à des valeurs de J et K élevées, peuvent être mesurées pour une molécule donnée, il est possible d'améliorer le calcul théorique en incluant dans l'hamiltonien ci-dessus, les termes prépondérants des contributions d'ordre supérieur à six de la distorsion centrifuge.

### III - DESCRIPTION DU SPECTROMETRE UTILISE :

Un schéma synoptique du dispositif expérimental utilisé est reporté sur la figure 2. Trois parties composent ce spectromètre :

- Les sources hyperfréquences ainsi que leur dispositif de stabilisation de phase, de balayage et de modulation de fréquence.
- La cellule d'absorption.
- La chaîne de détection et de traitement du signal.

Nous décrirons ci-après la première et la dernière partie qui seules sont communes aux expériences décrites dans le présent mémoire. La cellule d'absorption dépendant du type de molécule étudiée, sera détaillée dans les paragraphes concernés.

#### 1 - Sources hyperfréquences et dispositif de stabilisation :

Les sources hyperfréquences utilisées sont des klystrons reflex (Varian). Dans leur mode fondamental, ils permettent de couvrir une gamme de fréquence comprise entre cinquante et quatre-vingt GHz. La génération d'harmoniques supérieures des klystrons est assurée par un multiplicateur commercial (Custom Microwave) équipé d'une diode à barrière Schottky (Varian) contactée par une pointe de tungstène. La particularité de ce type de diode est qu'elles présentent de faibles pertes ainsi qu'un faible niveau de bruit en fonctionnement, ce qui les rend parfaitement adaptées au domaine hyperfréquence (37). Nous avons pu ainsi mesurer des transitions jusqu'à 482 GHz, ce qui correspond à une harmonique klystron de rang 7.



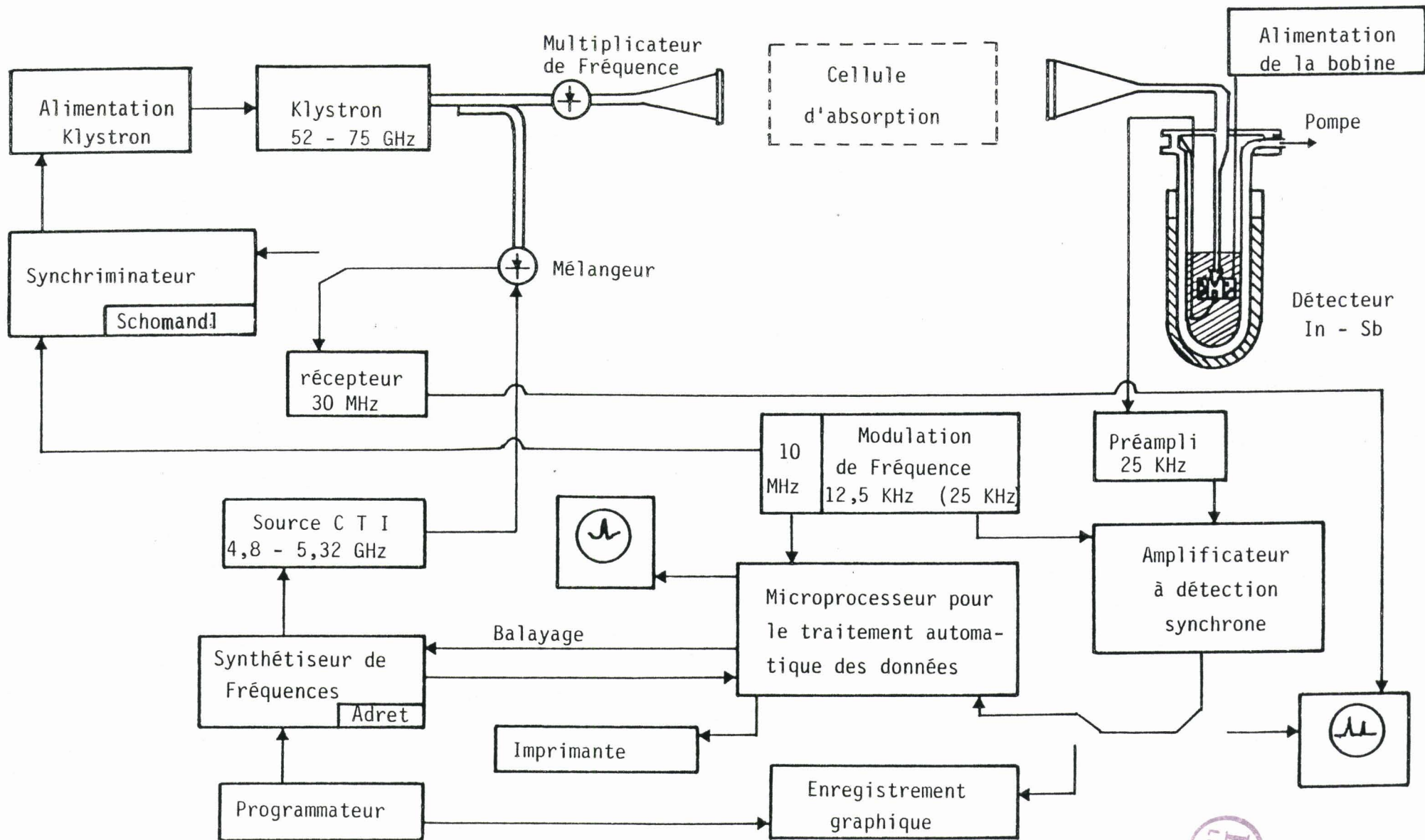


Figure 2 : Schéma synoptique du spectromètre



Pour stabiliser ces sources, nous utilisons une stabilisation à deux étages. Nous disposons en effet d'un synthétiseur (Adret) utilisé dans la gamme 90 - 110 Mhz qui pilote une source solide (CTI) 4,8 - 5,32 GHz. L'émission du klystron est verrouillée en phase sur les harmoniques de la source CTI à l'aide d'un synchronisateur FDS 30 (Schomandl). Le balayage de la fréquence du klystron est obtenu en déplaçant celle du synthétiseur Adret.

## 2 - Détection et traitement du signal :

### a) Système de détection :

Nous avons utilisé un détecteur à In-Sb type IRD 4 (38) schématisé sur la figure 2. Son principe repose sur le changement de conductivité du cristal soumis à un champ électromagnétique à très basse température par suite d'un phénomène de "réchauffement" des électrons. La non linéarité résultante dans la caractéristique courant tension de ce cristal, est utilisée comme mécanisme de détection (39). Le détecteur photoconducteur IRD 4 (Advance Kinetic) est conçu pour la gamme 50-8000  $\mu\text{m}$ , soit environ 40 à 6000 GHz. Il comprend trois parties :

- Un cristal In-Sb auquel est appliqué un courant de polarisation compris entre 1  $\mu\text{A}$  et 1 mA. La sensibilité de ce cristal est optimale pour des températures inférieures à 4,2 K.

- Une bobine supraconductrice et son alimentation. Un champ magnétique est appliqué perpendiculairement au champ électrique et permet d'augmenter notablement la sensibilité du cristal. Pour cela, la valeur du champ magnétique doit être élevée ( $\approx 10\,000$  Gauss).

- Un Quentch constitué d'un fil de shunt de mêmes propriétés supraconductrices que la bobine et d'une résistance, appelée résistance de Quentch. Le rôle de cette partie est de maintenir le champ magnétique dans la bobine en l'absence d'alimentation en courant.

Comme le fonctionnement de ce détecteur requiert de très basses températures, il est nécessaire de le placer dans une enceinte cryogénique à hélium liquide. Deux boucliers radiatifs surmontent cette enceinte et l'ensemble est isolé du milieu ambiant par un compartiment à azote liquide placé entre deux chambres à vide afin de limiter les échanges thermiques avec l'extérieur.

b) Traitement du signal :

Pour augmenter la sensibilité du spectromètre, nous avons diminué l'influence des ondes stationnaires sur le signal détecté en superposant au balayage lent de la fréquence du klystron, une modulation de fréquence de la forme indiquée par la figure 3. Celle-ci est appliquée au klystron en modulant la fréquence de référence à 10 MHz du synchronisateur (Schomandl FDS 30). Pour s'affranchir au maximum des ondes stationnaires, on utilise une détection synchrone à la fréquence  $2f$ . Dans ces conditions, la figure obtenue est analogue à la dérivée seconde de la forme de raie et le signal se trouve sur une ligne de base qui tend vers l'horizontale (40).

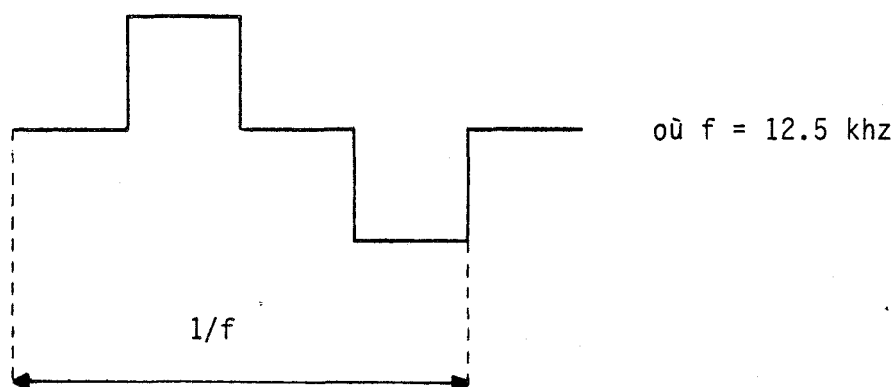


Figure 3 : Forme du signal de modulation de fréquence

A la sortie de l'amplificateur à détection synchrone, le signal peut être soit enregistré graphiquement, soit traité à l'aide d'un système à microprocesseur conçu au laboratoire (41).

Lorsqu'une première investigation relative à la recherche d'une molécule dont peu ou pas de données spectrales sont connues ou lorsque l'on désire enregistrer une raie à composantes multiples reflétant une structure hyperfine par exemple, il est préférable d'utiliser l'enregistreur graphique. En effet, les possibilités d'une part de balayer rapidement une large gamme de fréquence (de l'ordre de plusieurs GHz au niveau du klystron) et d'autre part de conserver la figure d'une raie multiple afin de la comparer à une simulation par ordinateur, sont tout à fait compatibles avec ce type d'appareil. Pour éviter le décalage en fréquence lié à la

constante de temps de l'amplificateur à détection synchrone (de l'ordre de 100 à 300 ms), un double enregistrement en fréquence croissante puis décroissante est effectué pour chaque raie. La mesure des raies s'effectue par le biais d'un réseau de marqueurs délivré par le programmeur Adret.

Pour toutes les mesures systématiques des fréquences de transition des molécules étudiées, nous avons recours au système à microprocesseur dont le principe de fonctionnement repose sur l'échantillonnage, la digitalisation et le stockage de la forme répétitive de la raie, ce qui permet d'améliorer le rapport signal sur bruit (l'accumulation de  $n$  cycles entraînant une amélioration théorique de ce rapport d'un facteur  $\sqrt{n}$ ). Une interface reliant le microprocesseur au synthétiseur de fréquences (Adret) assure le balayage d'une part (qui est de l'ordre de quelques MHz au niveau du klystron) et permet d'autre part la mesure de fréquence. L'information provenant de chaque balayage en fréquence croissante puis décroissante est stockée dans deux espaces mémoires de 512 éléments. L'unité centrale effectue ensuite sur ces données quelques traitements automatiques comme la suppression de la ligne de base, le lissage numérique et le calcul de la fréquence centrale. La première opération peut se faire selon deux processus différents. Si le profil de la raie se trouve sur une ligne de base proche d'une droite inclinée, une opération simple permet de retrancher au signal une droite de pente équivalente. Par contre, si le profil de raie présente des minima et des maxima aléatoires, nous avons recours à une fonction qui procède à un lissage numérique à pas variables dont le résultat est retranché de la figure initiale. La mesure de la fréquence centrale d'une raie s'effectue de la façon suivante : le système recherche le minimum et le maximum du signal entre deux marqueurs donnés par l'opérateur puis calcule la moyenne des fréquences des points correspondants aux fractions  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{3}{4}$ ,  $\frac{7}{8}$  et  $\frac{15}{16}$  de l'amplitude totale du signal.



2ÈME P A R T I E

LES MOLECULES CYCLIQUES

A - LE CYCLOPROPENE :  $C_3H_4$

-----

INTRODUCTION :  
=====

Bien que synthétisé pour la première fois en 1923 (42), peu d'études ont été menées sur le cyclopropène. Pourtant, cette molécule est intéressante tant pour les chimistes que pour les astrophysiciens, pour les raisons indiquées dans l'introduction générale de cette partie. Il faut donc attribuer ce faible nombre d'études expérimentales à la difficulté de synthèse du cyclopropène. Le travail qui suit, a été rendu possible grâce à une nouvelle voie d'accès aux molécules réactives mise au point par Denis et al (43).

Jusqu'alors, dans le domaine micro-onde, deux études ont précédé ce travail (44,45). Dans la première, à partir de quelques mesures en basse fréquence sur la molécule mère et trois de ces espèces isotopiques deutérées, Kasai et al ont déterminé des constantes rotationnelles et une structure approchée. Stigliani et al ont porté à 22 le nombre de raies mesurées pour la molécule mère et ont ajouté la mesure de quelques transitions appartenant aux composés en  $^{13}C$ , dans une gamme de fréquence inférieure à 36 GHz et pour des valeurs de  $J < 10$ . Ils ont pu ainsi obtenir une analyse sommaire de la distorsion centrifuge, insuffisante toutefois pour prédire avec précision le spectre en haute fréquence et ont complété la structure en réajustant les liaisons C - C et C = C du cycle. A partir de ces données, Thaddeus et al ont extrapolé le spectre du cyclopropène en haute fréquence et ont ainsi découvert une coïncidence entre une raie interstellaire et une transition issue de cette prévision. Ils ont donc proposé l'appartenance de cette transition au cyclopropène (4).

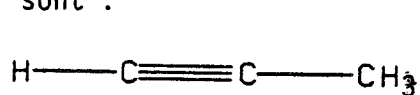
Les données spectroscopiques de Stigliani et al (45) ont servi de base à notre étude sur la distorsion centrifuge du cyclopropène. Après avoir exposé les divers résultats concernant le cyclopropène obtenus lors des précédentes études, nous décrivons la procédure expérimentale que nous

avons utilisé, centrée sur la synthèse de la molécule. Ensuite, un paragraphe sera consacré aux résultats obtenus et à l'analyse de ceux-ci (46).

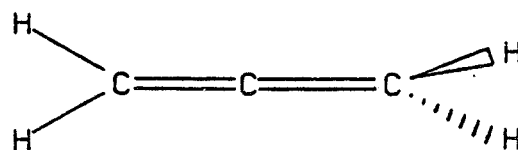


1 - Structure de la molécule :

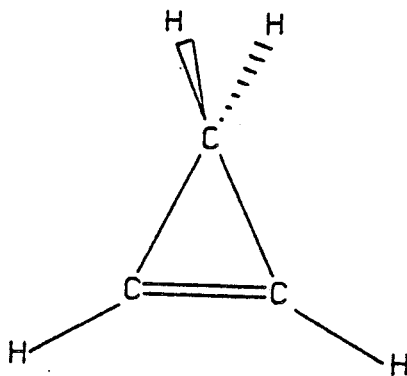
La formule stoechiométrique  $C_3H_4$  conduit à trois principaux isomères qui sont :



Methyl-acétylène  
(ou Propyne)



Allène



Cyclopropène

Une étude comparative des énergies relatives de ces isomères a été effectuée par plusieurs auteurs (47, 48, 49), la dernière est reportée sur la figure 4.

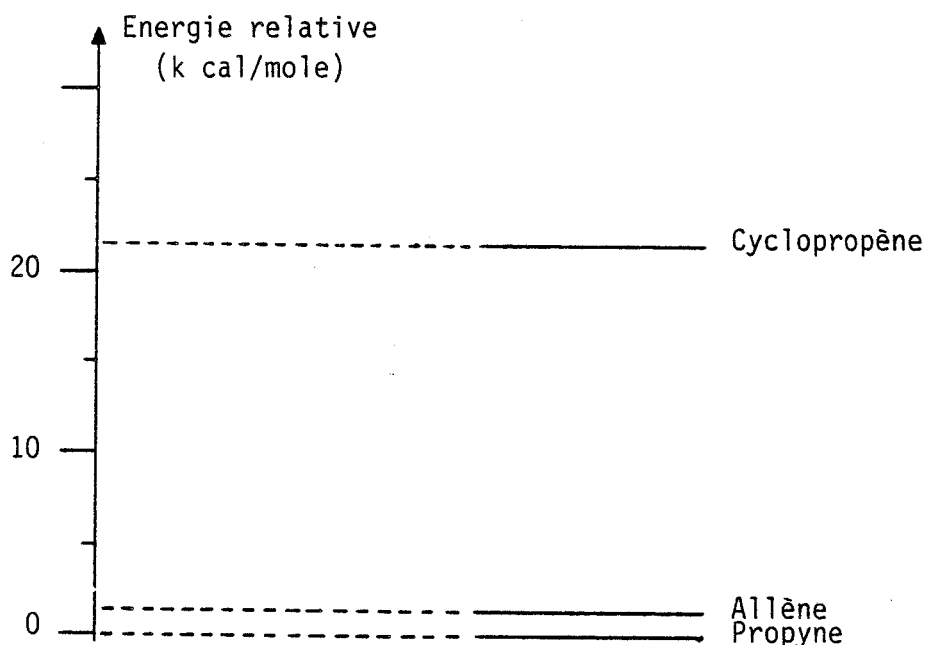


Figure 4 : Energies relatives des isomères de  $C_3H_4$

La structure du cyclopropène lui confère une symétrie  $C_{2v}$ , l'axe  $C_2$  coïncidant avec l'axe de moindre inertie de la molécule. Le moment dipolaire sera donc suivant cet axe  $C_2$  de symétrie, ce qui a pour conséquence que le spectre millimétrique sera composé de transitions de type a, caractérisés par  $\Delta K_a$  pair et  $\Delta K_c$  impair.

Un autre apport des calculs *ab initio* concerne la stabilité de  $C_3H_4$ . La figure 4 révèle que le cyclopropène est le moins stable des isomères correspondant à la formule  $C_3H_4$ . Ceci explique en partie le peu d'études menées sur cette espèce moléculaire. De plus, la valeur expérimentale du moment dipolaire du cyclopropène de  $0.45 \pm 0.01$  D déterminée par Kasai et al (44) confirme par sa petitesse, la difficulté de l'observation de cette molécule en spectroscopie millimétrique et submillimétrique.

Enfin, comme plusieurs transitions attribuées aux isotopomères de  $C_3H_4$  avaient été mesurées, Stigliani et al avaient proposé une structure du cyclopropène, reportée dans le tableau II. Ces paramètres de structure, particulièrement ceux concernant les liaisons carbone-carbone, serviront d'éléments de comparaison avec ceux du cyclopropenylidène développés dans le chapitre suivant (le squelette de ces deux molécules reposant sur le même cycle).

Tableau II : Paramètres de structure du cyclopropène (45)

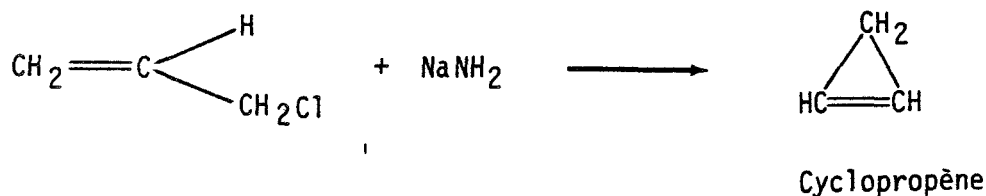
$r(C-C)$	$= 1.509 \pm 0.001 \text{ \AA}$
$r(C=C)$	$= 1.2959 \pm 0.0004 \text{ \AA}$
$C-\hat{C}-C$	$= 50.84 \pm 0.05^\circ$
$r(CH \text{ éthylénique})$	$= 1.072 \pm 0.001 \text{ \AA}$
$C=\hat{C}-H$	$= 149.85 \pm 0.08^\circ$
$r(CH \text{ méthylénique})$	$= 1.088 \pm 0.002 \text{ \AA}$
$H-\hat{C}-H$	$= 114.57 \pm 0.19^\circ$

## 2 - Méthodes de synthèse du cyclopropène :

La plus ancienne voie d'accès au cyclopropène est celle étudiée par Penyanov et Dojarenko (42), dont est issue la préparation de M.J. Schlatter (50) utilisée par Kasai et al (44) et également par Egger et al (51)

pour leur étude du spectre vibrationnel. La procédure expérimentale ne comporte pas moins de dix étapes qu'il serait inutile de présenter ici. Notons seulement que cette méthode est laborieuse et coûteuse (l'auteur de cette synthèse estimant un rendement total de l'ordre de 3 % après distillation du produit final).

Une seconde approche a été entreprise plus récemment par G.L. Closs et K.D. Krantz (52). La réaction utilisée, nécessitant une seule étape, est la suivante :



Le rendement de cette réaction reste faible puisqu'il n'excède pas 10 %. De plus, l'addition des deux produits initiaux est lente (2 à 4 heures) et le cyclopropène doit être évacué de son site de formation pour éviter sa recombinaison.

Bien que la seconde méthode soit plus facile à mettre en oeuvre que la première, l'instabilité du cyclopropène requiert néanmoins une attention et un appareillage particuliers. D'ailleurs, les études précédemment réalisées utilisant l'une ou l'autre de ces méthodes (44,45,52), l'ont été par des chimistes.

Il existe depuis une nouvelle voie de synthèse du cyclopropène basée sur une réaction de deshydrohalogénéation en phase vapeur du bromocyclopropane (ce produit étant commercialisé) sur une base solide mise au point par Denis et al (43). C'est cette méthode que nous avons retenu pour notre étude et qui est présentée dans la partie expérimentale.

### 3 - Allure du spectre :

En utilisant les constantes de rotation de Stigliani et al (45) reportées dans le tableau III, nous avons calculé le paramètre d'asymétrie

de Ray. La valeur de  $-0.0126$  caractérise une forte asymétrie et justifie pour la suite l'utilisation de la réduction de type A de l'hamiltonien de Watson.

Tableau III : Constantes rotationnelles du cyclopropène  
d'après (45)

A	=	$30061.00 \pm 0.13$	MHz
B	=	$21825.84 \pm 0.06$	MHz
C	=	$13795.83 \pm 0.07$	MHz
$\tau_1$	=	$-0.7086 \pm 0.0962$	MHz
$\tau_2$	=	$-0.1910 \pm 0.0318$	MHz
$\tau_3$	=	$4.1925 \pm 0.2924$	MHz
$\tau_{aaa}$	=	$-0.2692 \pm 0.0826$	MHz
$\tau_{bbb}$	=	$-0.2208 \pm 0.0374$	MHz
$\tau_{ccc}$	=	$-0.0668 \pm 0.0713$	MHz

Une première prévision du spectre a été simulée par ordinateur dans la gamme de fréquence 100 - 400 GHz. Les raies les plus intenses ont ainsi pu être mesurées et identifiées. Elles ont permis ensuite d'améliorer la précision sur les constantes de rotation et d'améliorer les premières valeurs des constantes caractérisant la distorsion centrifuge dans l'hamiltonien de Watson. Une seconde prévision du spectre a alors été calculée et le résultat obtenu a été reporté sur le diagramme de Fortrat de la figure 5.

Ce diagramme est caractéristique d'une molécule fortement asymétrique. En effet, ce spectre de rotation pure comporte non seulement des transitions caractérisées par  $\Delta K_a = 0$  mais aussi et d'égales intensités, des transitions caractérisées par  $\Delta K_a = \pm 2$  comme le montre le calcul. De plus, concernant les branches  $^qR$ , on constate pour une valeur de J donnée, un étalement des différentes composantes K de la transition liée à cette valeur de J. Ces aspects particuliers du spectre du cyclopropène sont en accord avec les spectres de molécules fortement asymétriques comme la diazirine  $H_2CNN$  (53). L'ensemble des raies observées *a posteriori* sur

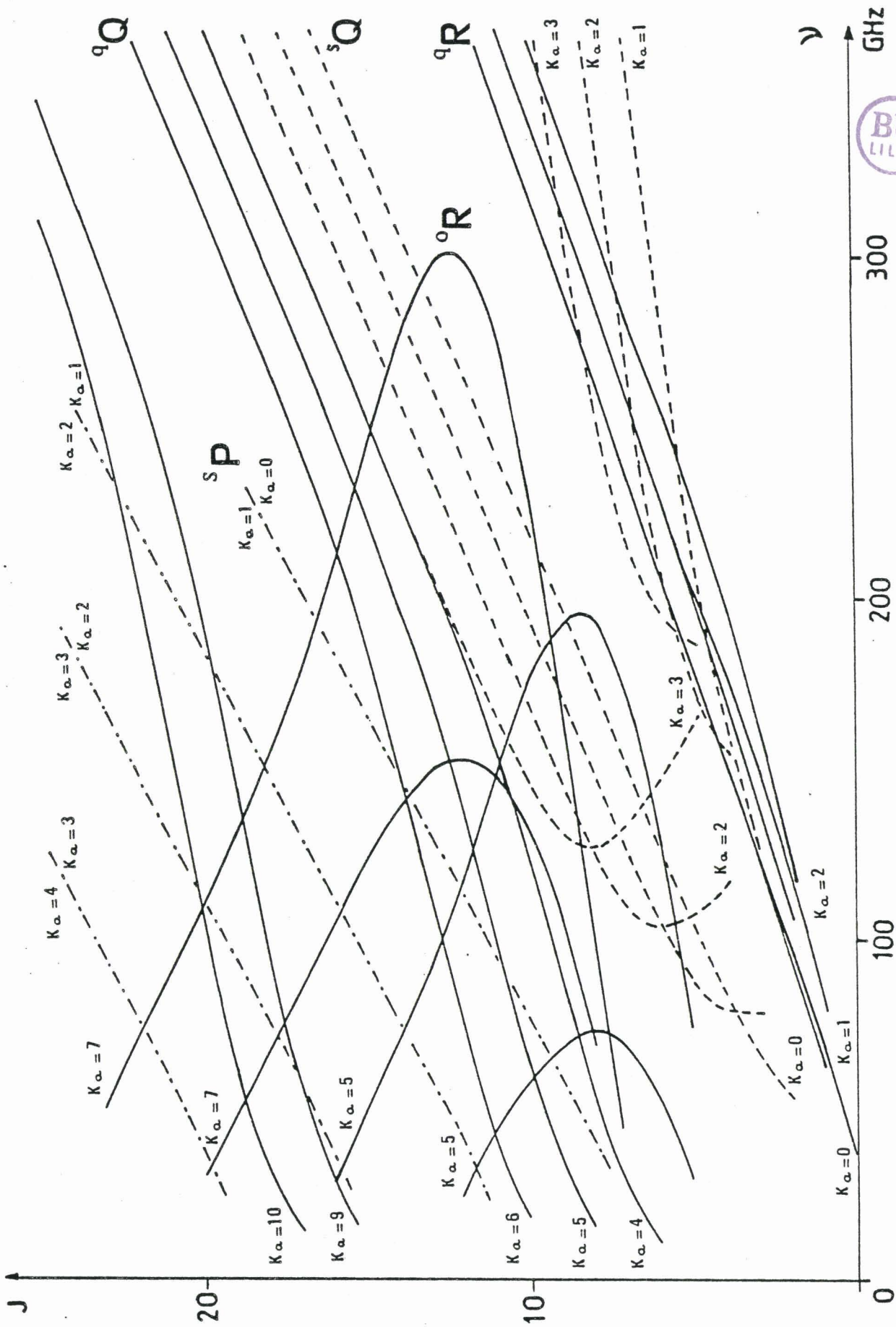


Figure 5 : Diagramme de Fortrat du cyclopropène

$C_3H_4$  - regroupées par branche dans le tableau IV - reflètent ces considérations générales d'intensité. Toutefois, compte tenu de l'étalement des branches  $^{\circ}R$  d'une part et du décalage en haute fréquence des branches  $^S R$  d'autre part (au-delà de 300 GHz et donc non représentées sur la figure 5), les raies observées pour ces branches sont beaucoup moins nombreuses que celles correspondant aux branches  $^{\circ}R$ , dans la gamme de fréquence étudiée.

Le calcul précis des intensités de chaque transition dépend d'une statistique de spin liée à la possibilité d'échange des deux paires d'atomes d'hydrogène de la molécule par une rotation de  $\pi$  autour de l'axe  $C_2$ . Comme ces quatre atomes forment, d'un point de vue statistique, deux paires de fermions identiques (les deux hydrogènes méthyléniques et les deux hydrogènes éthyléniques), des formules simples suffisent à calculer précisément le poids statistique de chaque transition (54). Désignons par  $S_i$  (respectivement  $A_i$ ) le nombre de fonctions symétriques (respectivement antisymétriques) de spin engendré par la paire d'hydrogène n°  $i$  ( $i = 1,2$ ). Le produit des fonctions de chaque paire conduit à (54) :

$$(I) \quad \begin{cases} n_{\text{sym}} = S_1 S_2 + A_2 A_1 \\ n_{\text{antisym}} = S_1 A_2 + S_2 A_1 \end{cases}$$

où  $n_{\text{sym}}$  désigne le nombre de fonctions totales de spin symétriques et  $n_{\text{antisym}}$  le nombre de fonctions totales de spin antisymétriques. Sachant de plus que  $S_i = (2 I_i + 1) (I_i + 1)$  et  $A_i = (2 I_i + 1) I_i$  (54) et que  $I_1 = I_2 = \frac{1}{2}$  (les deux paires de fermions étant des atomes d'hydrogène de spin nucléaire égal à  $\frac{1}{2}$ ), le système (I) devient :

$$\begin{cases} n_{\text{sym}} = S^2 + A^2 \\ n_{\text{antisym}} = 2 S.A \end{cases} \quad \begin{cases} n_{\text{sym}} = \{(2I+1) (I+1)\}^2 + \{(2I+1)I\}^2 \\ n_{\text{antisym}} = 2 \cdot \{(2I+1)^2 (I+1)I\} \end{cases}$$

soit, pour  $I = \frac{1}{2}$ , 6 fonctions antisymétriques de spin et 10 fonctions symétriques. La fonction d'onde totale d'un état de la molécule doit demeurer inchangée après l'échange simultané des deux paires de fermions. Comme le produit des contributions électroniques et vibrationnelles est symé-

trique (l'état électronique de la molécule étant un singulet et son état de vibration correspondant à  $v = 0$ ), le produit des contributions rotationnelles et nucléaires devra être symétrique. Les transitions entre les niveaux symétriques  $ee$  et  $eo$  (respectivement antisymétriques  $oe$  et  $oo$ ) de rotation seront donc affectées d'un poids statistique de 10 (respectivement de 6) correspondant au nombre de fonctions totales de spin symétriques (respectivement antisymétriques).

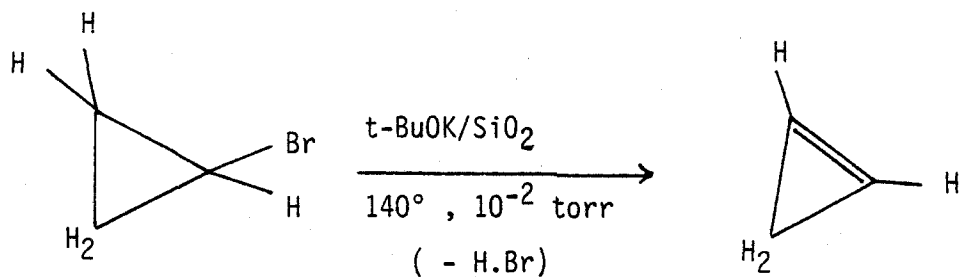
## II - PROCEDURE EXPERIMENTALE ET RESULTATS :

### 1 - Production de la molécule :

Le cyclopropène étant instable car très réactif, dans les conditions normales de pression et de température, il était nécessaire de le produire *in situ*. La méthode la plus exploitable pour synthétiser le cyclopropène reposait jusqu'alors sur l'utilisation d'un réactif ( $\text{CH}_2\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ ) immobilisé sur un support solide poreux ( $\text{N}_2\text{NH}_2$ ), comme nous l'avons décrit précédemment. Les faibles rendements de cette méthode montrent son inaptitude à synthétiser des composés insaturés très réactifs comme le cyclopropène.

Denis et al (43) ont modifié cette procédure expérimentale afin de tenir compte des caractéristiques particulières attachées aux molécules réactives et proposent une déshydrohalogénéation en phase vapeur sur bases solides ou supportées. C'est l'application de cette voie d'accès au cyclopropène qui va être décrite ci-après.

La réaction de déshydrohalogénéation en phase vapeur, porte sur le bromocyclopropane ( $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}$ ) passant sur du terbutylate de potassium ( $t\text{-BuOK}$ ) comme l'indique le schéma réactionnel suivant :



Il s'agit en fait d'une  $\beta$ -élimination où l'atome de brome et un atome d'hydrogène provenant d'un autre atome de carbone que celui lié au brome, sont simultanément éliminés. L'un des avantages de cette méthode est qu'aussi bien le précurseur ( $C_3H_5Br$ ) que le substrat ( $t-BuOK$ ) sont des produits commerciaux, donc facilement accessibles ; un autre est la mise en pratique aisée du dispositif expérimental comme le montre la figure 6.

$C_3H_5Br$  est mis à l'abri de la lumière pour éviter sa polymérisation et est maintenu à une température de l'ordre de  $-35^\circ C$  (température à laquelle le produit se trouve à l'état liquide). Ce précurseur passe ensuite sur du  $t-BuOK$  supporté sur silice (sous forme  $SiO_2$ ).  $SiO_2$  ainsi mélangé au  $t$ -butylate abaisse considérablement sa vitesse de sublimation et permet de travailler à des températures pouvant atteindre  $160^\circ C$ . Après divers essais (55), tant sur les bases employées que sur les températures, seules les bases supportées (sur silice ou alumine) ont permis d'accéder aux cycles insaturés "tendus". (La tension résultant de la déformation des orbitales des deux carbones mis en jeu dans la double liaison).

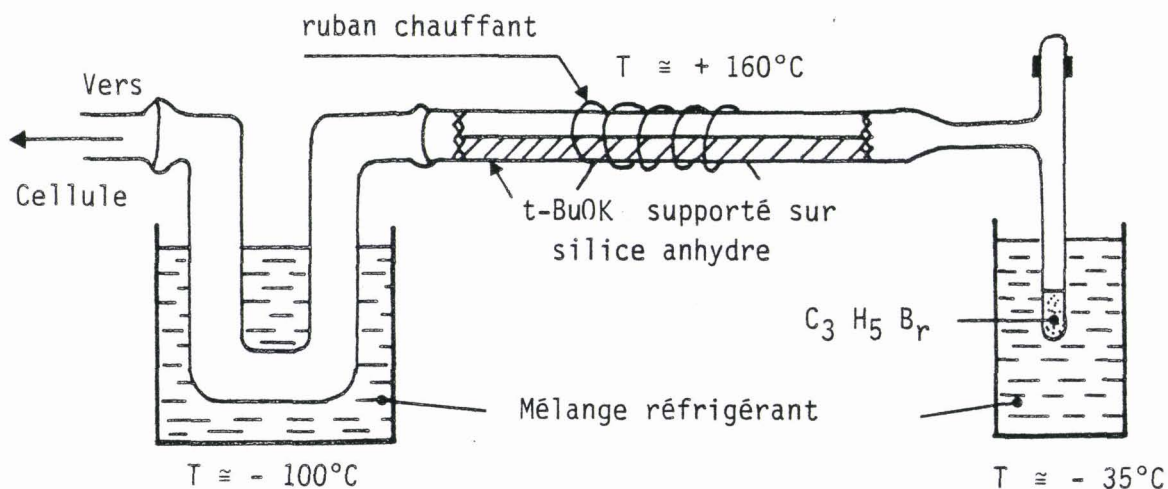


Figure 6 : Synthèse du cyclopropène



Mis à part la phase réactionnelle proprement dite, l'élimination rapide de l'entité hautement réactive produite, constitue une difficulté majeure. Pour palier à cet inconvénient, Denis et al ont proposé de faire passer l'halogénure de départ sous vide ( $10^{-2}$  torr) à la surface d'un mélange de t-BuOK et de  $\text{SiO}_2$  déposé jusqu'à demi-section d'un tube de pyrex placé horizontalement. Le temps de passage à travers un tel réacteur dit à lit lèché, est très court et permet d'obtenir l'oléfine désirée avec un rendement proche de 95 % (très largement supérieur à ceux publiés précédemment et mentionnés dans le paragraphe précédent).

La figure 6 résume les conditions expérimentales que nous avons utilisées pour synthétiser le cyclopropène. La température de la base supportée sur silice a été portée à  $160^\circ\text{C}$ . La longueur du tube utilisé qui doit être la plus grande possible afin d'augmenter le taux de transformation du précurseur est de 60 cm (un peu inférieure à la longueur utile de 80 cm employée par Denis et al). Un piège, constitué d'un tube de pyrex en U baignant dans un liquide réfrigérant, est placé à la sortie du réacteur.

Sa température après plusieurs essais, a été fixée à  $-100^\circ\text{C}$  (proche du point de solidification du cyclopropène) afin d'éliminer le plus possible de précurseur en excès ainsi que la plupart des produits secondaires de réaction, dont le terbutanol. Le liquide réfrigérant a été préparé à partir d'un mélange d'alcool éthylique et d'azote liquide puis maintenu à la température désirée dans un Dewar. Le chauffage est assuré par un ruban chauffant entourant le réacteur et préalablement étalonné à l'aide d'un thermocouple.

## 2 - Résultats expérimentaux :

Après l'identification des raies les plus intenses dont le rapport signal sur bruit était de l'ordre de 100, la mesure systématique du spectre dans la gamme de fréquence 125 à 480 GHz, nous a permis de mesurer 132 nouvelles raies caractérisées par  $J \leq 40$  et  $K_a \leq 21$ . Celles-ci, classées par branche, sont reportées dans le tableau IV ainsi que les transitions précédemment mesurées par Stigliani et al (45). Les quelques mesures présentes dans ce tableau et affectées d'un indice "c" concernent des raies non résolues de deux transitions distinctes (à cause des fréquences trop

Tableau IV : Transitions rotationnelles observées sur C<sub>3</sub>H<sub>4</sub> dans l'état fondamental de vibration (en MHz)

J'K <sub>a</sub> 'K <sub>c</sub> '			- J K <sub>a</sub> K <sub>c</sub>			FREQ. OBS. <sup>a</sup>	OBS.-CALC.
BRANCHE			R(0,+1)				
1	0	1	0	0	0	35621.250(100) <sup>b</sup>	-0.005
5	1	4	4	1	3	174915.557( 20)	-0.021
5	2	3	4	2	2	196397.135( 20)	-0.027
5	2	4	4	2	3	170089.110( 20)	0.016
5	3	2	4	3	1	197495.388( 20)	0.016
6	0	6	5	0	5	177022.387( 20)	-0.008
6	1	5	5	1	4	201120.278( 20)	-0.012
6	1	6	5	1	5	176954.339( 20)	-0.002
6	2	5	5	2	4	199136.951( 20)	0.004
7	0	7	6	0	6	204576.617( 20)	0.003
7	1	7	6	1	6	204560.676( 20)	0.002
7	3	4	6	3	3	277312.300( 20)	0.010
7	4	3	6	4	2	277212.986( 20)	0.005
7	4	4	6	4	3	260042.732( 20)	0.009
7	5	2	6	5	1	265663.338( 20)	-0.013
7	5	3	6	5	2	262442.820( 20)	0.007
7	6	1	6	6	0	260780.767( 20)	-0.027
8	3	6	7	3	5	277108.711( 20)	-0.026
9	0	9	8	0	8	259733.320	-0.149
9	1	9	8	1	8	259733.320	0.616
9	3	6	8	3	5	334645.654( 20)	0.012
9	4	6	8	4	5	325642.564( 20)	-0.005
9	5	5	8	5	4	337513.419( 20)	0.005
9	6	3	8	6	2	343502.309( 20)	0.014
9	6	4	8	6	3	339348.140( 20)	0.000
9	7	2	8	7	1	337131.062( 20)	-0.029
9	7	3	8	7	2	336811.212( 20)	0.079
9	8	2	8	8	1	334362.950( 20)	0.024
10	2	8	9	2	7	333522.130( 20)	-0.028
10	3	8	9	3	7	333187.194( 20)	-0.019
10	4	6	9	4	5	389373.044( 20)	-0.008
10	5	5	9	5	4	401513.206( 20)	0.002
10	6	4	9	6	3	389488.619( 20)	-0.007
11	1	10	10	1	9	337782.580( 20)	0.018
11	2	10	10	2	9	337779.745( 20)	-0.008
11	5	7	10	5	6	403820.287( 20)	-0.020
11	6	6	10	6	5	415328.566( 20)	-0.020
11	8	3	10	8	2	413916.720( 50)	-0.003
11	8	4	10	8	3	413450.659( 50)	0.020
12	0	12	11	0	11	342473.856( 50)	0.050
12	1	12	11	1	11	342473.856( 50)	0.057
12	2	10	11	2	9	388354.773( 20)	-0.008
12	3	9	11	3	8	411976.242( 20)	-0.008
12	3	10	11	3	9	388329.470( 20)	-0.015
12	4	9	11	4	8	411462.546( 20)	-0.007
12	5	7	11	5	6	470335.604( 40)	-0.011
12	6	6	11	6	5	482555.735( 40)	-0.020

J'K <sub>a</sub> 'K <sub>c</sub> ' - J K <sub>a</sub> K <sub>c</sub>						FREQ. OBS. <sup>a</sup>	OBS.-CALC.
13	2	12	12	1	11	392915.652	<sup>c</sup> -0.088
13	2	12	12	2	11	392915.652	<sup>c</sup> 0.055
13	5	9	12	5	8	462079.285( 80)	-0.099
13	6	8	12	6	7	482190.737( 50)	0.037
14	0	14	13	0	13	397625.816( 50)	0.070
14	1	14	13	1	13	397625.816( 50)	0.070
15	2	13	14	3	12	470954.721	<sup>c</sup> -0.134
15	3	13	14	3	12	470954.721	<sup>c</sup> 0.238
16	0	16	15	1	15	452768.740( 40)	-0.014
16	1	15	15	1	14	475612.842( 50)	0.028
16	1	16	15	1	15	452768.740( 40)	-0.014
16	2	15	15	2	14	475612.842( 50)	0.029
17	0	17	16	0	16	480336.475( 50)	0.035
17	1	17	16	1	16	480336.475( 50)	0.035

BRANCHE 5(-2, +3)

3	0	3	2	2	0	39098.420(100) <sup>b</sup>	0.004
8	3	5	7	5	2	169445.995( 20)	0.016
9	3	6	8	5	3	193665.941( 20)	0.070
9	4	5	8	6	2	176563.929( 20)	-0.010
11	5	7	10	7	4	130719.509( 30)	0.002
12	5	7	11	7	4	276292.091( 20)	0.006
13	6	8	12	8	5	171862.920( 20)	-0.043
15	9	7	14	11	4	134337.198( 30)	-0.014
16	4	12	15	6	9	135786.145( 30)	0.006

BRANCHE R(+2, -1)

3	2	1	2	0	2	174623.476( 20)	0.000
3	3	0	2	1	1	195955.301( 20)	0.002

BRANCHE Q(0, -1)

2	1	1	2	1	2	24089.570(100) <sup>b</sup>	-0.006
4	2	2	4	2	3	34935.330(100) <sup>b</sup>	-0.006
5	3	2	5	3	3	21544.220(100) <sup>b</sup>	0.015
7	4	3	7	4	4	27599.740(100) <sup>b</sup>	0.008
8	1	7	8	1	8	169401.329( 20)	-0.019
9	2	7	9	2	8	166421.837( 20)	-0.005
9	3	6	9	3	7	135147.198( 20)	-0.005
9	5	4	9	5	5	33353.410(100) <sup>b</sup>	0.011
10	3	7	10	3	8	161402.303( 20)	-0.020
11	6	5	11	6	6	38860.280(100) <sup>b</sup>	0.009
12	1	11	12	1	12	261021.910	<sup>c</sup> 0.126

J'K <sub>a</sub> 'K <sub>c</sub> ' - J K <sub>a</sub> K <sub>c</sub>						FREQ. OBS. <sup>a</sup>	OBS.-CALC.
12	5	7	12	5	8	135485.125( 20)	-0.009
12	7	5	12	7	6	18784.260(100) <sup>b</sup>	-0.002
13	2	11	13	2	12	258797.927( 20)	0.039
13	4	9	13	4	10	204732.254( 20)	-0.008
13	5	8	13	5	9	168570.295( 20)	-0.017
14	5	9	14	5	10	197254.017( 20)	0.001
14	8	6	14	8	7	22728.940(100) <sup>b</sup>	0.013
16	4	12	16	4	13	275664.418( 20)	0.008
16	7	9	16	7	10	162920.429( 20)	-0.021
16	9	7	16	9	8	25593.960(100) <sup>b</sup>	0.003
17	5	12	17	5	13	271446.951( 20)	-0.020
17	7	10	17	7	11	199905.686( 20)	0.000
17	8	9	17	8	10	131660.858( 20)	-0.014
18	6	12	18	6	13	266019.889( 20)	-0.005
18	8	10	18	8	11	176000.634( 20)	-0.006
18	10	8	18	10	9	28382.210(100) <sup>b</sup>	0.012
19	7	12	19	7	13	258613.762( 20)	-0.007
20	11	9	20	11	10	31095.940(100) <sup>b</sup>	0.014
21	8	13	21	8	14	275802.194( 20)	0.010
22	7	15	22	7	16	332580.788( 40)	0.014
22	9	13	22	9	14	263535.563( 20)	0.017
22	10	12	22	10	13	201087.180( 20)	-0.010
22	12	10	22	12	11	33737.110(100) <sup>b</sup>	0.111
23	11	12	23	11	14	161478.222( 20)	0.012
24	13	11	24	13	12	36306.970(100) <sup>b</sup>	0.011
25	12	13	25	12	14	170863.101( 20)	-0.012
26	14	12	26	14	13	38807.120(100) <sup>b</sup>	0.012
27	12	15	27	12	16	271631.600( 70)	0.069
28	14	14	28	14	15	128959.020( 20)	0.016
29	16	13	29	16	14	19247.250(100) <sup>b</sup>	-0.016
30	15	15	30	15	16	135227.870( 20)	0.014
31	15	16	31	15	17	197570.031( 20)	0.002
31	17	14	31	17	15	20488.440(100) <sup>b</sup>	-0.035
32	15	17	32	15	18	258619.637( 50)	-0.08é
33	16	17	33	16	18	206024.480( 20)	-0.006
33	18	15	33	18	16	21699.560(100) <sup>b</sup>	-0.040
35	19	16	35	19	17	22880.100(100) <sup>b</sup>	-0.055
37	20	17	37	20	18	24029.680(100) <sup>b</sup>	-0.079
39	21	18	39	21	19	25148.040(100) <sup>b</sup>	-0.088
40	20	20	40	20	21	164054.815( 30)	0.006

J'K <sub>a</sub> 'K <sub>c</sub> ' - J K <sub>a</sub> K <sub>c</sub>						FREQ. OBS. <sup>a</sup>	OBS.-CALC.
BRANCHE Q(+2, -1)							
7	5	3	7	3	4	135126.122( 20)	0.006
7	6	2	7	4	3	201272.365( 20)	-0.008
8	2	7	8	0	8	169465.977( 20)	0.003
9	3	7	9	1	8	166901.060( 20)	0.006
9	5	5	9	3	6	130207.269( 20)	0.018
10	4	7	10	2	8	163820.198( 20)	-0.006
12	2	11	12	0	12	161021.910	-0.058
12	6	7	12	4	8	161958.377( 20)	-0.018
12	7	6	12	5	7	172700.216( 20)	-0.016
13	5	9	13	3	10	205826.400( 20)	0.012
13	7	7	13	5	8	170932.882( 20)	-0.004
14	6	9	14	4	10	201560.781( 20)	-0.016
14	8	7	14	6	8	194658.487( 20)	-0.029
14	9	6	14	7	7	267176.301( 20)	-0.021
15	7	9	15	5	10	198316.905( 20)	-0.004
16	5	12	16	3	13	275691.261( 20)	0.033
16	8	9	16	6	10	199301.345( 20)	0.005
17	6	12	17	4	13	271587.728( 20)	0.016
17	10	8	17	8	9	261051.753( 20)	0.000
18	7	12	18	5	13	266640.816( 20)	-0.049
19	8	12	19	6	13	260963.843( 20)	-0.007
20	11	10	20	9	11	258536.982( 20)	-0.013
21	7	15	21	5	16	337500.944( 20)	0.020
22	10	13	22	8	14	272482.493( 20)	0.003
23	11	13	23	9	14	268385.389( 20)	0.001
23	12	12	23	10	13	266861.064( 20)	0.055
24	12	13	24	10	14	270473.476( 20)	-0.036
BRANCHE Q(+2, -3)							
5	4	1	5	2	4	171570.082( 20)	-0.010
6	4	2	6	2	5	204121.257( 20)	0.034
6	5	1	6	3	4	195615.548( 40)	0.090
10	7	3	10	5	6	274950.092( 40)	0.056



a) Les nombres entre parenthèses sont les incertitudes estimées  
(unité des derniers chiffres)

b) Transitions observées par Stigliani et al. (réf. 45)

c) Non incluse dans le "calcul"

rapprochées, de l'ordre du khz).

Une procédure de moindres carrés a été utilisée pour la détermination des constantes moléculaires en y incluant les transitions mesurées lors des études précédentes. En définitive, 146 transitions ont été incluses dans cette procédure (la différence entre fréquences calculée et mesurée n'excédant pas 0.11 MHz). La déviation standard obtenue est de 22.8 khz, soit du même ordre de grandeur que la précision expérimentale obtenue sur les mesures de fréquences, ce qui constitue en soi un critère de convergence pour la procédure de moindres carrés (56). Ainsi, jusqu'à l'ordre six, toutes les constantes de distorsion centrifuge sauf une, ont pu être déterminées. H<sub>j</sub> demeura faiblement déterminée au cours des différents calculs effectués et a finalement été fixée à zéro. Les résultats complets sont consignés dans le tableau V.

Par rapport aux constantes déduites par Stigliani et al (45), nous avons amélioré la précision des constantes rotationnelles de deux ordres de grandeur et défini avec une précision relative comprise entre 10<sup>-5</sup> et 10<sup>-2</sup>, les constantes de distorsion centrifuge quartiques et sextiques.

Ces paramètres permettent de déduire une prévision complète et précise du spectre en haute fréquence, ce qui devrait faciliter la recherche du cyclopropène en milieu interstellaire.

Concernant la structure, la géométrie de cette molécule autorise un calcul direct de la distance séparant les 2 atomes d'hydrogène situés hors du plan de la molécule à partir du défaut d'inertie. Les constantes spectroscopiques obtenues par la réduction A de Watson contiennent une contribution vibrationnelle et de distorsion centrifuge. Une première étape consiste alors à se ramener à un jeu de constantes dites effectives afin de minimiser cette contribution, à l'aide des relations suivantes (34) :

$$\begin{cases} A^e = A^{(A)} + 2 \Delta_J \\ B^e = B^{(A)} + 2 \Delta_J + \Delta_{JK} - 2\delta_J - 2\delta_K \\ C^e = C^{(A)} + 2 \Delta_J + \Delta_{JK} + 2\delta_J + 2\delta_K \end{cases}$$

Tableau V : Constantes de rotation et de distorsion centrifuge du cyclopropène dans l'état fondamental de vibration

---

$A^{(A)}$ (MHz)	30061.24540(69) <sup>a)</sup>
$B^{(A)}$ (MHz)	21825.79243(48)
$C^{(A)}$ (MHz)	13795.55355(37)
$\Delta_K$ (kHz)	22.6693 (12)
$\Delta_K$ (kHz)	53.6298 (94)
$\Delta_K$ (kHz)	- 24.540 (18)
$\delta_K$ (kHz)	8.00614(97)
$\delta_K$ (kHz)	46.9887 (59)
$H_J$ (Hz)	0 <sup>b)</sup>
$H_{JK}$ (Hz)	-0.419 (47)
$H_{JK}$ (Hz)	1.89 (13)
$H_K$ (Hz)	-1.75 (21)
$h_J$ (Hz)	0.0163 (29)
$h_{JK}$ (Hz)	-0.132 (28)
$h_K$ (Hz)	1.243 (61)
$\kappa$	-0.01262
Nombre de raies utilisées dans le fit	146
Déviatiion standard (kHz)	22.8

---

a) Les nombres entre parenthèses expriment la déviatiion standard (dans l'unité du dernier chiffre noté)

b) Cette constante a été fixée égale à zéro

D'après les données du tableau V, nous obtenons :

$$\begin{cases} A^e = 30061.29074 \text{ MHz} \\ B^e = 21825.78141 \text{ MHz} \\ C^e = 13795.76251 \text{ MHz} \end{cases} \quad (I)$$

Comme  $\Delta = I_c - I_a - I_b$  (définition du défaut d'inertie), nous allons calculer les moments d'inertie en utilisant la constante de transformation reliant un moment d'inertie  $I_i$  à la constante moléculaire  $B_i$  par la relation (57) :

$$B_i (\text{MHz}) = 505\,379.0631 (\text{MHz} \times \text{uma} \times \text{Å}^2) \times \frac{1}{I_i} (\text{uma} \times \text{Å}^2)$$

alors :

$$(I) \quad \begin{cases} I_a = 16.81162 \text{ uma} \times \text{Å}^2 \\ I_b = 23.15514 \text{ uma} \times \text{Å}^2 \\ I_c = 36.63292 \text{ uma} \times \text{Å}^2 \end{cases} \quad \text{d'où } \Delta = -3.33384 (\text{uma} \times \text{Å}^2)$$

Désignons par  $y$ , la direction perpendiculaire au plan de la molécule. Il existe une relation entre la projection  $y_H$  d'une des liaisons CH méthylénique sur l'axe  $y$  et le défaut d'inertie qui peut s'écrire (34) :

$$-\Delta = 4 m_H y_H^2$$

où  $m_H$  représente la masse d'un noyau d'hydrogène. En affectant à  $m_H$  la valeur de 1.007825 uma (58), nous obtenons :

$$y_H = 0.90939 \text{ Å}$$

La symétrie des deux atomes d'hydrogène considérés par rapport au plan de la molécule permet d'obtenir la distance  $d_{HH}$  qui les sépare. Nous obtenons ainsi :

$$d_{HH} = 1.819 \text{ Å}$$

En bon accord avec la valeur trouvée par Kasai et al (44), elle diffère toutefois légèrement de celle déduite par Stigliani et al qui ont obtenu



une distance de  $1.831 \text{ \AA}$  (45). Cette différence est principalement due aux effets vibrationnels bien que le cyclopropène ne possède pas de très basses fréquences de vibration (51).

CONCLUSION :

La méthode de synthèse du cyclopropène proposée par Denis et al (43) s'est avérée efficace et facile à mettre en oeuvre, surtout pour les non-chimistes.

Avec la précision et le nombre des nouvelles constantes de distorsion centrifuge déterminées sur  $C_3H_4$ , nous sommes à même de prévoir précisément les fréquences des transitions d'intérêt astrophysique (c'est-à-dire dans les domaines millimétrique et submillimétrique et dont l'énergie du niveau inférieur est peu élevée). Nous avons recalculé par exemple, la fréquence de la transition  $3\ 2,2 - 2\ 2,1$  qui, d'après les calculs précédents, coïncidait avec une petite raie interstellaire dans Sgr B<sub>2</sub> relevée par Thaddeus et al (4) à 106 858 MHz et nous avons trouvé un résultat à 2 MHz de la fréquence observée. Ce désaccord prouve que cette raie non identifiée n'appartient pas au cyclopropène. D'autres recherches interstellaires spécifiques seraient souhaitables pour tenter de découvrir cette molécule malgré son faible moment dipolaire.

B - LE CYCLOPROPENYLIDENE :  $C_3H_2$

-----

INTRODUCTION :

Le cyclopropénylidène comme le cyclopropène, suscite un intérêt chez les scientifiques s'intéressant aux molécules "exotiques". Les astrophysiciens ont, depuis son identification interstellaire par Thaddeus et al (4), découvert que cette molécule était présente dans un grand nombre de sources de nature différente, réparties dans la Galaxie (59) et même hors de la Galaxie (60). D'autre part, sa découverte récente au sein de l'enveloppe gazeuse d'une nébuleuse planétaire (dans un stade précoce de développement) démontre sa capacité surprenante à survivre dans un environnement très hostile puisqu'exposé à un rayonnement U.V. intense (61). Les chimistes, quant à eux, sont intéressés par le caractère nucléophile particulier de ce carbène, ces derniers étant habituellement électrophiles (8,9). Des calculs *ab initio* (62) ont mis en évidence une délocalisation des électrons de l'orbitale  $\pi$  de la double liaison modifiant ainsi le squelette du cycle par rapport à celui de molécules voisines comme le cyclopropène.

Malgré l'importance de cette molécule, sa détection expérimentale est récente, que ce soit en phase solide - piégée au sein d'une matrice d'Argon (63,64) - ou en phase gazeuse (4). A partir d'une trentaine de raies d'origine interstellaire et de laboratoire, cette dernière étude effectuée par Thaddeus et al (4), a donné lieu à l'évaluation des premiers paramètres spectroscopiques caractérisant la rotation du cyclopropénylidène. La synthèse en laboratoire de ce produit a été obtenue par une décharge continue dans un mélange  $C_2H_2 + He$ . Nous sommes partis de ces résultats pour entreprendre une analyse complète de la distorsion centrifuge de cette molécule. L'importance du moment dipolaire de  $C_3H_2$  - de l'ordre de 3.4 D (62) - autorisait la recherche des substitutions en  $^{13}C$  en abondance naturelle.

Cette recherche s'étant révélée fructueuse, nous avons ensuite entrepris avec succès, la détection des transitions des isomères deutérés formés grâce à l'adjonction de deutérium dans la cellule.

Deux paragraphes résument ce travail. Le premier, centré sur la partie expérimentale, abordera successivement, après un rappel sur les acquis des études antérieures, l'optimisation de la production de  $C_3H_2$  puis l'identification des espèces isotopiques présentes. Le second traitera des résultats obtenus. Tout d'abord, les constantes spectroscopiques de la molécule mère et de trois de ses substitutions isotopiques seront explicitées. Ensuite, une détermination de structure à divers degrés d'approximation sera calculée à partir des jeux de constantes rotationnelles obtenus expérimentalement. Une conclusion dégagera les éléments nouveaux qui pourront répondre aux préoccupations des astrophysiciens comme des chimistes.

I - PARTIE EXPERIMENTALE :

1 - Spectromètre utilisé :

Le spectromètre employé pour étudier les spectres rotationnels des différentes substitutions isotopiques de  $C_3H_2$ , est celui décrit dans la première partie. La cellule d'absorption utilisée est un tube de pyrex de 55 mm de diamètre et de 1 m de long, fermé par deux fenêtres de P.T.F.E. transparentes aux ondes hyperfréquences et inertes chimiquement. Comme la production des molécules étudiées nécessite une décharge radiofréquence (dite R.F.), cette cellule fait également office d'enceinte à décharge. En particulier, une double paroi est prévue pour refroidir la cellule à l'aide d'un courant d'azote liquide. Dans notre cas, le refroidissement a été effectué par une circulation d'air comprimé dans cette double paroi. Un schéma synoptique de la cellule est reporté sur la figure 7.

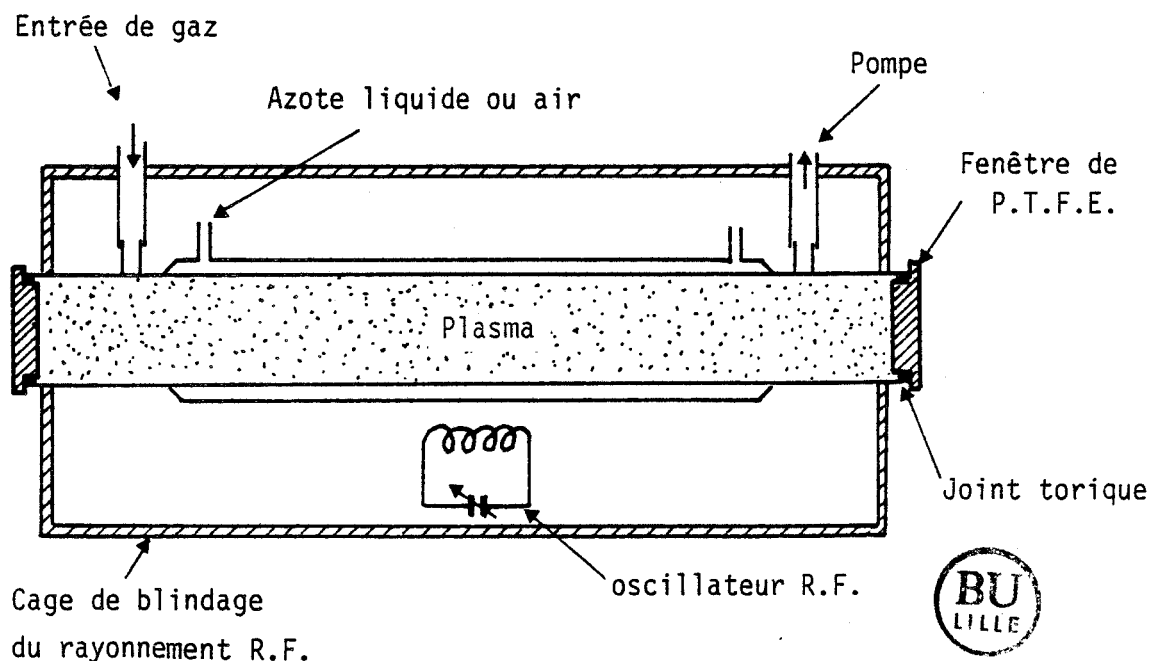


Figure 7 : Cellule d'absorption

La décharge électrique dans le gaz de la cellule est entretenue par un champ électromagnétique de haute fréquence. Ce dernier est obtenu par un auto-oscillateur - les caractéristiques étant décrites par ailleurs (38) -, placé à l'extérieur de la cellule.

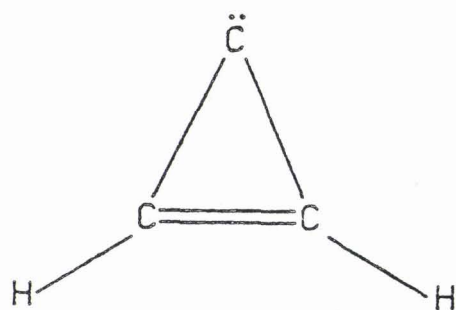
Les avantages de ce montage sont d'une part la suppression du contact entre les électrodes et le plasma et d'autre part, l'utilisation d'une tension totale très inférieure à celle d'une décharge continue dans les mêmes conditions du fait de l'absence d'une chute cathodique comme dans la décharge à courant continu (65). L'inconvénient principal de cet oscillateur est l'émission d'un rayonnement électromagnétique parasite qui peut perturber le fonctionnement de l'appareillage électronique. Une cage de blindage a donc été aménagée autour de la cellule afin de minimiser ce rayonnement parasite.

La fréquence de fonctionnement de 50 MHz ainsi que les conditions de pression retenues pour notre expérimentation (mentionnées dans le tableau VI) assurent à la décharge une bonne stabilité.

## 2 - Production de la molécule :

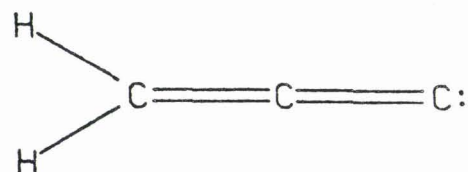
### a) Structure et stabilité

La formule chimique  $C_3H_2$  ne conduisant qu'à des espèces exotiques, seuls des calculs *ab initio* (66,67) sont à même de nous fournir les différents isomères possibles compatibles avec cette formule. Il en existe principalement quatre dont leurs noms et structures sont reportés ci-après :



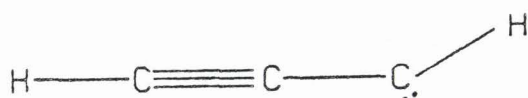
Cyclopropénylidène

I



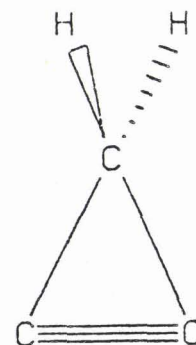
Propadiénylidène

II



Prop. 2 - ynylidène  
(ou Propargylène)

III



Cyclopropyne

IV

L'isomère qui est le plus stable en énergie relativement à la formule stoechiométrique  $C_3H_2$  est le cyclopropénylidène-I-. Deux autres isomères possèdent une stabilité comparable. En effet, II se trouve à environ 10 kcal/mole au-dessus de I et III à une quinzaine de kcal/mole au-dessus de II. Il est à noter que les espèces II et III sont susceptibles de posséder un moment dipolaire important - par exemple, la valeur prévue pour II est de 4.29 D (66) -, ce qui leur vaut également un intérêt particulier dans le domaine micro-onde. D'autre part, l'existence du cyclopropyne a été longtemps controversé à cause de la présence d'un carbone hybridé  $SP$  (état du carbone attaché à la triple liaison) devant s'accomoder d'un angle de liaison de  $65^\circ$  environ au lieu de la valeur habituelle de  $180^\circ$  comme pour la molécule de référence qu'est l'acétylène, mais un calcul *ab initio* récent sur cette entité a conclu à sa possibilité d'existence (68).

b) Synthèse du cyclopropénylidène :

La synthèse récente du cyclopropénylidène-I- en laboratoire (64) a été effectuée par une réaction de thermolyse éclair sur le dérivé du quadricycloane-V-, schématisée sur la figure 8 :

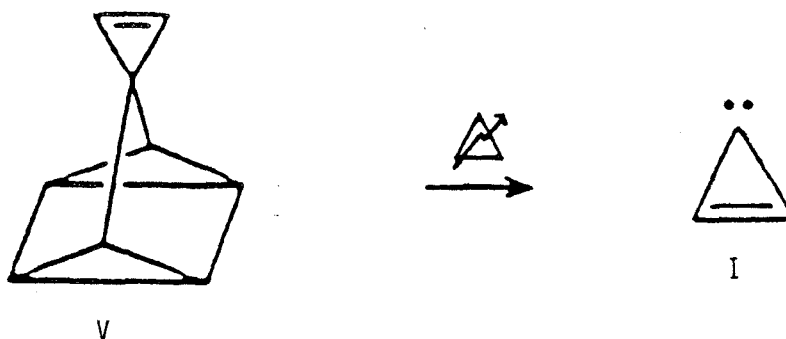


Figure 8 : Synthèse de  $C_3H_2$  d'après (64)

La molécule ainsi isolée est stable dans une matrice d'Argon à 10 K (elle se dimérise sous l'effet de la lumière à plus haute température). La difficulté de synthétiser le précurseur V rend cette voie d'accès au cyclopropénylidène mal adaptée à une recherche de son spectre millimétrique et submillimétrique. En effet, la recherche des transitions nécessite une production continue par petites quantités *in situ*, pendant un temps suffisamment long (de l'ordre de la journée).

C'est pourquoi Thaddeus et al (4) ont utilisé une autre procédure expérimentale. Ayant découvert  $C_3H$  au sein d'une décharge dans un mélange d'acétylène et d'hélium, ils ont repris cette décharge et découvert d'autres raies qui, après analyse, ont été attribuées au cyclopropénylidène. Les résultats obtenus à l'issue de cette expérimentation nous ont conduit à tester cette méthode de synthèse afin d'entreprendre l'étude de la distorsion centrifuge de cette molécule. En partant d'une des raies les plus intenses observées par Thaddeus (4), la transition  $5_{0,5}-4_{1,4}$  184 327.975 MHz, nous avons effectué plusieurs décharges avec des précurseurs différents, tous susceptibles de générer  $C_3H_2$ . En gardant les mêmes conditions de détection pour la transition considérée, les résultats obtenus sont reportés dans le tableau VI. Celui-ci met en évidence l'existence d'un précurseur plus favorable que  $C_2H_2$  tant sur les conditions de décharge que sur le signal détecté : l'allène. C'est donc ce dernier que nous avons utilisé lors de nos expériences.

### 3 - Recherche et identification des isotopomères :

#### a) Estimation des constantes rotationnelles :

L'importance du signal obtenu sur  $C_3H_2$ , a rendu possible l'observation en abondance naturelle des monosubstitutions en  $^{13}C$  du cyclopropénylidène. Pour cela, une première étape consista à obtenir des constantes de rotation de ces isotopomères suffisamment précises.

A cette fin, une approche semi-empirique a été utilisée en tenant compte de l'invariance de la structure d'une molécule à l'équilibre pour ses différentes substitutions isotopiques. A partir de la connaissance des constantes rotationnelles expérimentales  $A_0$ ,  $B_0$  et  $C_0$  et théoriques  $A_e$ ,  $B_e$  et  $C_e$  de  $C_3H_2$  (69,62), nous avons évalué l'écart relatif existant entre ces

Tableau VI : Comparaison des moyens de production du cyclopropénylidène :  
C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>

Précurseur	Pression totale dans la cellule	Conditions de décharge	Signal détecté
C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> (allène)	20 mTorr	0,9 kV 60 mA	5,5 V
C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> (propyne ou methyl-acétylène)	80 mTorr	0,9 kV 60 mA	≈ 2 V
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (benzène)	60 mTorr	1,5 kV 150 mA	≈ 0,1 V
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (acétylène)	80 mTorr	1,5 kV 200 mA	Non visible en direct. Après moyennage : environ 70 plus faible que dans l'allène
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (propane)	80 mTorr	1,5 kV 200 mA	Non visible en direct. Après moyennage : légèrement plus faible que dans l'acétylène





deux jeux de données en pourcentage, à l'aide des rapports suivants :

$$b_i = \frac{(Bi)_o - (Bi)_e}{(Bi)_e} \times 100 \quad \text{avec} \quad \begin{cases} i = 1, 2, 3 \\ Bi = A, B, C \end{cases}$$

Les valeurs  $b_i$  ainsi obtenues ont ensuite été utilisées comme termes correctifs sur les calculs théoriques des substitutions en  $^{13}\text{C}$  afin d'obtenir une estimation des constantes rotationnelles correspondantes, plus proches des valeurs expérimentales. Si  $A'_e$ ,  $B'_e$  et  $C'_e$  désignent, pour une monosubstitution en  $^{13}\text{C}$  donnée, les constantes rotationnelles théoriques, la correction à effectuer pour obtenir une estimation de ces constantes  $A'_o$ ,  $B'_o$  et  $C'_o$  est :

$$(B'_i)_o = (B'_i)_e \times (1 + b_i/100) \quad \text{avec} \quad \begin{cases} i = 1, 2, 3 \\ B'_i = A', B', C' \end{cases}$$

Afin de tester cette méthode, nous avons choisi la molécule de cyclopropène. Outre une structure voisine du cyclopropénylidène, elle possède tous les éléments utiles pour mener à bien le calcul exposé ci-dessus, à savoir :

- i) Les paramètres de structure théoriques calculés au même niveau d'approximation que ceux disponibles pour  $\text{C}_3\text{H}_2$  (62),
- ii) Les jeux de constantes rotationnelles expérimentales de ses principaux isotopomères (45).

Les résultats obtenus pour  $\text{C}_3\text{H}_4$  ont été reportés dans le tableau VII. Le très bon accord constaté pour les monosubstitutions en  $^{13}\text{C}$  nous a conduit à utiliser cette méthode pour ce type de substitution à la molécule de cyclopropénylidène. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau VIII.

La possibilité de synthétiser et donc d'étudier  $\text{C}_3\text{HD}$  nécessite également une estimation de ses constantes rotationnelles. Mais, comme le montre le tableau VII, l'application de la méthode précédente à ce type d'isotopomère semble conduire à des erreurs finales plus importantes que dans le cas des monosubstitutions en  $^{13}\text{C}$ . Par ailleurs, plusieurs calculs effectués sur d'autres molécules ont mis en évidence des erreurs d'autant

Tableau VII : Test de la méthode d'estimation des constantes rotationnelles sur le cyclopropène

i) Evaluation de l'écart sur les constantes de  $C_3H_4$

Calcul <i>ab initio</i> <sup>a</sup> (en MHz)	Conditions expérimentales <sup>b</sup> (en MHz)	Ecart relatifs (en %)
$A_e = 31014.7$	$A_0 = 30061.0$	$a = - 3.07$
$B_e = 22054.8$	$B_0 = 21825.8$	$b = - 1.04$
$C_e = 14070.0$	$C_0 = 13795.8$	$c = - 1.95$

ii) Calcul des constantes estimées et comparaison de trois monosubstitutions

Isotopomère	Calcul <i>ab initio</i> <sup>a</sup> (en MHz)	Constantes estimées (en MHz)	Constantes expérimentales (en MHz)	Erreurs finales (en %)
$^{13}CH_2-C_2-H_2$ ( $^{13}C$ sur l'axe)	$A_{e'} = 31014.7$	$A_{0'} = 30062.4$	$A = 30062.0$	0
	$B_{e'} = 21348.2$	$B_{0'} = 21126.2$	$B = 21129.2$	0.01
	$C_{e'} = 13779.0$	$C_{0'} = 13510.3$	$C = 13513.6$	0.02
$CH_2-^{13}CH-CH$ ( $^{13}C$ hors de l'axe)	$A_{e'} = 30304.0$	$A_{0'} = 29373.6$	$A = 29369.3$	-0.01
	$B_{e'} = 21828.3$	$B_{0'} = 21601.3$	$B = 21601.9$	0
	$C_{e'} = 13811.3$	$C_{0'} = 13561.6$	$C = 13560.1$	-0.01
$CH_2-CH-CD$	$A_{e'} = 27671.0$	$A_{0'} = 26821.5$	$A = 26898.7$	0.29
	$B_{e'} = 20755.8$	$B_{0'} = 20540.0$	$B = 20520.1$	-0.10
	$C_{e'} = 12852.3$	$C_{0'} = 12601.7$	$C = 12606.1$	0.03

(a) d'après (68)





Tableau VIII : Détermination des constantes rotationnelles des dérivés en  $^{13}\text{C}$  de  $\text{C}_3\text{H}_2$

i) Evaluation de l'écart sur les constantes de  $\text{C}_3\text{H}_2$

Calcul <i>ab initio</i> (a)	Constantes expérimentales (b)	Ecart relatif (th. - exp.)
$A_e = 35557.6$	$A_0 = 35092.6$	$a = - 1.31 \%$
$B_e = 32756.4$	$B_0 = 32212.8$	$b = - 1.66 \%$
$C_e = 17049.8$	$C_0 = 16749.1$	$c = - 1.76 \%$

ii) Prédiction des constantes rotationnelles des deux monosubstitutions en  $^{13}\text{C}$

	Calcul <i>ab initio</i> (a)	Prédiction	Valeurs expérimentales (c)
$^{13}\text{C}$ sur l'axe	$A_e' = 33753.4$	$A_0' = 33311.2$	$A = 33310.52$
	$B_e' = 32756.4$	$B_0' = 32212.6$	$B = 32212.58$
	$C_e' = 16623.7$	$C_0' = 16331.1$	$C = 16331.29$
$^{13}\text{C}$ hors de l'axe	$A_e' = 35321.9$	$A_0' = 34859.2$	$A = 34857.26$
	$B_e' = 31813.0$	$B_0' = 31284.8$	$B = 21288.45$
	$C_e' = 16737.9$	$C_0' = 16443.3$	$C = 16443.29$

(a) d'après (68) ; (b) d'après (69) ; (c) d'après (71)

plus importantes que l'atome est léger (70). Le cyclopropène étant une molécule proche du cyclopropénylidène (notamment sur la partie comportant les deux hydrogènes éthyléniques), nous avons utilisé les erreurs relatives à  $C_3H_3D$  pour calculer une seconde correction aux constantes rotationnelles  $A_0'$ ,  $B_0'$  et  $C_0'$  de  $C_3HD$ . Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau IX.

Tableau IX : Détermination des constantes rotationnelles de l'isotopomère  $C_3HD$  (en MHz)

Calcul <i>ab initio</i>	1ère correction	2ème correction	Valeurs expérimentales
$A'_e = 34993.1$	$A'_0 = 34534.7$	$A''_0 = 34504.6$	$A = 34517.5$
$B'_e = 27387.5$	$B'_0 = 26932.9$	$B''_0 = 27011.0$	$B = 26965.8$
$C'_e = 15363.3$	$C'_0 = 15093.0$	$C''_0 = 15097.4$	$C = 15098.4$

Les résultats expérimentaux obtenus *a posteriori* et reportés dans les tableaux VIII et IX (71,70) permettent de constater le bon accord entre les constantes expérimentales d'une part et celles estimées par la méthode décrite dans ce paragraphe d'autre part.

b) Identification des spectres :

α) Monosubstitutions en  $^{13}C$  : comparaison des intensités.

A partir des constantes moléculaires ainsi établies, un calcul prévisionnel des transitions millimétriques a été effectué en utilisant les constantes de distorsion centrifuge de la molécule mère. Le spectre a alors été enregistré sur une large bande de fréquence et un certain nombre de raies intenses appartenant aux deux espèces en  $^{13}C$ , ont été observées. Malgré la bonne prévision du spectre, la proximité de certaines raies posa des problèmes quant à l'identification des transitions. Nous avons alors eu recours à des critères d'intensité pour distinguer les raies dues à chaque espèce isotopique. La molécule monosubstituée en  $^{13}C$  sur l'axe, conserve la symétrie de la molécule mère et tout comme elle, présente une statistique de spin due à la présence des deux atomes d'hydrogène, facilement calculable à partir des formules utilisées pour  $C_3H_4$ . Néanmoins, la finalité du calcul du poids statistique de chaque transition étant une

comparaison avec l'autre isotopomère en  $^{13}\text{C}$ , un calcul complet par la théorie des groupes a été entrepris. La molécule comportant un atome  $^{13}\text{C}$  sur l'axe possède donc une symétrie  $C_{2v}$  alors que l'espèce possédant un atome  $^{13}\text{C}$  hors de l'axe possède une symétrie  $C_s$  - les notations des groupes de symétrie sont conformes à celles couramment utilisées dans la théorie des groupes et initialement introduites par Schoenflies -

Avant d'entreprendre le calcul précis des poids statistiques de chaque transition, nous avons reporté sur la figure 9, deux exemples significatifs de l'influence de la symétrie de la molécule, observés expérimentalement.

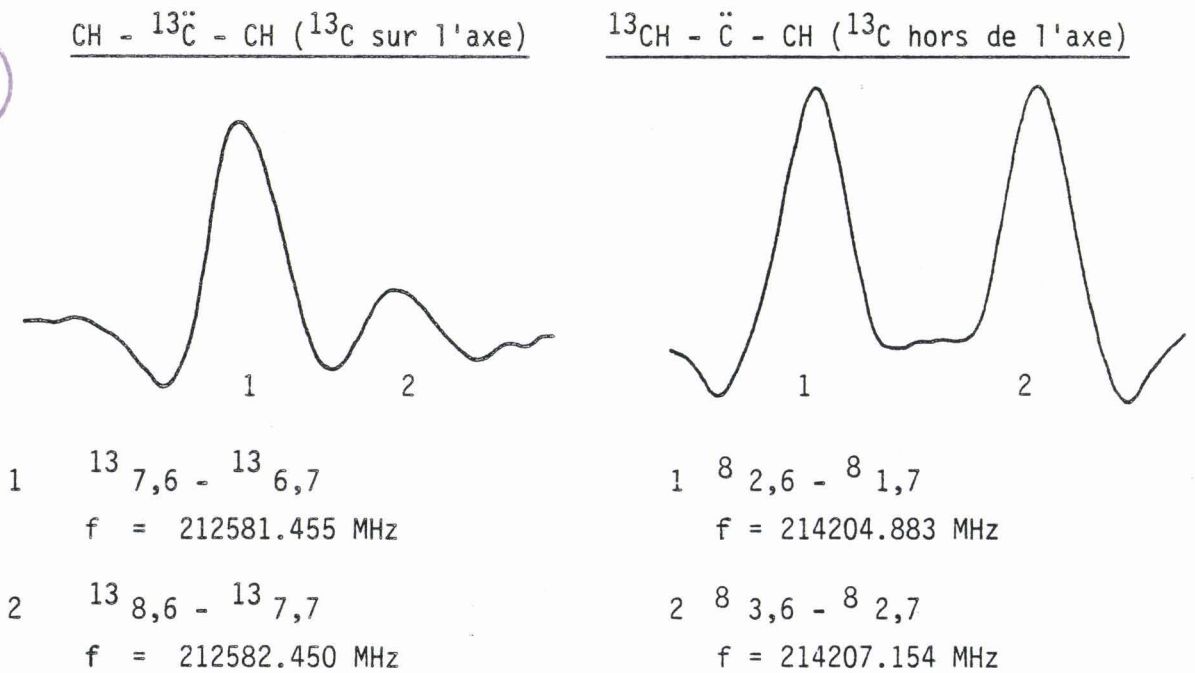


Figure 9 : Influence de la symétrie de la molécule sur les spectres des deux substitutions isotopiques en  $^{13}\text{C}$  de  $\text{C}_3\text{H}_2$  (71)

Dans l'état fondamental de vibration où sont observées les transitions de rotation, la parité de la fonction d'onde totale est celle du produit  $\psi_r \times \psi_s$  (où  $\psi_r$  désigne la partie rotationnelle de la fonction d'onde totale et  $\psi_s$  représente la fonction d'onde de spin). Les particules susceptibles de s'échanger étant une paire de bosons (les atomes de  $^{12}\text{C}$ ) et une paire de fermions (les atomes d'hydrogène), la fonction d'onde totale sera antisymétrique.

Comme l'atome de  $^{13}\text{C}$  a un spin de  $1/2$ ,  $\psi_s$  peut se décomposer ainsi :  $\psi_s = \psi_s^{(H)} \otimes \psi_s^{(^{13}\text{C})}$ . Pour  $\psi_s^{(H)}$ , il existe quatre états possibles pour les deux noyaux d'hydrogène symbolisés par leurs états de spin :  $\uparrow\uparrow$ ,  $\uparrow\downarrow$ ,  $\downarrow\uparrow$ ,  $\downarrow\downarrow$ . Au regard de ce couple de fermions, les deux opérations du groupe  $C_{2v}$  seront notées : E pour l'identité ( $E^*$  pour l'opération d'inversion) et (12) (34) pour l'échange des atomes d'hydrogène 1 et 2 ((12) (34)\* pour le produit de (12) (34) par  $E^*$ ), la paire (34) rappelant l'échange possible des deux atomes de carbone bien que cette opération soit sans effet sur la statistique de spin.

Selon la théorie des groupes, un caractère est affecté à chaque élément qui est égal au nombre d'états (de spin) demeurés inchangés lors de chacune des opérations (représentée par un des éléments du groupe). Ainsi, les quatre états de spin engendrent-ils la représentation  $\Gamma_{\text{spin}}^{(H)}$  reportée ci-dessous :

$C_{2v}$	E	(12) (34)	$E^*$	(12)(34)*
$\Gamma_{\text{spin}}^{(H)}$	4	2	4	2

D'autre part, à partir de la table de caractère représentative du groupe  $C_{2v}$  (reporté sur le tableau Xa), il convient de réduire  $\Gamma_{\text{spin}}^{(H)}$  en une somme directe de représentations irréductibles, c'est-à-dire de déterminer les coefficients  $a_i$  ( $i = 1, 4$ ) tel que :  $\Gamma_{\text{spin}}^{(H)} = a_1 A_1 \oplus a_2 A_2 \oplus a_3 B_1 \oplus a_4 B_2$  les  $a_i$  vérifiant :

$$\chi^{\Gamma}(R) = \sum_j a_j \chi^{\Gamma_j}(R) \quad (\chi \text{ désignant le caractère de la représentation irréductible } \Gamma_j)$$

Tableau X :

a) Représentation de la table de caractère du groupe  $C_{2v}$  d'après (72)

rotation équivalente		E	(12) (34)	$E^*$	(12) (34)*
		E	$C_{2b}$	$\sigma_{ab}$	$\sigma_{bc}$
		$R^\circ$	$R_b^\pi$	$R_c^\pi$	$R_a^\pi$
$A_1$	:	1	1	1	1
$A_2$	:	1	1	-1	-1
$B_1$	:	1	-1	-1	1
$B_2$	:	1	-1	1	-1

b) Table de multiplication du groupe  $C_{2v}$

	$A_1$	$A_2$	$B_1$	$B_2$
$A_1$	$A_1$	$A_2$	$B_1$	$B_2$
$A_2$		$A_1$	$B_2$	$B_1$
$B_1$			$A_1$	$A_2$
$B_2$				$A_1$

c) Type de symétrie des niveaux  $J K_a K_c$  de  $C_3H_2$  dans le groupe  $C_{2v}$

$K_a K_c$	$\Gamma_{rot}$	$K_a K_c$	$\Gamma_{rot}$
ee	$A_1$	oe	$B_2$
eo	$B_1$	oo	$A_2$

d) Poids statistique des niveaux de rotation

$\Gamma_{rot.}$	$\Gamma_{total}$	Poids statistique	Transition correspondante
$A_1$	$6A_1 \oplus 2 B_2$	2	} ee $\leftrightarrow$ oo
$A_2$	$6A_2 \oplus 2 B_1$	2	
$B_1$	$6B_1 \oplus 2 A_2$	6	} eo $\leftrightarrow$ oe
$B_2$	$6B_2 \oplus 2 A_1$	6	

De cette deuxième relation, il vient :

$$a_i = \frac{1}{h} \sum_R \chi^\Gamma(R) \cdot \chi^{\Gamma_i}(R)^* \quad (\text{h étant l'ordre du groupe})$$

Ceci conduit à :  $a_1 = \frac{1}{4} \{ 4 \times 1 + 2 \times 1 + 4 \times 1 + 2 \times 1 \} = 3$

Puis, de même nous obtenons successivement :  $a_2 = a_3 = 0$  et  $a_4 = 1$ .

La représentation irréductible correspondante s'écrit alors :

$$\Gamma_{\text{spin}}^{(H)} = 3 A_1 \oplus B_2$$

Les états de spin de  $^{13}\text{C}$  étant invariants par les opérations de symétrie du groupe  $C_{2v}$ ,  $\Gamma_{\text{spin}}^{(13\text{C})}$  engendré par les deux états de spin de  $^{13}\text{C}$  s'écrit  $2 A_1$ . Par conséquent, pour la molécule en  $^{13}\text{C}$  sur l'axe, le produit de ces deux représentations donne :

$$\Gamma_{\text{spin}}^{(\text{total})} = \Gamma_{\text{spin}}^{(H)} \otimes \Gamma_{\text{spin}}^{(13\text{C})}$$

$\Gamma_{\text{spin}}^{(\text{total})} = 6 A_1 \oplus 2 B_2$
--

Le calcul du produit utilise les résultats du tableau Xb. Ce même tableau permet ensuite d'obtenir les représentations du groupe complet défini par :

$$\Gamma^{(\text{total})} = \Gamma_{\text{rot.}} \otimes \Gamma_{\text{spin}}^{(\text{total})}$$

Les résultats correspondants figurent dans la partie d du tableau X.

A partir des représentations de  $\Gamma^{(\text{total})}$ , il suffit de déterminer le nombre de fonctions de spin de symétrie  $B_1$  ou  $B_2$  compatibles avec les fonctions de rotation (de symétrie  $A_1, A_2, B_1$  ou  $B_2$ ) compte tenu de la statistique de Fermi-Dirac, ou autrement dit, la fonction d'onde totale étant antisymétrique, le caractère de l'opération (12) (34) qui échange les deux hydrogènes de la molécule doit être égal à -1, ce qui correspond d'après le tableau Xa aux représentations irréductibles  $B_1$  et  $B_2$ . La liaison entre la notation des symétries en théorie des groupes et celle en



vigueur pour les niveaux d'énergie de rotation d'une molécule (tableau Xc) permet d'achever l'affectation des poids statistiques aux transitions observées.

Il existe donc un rapport de 1/3 entre les transitions satisfaisant à la règle de sélection :  $ee \leftrightarrow oo$  et celles satisfaisant à celle caractérisée par :  $eo \leftrightarrow oe$ .

Par une méthode similaire, il est possible d'obtenir le poids statistique des niveaux de rotation du second isotopomère  $^{13}\text{C}$  hors de l'axe. Celui-ci possède un groupe de symétrie isomorphe au groupe  $C_s$  - groupe ne comportant que 2 éléments notés E et  $E^*$  -. Par la même composition que précédemment et en désignant par  $2A'$  la représentation de  $\Gamma_{\text{spin}}^{(13\text{C})}$  (par homogénéité avec les notations du groupe  $C_s$ ), la représentation irréductible  $\Gamma_{\text{spin}}^{(\text{total})}$  est :

$$\Gamma_{\text{spin}}^{(\text{total})} = \Gamma_s^{(\text{H})} \otimes \Gamma_s^{(13\text{C})}$$

$$\Gamma_{\text{spin}}^{(\text{total})} = 4 A' \otimes 2 A' = 8 A'$$

en utilisant la table de caractère du groupe  $C_s$  reportée dans le tableau XI.

Tableau XI : Table de caractère du groupe  $C_s$   
d'après (72)

		E		E*
rotation équivalente		E	R°	$\sigma$ a b $R_C^\pi$
A'	:	1		1
A''	:	1		-1

N'ayant qu'un seul type de transition possible entre les deux représentations du groupe, chaque transition de cet isotopomère sera

affecté d'un poids statistique de 8.

Ce dernier résultat permet une comparaison entre les intensités des deux espèces monosubstituées en  $^{13}\text{C}$ . Il apparaît un rapport 1/4 (respectivement 3/4) entre les transitions de l'entité  $^{13}\text{C}$  sur l'axe caractérisée par la règle de sélection  $ee \leftrightarrow oo$  (respectivement  $eo \leftrightarrow oe$ ) et celles de l'entité  $^{13}\text{C}$  hors de l'axe.

Ces différents rapports d'intensité nous ont aidés à identifier plus d'une dizaine de raies pour chaque espèce isotopique en  $^{13}\text{C}$  à partir desquelles une première amélioration de la prévision de leurs spectres a pu être entreprise.

### β) substitution isotopique monodeutérée : $\text{C}_3\text{HD}$

La production de  $\text{C}_3\text{HD}$  s'est faite en utilisant la propriété d'échange d'un atome de deutérium de la molécule  $\text{D}_2$  avec un atome d'hydrogène dans une décharge. Pour estimer qualitativement ce taux d'échange au sein de la décharge du mélange allène-deutérium, une comparaison du rapport signal sur bruit dans des conditions de décharge et d'intensité de raie équivalentes, a été faite avec le composé  $^{13}\text{C}$  hors de l'axe. En effet, ces deux isotopomères appartiennent à un groupe de symétrie isomorphe au groupe  $\text{C}_s$  et nous avons établi précédemment à propos de l'intensité des transitions de  $^{13}\text{C}$  hors de l'axe, que ce groupe n'engendre qu'un seul type de transition. Alors, le rapport signal sur bruit observé pour  $\text{C}_3\text{HD}$  est deux fois plus grand que celui observé pour l'isotopomère  $^{13}\text{C}$  hors de l'axe.

L'assez bon accord des constantes moléculaires estimées d'une part (comme l'atteste les résultats du tableau IX) et la grandeur relative des signaux observés d'autre part, ont conduit à une identification rapide des principales transitions du spectre de cette molécule. Cette identification a été facilitée par la connaissance des spectres de  $\text{C}_3\text{H}_2$  ainsi que de ses deux monosubstitutions en  $^{13}\text{C}$ . Comme pour ces dernières molécules, ces quelques transitions ont été introduites dans une procédure de moindres carrés en vue de déterminer les premières constantes de distorsion centrifuge de cet isotopomère et permettre ensuite une meilleure prédiction de son spectre.

## II - RESULTATS ET ANALYSE

### 1 - Résultats spectroscopiques :

#### a) Le cyclopropénylidène :

Parallèlement à l'optimisation de la production de  $C_3H_2$ , une première prédiction du spectre millimétrique et submillimétrique a été calculée à partir des constantes de rotation et de distorsion centrifuge évaluées par Thaddeus et al (4). Après l'enregistrement des raies les plus intenses, une amélioration des paramètres moléculaires par une procédure de moindres carrés a permis en définitive l'identification de 153 nouvelles raies sur une gamme de fréquence allant de 118 à 411 GHz et caractérisées par des valeurs de J et de  $K_a$  telles que :

$$2 \leq J \leq 35 \quad \text{et} \quad 0 \leq K_a \leq 27$$

Le diagramme de Fortrat relatif au cyclopropénylidène a été reporté sur la figure 10 où les transitions observées sont représentées par des croix. Bien que l'axe principal de moindre inertie soit différent par rapport au cyclopropène - le spectre de  $C_3H_2$  étant caractérisé par des transitions de type b - l'aspect général de ce diagramme s'apparente fort à celui du cyclopropène en ce qui concerne la répartition des différentes branches. Une forte asymétrie caractérise donc également le cyclopropénylidène. L'étalement accentué des branches correspondant à  $|\Delta K_a| = 3$ , ne laisse apparaître dans la zone spectrale explorée que peu de transitions, ce qui explique le peu de raies observées provenant de ce type de branche comme l'atteste le tableau A<sub>1</sub> récapitulant les transitions mesurées et identifiées au cours de cette étude et reportée dans l'annexe A.

Compte tenu de la forte asymétrie du cyclopropénylidène, la réduction A de l'hamiltonien de Watson, dont l'expression est celle reportée dans la première partie de ce mémoire, a été utilisée. Toutefois, l'amélioration de la méthode de production de  $C_3H_2$  a permis d'obtenir des mesures suffisamment précises et nombreuses (dont un certain nombre impliquant des niveaux de rotation possédant de grandes valeurs de  $K_a$ ) pour envisager la détermination de constantes de distorsion centrifuge d'ordre supérieur à six. Pour cela, les termes diagonaux les plus importants du développement

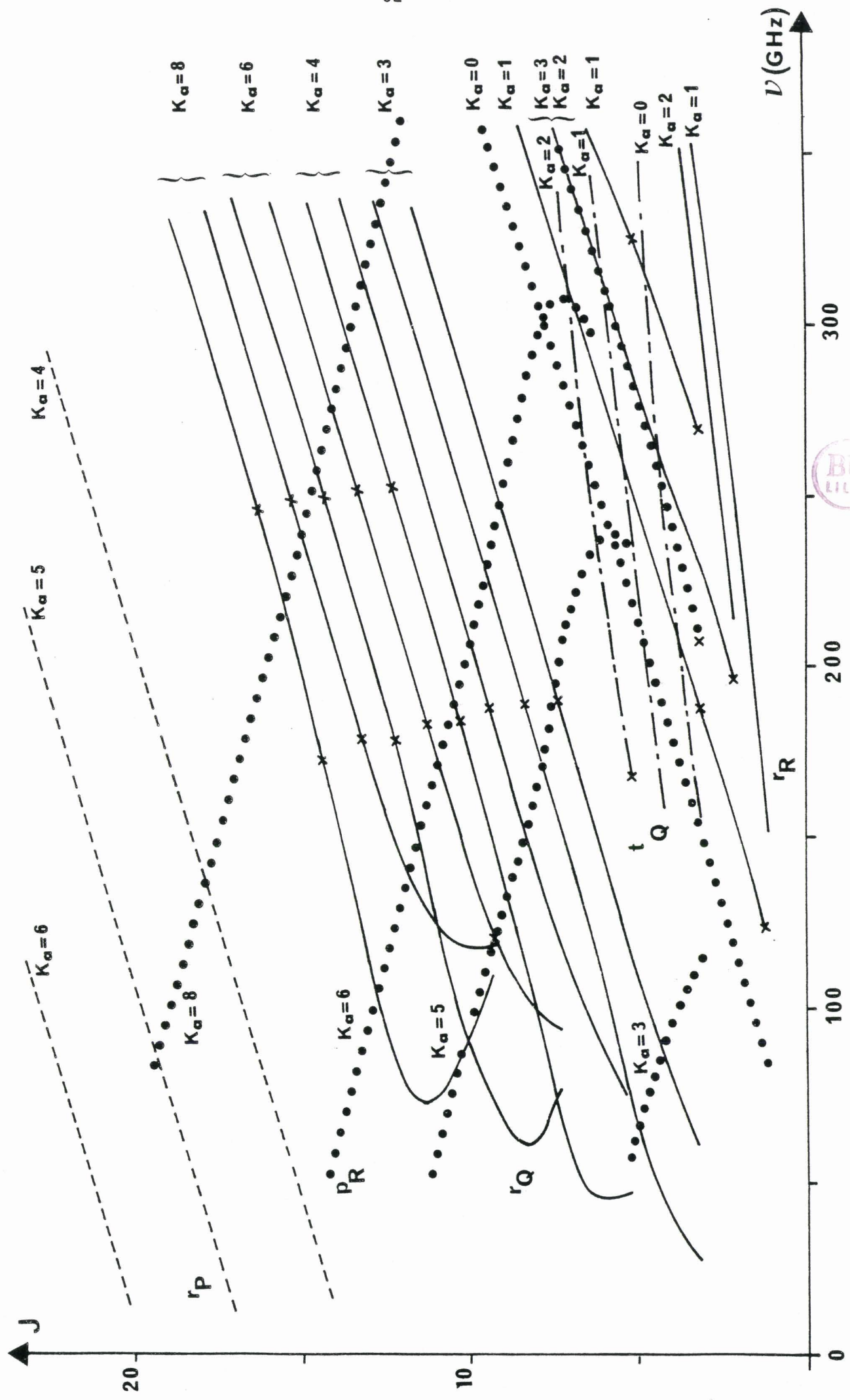


Figure 10 : Diagramme de Fortrat du cyclopropénylidène

de l'hamiltonien de distorsion centrifuge de Watson (73) jusqu'à l'ordre quatorze ont été introduits dans le calcul par l'intermédiaire de l'expression suivante (34) :

$$\begin{aligned} \hat{H}_d^{(>6)} = & - L_{JK} \hat{p}^4 \hat{p}_Z^4 - L_{KJ} \hat{p}^2 \hat{p}_Z^6 - L_K \hat{p}_Z^8 \\ & + P_{JK} \hat{p}^4 \hat{p}_Z^6 + P_{KJ} \hat{p}^2 \hat{p}_Z^8 + P_K \hat{p}_Z^{10} \\ & - T_{JK} \hat{p}^4 \hat{p}_Z^8 - T_{KJ} \hat{p}^2 \hat{p}_Z^{10} - T_K \hat{p}_Z^{12} \\ & + U_K \hat{p}_Z^{14} \end{aligned}$$

Chaque terme de cette expression n'est introduit que si le terme équivalent d'ordre immédiatement inférieur est bien déterminé. De plus, ce nouveau terme correspond à une faible correction des termes d'ordre plus petit et doit donc être d'un ordre de grandeur inférieur à ces derniers afin que la convergence de l'ensemble de la procédure de moindres carrés garde un sens.

En définitive, dix-huit constantes caractérisant la rotation et la distorsion centrifuge de  $C_3H_2$  ont pu être déterminées à partir de 188 transitions dont les fréquences sont comprises entre 18.3 et 410.3 GHz et caractérisées par des valeurs de  $J$  et de  $K_a$  telle que :

$$0 \leq J \leq 35 \quad \text{et} \quad 0 \leq K_a \leq 27$$

(les raies observées par Thaddeus et al (4) sont incluses dans ce calcul).

Parmi ces constantes figurent trois termes octiques et deux déciques de distorsion centrifuge vérifiant le critère de détermination que nous avons fixé à l'avance (une constante est considérée déterminée lorsque sa valeur à l'issue de la procédure de moindres carrés reste supérieure à trois fois la déviation standard calculée pour cette constante). Néanmoins, deux constantes sextiques demeurèrent faiblement déterminées au cours des itérations successives et furent fixées à zéro. Les constantes ainsi obtenues sont reportées dans le tableau XII. La déviation standard obtenue est de 18 KHz sur l'ensemble des transitions incluses dans le calcul.

Tableau XII : Constantes moléculaires du cyclopropénylidène C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>

A (MHz)	35092.5044	(15) <sup>a</sup>
B (MHz)	32212.9452	(15)
C (MHz)	16749.0306	(15)
$\Delta_J$ (kHz)	41.712	(30)
$\Delta_{JK}$ (kHz)	43.710	(19)
$\Delta_K$ (kHz)	62.071	(15)
$\delta_J$ (kHz)	16.3944	(32)
$\delta_K$ (kHz)	58.7257	(71)
$\phi_J$ (Hz)	0. <sup>b</sup>	
$\phi_{JK}$ (Hz)	2.740	(50)
$\phi_{KJ}$ (Hz)	9.701	(40)
$\phi_K$ (Hz)	7.885	(41)
$\phi_J$ (Hz)	0.1453	(76)
$\phi_{JK}$ (Hz)	0.721	(20)
$\phi_K$ (Hz)	0. <sup>b</sup>	
$L_{JK}$ (10 <sup>-3</sup> xHz)	-0.191	(39)
$L_{KJ}$ (10 <sup>-3</sup> xHz)	0.295	(52)
$L_K$ (10 <sup>-3</sup> xHz)	-0.383	(79)
$P_{JK}$ (10 <sup>-6</sup> xHz)	0.402	(63)
$P_{KJ}$ (10 <sup>-6</sup> xHz)	0.703	(85)
$P_K$ (10 <sup>-6</sup> xHz)	0. <sup>b</sup>	
Déviation standard : 18.0 kHz		
Nombre de raies utilisées : 188		



a) Les nombres entre parenthèses sont les incertitudes calculées (unité des derniers chiffres)

b) Ces constantes, faiblement déterminées, ont été fixées à zéro.

Il reste à mentionner qu'un certain nombre de raies d'intensité faible comparée à celle de  $C_3H_2$ , n'ont pas pu être identifiées. La présence des isomères II et III (le propadiénylidène et le propargylène mentionnés dans le paragraphe précédent) a été envisagée. Aucune étude spectroscopique n'étant disponible pour ces deux espèces moléculaires, seul un calcul prévisionnel de structure *ab initio* a permis l'évaluation des constantes de rotation, autorisant une prédiction de leurs spectres dans la gamme de fréquence étudiée. Malheureusement, si quelques raies pouvaient correspondre aux prévisions du calcul dans une zone spectrale délimitée, d'autres raies n'ont pas été observées là où elles auraient dû être d'après les prévisions dans d'autres intervalles de fréquence. Par conséquent, aucune conclusion positive n'a pu être tirée quant à la présence de ces molécules au sein de la décharge. Ces petites raies non identifiées peuvent provenir d'états excités de  $C_3H_2$  ou du methyl-acétylène, composé produit en abondance au sein d'une décharge dans l'allène.

b) Les monosubstitutions de  $C_3H_2$  :

Après  $C_3H_2$ , nous avons entrepris la recherche de transitions issues des monosubstitutions en  $^{13}C$  de cette molécule. La première investigation du spectre relative à ces entités et décrite précédemment a permis une bonne prévision des fréquences de rotation (de l'ordre de quelques MHz) autorisant ainsi une recherche et une mesure directe des raies avec le système à microprocesseur. Après une investigation systématique du spectre entre 115 et 250 GHz, 60 transitions appartenant à l'espèce isotopique  $^{13}C$  sur l'axe et 87 autres appartenant à l'isotopomère  $^{13}C$  hors de l'axe, ont pu être identifiées et mesurées. Ces transitions sont caractérisées par les valeurs de  $J$  et de  $K_a$  suivantes :

$$^{13}C \text{ sur l'axe} \quad : \quad 2 \leq J \leq 20 \quad \text{et} \quad 0 \leq K_a \leq 17$$

$$^{13}C \text{ hors de l'axe} : \quad 1 \leq J \leq 24 \quad \text{et} \quad 0 \leq K_a \leq 18$$

Les différences d'intensité entre les deux espèces en  $^{13}C$  dues à la statistique de spin, permettent d'expliquer en partie la différence du nombre de transitions observées pour chaque espèce.

Pour obtenir la substitution isotopique  $C_3HD$ , il était nécessaire

de substituer à un atome d'hydrogène, un atome de deutérium. Pour cela, comme nous l'avons mentionné dans le chapitre précédent, nous avons effectué au sein de la cellule une décharge dans un mélange deutérium-allène. Compte tenu des nouveaux mécanismes réactionnels nécessaires à la production de  $C_3HD$ , il a fallu déterminer les nouveaux paramètres optimums de la décharge, à savoir : une pression totale de 50 mtorr dont 15 mtorr pour le précurseur et une tension de fonctionnement de 1,3 kV donnant lieu à un courant de 110 mA. Dans ces conditions, l'abondance relative de l'isotopomère  $C_3HD$  a été estimée à 4%. Finalement, 125 raies ont pu être identifiées jusqu'à 300 GHz correspondant à des valeurs de  $J$  et de  $K_a$  telles que :

$$1 \leq J \leq 20 \quad \text{et} \quad 0 \leq K_a \leq 13$$

Les transitions mesurées pour les trois substitutions isotopiques observées, ont été reportées dans les tableaux  $A_2$ ,  $A_3$  et  $A_4$ , ces derniers étant regroupés dans l'annexe A. La monosubstitution en  $^{13}C$  hors de l'axe tout comme la présence d'un atome D dans  $C_3HD$ , entraîne une disparition de la symétrie du cyclopropénylidène. Cette rupture s'accompagne de la possibilité de transition de type a. Quoique la valeur du moment dipolaire correspondant puisse être importante pour  $C_3HD$  particulièrement - M.B. Bell et al ont calculé une valeur de 1.3D (74) - aucune transition de ce type n'a été recherchée.

Les paramètres d'asymétrie de Ray pour les trois monosubstitutions étant également inférieur à 0.9 (en valeur absolue), l'analyse des données expérimentales respectives de ces trois isotopomères s'est faite en utilisant comme hamiltonien, la réduction A de Watson dont l'expression a été formulée en première partie. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau XIII. Comme la présence d'atome plus lourd par rapport à  $C_3H_2$  le laissait présager, une diminution des constantes rotationnelles est effectivement observée pour les trois espèces étudiées. De même que pour la molécule mère,  $\phi_J$  n'a pu être déterminée pour aucun des isotopomères et a donc été fixée à zéro. Une indétermination trop grande sur les constantes  $\phi_J$ ,  $\phi_{JK}$  et  $\phi_K$  nous a contraint de fixer ces dernières aux valeurs de  $C_3H_2$  sauf pour  $C_3HD$  où deux d'entr'elles ont pu être déterminées. Signalons enfin que les écarts types restent du même ordre de grandeur que



Tableau XIII : Paramètres moléculaires des isotopomères en  $^{13}\text{C}$  ainsi que  $\text{C}_3\text{HD}$

Paramètres	$^{13}\text{C}$ sur l'axe	$^{13}\text{C}$ hors de l'axe	$\text{C}_3\text{HD}$
A (MHz)	33310.5201 (50) <sup>a</sup>	34857.1875 (25)	34517.5188 (16)
B (MHz)	32212.5804 (43)	31288.4887 (24)	26965.8135 (15)
C (MHz)	16331.2875 (27)	16443.0399 (22)	15098.4567 (12)
$\Delta J$ (kHz)	41.482 (45)	40.338 (35)	30.892 (13)
$\Delta JK$ (kHz)	36.618 (89)	38.941 (26)	51.623 (20)
$\Delta K$ (kHz)	53.679 (99)	65.734 (21)	61.068 (24)
$\delta J$ (kHz)	16.5134 (81)	15.9455 (40)	12.0039 (38)
$\delta K$ (kHz)	53.155 (20)	56.422 (10)	60.265 (11)
$\phi J$ (Hz)	0.	0.	0.
$\phi JK$ (Hz)	5.53 (26)	5.268 (18)	2.405 (44)
$\phi KJ$ (Hz)	-14.32 (49)	-11.019 (28)	-4.39 (16)
$\phi K$ (Hz)	9.94 (30)	7.318 (44)	2.66 (20)
$\phi J$ (Hz)	.1453 <sup>b</sup>	.1453 <sup>b</sup>	.2255 (73)
$\phi JK$ (Hz)	-.721 <sup>b</sup>	-.721 <sup>b</sup>	-.721 <sup>b</sup>
$\phi K$ (Hz)	0. <sup>b</sup>	0. <sup>b</sup>	3.706 (88)
$\sigma$ (kHz)	37.6	26.7	28.1
nombre de raies	60	87	126

a) Les nombres entre parenthèses sont les incertitudes calculées (unité des derniers chiffres)

b) Ces constantes ont été fixées aux valeurs obtenues pour la molécule mère

c) Déviation standard du calcul

pour  $C_3H_2$  sauf pour l'espèce monosubstituée en  $^{13}C$  sur l'axe où il est légèrement plus important du fait du nombre de transitions mesurées inférieur à ceux des autres isotopomères.

## 2 - Détermination des paramètres de structure :

### a) Considérations générales :

La spectroscopie micro-onde est l'une des méthodes parmi les plus largement utilisées qui fournit une évaluation précise des structures moléculaires. Dans l'approximation de Born-Oppenheimer, la seule structure qui demeure parfaitement invariante pour les divers isotopomères d'une molécule donnée est celle à l'équilibre dite structure " $r_e$ ". Malheureusement, bien que la spectroscopie à haute résolution soit à même de nous fournir des constantes rotationnelles très précises pour une série d'isotopomères donnée, il est très difficile d'atteindre la structure " $r_e$ " d'une molécule. Chaque constante de rotation comporte en effet une contribution vibrationnelle même dans l'état fondamental de vibration, qui peut se formuler comme suit :

$$B_{\beta v} = B_{\beta e} - \sum_i \alpha_i \left( v_i + \frac{d_i}{2} \right) - \sum_i \theta(v_i)$$

où  $\beta = x, y$  ou  $z$  et  $\theta(v_i)$  est une fonction qui représente l'ensemble des contributions d'ordre supérieur ou égal à 2 en  $v_i$ . L'obtention des constantes à l'équilibre nécessite donc la connaissance de toutes les corrections vibrationnelles, ce qui ne peut être réalisée que pour un très petit nombre de molécules simples.

Pour les molécules plus complexes, faute de pouvoir obtenir une structure " $r_e$ ", diverses méthodes d'approximations ont été développées en tenant compte, au moins partiellement, des effets vibrationnels. Citons par exemple : la structure rigide dite  $r_0$  (34), la structure de substitution dite  $r_s$  (75,76) et la structure par dépendance de masse dite  $r_m$  (77).

Une première étape, commune aux différentes approximations, consiste à calculer un jeu de constantes "déterminables" (encore appelées effectives) à partir des constantes expérimentales obtenues en utilisant l'hamiltonien réduit de Watson. Ces constantes effectives se rapprochent

de celles établies lors des premières formulations de l'hamiltonien de rotation d'une molécule (30) et peuvent être directement reliées au champ de force moléculaire et donc être utilisées pour la détermination des paramètres de structure. Ayant utilisé la forme réduite de type A comme hamiltonien pour les différents isotopomères de  $C_3H_2$ , nous rappelons dans le tableau XIV les relations permettant d'obtenir ces constantes effectives à partir de celles déterminées expérimentalement.

Tableau XIV : Détermination des constantes  
"déterminables" de Watson

---


$$\begin{aligned}
 A &= A^{(A)} + 2 \Delta_J \\
 B &= B^{(A)} + 2 \Delta_J + \Delta_{JK} - 2\delta_J - 2\delta_K \\
 C &= C^{(A)} + 2 \Delta_J + \Delta_{JK} + 2\delta_J + 2\delta_K
 \end{aligned}$$


---

L'information concernant la géométrie de la molécule est contenue dans les moments principaux d'inertie  $I_\alpha$  qui sont reliés aux constantes spectroscopiques effectives  $B_\alpha$  par la relation :

$$B_\alpha (\text{MHz}) = 505379.0631 (\text{MHz} \times \text{uma} \times \text{Å}^2) \times \frac{1}{I_\alpha (\text{uma} \times \text{Å}^2)}$$

où  $\alpha = x, y$  ou  $z$

Le facteur de conversion est obtenu à partir de la valeur en  $\text{cm}^{-1}$  publiée par G. Graner et al (57)

Le tableau XV reporte les jeux de constantes rotationnelles effectives obtenus pour les différents isotopomères de  $C_3H_2$  ainsi que les moments d'inertie correspondants :

Tableau XV : Constantes effectives et moments d'inertie correspondants de C<sub>3</sub>H<sub>2</sub> et de ses monosubstitutions

Espèce Moléculaire	Constantes rotationnelles effectives (MHz)	Moments d'inertie (uma x Å <sup>2</sup> )
C <sub>3</sub> H <sub>2</sub>	A = 35092.5874 (15) B = 32212.9219 (15) C = 16749.3074 (16)	I <sub>a</sub> = 14.40130532 (66) I <sub>b</sub> = 15.68870640 (78) I <sub>c</sub> = 30.1731325 (29)
<sup>13</sup> C sur l'axe	A = 33310.6032 (50) B = 32212.5606 (43) C = 16331.5464 (31)	I <sub>a</sub> = 15.1717175 (23) I <sub>b</sub> = 15.6888820 (22) I <sub>c</sub> = 30.9449608 (58)
<sup>13</sup> C hors de l'axe	A = 34857.2682 (25) B = 31288.4636 (24) C = 16443.3042 (24)	I <sub>a</sub> = 14.4985275 (11) I <sub>b</sub> = 16.1522493 (13) I <sub>c</sub> = 30.7346417 (45)
C <sub>3</sub> HD	A = 34517.580 (16) B = 26965.7824 (15) C = 15098.7146 (13)	I <sub>a</sub> = 14.64120759 (68) I <sub>b</sub> = 18.7414945 (11) I <sub>c</sub> = 33.4716614 (29)

b) Approximation "r<sub>0</sub>" :

Selon le nombre d'atomes et les symétries d'une molécule, il est parfois possible d'obtenir une structure à partir des moments d'inertie de cette molécule et des relations de moments d'ordre 1 (correspondant géométriquement aux relations du barycentre). La structure ainsi établie est dite "r<sub>0</sub>".

Avant d'entreprendre un tel calcul, il est nécessaire de connaître le nombre minimal de paramètres géométriques indépendants qu'il faut pour établir une structure complète de la molécule. A cette fin, Watson (78) a montré que le nombre théorique de paramètres minimum nécessaire pour déterminer la structure d'une molécule est égal au nombre de vibrations totalement symétriques de celle-ci. Or, la molécule de cyclopropénylidène possède quatre vibrations de ce type (62) et nécessite donc quatre relations indépendantes entre les coordonnées de ses atomes pour mener à bien un calcul de structure "r<sub>0</sub>".

A partir des moments d'inertie de la molécule, nous ne disposons que de deux moments indépendants, le troisième étant relié aux deux autres par la relation de planéité, à savoir :

$$I_c - I_a - I_b = 0$$

(c représentant l'axe perpendiculaire au plan de la molécule). La planéité de la molécule réduit également à deux les équations obtenues en projetant la relations du barycentre sur les axes définissant le plan de la molécule. Mais, dans ce plan, C<sub>3</sub>H<sub>2</sub> possède un axe de symétrie qui contient le barycentre de sorte que ce dernier ne nous fournit en définitive qu'une seule relation.

Il n'est donc pas possible d'évaluer une structure "r<sub>0</sub>" pour le cyclopropénylidène. Néanmoins, par structure "r<sub>0</sub>", on peut entendre le premier niveau d'approximation de la structure et la contribution des équations de moment d'une substitution isotopique peut être prise en compte pour obtenir une structure qui est également appelée "r<sub>0</sub>". Disposant de trois substitutions isotopiques pour C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>, il est préférable d'envisager directement les niveaux d'approximation suivant qui sont plus simples et

plus précis.

A partir des moments d'inertie de chaque isotopomère de  $C_3H_2$ , il est possible de vérifier la planéité de  $C_3H_2$ . Pour cela, on définit un défaut d'inertie à partir des trois moments d'une espèce isotopique, appelé  $\Delta_0$  (l'indice zéro rappelant le niveau d'approximation " $r_0$ ") et définit comme :

$$\Delta_0 = I_c - I_a - I_b$$

Le tableau XVI reporte les valeurs calculées pour les différents isotopomères de  $C_3H_2$  étudiées.

Tableau XVI : Défaut d'inertie des isotopomères de  $C_3H_2$

Espèce moléculaire	$\Delta_0$ (uma x Å <sup>2</sup> )
$C_3H_2$	0.08312
CH - <sup>13</sup> C - CH	0.08436
<sup>13</sup> CH - C - CH	0.08387
$C_3HD$	0.08896



A l'équilibre, le défaut d'inertie est strictement égal à zéro, mais pratiquement il traduit principalement les effets de vibration. Donc  $\Delta_0$  doit rester petit (notamment vis à vis des moments d'inertie), ce qui se vérifie dans le tableau XVI.

c) Structure " $r_s$ " :

Pour palier aux inconvénients inhérents à la méthode de structure " $r_0$ ", Kraitchmann d'abord (75) puis Costain (76) ont proposé une meilleure approximation de la structure à l'équilibre en définissant une structure par substitution (dite " $r_s$ "). L'hypothèse de base est : les paramètres de

structure restent identiques quel que soit l'espèce isotopique envisagée. Le principe consiste à déterminer la position de chaque atome par rapport au repère du centre de masse de la molécule mère à partir d'une monosubstitution isotopique de cet atome, ceci ayant pour conséquence de minimiser les effets vibrationnels. Du fait de l'axe de symétrie de  $C_3H_2$ , il suffit de connaître la position de trois atomes. Disposant des trois monosubstitutions de cette molécule, une structure "r<sub>s</sub>" a pu être calculée.

En représentation I<sup>r</sup>, les axes principaux d'inertie correspondent aux axes x, z comme indiqués sur la figure 11. La définition de l'angle que nous avons choisi en tant que paramètre de structure y est également représentée.

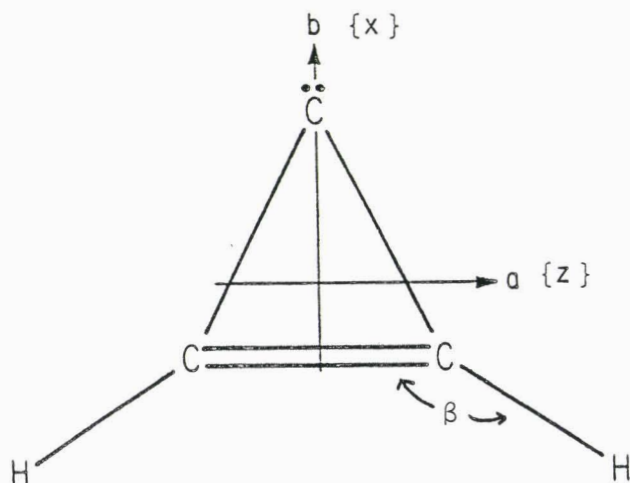


Figure 11 : Axes principaux d'inertie du cyclopropénylidène

Pour une molécule plane, l'expression des deux moments principaux d'inertie situés dans le plan de la molécule est :

$$I_x = \sum_i m_i z_i^2 \quad \text{et} \quad I_z = \sum_i m_i x_i^2$$

Désignons par X, Y, Z les coordonnées de l'atome substitué et par I'<sub>x</sub>, I'<sub>y</sub> et I'<sub>z</sub> les moments principaux d'inertie de la molécule monosubstituée ; I<sub>x</sub>, I<sub>y</sub> et I<sub>z</sub> représentant les moments d'inertie de la molécule

mère. Alors, l'expression reliant ces deux jeux de moments d'inertie peut s'écrire sous la forme :

$$I'_x = I_x + \mu Z^2 \quad \text{et} \quad I'_z = I_z + \mu X^2$$

où  $\mu$  représente la masse réduite :  $\mu = \frac{M \times \Delta m}{M + \Delta m}$ ,

$M$  représentant la masse de la molécule initiale et  $\Delta m$  la variation de masse de l'isotope par rapport à l'atome qu'il remplace. De ces deux équations, il est aisé de déterminer les coordonnées  $(X, Z)$  de l'atome substitué en fonction des moments principaux  $I_x$ ,  $I_z$  et  $I'_x$ ,  $I'_z$ . Nous obtenons ainsi les formules de Kraitchmann relatives à une toupie asymétrique plane (75) :

$$|X| = \left\{ \frac{1}{\mu} \frac{(I'_z - I_z)(I'_x - I_z)}{I_x - I_z} \right\}^{1/2}$$

et

$$|Z| = \left\{ \frac{1}{\mu} \frac{(I'_x - I_x)(I'_z - I_x)}{I_z - I_x} \right\}^{1/2}$$

Disposant des moments d'inertie de trois monosubstitutions différentes de  $C_3H_2$ , il est possible de calculer les coordonnées de tous les atomes de cette molécule et donc d'en déterminer une structure " $r_s$ " complète. Une première étape consiste à évaluer les masses réduites  $\mu$  relatives aux monosubstitutions en  $^{13}C$  puis en D. Les masses atomiques sont consignées dans le tableau XVII (58)

Tableau XVII : Masses atomiques des atomes nécessaires à la détermination de structure

Atome	Masse (uma) d'après (58)
$^{12}C$	12.000000
$^{13}C$	13.003354
H	1.007825
D	2.01410

A l'aide de ces valeurs, les masses réduites utilisées pour les calculs des coordonnées des atomes sont :



$$\begin{aligned} \mu_C &= 0.977553 \quad \text{pour les atomes de carbone} \\ \mu_H &= 0.980328 \quad \text{pour les atomes d'hydrogène} \end{aligned}$$

Spécifions par l'indice 1 les résultats concernant la substitution de l'atome  $^{12}\text{C}$  sur l'axe par un atome de  $^{13}\text{C}$ , par l'indice 2 la même opération relative au  $^{12}\text{C}$  hors de l'axe et par l'indice 3 celle portant sur l'atome d'hydrogène. L'application des relations de Kraitchmann explicitées auparavant, fournit les coordonnées atomiques suivantes :

$$\begin{cases} X_1 = 0.8878121 (34) \text{ \AA} \\ Z_1 = 0 \text{ \AA} \end{cases} ; \quad \begin{cases} X_2 = 0.3677829 (49) \text{ \AA} \\ Z_2 = 0.6621007 (19) \text{ \AA} \end{cases} ;$$

$$\text{et} \quad \begin{cases} X_3 = 0.9082989 (75) \text{ \AA} \\ Z_3 = 1.5917782 (34) \text{ \AA} \end{cases}$$

Les incertitudes données sur les coordonnées correspondent à celles résultant d'un calcul classique. Mais, sachant que ces coordonnées conduisent au calcul des paramètres géométriques de la molécule, les valeurs des incertitudes portant sur le sixième chiffre significatif paraissent optimistes. L'interprétation physique des erreurs calculés sur les coordonnées substituées est difficile à établir. Costain a proposé la formule suivante :  $\sigma(x) = \frac{K}{|x|}$  (où  $\sigma(x)$  représente l'erreur sur la coordonnée  $x$  et  $K$  est une constante) pour estimer une erreur tenant compte des effets de vibration et de torsion (79). Plus tard, en utilisant le nombre croissant des données expérimentales concernant les paramètres de structure, Van Eijck a effectué un traitement statistique de ces données (80). Il est ainsi parvenu à montrer qu'il existait une variation de la constante  $K$  suivant le type d'atome substitué. Pour  $\text{C}_3\text{H}_2$ , nous avons donc effectué ce type de calcul d'erreur en utilisant pour  $K$  la valeur de  $0.0005 \text{ \AA}^2$  pour une substitution d'un  $^{12}\text{C}$  par un  $^{13}\text{C}$  et une valeur de  $0.0007 \text{ \AA}^2$  pour une substitution d'un atome H par D. Les résultats ainsi obtenus sont :

$$\begin{cases} X_1 = 0.88781 (56) \text{ \AA} \\ Z_1 = 0 \text{ \AA} \end{cases} ; \quad \begin{cases} X_2 = 0.3678 (13) \text{ \AA} \\ Z_2 = 0.66210 (76) \text{ \AA} \end{cases}$$

$$\text{et} \quad \begin{cases} X_3 = 0.90830 (77) \text{ \AA} \\ Z_3 = 1.59178 (44) \text{ \AA} \end{cases}$$

Ces coordonnées permettent de déterminer les paramètres de structure à

l'aide des expressions suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} d(C = C) = 2 \times Z_2 \\ d(C - C) = \sqrt{(X_1 + X_2)^2 + Z_2^2} \\ \beta = \arctg\left(\frac{Z_3 - Z_2}{X_3 - X_2}\right) + \frac{\pi}{2} \\ d(C - H) = \frac{Z_3 - Z_2}{\cos\left(\beta - \frac{\pi}{2}\right)} \end{array} \right.$$

Les paramètres obtenus sont :

$$\left\{ \begin{array}{l} d(C = C) = 1.3242 (14) \text{ \AA} \\ d(C - C) = 1.4195 (15) \text{ \AA} \\ \beta = 149.831 (63)^\circ \\ d(C - H) = 1.0754 (17) \text{ \AA} \end{array} \right.$$

Les résultats ainsi obtenus sont reportés sur la figure 12 afin de les comparer aux résultats des calculs *ab initio*.

#### d) Structure "r<sub>m</sub>" :

Bien que les effets vibrationnels aient été partiellement pris en compte dans la structure "r<sub>s</sub>", les coordonnées établies se référant systématiquement au repère du centre de masse de la molécule mère, il subsiste néanmoins une difficulté quant à l'estimation de la variation des effets vibrationnels lors d'un passage d'une forme isotopique à une autre.

A partir d'une analyse théorique plus complète, Watson a introduit une autre méthode de calcul de structure (77). Cette méthode utilise les problèmes posés par la détermination de structure "r<sub>0</sub>" (comme l'influence des vibrations ou les résultats différents suivant l'isotopomère de référence) comme moyens pour estimer les contributions vibrationnelles.

Un calcul exact étant fort compliqué, des équations simplifiées peuvent néanmoins être obtenues si les effets dus au changement d'isotope sur les contributions vibrationnelles sont interprétés au premier ordre comme des variations de masses par une méthode qui est pratiquement équi-

valente à une théorie des perturbations au premier ordre. Il est alors possible d'estimer les moments d'inertie d'un isotopomère donné en substituant successivement chaque atome. Puis, en réitérant ce calcul pour plusieurs isotopomères de références, on obtient une nouvelle approximation de la structure " $r_e$ " qui est appelée structure " $r_m$ " (la méthode de calcul correspondante étant quant à elle connue sous le nom de méthode de "dépendance de masse"). Quel que soit le type de molécule envisagée, la seule propriété mathématique nécessaire à l'élaboration de cette méthode est : les paramètres moléculaires sont des fonctions homogènes des masses (77).

Etablissons tout d'abord les relations permettant d'obtenir les moments principaux d'inertie dépendant des masses. Désignons par  $(I_x^\circ, I_z^\circ)$  le couple de moments d'inertie de référence. Les coordonnées de substitution dérivées des formules de Kraitchmann peuvent s'écrire, en faisant ressortir les différences entre moments d'inertie, sous la forme :

$$(I) \quad \begin{cases} \{x_S(i)\}^2 = \frac{\Delta I_z^\circ}{\mu i} \left\{ 1 + \frac{\Delta I_x^\circ}{I_x^\circ - I_z^\circ} \right\} \\ \{z_S(i)\}^2 = \frac{\Delta I_x^\circ}{\mu i} \left\{ 1 + \frac{\Delta I_z^\circ}{I_z^\circ - I_x^\circ} \right\} \end{cases}$$

Introduisons les contributions vibrationnelles des moments d'inertie sous la forme :

$$I_x^\circ = I_x^e + \epsilon_x \quad \text{et} \quad I_z^\circ = I_z^e + \epsilon_z$$

$$\text{où } \epsilon_a \cong \frac{I_a^e}{2 \cdot B_a^e} \times \sum_k \alpha_k^a \cdot d_k^a \quad \text{avec } a = x, z$$

De cette expression, sachant que  $I_a$  est de degré 1 par rapport aux masses,  $B_a$  de degré -1 et  $\alpha_k^a$  de degré  $-\frac{3}{2}$ , nous obtenons le degré de  $\epsilon$  à savoir :  $\frac{1}{2}$ .

En reportant ces expressions dans le système (I) et en développant les termes  $\epsilon_a' - \epsilon_a$  en série de Taylor par rapport à  $\Delta \mu i$ , nous obtenons :

$$\begin{aligned} \{x_S(i)\}^2 &= \{x_e(i)\}^2 + \frac{\partial \epsilon_z}{\partial \mu i} + \left\{ \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \epsilon_z}{\partial \mu i^2} + M^{-1} (\{x_e(i)\}^2 + \frac{\partial \epsilon_z}{\partial \mu i}) \right. \\ &+ (\{x_e(i)\}^2 + \frac{\partial \epsilon_z}{\partial \mu i}) (\{z_e(i)\}^2 + \frac{\partial \epsilon_x}{\partial \mu i}) / (I_x^\circ - I_z^\circ) + f(\Delta I_x^\circ) \left. \right\} \Delta \mu i + \theta(\Delta \mu i) \end{aligned}$$

où  $f(\Delta I_x^\circ)$  représente les contributions d'ordre 1 en  $\Delta \mu i$  du développement de  $\Delta I_x^\circ / (I_x^\circ - I_z^\circ)$  et  $\theta(\Delta \mu i)$  représente toutes les contributions d'ordre supérieur à 1 en  $\Delta \mu i$ . Une expression similaire est obtenue pour  $\{z_S(i)\}^2$ .

Faisons maintenant l'approximation de négliger la contribution des termes d'ordre supérieurs ou égaux à un dans les expressions obtenues ci-dessus. Alors, le système (I) devient :

$$\text{II} \quad \left\{ \begin{array}{l} \{x_S(i)\}^2 \cong \{x_S^e(i)\}^2 + \frac{\partial \varepsilon_Z}{\partial m_i} = \frac{\partial I_Z^o}{\partial m_i} \\ \{z_S(i)\}^2 \cong \{z_S^e(i)\}^2 + \frac{\partial \varepsilon_X}{\partial m_i} = \frac{\partial I_X^o}{\partial m_i} \end{array} \right.$$

Multiplions maintenant par  $m_i$  chaque membre du système (II) puis sommions sur toutes les valeurs de  $i$ . Alors, apparaissent deux termes de la forme :  $\sum_i m_i \frac{\partial \varepsilon_a}{\partial m_i}$ . Sachant que  $\varepsilon_a$  est de degré 1/2 par rapport aux masses (77), nous allons appliquer le théorème d'Euler relatif aux fonctions homogènes de degré  $n$  qui stipule que si  $f$  est une fonction homogène par rapport à la variable  $m_i$  de degré  $n$ , alors :

$$\sum_i m_i \frac{\partial f}{\partial m_i} = n f.$$

Le système (II) permet une évaluation des moments d'inertie  $I_a^e$  par "dépendance de masse" et conduit aux définitions suivantes (77) :

$$\text{(III)} \quad \left\{ \begin{array}{l} I_X^m = 2 I_X^S - I_X^o \\ I_Z^m = 2 I_Z^S - I_Z^o \end{array} \right.$$

Comme nous l'avons vu précédemment, une autre constante intéressante pour une molécule plane comme le cyclopropénylidène, est le défaut d'inertie. Nous allons donc établir selon le même type de raisonnement que pour les moments d'inertie, un défaut d'inertie dépendant des masses appelé  $\Delta m$ .

La substitution isotopique de l'atome  $i$  fournit une valeur approchée de la dérivée du défaut d'inertie par rapport aux masses :

$$\frac{\partial \Delta o}{\partial m_i} \cong \frac{\Delta o' - \Delta o}{\Delta m_i}$$

De cette valeur calculée pour tout les atomes  $i$ , découle la définition du défaut d'inertie par substitution :

$$\Delta_S = \sum_i m_i \left( \frac{\partial \Delta_0}{\partial m_i} \right)$$

L'évaluation de la somme du second membre se fait en utilisant l'expression de la dérivée de  $\Delta_0$  énoncée ci-dessus. Pour connaître le degré de la fonction homogène  $\Delta_0$  par rapport aux masses, il suffit d'explicitier ce paramètre en fonction de  $\epsilon_a$ . Alors,  $\Delta_0$  ne dépendant plus que d'une combinaison linéaire des  $\epsilon_a$  est également de degré 1/2 par rapport aux masses. Après application du théorème d'Euler à  $\Delta_0$ , nous obtenons :

$$\Delta_S = \frac{1}{2} \Delta_0$$

A partir de cette expression, Watson a défini un défaut d'inertie "dépendant des masses" :

$$\Delta_m = 2\Delta_S - \Delta_0$$

D'après les résultats du tableau XVI concernant les défauts d'inertie, nous avons calculé les valeurs des trois rapports  $(\Delta_0' - \Delta_0)/\Delta m_i$  où  $\Delta_0$  est relatif à la molécule mère  $C_3H_2$  et  $\Delta_0'$  aux 3 monosubstitutions successives. Les valeurs trouvées sont de :

0.0012359	avec le	$\Delta_0'$	de	HC - <sup>13</sup> C̈ - CH
0.0007475	avec le	$\Delta_0'$	de	H <sup>13</sup> C - C̈ - CH
0.0058036	avec le	$\Delta_0'$	de	HC - C̈ - CD

Puis, nous obtenons :

$$\Delta_S = 0.044469 \text{ uma} \times \text{Å}^2 \quad \text{et} \quad \Delta_m = 0.005817 \text{ uma} \times \text{Å}^2$$

Nous constatons bien que  $\Delta_m$  est inférieur à  $\Delta_0$  et se rapproche par conséquent de la valeur à l'équilibre (c'est-à-dire zéro).

L'absence de données sur les isotopes disubstitués n'autorise qu'un calcul complet de coordonnées " $r_s$ " : celui où l'isotopomère de référence est la molécule mère. Ce calcul, effectué précédemment, nous fournira donc un seul couple de moment d'inertie "dépendant des masses", ce qui est

insuffisant pour obtenir une structure " $r_m$ " complète. Compte tenu qu'en pratique, l'une des limitations relatives à cette structure concerne, d'après son auteur (77) la détermination des coordonnées d'atomes légers, nous fixerons celles des atomes d'hydrogène à leurs valeurs calculées dans le cadre de la structure " $r_s$ ". Il ne reste donc plus comme inconnue que les quatre coordonnées des atomes de carbone.

Tout d'abord, la symétrie de la molécule réduit à trois ce nombre d'inconnues (une coordonnée étant nulle). Il ne restera donc qu'à ajouter aux deux équations de moments d'inertie "dépendant des masses", une relation liant les coordonnées entr'elles. Nous avons choisi la projection de la relation du barycentre sur l'axe b.

La première étape du calcul consiste à obtenir les valeurs numériques des moments d'inertie dérivant de la structure " $r_s$ ". Désignons par  $(I_x^S, I_z^S)$  le couple formé par ces moments. A l'aide des coordonnées  $(X_i, Z_i)$   $i = 1, 2, 3$  déterminées dans le cadre de la structure " $r_s$ ", les expressions de  $I_x^S$  et  $I_z^S$  s'écrivent :

$$\begin{cases} I_x^S = 12 X_1^2 + 24 X_2^2 + 2.01565 X_3^2 \\ I_z^S = 24 Z_2^2 + 2.01565 Z_3^2 \end{cases}$$

soit numériquement :

$$\begin{cases} I_x^S = 14.3680 (24) \text{ uma } \times \text{Å}^2 \\ I_z^S = 15.62814 (53) \text{ uma } \times \text{Å}^2 \end{cases}$$

De ces valeurs, découlent celles des moments  $I_x^m$  et  $I_z^m$  qui sont :

$$\begin{cases} I_x^m = 14.33550 (37) \text{ uma } \times \text{Å}^2 \\ I_z^m = 15.56772 (15) \text{ uma } \times \text{Å}^2 \end{cases}$$

Désignons par  $X_1^I, X_2^I$  et  $Z_2^I$  les coordonnées des atomes de carbone à déterminer en accord avec les relations utilisées dans le cadre de la structure " $r_s$ ". Alors, les deux équations de moments conduisent au système suivant :

$$(IV) \begin{cases} 14.33550 = 12(X_1')^2 + 24(X_2')^2 + 1.66294 \\ 15.56772 = 24(Z_2')^2 + 5.10718 \end{cases}$$

Ajoutons à ce système l'équation dérivée de l'expression du barycentre qui s'écrit :

$$X_1' = 2 X_2' + 0.152568$$

Alors, la résolution du système IV en utilisant cette équation donne les coordonnées suivantes :

$$\begin{cases} X_1' = 0.88684 (56) \text{ \AA} \\ X_2' = 0.3671 (14) \text{ \AA} \\ Z_2' = 0.66021 (29) \text{ \AA} \end{cases}$$

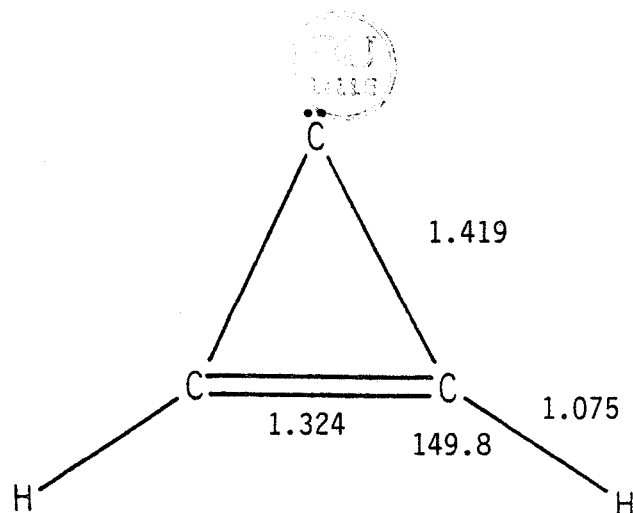
A partir des coordonnées ainsi calculées, les expressions établies précédemment entre les paramètres de structure et les coordonnées des atomes, conduisent à la détermination des paramètres géométriques suivants :

$$\begin{cases} d(C = C) = 1.3204 (13) \text{ \AA} \\ d(C - C) = 1.4171 (11) \text{ \AA} \end{cases}$$

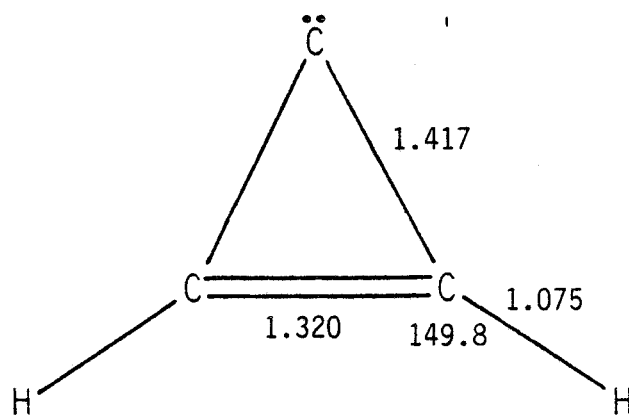
Les deux structures expérimentales évaluées précédemment sont visualisées sur la figure 12, par ordre de précision croissante par rapport à la structure à l'équilibre. C'est l'évaluation de cette dernière qui constitue l'objet des calculs de structure *ab initio*. Nous avons donc reporté sur la même figure, après comparaison avec nos résultats expérimentaux, la structure qui présente les écarts les plus homogènes par rapport aux structures "r<sub>s</sub>" et "r<sub>m</sub>" parmi les différentes structures théoriques calculées par Lee et al (62). Cette structure a été obtenue à partir d'une base prenant en compte les effets de polarisation (DZ+p) et à un niveau d'approximation élevé (TCSCF).

Les paramètres géométriques obtenus à partir de l'approximation "r<sub>m</sub>" mettent en évidence l'amélioration apportée quant à l'évaluation de la structure à l'équilibre par rapport à l'approximation "r<sub>s</sub>". Il est possible alors de comparer ces résultats à ceux du tableau II (contenant les paramètres de structure du cyclopropène). La longueur de la double liaison

Structure "r<sub>s</sub>" \*



Structure "r<sub>m</sub>"



Structure théorique

Approximation : TCSCF

Base : DZ + P

d'après ( 62 )

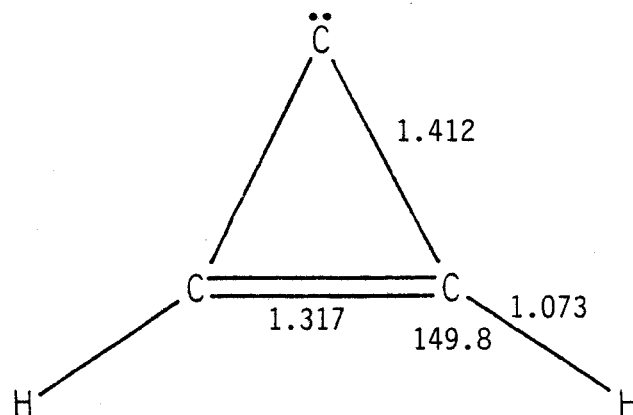


Figure 12 : Comparaison des diverses structures de C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>

\* Les longueurs sont en Å et les angles en degrés.



du cyclopropénylidène se rapproche de la liaison éthylénique (1.34 Å) alors que la simple liaison C-C s'est contractée, se rapprochant ainsi, elle aussi, d'une liaison éthylénique. Donc, par rapport au cyclopropène, nous observons bien une délocalisation des électrons  $\pi$  de la double liaison vers l'orbitale p vacante située sur le carbone divalent, ce qui justifie le caractère nucléophile du cyclopropénylidène mentionné par plusieurs auteurs (8,9).

#### CONCLUSION :

Depuis la découverte de  $C_3H_2$  dans le milieu interstellaire, cette molécule a été mise en évidence dans un grand nombre de sources galactiques et extragalactiques comme l'a souligné l'introduction de la présente étude. Cette particularité a fait envisager à certains astrophysiciens son utilisation comme fonction de densité pour les divers nuages interstellaires (59). A cet égard, les constantes spectroscopiques du cyclopropénylidène obtenues et consignées dans le tableau XII apporteront la précision requise pour ce genre d'investigation. Parallèlement, l'étude de la distorsion centrifuge des monosubstitutions de  $C_3H_2$  a permis la découverte de ces entités dans le milieu interstellaire. Ce sont tout d'abord les isotopomères en  $^{13}C$  qui ont été détectés dans plusieurs sources (5,7). Ensuite,  $C_3HD$  a pu être identifié sur la base d'une raie interstellaire dans le nuage sombre TMC1 (6). Le rapport d'abondance de  $C_3HD$  sur  $C_3H_2$  a été trouvé égal à environ 0.03. Ce rapport, confirmé par la suite dans TMC1 ainsi que dans d'autres sources (81) est le plus fiable de ceux concernant les molécules deutérées au sein de TMC1 et apporte ainsi une donnée expérimentale précieuse concernant l'établissement d'une voie plausible de formation de cette molécule. La synthèse des isotopomères de  $C_3H_2$  au sein de notre laboratoire suivie de la détermination des constantes rotationnelles des molécules correspondantes a donc d'ores et déjà répondu à l'attente des astrophysiciens à en juger par le nombre de publications déjà parues sur ces molécules.

Hormis l'intérêt astrophysique, l'importance des signaux détectés sur  $C_3H_2$  et l'obtention de raies provenant des monosubstitutions en  $^{13}C$  en abondance naturelle ont révélées une méthode de synthèse efficace pour le cyclopropénylidène et ses dérivés isotopiques. Enfin, concernant les

calculs *ab initio*, la structure " $r_m$ " menée à son terme sur le cycle  $C_3H_2$  a d'une part fourni des éléments de comparaison aux résultats théoriques et, d'autre part, confirmé expérimentalement la délocalisation des électrons  $\pi$  de la double liaison vers l'orbitale p vacante du carbone divalent.



3ÈME P A R T I E

L'AMINOACETONITRILE :  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CN}$

---

## INTRODUCTION :

Parmi toutes les molécules interstellaires, y compris les radicaux libres et les ions, découvertes à ce jour par les radioastronomes, plus des trois quarts contiennent au moins un atome de carbone (82). Ceci atteste une prédominance de la chimie organique dans le milieu interstellaire et permet d'y envisager l'existence de molécules prébiotiques. Comme des acides aminés ont déjà été découverts dans certaines météorites (les condrites carbonées) et même dans des échantillons de roches lunaires (83), plusieurs astronomes ont spéculé sur la présence de la glycine, le plus simple des acides aminés, à partir de molécules présentes dans le MIS (84).

Parmi les différentes voies d'accès possible, l'une d'entr'elles faisant intervenir l'acide cyanhydrique (HCN) et la méthanimine ( $\text{CH}_2\text{NH}$ ) et ayant déjà été observée par Miller <sup>\*</sup>(85) semble la plus plausible. De plus, des chimistes ont mis en évidence un équilibre réactionnel entre ces deux espèces moléculaires et l'aminocétonitrile, même à très basse température (86). Cette propriété, ajoutée à la découverte faite par ailleurs des espèces HCN et  $\text{CH}_2\text{NH}$  dans le MIS, renforce l'intérêt astrophysique de l'aminocétonitrile et a motivé la présente étude sur la distorsion centrifuge de cette molécule.

Préalablement à ce travail, trois analyses micro-ondes de  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CN}$  en basse fréquence avaient été effectuées (84, 87, 88), apportant les résultats suivants :

- i) Détermination des trois constantes de rotation et de la structure (88)
- ii) Analyse quadripolaire précise (84)
- iii) Détermination du moment dipolaire et estimation des deux premières constantes de distorsion centrifuge (87)

Ces études portent sur un petit nombre de raies caractérisées par :  $J \ll 11$  et  $K_a \ll 3$ . Comme l'analyse de la distorsion centrifuge nécessite la prise en compte de niveaux d'énergie plus élevés et plus nombreux, nous avons donc axé notre étude sur le relevé du spectre en haute fréquence afin de déterminer précisément les paramètres de distorsion centrifuge de  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CN}$  jusqu'à un ordre plus élevé dans le développement en série de

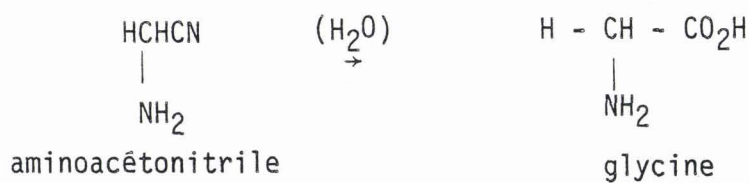
watson.

Après des rappels concernant la synthèse de la molécule, nous aborderons le mode opératoire que nous avons utilisé. Les résultats expérimentaux seront ensuite présentés puis l'analyse et la discussion de ces résultats termineront cette partie.

\*Les expériences de S. Miller ont marqué une étape importante dans la compréhension de l'apparition des molécules prébiotiques sur Terre. En particulier, il a montré que la principale voie d'accès vers les acides aminés passe par une réaction de Strecker en présence d'ammoniac (85) résumée par le schéma suivant :



L' $\alpha$ -aminonitrile ainsi formé s'hydrolyse ensuite pour générer l'acide correspondant. Dans le cas où le radical R se réduit à un atome d'hydrogène, cette dernière réaction conduit à la synthèse de la glycine, le plus simple des acides aminés, selon le schéma ci-dessous :



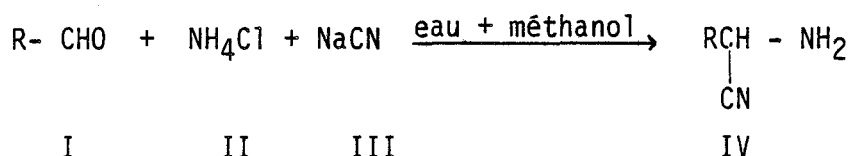
I - PARTIE EXPERIMENTALE :

1 - Synthèse de l'aminocétonitrile :

La synthèse des molécules présentant la forme générale suivante :  

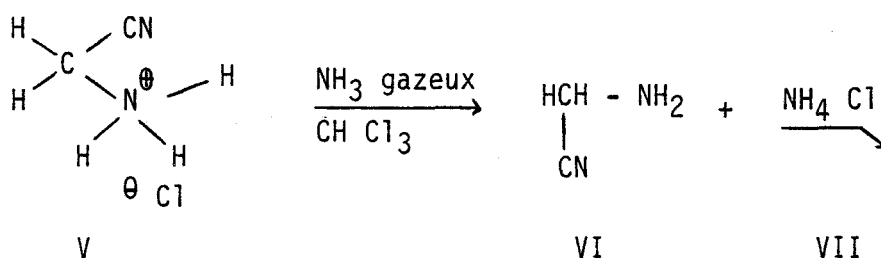
$$\begin{array}{c} \text{RCH} - \text{NH}_2 \\ | \\ \text{CN} \end{array}$$
 (appelées  $\alpha$ -aminonitriles IV) est généralement obtenue par une

réaction de Strecker lors de la condensation d'un aldehyde (I), d'un sel d'ammonium quaternaire (II) et du cyanure de sodium (III) dans l'eau et le méthanol suivant la réaction (89) :



Bien que cette préparation conduise à d'excellents rendements, lorsque l' $\alpha$ -aminonitrile formé est non substitué comme c'est le cas pour l'aminocétonitrile (VI), IV réagit *in situ* avec I par une réaction de condensation. Celle-ci ne peut être évitée et entraîne une baisse des rendements de la réaction initiale qui deviennent alors très moyens (89).

Depuis quelques années, un produit pouvant servir de précurseur pour  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CN}$  est commercialisé et permet d'obtenir cette molécule plus simplement et avec de meilleurs rendements. Il s'agit du chlorhydrate de l'aminocétonitrile (V). C'est à partir de cette entité que Denis et al ont synthétisé l'aminocétonitrile avec un très bon rendement selon le processus suivant (89) :



Expérimentalement, V est ajouté au chloroforme anhydre sous agitation magnétique. Le sel en suspension est neutralisé par un courant d'ammoniac gazeux sec. Le chlorhydrate d'ammonium (VII) est ensuite totalement précipité par addition d'un solvant apolaire (le pentane en l'occurrence). Après

filtration et concentration, on obtient l'aminocétonitrile (VI) brut avec un rendement de 95 %, le produit étant suffisamment pur pour être utilisé directement (pureté > 96 %).

L'aminocétonitrile ainsi formée est relativement stable mais doit néanmoins être conservé à une température inférieure à moins trente degrés Celsius pour éviter toute polymérisation (89).

## 2 - Mode opératoire :

Le spectromètre utilisé est celui schématisé sur la figure 2. La cellule employée est identique à celle décrite dans le paragraphe concernant  $C_3H_4$ . L'aminocétonitrile synthétisé par Denis et al est directement introduite sous vide jusqu'à une pression d'environ 20 mtorr. Après introduction de la molécule, la cellule est isolée du système de pompage et pendant un laps de temps moyen de 20 mn, des rapports acceptables de signaux sur bruit (c'est-à-dire autorisant une mesure de la raie correspondante) ont pu être observés pour plusieurs transitions à partir du même échantillon de produit. Entre deux expériences,  $NH_2CH_2CN$  est placé dans un bain réfrigérant à une température de l'ordre de  $-35^\circ C$  afin d'éviter toute décomposition.

## II - RESULTATS ET ANALYSE :

### 1 - Résultats expérimentaux :

Nous avons effectué une première recherche des raies de  $NH_2CH_2CN$  à partir d'un calcul prévisionnel utilisant les constantes spectroscopiques déterminées par Brown et al (84). Environ une soixantaine de raies -toutes de type a- d'intensités importantes ont été attribuées à l'aminocétonitrile. Ajoutées aux mesures faites en basses fréquences déjà existantes, elles ont permis une première analyse de la distorsion centrifuge à partir de la réduction A de l'hamiltonien de Watson.

Ces premiers résultats ont permis une nouvelle prédiction du spectre dans le domaine millimétrique et submillimétrique. Les fréquences d'une centaine de raies ont ainsi pu être mesurées et une trentaine d'autres raies présentant soit des dédoublements, soit des profils asymétriques ont été enregistrés graphiquement. En effet, l'interaction hyperfine qua-



dripolaire due à la présence de deux atomes d'azote de spin nucléaire égal à un, démultiplie chaque transition en plusieurs composantes qui peuvent donner lieu à des profils de raies caractéristiques.

Un décalage des fréquences, notamment pour les grandes valeurs de J, subsistait toujours malgré l'amélioration de la précision du calcul. En fait, la valeur du paramètre d'asymétrie de Ray qui vaut -0.965, suggère de considérer l'aminocétonitrile comme une toupie asymétrique proche d'une toupie symétrique allongée et donc d'utiliser la réduction S de l'hamiltonien de Watson, décrit dans la première partie. Ainsi, d'une part la précision sur le calcul des fréquences de transitions s'est amélioré et d'autre part les termes sextiques de distorsion centrifuge étaient suffisamment importants pour nécessiter l'introduction dans l'hamiltonien de distorsion des termes diagonaux principaux d'ordre supérieur à six. Les termes octiques et dectiques ajoutés à l'hamiltonien de départ sont les suivants (34) :

$$\hat{H}_d^{(8)} = - L_{JK} \hat{p}^4 \hat{p}_Z^4 - L_{KJ} \hat{p}^2 \hat{p}_Z^6 - L_K \hat{p}_Z^8$$

et

$$\hat{H}_d^{(10)} = P_{JK} \hat{p}^4 \hat{p}_Z^6 + P_{KJ} \hat{p}^2 \hat{p}_Z^8 + P_K \hat{p}_Z^{10}$$

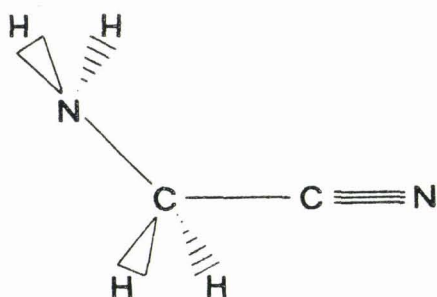
## 2 - Identification des transitions enregistrées graphiquement :

Afin d'intégrer un maximum de transitions dans une procédure de moindres carrés en vue de déterminer les constantes de distorsion centrifuge de l'aminocétonitrile, nous avons entrepris tout d'abord une simulation par ordinateur des raies susceptibles de présenter une structure hyperfine quadripolaire à partir des constantes d'interaction quadripolaire déterminées par Brown et al (84). Cette simulation a été adaptée pour un traceur de courbes (Benson) à partir d'un programme calculant les fréquences des transitions hyperfines et leurs intensités relatives pour une molécule contenant deux noyaux quadripolaires. Les constantes de couplage hyperfines utilisées pour ce calcul sont reportées dans le tableau XVII. Les numéros 1 (respectivement 2) de ce tableau se réfèrent à l'atome d'azote appartenant au groupement amine (respectivement nitrile) de la molécule. Ces deux groupements sont visualisés sur la figure 13.

Tableau XVII : Constantes de couplage hyperfines d'après Brown et al (84)

$\chi_{aa}(1)$	=	- 2.77 (0.04) MHz
$\chi_{bb}(1)$	=	1.20 (0.09) MHz
$\chi_{aa}(2)$	=	-3.48 (0.03) MHz
$\chi_{bb}(2)$	=	1.50 (0.06) MHz

groupement  
amine



Groupement  
nitrile

Figure 13 : Groupements chimiques de  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CN}$

La comparaison entre les transitions enregistrées et leurs simulations par ordinateur, a révélé que la résolution du spectromètre utilisé, ne permettait pas, dans la majorité des cas, d'observer la structure quadripolaire des raies dans la gamme de fréquence étudiée. Par conséquent, les multiplets enregistrés n'appartiennent pas au spectre de l'aminocétonitrile. Quelques raies asymétriques ont cependant pu être attribuées à cette molécule. L'évaluation de l'écart entre le sommet de la raie observée et la fréquence centrale de celle-ci a été effectuée sur la simulation par ordinateur et a permis de l'inclure dans la procédure de moindres carrés. Deux triplets ont également pu être identifiés comme appartenant à deux transitions de  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ . Les figures 14 et 14 bis les reproduisent ainsi que leurs simulations théoriques et confirment la qualité des constantes d'interaction quadripolaires obtenues par Brown et al (84).

Afin de déterminer l'origine des autres multiplets, nous avons comparé leurs fréquences avec celles de HCN (90,91) et de  $\text{CH}_2\text{NH}$  (92), ces

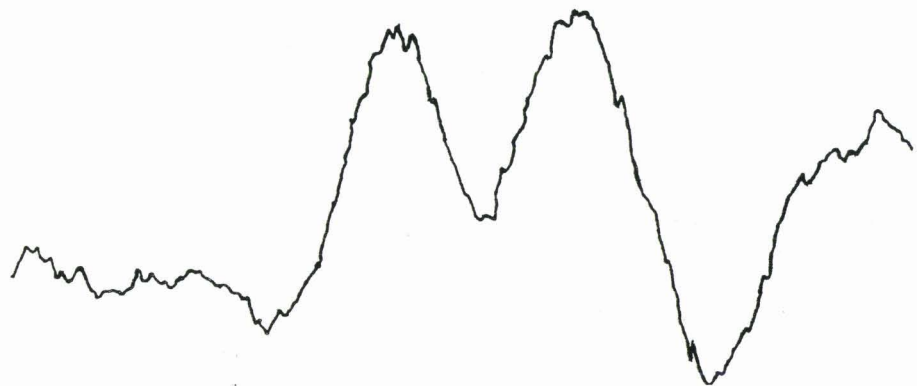
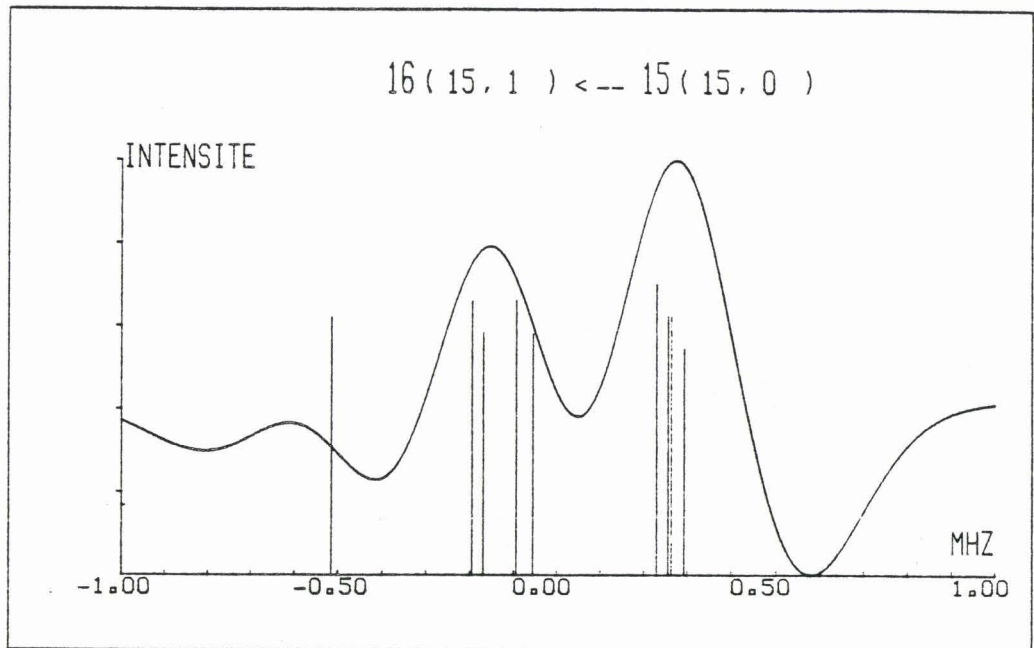


Figure 14 : Identification de la structure hyperfine de la transition  $16, 15, 1 - 15, 15, 0$  par comparaison avec une simulation théorique d'après les données quadripolaires de Brown et al (84)

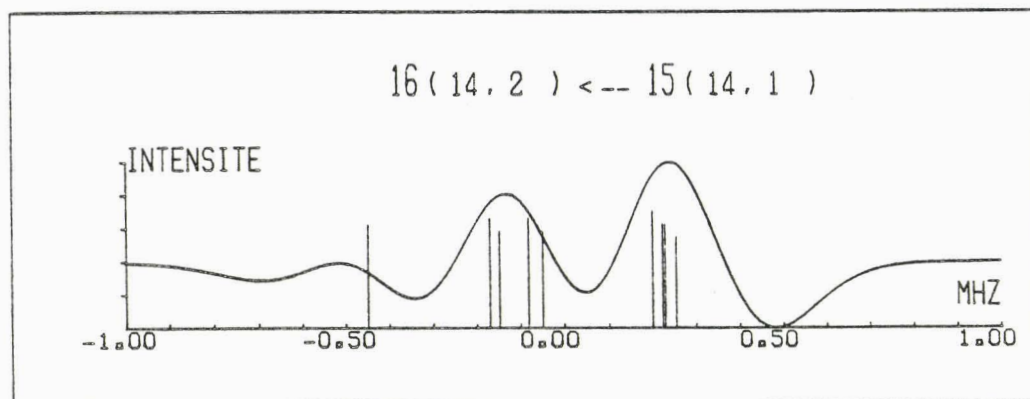


Figure 14 bis : Identification de la structure hyperfine de la transition  $16, 14, 2 - 15, 14, 1$  par comparaison avec une simulation théorique d'après les données quadripolaires de Brown et al (84)

deux entités pouvant coexister avec l'aminocétonitrile (86). Aucune identification n'a pu être effectuée. Ces divers multiplets enregistrés proviennent donc soit d'états excités de l'aminocétonitrile, soit de produits de décomposition de cette molécule. Les variations de température subies par l'échantillon entre le stockage et les différentes expérimentations peuvent expliquer cette décomposition (polymérisation en particulier).

### 3 - Calcul des constantes de distorsion centrifuge de $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ :

En définitive, en incluant les mesures des raies en basses fréquences relevées expérimentalement par J.N. Macdonald et al (87), H. Pickett (88) et Brown et al (84), 154 transitions ont été analysées par une procédure de moindres carrés pondérés et ont été reportées dans le tableau XVIII. Compte tenu des valeurs des composantes du moment dipolaire évaluées par Pickett (88), à savoir :

$$\mu_a = 2.577(7) \text{ D} \quad \text{et} \quad \mu_b = 0.5754(10) \text{ D}$$

seules 19 transitions de type b ont été mesurées.

L'examen des enregistrements graphiques a permis d'apporter quelques raies supplémentaires au calcul pour lesquelles d'une part l'effet d'interaction quadripolaire était négligeable et d'autre part leur intensité était supérieure aux transitions non identifiées voisines. Parmi les deux transitions présentant une structure hyperfine quadripolaire identifiée, la raie 16,15,1 - 15,15,0 (figure 14) n'a pu être incluse dans le calcul probablement à cause du déplacement de la fréquence centrale lié à la présence d'une raie intense et proche, en haute fréquence. Notons également que deux transitions relevées par J.N. Macdonald et al (87) présentaient un écart entre fréquences calculées et observées supérieur à 150 khz et n'ont pas été incluses dans la procédure de moindres carrés.

Finalement, quinze constantes de distorsion centrifuge dont trois octiques et une dectique, ont pu être déterminées et ont été reportées dans le tableau XIX. La valeur de  $h_1$  demeurant faiblement déterminée au cours des itérations successives, a finalement été fixée à zéro. La déviation standard obtenue est  $\sigma = 27.2 \text{ kHz}$  ce qui est du même ordre de grandeur que les erreurs expérimentales estimées. Notons enfin que dans le tableau XVIII,

Tableau XVIII : Transitions du spectre de l'aminoacétonitrile observées expérimentalement dans l'état fondamental de vibration

J'K <sub>a</sub> 'K <sub>c</sub> '	J K <sub>a</sub> K <sub>c</sub>	FREQ. OBS.	OBS.-CALC.
1 ( 0, 1) - 0 ( 0,0)		9071.799(100) <sup>a,b</sup>	-0.001
2 ( 1, 2) - 1 ( 1,1)		17693.466(100) <sup>b</sup>	0.008
2 ( 0, 2) - 1 ( 0,1)		18137.610(100) <sup>b</sup>	-0.001
2 ( 1, 1) - 1 ( 1,0)		18594.042(100) <sup>b</sup>	0.005
1 ( 1, 0) - 1 ( 0,1)		15935.136(100) <sup>b</sup>	0.041
2 ( 1, 1) - 2 ( 0,2)		26391.530(100) <sup>b</sup>	0.009
3 ( 1, 2) - 3 ( 0,3)		27087.140(100) <sup>b</sup>	-0.036
3 ( 0, 3) - 2 ( 0,2)		27191.480(100) <sup>b</sup>	0.025
3 ( 2, 2) - 2 ( 2,1)		27216.491(100) <sup>b</sup>	0.056
3 ( 2, 1) - 2 ( 2,0)		27240.035(100) <sup>b</sup>	-0.046
3 ( 1, 2) - 2 ( 1,1)		27887.140(100) <sup>b</sup>	0.030
4 ( 1, 3) - 4 ( 0,4)		28035.210(100) <sup>b</sup>	0.043
5 ( 1, 4) - 5 ( 0,5)		29252.730(100) <sup>b</sup>	0.012
6 ( 1, 5) - 6 ( 0,6)		30760.840(100) <sup>b</sup>	0.003
6 ( 0, 6) - 5 ( 1,5)		31721.810(100) <sup>b</sup>	-0.022
7 ( 1, 6) - 7 ( 0,7)		32583.820(100) <sup>b</sup>	0.071
1 ( 1, 1) - 0 ( 0,0)		34556.636(100) <sup>b</sup>	0.046
8 ( 1, 7) - 8 ( 0,8)		34748.120(100) <sup>b</sup>	0.074
4 ( 1, 4) - 3 ( 1,3)		35374.780(100) <sup>b</sup>	0.009
4 ( 0, 4) - 3 ( 0,3)		36227.400(100) <sup>b</sup>	0.011
4 ( 2, 3) - 3 ( 2,2)		36283.631(100) <sup>b</sup>	-0.007
4 ( 2, 2) - 3 ( 2,1)		36342.670(100) <sup>b</sup>	-0.029
4 ( 1, 3) - 3 ( 1,2)		37175.380(100) <sup>b</sup>	0.000
13 ( 0,13) - 12 (0,12)		115977.854( 50)	0.069
17 ( 3,14) - 17 (2,15)		116604.255( 80)	-0.105
13 ( 2,12) - 12 (2,11)		117573.434(100)	-0.003
34 ( 4,30) - 34 (3,31)		141395.710( 70)	0.030
16 ( 0,16) - 15 (0,15)		141872.602( 30)	0.021
16 ( 2,15) - 15 (2,14)		144466.906( 30)	0.011
16 ( 7,10) - 15 (7, 9)		145284.487( 30)	0.005
16 ( 8, 8) - 15 (8, 9)		145290.958( 30)	0.007
16 ( 6,11) - 15 (6,10)		145292.688( 30)	0.001
16 ( 6,10) - 15 (6, 9)		145292.688( 30)	-0.003
16 ( 9, 7) - 15 (9, 6)		145307.254( 30)	-0.024
16 ( 5,12) - 15 (5,11)		145325.872( 30)	-0.011
16 ( 5,11) - 15 (5,10)		145326.209( 30)	-0.009
16 (10, 6) - 15 (10,5)		145330.985( 40)	0.011
16 (11, 5) - 15 (11,4)		145360.684( 30)	0.039
16 (12, 4) - 15 (12,3)		145395.485( 60)	0.032
16 ( 4,13) - 15 (4,12)		145403.422( 30)	-0.014
16 ( 4,12) - 15 (4,11)		145419.704( 30)	-0.015
16 (13, 3) - 15 (13,2)		145434.928( 60)	0.058
16 ( 3,14) - 15 (3,13)		145443.851( 30)	0.013
16 (14, 2) - 15 (14,1)		145478.462( 60)	-0.085
16 ( 3,13) - 15 (3,12)		145839.359( 30)	-0.012
16 ( 2,14) - 15 (2,13)		147675.839( 30)	0.000
16 ( 1,16) - 15 (0,15)		149121.784( 70)	-0.086
17 ( 1,17) - 16 (1,16)		149412.265( 30)	-0.001

J'K <sub>a</sub> 'K <sub>c</sub> '	J K <sub>a</sub> K <sub>c</sub>	FREQ. OBS.	OBS.-CALC.
25 ( 3,23) - 25 ( 2,24)		150710.143( 50)	0.030
17 ( 2,16) - 16 ( 2,15)		153401.233( 40)	-0.011
17 ( 7,11) - 16 ( 7,10)		154369.233( 40)	-0.008
17 ( 8, 9) - 16 ( 8, 8)		154373.384( 40)	0.010
17 ( 6,11) - 16 ( 6,10)		154382.223( 40)	0.002
17 ( 9, 8) - 16 ( 9, 7)		154388.904( 40)	0.015
17 (10, 7) - 16 (10, 6)		154412.758( 50)	0.007
17 ( 5,13) - 16 ( 5,12)		154424.604( 40)	-0.017
17 ( 5,12) - 16 ( 5,11)		154425.217( 40)	0.011
17 (11, 6) - 16 (11, 5)		154443.330( 60)	0.025
18 ( 1,17) - 17 ( 1,16)		165483.363( 30)	0.025
18 ( 2,16) - 17 ( 2,15)		166463.884( 30)	-0.038
19 ( 1,19) - 18 ( 1,18)		166787.863( 30)	0.009
19 ( 0,19) - 18 ( 0,18)		167607.770( 30)	0.024
23 ( 8,15) - 24 ( 7,18)		170808.815(100)	0.001
19 ( 2,18) - 18 ( 2,17)		171220.848( 30)	-0.006
30 ( 1,29) - 30 ( 0,30)		171543.662( 90)	-0.007
20 ( 0,20) - 19 ( 1,19)		171726.585( 40)	0.060
19 ( 1,19) - 18 ( 0,18)		172055.165( 80)	-0.121
19 ( 8,11) - 18 ( 8,10)		172539.195( 40)	-0.021
19 ( 7,12) - 18 ( 7,11)		172541.207( 40)	-0.001
19 ( 9,10) - 18 ( 9, 9)		172552.010( 40)	-0.021
19 ( 6,13) - 18 ( 6,12)		172566.092( 50)	-0.014
19 ( 6,14) - 18 ( 6,13)		172566.092( 50)	0.014
19 (10, 9) - 18 (10, 8)		172575.485( 50)	-0.010
19 (11, 8) - 18 (11, 7)		172607.260( 60)	-0.019
19 ( 5,15) - 18 ( 5,14)		172630.750( 30)	0.011
19 ( 5,14) - 18 ( 5,13)		172632.382( 30)	0.028
26 ( 3,24) - 26 ( 1,25)		172711.787(100)	-0.009
19 ( 3,17) - 18 ( 3,16)		172731.699( 30)	-0.001
19 ( 4,16) - 18 ( 4,15)		172756.821( 30)	-0.020
19 ( 4,15) - 18 ( 4,14)		172811.041( 30)	0.000
19 ( 3,16) - 18 ( 3,15)		173626.834( 30)	-0.046
19 ( 1,18) - 18 ( 1,17)		174410.189( 30)	-0.002
20 ( 1,20) - 19 ( 1,19)		175461.072( 30)	-0.001
19 ( 2,17) - 18 ( 2,16)		175837.620( 30)	-0.011
20 ( 0,10) - 19 ( 0,19)		176174.096( 30)	0.031
20 ( 8,12) - 19 ( 8,11)		181622.636( 50)	0.007
20 ( 7,13) - 19 ( 7,12)		181628.494( 50)	-0.011
20 ( 9,12) - 19 ( 9,11)		181633.540( 50)	-0.013
20 (10,10) - 19 (10, 9)		181656.418( 70)	-0.010
20 ( 6,15) - 19 ( 6,14)		181660.617( 50)	0.022
20 ( 6,14) - 19 ( 6,13)		181660.617( 50)	-0.029
20 ( 5,16) - 19 ( 5,15)		181738.377( 40)	-0.013
20 ( 5,15) - 19 ( 5,14)		181740.952( 40)	-0.012
20 ( 3,18) - 19 ( 3,17)		181816.276( 40)	0.003
20 ( 4,17) - 19 ( 4,16)		181881.698( 40)	-0.017
20 ( 4,16) - 19 ( 4,15)		181959.043( 40)	-0.012
40 ( 5,35) - 40 ( 4,36)		198944.883( 80)	-0.017
22 ( 8,14) - 21 ( 8,13)		199790.523( 40)	-0.008
22 (11,11) - 21 (11,10)		199849.439( 40)	-0.025
22 ( 5,18) - 21 ( 5,17)		199963.447( 40)	-0.007
23 ( 2,21) - 22 ( 2,20)		213074.653( 70)	0.042

25 ( 0,25) - 24 ( 1,24)	217248.399( 80)	0.090
24 (10,14) - 23 (10,13)	217976.797( 50)	-0.017
24 ( 7,18) - 23 ( 7,17)	217987.477( 50)	0.021
24 ( 7,17) - 23 ( 7,16)	217987.477( 50)	0.013
24 (13,11) - 23 (13,10)	218101.490( 50)	0.000
24 ( 1,23) - 23 ( 1,22)	218314.944( 50)	0.081
24 ( 4,21) - 23 ( 4,20)	218405.596( 50)	-0.039
25 ( 1,25) - 24 ( 1,24)	218708.770( 30)	-0.026
24 ( 2,22) - 23 ( 2,21)	222299.989( 40)	0.005
25 ( 2,24) - 24 ( 2,23)	224262.319( 40)	-0.037
25 ( 1,24) - 24 ( 1,23)	226957.428( 40)	0.033
25 ( 9,16) - 24 ( 9,15)	227040.488( 50)	0.006
25 ( 8,18) - 24 ( 8,17)	227045.288( 50)	0.008
25 ( 8,17) - 24 ( 8,16)	227045.288( 50)	0.008
25 (10,15) - 24 (10,14)	227055.944( 50)	-0.020
25 ( 7,19) - 24 ( 7,18)	227079.848( 50)	-0.004
25 ( 7,19) - 24 ( 7,17)	227079.848( 50)	-0.017
25 (11,14) - 24 (11,13)	227086.424( 50)	-0.011
25 ( 3,23) - 24 ( 3,22)	227088.938( 40)	-0.005
25 (12,13) - 24 (12,12)	227128.728( 60)	-0.014
25 (14,11) - 24 (14,10)	227241.619( 70)	0.009
25 (15,10) - 24 (15, 9)	227309.985( 70)	0.011
25 ( 5,21) - 24 ( 5,20)	227326.574( 40)	0.010
25 ( 5,20) - 24 ( 5,19)	227345.726( 40)	0.022
25 (16, 9) - 24 (16, 8)	227385.359( 50)	-0.011
25 ( 4,22) - 24 ( 4,21)	227539.318( 40)	-0.023
25 ( 4,21) - 24 ( 4,20)	227892.614( 60)	0.049
25 ( 3,22) - 24 ( 3,21)	229995.279( 40)	-0.041
25 ( 2,23) - 24 ( 2,22)	231485.527( 50)	0.010
26 ( 1,25) - 25 ( 1,24)	235562.532( 50)	0.067
26 ( 3,24) - 25 ( 3,23)	236103.949( 40)	-0.009
26 ( 9,17) - 25 ( 9,16)	236121.689( 50)	-0.002
26 ( 8,18) - 25 ( 8,17)	236131.044( 50)	0.022
26 (10,16) - 25 (10,15)	236134.730( 50)	0.018
26 (11,16) - 25 (11,15)	236164.129( 60)	-0.002
26 ( 7,19) - 25 ( 7,18)	236173.437( 60)	0.018
26 ( 7,20) - 25 ( 7,19)	236173.437( 60)	0.039
26 ( 6,21) - 25 ( 6,10)	236269.491( 60)	0.029
26 ( 6,20) - 25 ( 6,19)	236270.459( 60)	0.061
26 ( 5,22) - 25 ( 5,21)	236454.502( 40)	0.015
26 ( 5,21) - 25 ( 5,20)	236481.643( 40)	0.028
26 (17,10) - 25 (17, 9)	236553.897( 80)	0.022
26 ( 4,23) - 25 ( 4,22)	236672.299( 60)	-0.062
32 ( 3,30) - 31 ( 3,29)	289828.046( 60)	0.028
32 ( 5,28) - 31 ( 5,27)	291285.670( 60)	-0.073
33 ( 2,32) - 32 ( 2,31)	294059.530( 60)	-0.086
38 ( 5,34) - 37 ( 5,33)	346160.940( 60)	-0.004
40 ( 1,40) - 39 ( 1,39)	347799.882( 60)	-0.031
40 ( 0,40) - 39 ( 0,39)	347815.111( 60)	0.027
39 ( 3,37) - 38 ( 3,36)	351613.093( 60)	0.035

a) Les nombres entre parenthèses sont les incertitudes estimées  
(unité des derniers chiffres)

b) Raies observées préalablement à cette étude (84, 87, 88)



Tableau XIX : Constantes de rotation et de distorsion centrifuge de l'aminoacétonitrile ( $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ ) dans l'état fondamental de vibration

A	(MHz)	30246.752	(18) <sup>a</sup>
B	(MHz)	4761.06164	(44)
C	(MHz)	4310.75073	(41)
DJ	(khz)	3.06540	(47)
DJK	(khz)	55.295	(10)
DK	(khz)	1048.0	(20)
d1	(khz)	-0.67159	(16)
d2	(khz)	0.0310	(13)
HJ	(hz)	0.00946	(18)
HJK	(hz)	-3.070	(14)
HJK	(hz)	6.84	(13)
HK	(hz)	34472.	(90)
h1	(hz)	0 <sup>b</sup>	
h2	(hz)	-0.000961	(92)
h3	(hz)	0.002623	(58)
LJK	(hz)	-0.00361	(22)
JKJ	(hz)	0.00846	(97)
LK	(hz)	16.98	(94)
P <sub>K</sub>	(hz)	0.0519	(33)



Nombre de raies dans le "fit" : 154

Déviatiion standard : 27.2 khz

a) Les nombres entre parenthèses représentent une déviation standard (dans l'unité des deux derniers chiffres)

b) Cette constante a été mise égale à zéro

pour chaque branche  $^{\text{Q}}\text{R}$ , les deux transitions d'une valeur de  $J$  donné (l'une relative à  $K_a + K_c = J$ , l'autre à  $K_a + K_c = J+1$ ) ont été incluses dans le fit jusqu'à ce que les fréquences calculées de ces deux transitions soient identiques.

#### CONCLUSION :

L'augmentation importante du nombre de raies mesurées d'une part ainsi que l'extension de la gamme spectrale explorée d'autre part, permettent désormais de disposer des constantes spectroscopiques de l'aminocétonitrile avec une précision suffisante pour prévoir son spectre en haute fréquence.

Malgré le peu de raies présentant une structure hyperfine quadripolaire enregistrées, les simulations reportées sur les figures 14 montrent que les valeurs des constantes d'interaction quadripolaires déterminées par Brown et al (84) sont d'une précision suffisante pour prévoir l'aspect général de la structure hyperfine des transitions.

A température ambiante, l'équilibre réactionnel entre HCN et  $\text{CH}_2\text{NH}$  d'une part et  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CN}$  d'autre part, est fortement déplacé vers l'aminocétonitrile (les deux autres molécules n'étant présentes dans le spectre de  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CN}$  qu'à 0,22 %). Les basses températures, caractéristiques du M.I.S. accentuent encore ce déplacement (86). Cette constatation de même que l'existence d'une faible barrière d'activation, font de l'aminocétonitrile une molécule d'intérêt astrophysique dont la recherche en MIS est désormais facilitée.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - J.M. Vacherand, Thèse d'Université, Lille (1987)
- 2 - C. Demuynck, Thèse d'Etat, Lille (1986)
- 3 - P. Thaddeus, S.E. Cummins and R.A. Linke, *Astrophys. J.*, 283, L 79 (1984)
- 4 - P. Thaddeus, J.M. Vritlek and C.A. Gottlieb, *Astrophys. J.*, 299, L 63 (1985)
- 5 - J. Gomez - Gonzalez, M. Guelin, J. Cernicharo, C. Kahane and M. Bogey, *Astron. Astrophys.*, 168, L 11 (1986)
- 6 - M.B. Bell, P.A. Feldman, H.E. Matthews and L.A. Avery, *Astrophys. J. Lett. Ed.*, 311, L 89 (1986)
- 7 - S.C. Madden, W.M. Irvine and H.E. Matthews, *Astrophys. J. Lett. Ed.*, 311, L 27 (1986)
- 8 - W.W. Schoeller, *Tetrahedron Letters*, 21, 1509 (1980)
- 9 - Z. Yoshida, *Pure and Appl. Chem.*, 54, 1059 (1982)
- 10 - P. Swings and L. Rosenfeld, *Astrophys.*, 86, 483 (1937)
- 11 - A.C. Cheung, D.N. Rank, C.H. Townes, D.D. Thornton and W.J. Welch, *Phys. Rev. Lett.* 21, 1701 (1968)
- 12 - A.C. Cheung, D.N. Rank, C.H. Townes and W.J. Welch, *Nature*, 221, 917 (1969)
- 13 - L.E. Snyder, D. Buhl, B. Zucherman and P. Palmer, *Phys. Rev. Lett.*, 22, 679 (1969)
- 14 - A. Dalgarno in "Molecular Astrophysics - State of the art and future directions", G.H.F. Dieksen, W.F. Huebner and P.W. Langhoff Ed., p. 3 (D. Riedel Publishing Company - 1985)
- 15 - J. Lequeux dans "La Recherche", 16, n° 164, p 330 (1986)
- 16 - M. Guelin in "Molecular Astrophysics - State of the art and future Directions", G.H.F. Dieksen, W.F. Huebner and P.W. Langhoff Ed., p 23 (D. Riedel Publishing Company - 1985)
- 17 - H. Weaver, D.R.W. Williams, N.H. Dieter and W.T. Lum, *Nature*, 208 29 (1965)

- 18 - L.E. Snyder and D. Buhl, *Astrophys. J.*, 167, L 97 (1974)
- 19 - Voir par exemple : a) W.W. Duley and D.A. Williams in "Interstellar Chemistry" Ed. Academic Press (1984)  
b) Y.P. Viala, *Astron. Astrophys. Suppl. Ser.* 64, 391 (1986)
- 20 - a- M. Bogey, C. Demuynck, M. Denis and J.L. Destombes, *Astr. Ap.*, 148, L 11 (1985)  
b- G.M. Plummer, E. Herbst and F.C. De Lucia, *J. Chem. Phys.*, 83 1428 (1985)
- 21 - a-M. Bogey, C. Demuynck, M. Denis, J.L. Destombes and B. Lemoine, *Astr. Ap.* , 137, L 15 (1984)  
b- H.E. Warner, W.T. Connor, R.H. Petrmickl and R.C. Woods, *J. Chem. Phys.*, 81, 2514 (1984)
- 22 - A. Wootten, F. Boulanger, M. Bogey, F. Combes, P.J. Encrenaz, M. Guerin and L. Zinuys, *Astron. Astrophys.* 166, L 15 (1986)
- 23 - T.G. Phillips, G.A. Blacke, J. Keene, R.C. Woods and E. Churchwell, *The Astrophysical Journal*, 294, L 45 (1985)
- 24 - A.A. Penzia in "Atomic and Molecular Physics and the Interstellar Matter", R. Balian, P. Encrenaz and J. Lequeux Ed., p 373 ( North-Holland Publishing Company - 1975)
- 25 - M. Winnewisser, B.P. Winnewisser and G. Winnewisser in "Molecular Astrophysics - State of the art and future directions", G.H.F. Dieksen, W.F. Huebner and P.W. Langhoff Ed., p 375 ( D. Riedel Publishing Company - 1985)
- 26 - G.V. Schultz, E.J. Durwen, H.P. Roeser, W.A. Sherwood and R. Wattenbach, *Astrophys. J.*, 291, L 59 (1985)
- 27 - F.C. De Lucia and P. Helminger, *J. Mol. Spectrosc.* 54, 200 (1975)
- 28 - M. Allerg, M. Bester, G. Ran, T. Pauls, G. Winnewisser, L.E.B. Johansson and A. Hjalmarson, *Astron. Astrophys.*, 142, L 1 (1985)
- 29 - E.B. Wilson and J.B. Howard, *J. Chem. Phys.*, 4, 260 (1936)
- 30 - D. Kivelson and E.B. Wilson Jr, *J. Chem. Phys.*, 20, 1575 (1952)
- 31 - J.K.G. Watson, *J. Chem. Phys.*, 45, 1360 (1966)
- 32 - J.K.G. Watson, *J. Chem. Phys.*, 46, 1935 (1967)
- 33 - J.K.G. Watson, *J. Chem. Phys.*, 48, 4517 (1968)

- 34 - W. Gordy and R.L. Cook in "Microwave Molecular Spectra", ed. Wiley Interscience (1984)
- 35 - G. Winnewisser, J. Chem. Phys., 56, 2944 (1972)
- 36 - B.P. Van Eijck, J. Mol. Spectrosc., 53, 246 (1974)
- 37 - W.E. Kelly and G.T. Wrixon in "Infrared and millimeter waves", vol. 3, K.J. Button Ed., p 77 (Academic Press - 1980)
- 38 - N.E. Imouloudène, Thèse de Doctorat de 3ème cycle, Lille (1981)
- 39 - R. Bocquet, Thèse de Doctorat de 3ème cycle, Lille (1986)
- 40 - J.F. Verdieck and C.D. Cornwell, Rev. Sci. Instr., 32, 1383 (1961)
- 41 - M. Bogey, C. Demuynck, J.L. Destombes and J.M. Lapauw, J. Phys. E. : Sci. Instrum., 19, 520 (1986)
- 42 - N.J. Pernyanov and Dojarenko, Ber. 56 B, 220 (1923)
- 43 - J.M. Denis, R. Niamayona, M. Vata and A. Lablache-Combiere, Tetrahedron Letters 21, 515 (1980)
- 44 - P.H. Kasai, R.J. Myers, D.F. Eggers Jr and K.B. Wibert, J. Chem. Phys. 30, 512 (1959)
- 45 - W.M. Stigliani, V.W. Laurie and J.C. Li, J. Chem. Phys., 62, 1980 (1975)
- 46 - M. Bogey, C. Demuynck, J.L. Destombes and J.C. Guillemin, Chem. Phys. Letters, 125, 569 (1986)
- 47 - S.D. Peyerimhoff and R.J. Buenker, Theor. Chim. Acta, 14, 305 (1969)
- 48 - L. Radom, W.A. Lathan, W.L. Hehre and J.A. Pople, J. Am. Chem. Soc., 93, 5339 (1971)
- 49 - L. Radom and J.A. Pople, J. Am. Chem. Soc., 92, 4796 (1970)
- 50 - M.J. Schlatter, J. Am. Chem. Soc. 63, 1733 (1941)
- 51 - D.F. Eggers, J.M. Schults, K.B. Wiberg, E.L. Wagner, L.M. Jackman and R.L. Erskine, J. Chem. Phys. 47, 946 (1967)
- 52 - G.L. Closs and K.D. Krantz, J. Org. Chem. 31, 638 (1966)
- 53 - M. Bogey, M. Winnewisser and J.J. Christiansen, Com. J. Phys., 62, 1198 (1984)
- 54 - C.H. Townes and A.L. Schawlow in "Microwave Spectroscopy", Dover Publications (1975)

- 55 - J.M. Denis et J.L. Ripoll, Courrier du CNRS, supplément au n° 47, p 14 (1982)
- 56 - M. Zeelen in "Survey of Numerical Analysis", J. Todd. Ed., chap. 17 (Mac Graw-Hill - 1962)
- 57 - G. Graner, C. Rossetti and B. Bailly, Mol. Phys. 58, 627 (1986)
- 58 - P. De Brievre, M. Gallet, N.E. Holden and I.L. Barnes, J. Phys. Chem. Ref. Data 13, 809 (1984)
- 59 - H.E. Matthews and W.M. Irvine, Astrophys. J., 298, L 61 (1985)
- 60 - E.R. Seaquist and M.B. Bell, Ap. J. (Letters), 303, L 67 (1986)
- 61 - P. Cox, R. Grünster and C. Henkel, Astron. Astrophys. Letters, 181, L 19 (1987)
- 62 - T.J. Lee, A. Bunge and H.F. Schoeffer III, J. Am. Chem. Soc., 107, 137 (1985)
- 63 - M.E. Jacox and D.E. Milligan, Chem. Phys. 4, 45 (1974)
- 64 - H.P. Reisenauer, G. Maièr, A. Riemann and R.W. Hoffinan, Angew. Chem. Intern. Ed. Engl., 23, 641 (1984)
- 65 - A.M. Howatson in "An Introduction to gas discharges", Applied electricity and electronics division, Vol. 8 (Pergammon Press - 1965)
- 66 - W.J. Hehre, J.A. pople, W.A. Lathan, L. Radom, E. Wasserman and Z.R. Wasserman, J. Am. Chem. Soc., 98, 4378 (1976)
- 67 - C.E. Dykstra, C.A. Parsons and C.L. Qates, J. Am. Chem. Soc., 101, 1962 (1979)
- 68 - P. Saxe, H.F. Schaeffer III, J. Am. Chem. Soc., 102, 3239 (1980)
- 69 - M. Bogey, C. Demuynck and J.L. Destombes, Chem. Phys. Letters, 125, 383 (1986)
- 70 - M. Bogey, C. Demuynck, J.L. Destombes and H. Dubus, J. Mol. Spectrosc., 122, 313 (1987)
- 71 - M. Bogey and J.L. Destombes, Astron. Astrophys., 159, L 8 (1986)
- 72 - P.R. Bunker in "Molecular Symmetry and Spectroscopy", Academic Press, New York (1979)
- 73 - J.K.G. Watson in "Vibrational Spectra and Structure", J.R. Durig Ed., Vol. 6, p 2 (Elsevier, Amsterdam - 1977)

- 74 - M.B. Bell, J.K.G. Watson, P.A. Feldman, H.E. Matthews, S.C. Madden, and W.M. Irvine, *à paraître*
- 75 - J. Kraitchman, *Am. J. Phys.* 21, 17 (1953)
- 76 - C.C. Costain, *J. Chem. Phys.* 29, 864 (1958)
- 77 - J.K.G. Watson, *J. Mol. Spectrosc.*, 91, 348 (1973)
- 78 - J.K.G. Watson, *J. Mol. Spectrosc.*, 41, 229 (1972)
- 79 - C.C. Costain, *Trans. Am. Cryst. Assoc.* 2, 157 (1966)
- 80 - B.P. Van Eijck, *J. Mol. Spectrosc.*, 91, 348 (1982)
- 81 - M. Guerin, H.A. Wootten, F. Combes, F. Boulanger, W.L. Peters III, T.B.H. Kniper, P.J. Encrenaz and M. Bogey, *Astron. Astrophys.*, 173, L 1 (1987)
- 82 - J.P. Ferris, *Chem. Eng. News*, Special Report, p 22 (1984)
- 83 - W.B. Somerville, *Rep. Prog. Phys.* 40, 483 (1977)
- 84 - R.D. Brown, P.D. Godfrey, A.L. Ottrey and J.W. Storey, *J. Mol. Spectrosc.*, 68, 359 (1977)
- 85 - S.L. Miller, *Biochem. Biophys. Acta*, 23, 480 (1957)
- 86 - J.L. Guillemin, J.M. Denis, M. Bogey and J.L. Destombes, *Tetrahedron Letters*, 27, 1147 (1986)
- 87 - J.N. Macdonald and J.K. Tyler, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 995 (1972)
- 88 - H. Pickett, *J. Mol. Spectrosc.* 46, 335 (1973)
- 89 - J.C. Guillemin, *Thèse d'Etat*, Université de Rennes I (1986)
- 90 - A.G. Maki, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Vol. 3, n° 1 (1974)
- 91 - A.G. Maki and D.R. Lide, *J. Chem. Phys.*, 47, 3206 (1967)
- 92 - W.H. Kirchoff, O.R. Johnson and F.J. Lovas, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Vol. 2, n° 1 (1973)

A N N E X E S

=====

A - TABLEAUX DE MESURES

A<sub>1</sub> - Fréquences observées pour C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>

A<sub>2</sub> - Fréquences observées pour l'isotopomère <sup>13</sup>C sur l'axe

A<sub>3</sub> - Fréquences observées pour l'isotopomère <sup>13</sup>C sur l'axe

A<sub>4</sub> - Fréquences observées pour l'isotopomère C<sub>3</sub>HD

B - PUBLICATIONS

B<sub>1</sub> - "Molecular Structure of Cyclopropenylidene,  
H - CCC - H from the Millimeter Wave Spectra of  
its Isotopomers"



TABLEAUX DES TRANSITIONS DES ISOTOPOMERES DE C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>

Tableau A<sub>1</sub> : Transitions du spectre de C<sub>3</sub>H<sub>2</sub> observées expérimentalement dans l'état fondamental de vibration

J' K <sub>a</sub> ' K <sub>c</sub> '	J K <sub>a</sub> K <sub>c</sub>	FREQ. OBS.	OBS.-CALC.
1 ( 1, 0)	- 1 ( 0, 1)	18343.140(100) <sup>a,b</sup>	- 0.001
2 ( 2, 0)	- 2 ( 1, 1)	21587.400(100) <sup>b</sup>	0.006
3 ( 3, 0)	- 3 ( 2, 1)	27084.340(100) <sup>b</sup>	0.004
4 ( 4, 0)	- 4 ( 3, 1)	35360.900(100) <sup>b</sup>	-0.003
4 ( 3, 1)	- 4 ( 2, 2)	42231.260(100) <sup>b</sup>	0.005
3 ( 2, 1)	- 3 ( 1, 2)	44104.790(100) <sup>b</sup>	0.008
2 ( 1, 1)	- 2 ( 0, 2)	46755.620(100) <sup>b</sup>	0.006
1 ( 1, 1)	- 0 ( 0, 0)	51841.410(100) <sup>b</sup>	0.008
2 ( 2, 1)	- 2 ( 1, 2)	55027.770(100) <sup>b</sup>	0.009
3 ( 3, 1)	- 3 ( 2, 2)	59557.890(100) <sup>b</sup>	0.004
4 ( 4, 1)	- 4 ( 3, 2)	65674.680(100) <sup>b</sup>	0.007
4 ( 2, 2)	- 4 ( 1, 3)	80723.200(100) <sup>b</sup>	0.014
2 ( 0, 2)	- 1 ( 1, 1)	82093.550(100) <sup>b</sup>	0.018
3 ( 1, 2)	- 3 ( 0, 3)	82966.210(100) <sup>b</sup>	0.012
3 ( 2, 2)	- 3 ( 1, 3)	84727.700(100) <sup>b</sup>	0.015
2 ( 1, 2)	- 1 ( 0, 1)	85338.900(100) <sup>b</sup>	0.020
4 ( 3, 2)	- 4 ( 2, 3)	85656.420(100) <sup>b</sup>	0.009
5 ( 2, 3)	- 5 ( 1, 4)	116770.810(100) <sup>b</sup>	0.025
3 ( 0, 3)	- 2 ( 1, 2)	117151.180(100) <sup>b</sup>	0.022
4 ( 1, 3)	- 4 ( 0, 4)	117530.690(100) <sup>b</sup>	0.022
3 ( 1, 3)	- 2 ( 0, 2)	117546.230(100) <sup>b</sup>	0.025
4 ( 2, 3)	- 4 ( 1, 4)	117731.820(100) <sup>b</sup>	0.020
8 ( 6, 3)	- 8 ( 5, 4)	118382.174( 20)	-0.004
17 (14, 3)	-17 (13, 4)	119077.949( 20)	-0.006
9 ( 7, 3)	- 9 ( 6, 4)	119959.163( 20)	-0.016
21 (16, 5)	-21 (15, 6)	121791.957( 20)	0.008
2 ( 2, 1)	- 1 ( 1, 0)	122023.482( 20)	-0.017
12 (11, 1)	-12 (10, 2)	122642.058( 20)	0.022
10 ( 8, 3)	-10 ( 7, 4)	122668.503( 20)	0.011
20 (15, 5)	-20 (14, 6)	123879.216( 20)	-0.004
22 (17, 5)	-22 (16, 6)	124528.888( 20)	0.019
20 (16, 4)	-20 (15, 5)	125076.446( 20)	-0.008
19 (14, 5)	-19 (13, 6)	129904.589( 20)	0.008
10 (10, 1)	-10 ( 9, 2)	130924.250( 20)	0.007
15 (13, 2)	-15 (12, 3)	131444.599( 20)	0.001
12 (10, 3)	-12 ( 9, 4)	132381.515( 20)	0.002
23 (18, 5)	-23 (17, 6)	132481.568( 20)	0.021
12 ( 8, 4)	-12 ( 7, 5)	133675.079( 20)	-0.006
18 (15, 3)	-18 (14, 4)	137243.878( 20)	-0.004
18 (13, 5)	-18 (12, 6)	138548.221( 20)	0.016
12 (11, 2)	-12 (10, 3)	138566.055( 20)	-0.002
3 ( 0, 4)	- 2 ( 2, 1)	145089.630(100) <sup>b</sup>	0.036
4 ( 0, 4)	- 3 ( 1, 3)	150820.670(100) <sup>b</sup>	0.035
4 ( 1, 4)	- 3 ( 0, 3)	150851.900(100) <sup>b</sup>	0.032
5 ( 1, 4)	- 5 ( 0, 5)	151343.890(100) <sup>b</sup>	0.019

Tableau A<sub>1</sub> : (suite)

J' K <sub>a</sub> ' K <sub>c</sub> '	J K <sub>a</sub> K <sub>c</sub>	FREQ. OBS.	OBS.-CALC.
5 ( 2, 4) - 5 ( 1, 5)		151361.120(100) <sup>b</sup>	0.022
3 ( 2, 2) - 2 ( 1, 1)		155518.300(100) <sup>b</sup>	0.024
16 (13, 4) -16 (12, 5)		162562.513( 20)	-0.045
25 (20, 5) -25 (19, 6)		162874.252( 20)	0.031
14 (13, 2) -14 (12, 3)		164391.465( 20)	-0.003
28 (22, 6) -28 (21, 7)		165171.294( 20)	-0.002
15 (10, 5) -15 ( 9, 6)		165492.391( 20)	0.006
5 ( 5, 0) - 5 ( 2, 3)		165884.284( 80)	0.032
27 (20, 7) -27 (19, 8)		167134.630( 20)	0.029
21 (15, 6) -21 (14, 7)		169424.718( 20)	-0.002
17 (15, 2) -17 (14, 3)		169483.646( 20)	-0.015
31 (24, 7) -31 (23, 8)		169546.654( 40)	-0.024
17 (14, 4) -17 (13, 5)		169748.773( 20)	-0.021
16 (14, 3) -16 (13, 4)		170229.482( 20)	-0.008
14 ( 9, 5) -14 ( 8, 6)		171617.071( 30)	0.001
13 (13, 0) -13 (12, 1)		172314.030( 20)	0.026
13 (13, 1) -13 (12, 2)		173186.951( 20)	0.035
15 (14, 1) -15 (13, 2)		174100.976( 20)	-0.009
33 (25, 8) -33 (24, 9)		174690.832( 50)	-0.080
13 ( 8, 5) -13 ( 7, 6)		176039.531( 20)	0.001
5 ( 3, 3) - 4 ( 4, 0)		177395.468(120)	0.013
32 (24, 8) -32 (23, 9)		177413.211(100)	-0.010
20 (17, 3) -20 (16, 4)		177426.348( 20)	-0.006
26 (19, 7) -26 (18, 8)		177645.831( 30)	-0.024
6 ( 6, 0) - 6 ( 3, 3)		177754.508( 80)	0.035
34 (26, 8) -34 (25, 9)		177792.301( 50)	-0.051
15 (14, 2) -15 (13, 3)		178197.398( 20)	-0.011
15 (11, 2) -15 (10, 6)		178426.066( 20)	0.009
18 (15, 4) -18 (14, 5)		178543.316( 20)	0.000
16 (12, 5) -16 (11, 6)		178569.558( 20)	-0.009
14 (10, 5) -14 ( 9, 6)		178952.041( 20)	0.001
12 ( 7, 5) -12 ( 6, 6)		179105.811( 20)	0.005
17 (13, 5) -17 (12, 6)		179682.002( 20)	-0.014
13 ( 9, 5) -13 ( 8, 6)		179867.006( 20)	0.010
20 (14, 6) -20 (13, 7)		180279.516( 20)	0.000
12 ( 8, 5) -12 ( 7, 6)		180938.024( 20)	-0.016
11 ( 6, 5) -11 ( 5, 6)		181196.922( 20)	-0.009
23 (19, 4) -23 (18, 5)		181786.979( 20)	0.008
11 ( 7, 5) -11 ( 6, 6)		181995.810( 20)	0.001
18 (14, 5) -18 (13, 6)		182045.875( 20)	-0.018
10 ( 5, 5) -10 ( 4, 6)		182622.910( 20)	0.002
17 (15, 3) -17 (14, 4)		182770.880( 20)	-0.021
10 ( 6, 5) -10 ( 5, 6)		182936.042( 20)	0.014
26 (21, 5) -26 (20, 6)		183338.773( 20)	-0.003
29 (23, 6) -29 (22, 7)		183464.869( 30)	-0.012
9 ( 4, 5) - 9 ( 3, 6)		183601.776( 20)	0.001
4 ( 1, 3) - 3 ( 2, 2)		183623.622( 20)	0.004
9 ( 5, 5) - 9 ( 4, 6)		183709.794( 20)	0.024
32 (25, 7) -32 (24, 8)		183993.055( 50)	-0.040
8 ( 3, 5) - 8 ( 2, 6)		184276.268( 20)	-0.013

Tableau A<sub>1</sub> : (suite)

J' K <sub>a</sub> ' K <sub>c</sub> '	J K <sub>a</sub> K <sub>c</sub>	FREQ. OBS.	OBS.-CALC.
8 ( 4, 5) - 8 ( 3, 6)		184307.984( 20)	0.030
5 ( 0, 5) - 4 ( 1, 4)		184327.934( 20)	-0.005
5 ( 1, 5) - 4 ( 0, 4)		184329.985( 20)	-0.010
7 ( 2, 5) - 7 ( 1, 6)		184738.130( 20)	0;018
7 ( 3, 5) - 7 ( 2, 6)		184745.527( 20)	-0.041
6 ( 2, 5) - 6 ( 0, 6)		185047.698( 20)	-0.055
6 ( 2, 5) - 6 ( 1, 6)		185049.024( 20)	0.010
31 (23, 8) -31 (22, 9)		185126.066 ( 20)	0.002
4 ( 2, 3) - 3 ( 1, 2)		185617.510( 20)	0.040
19 (15, 5) -19 (14, 6)		185891.212( 20)	-0.011
35 (27, 8) -35 (26, 9)		186964.477( 50)	0.031
14 (14, 0) -14 (13, 1)		187118.237( 20)	0.000
18 (16, 2) -18 (15, 3)		187499.640( 20)	0.013
14 (14, 1) -14 (13, 2)		187589.020( 20)	0.013
3 ( 3, 1) - 2 ( 2, 0)		193488.758( 20)	-0.010
7 ( 7, 0) - 7 ( 4, 3)		194645.051(100)	-0.001
18 (16, 3) -18 (15, 4)		196083.755( 20)	-0.012
30 (22, 8) -30 (21, 9)		196472.035( 80)	0.043
21 (18, 3) -21 (17, 4)		197215.611( 20)	0.000
18 (12, 6) -18 (11, 7)		197512.295( 20)	0.020
21 (17, 5) -21 (16, 6)		198525.779( 20)	0.004
20 (17, 4) -20 (16, 5)		200362.725( 20)	0.006
15 (15, 0) -15 (14, 1)		201783.140( 20)	-0.003
15 (15, 1) -15 (14, 2)		201032.489( 20)	0.007
24 (17, 7) -24 (16,8 )		202093.595( 20)	-0.022
35 (26, 9) -35 (25,10)		202894.654( 60)	0.011
33 (26, 7) -33 (25, 8)		203034.961( 80)	0.064
24 (20, 4) -24 (19, 5)		203102.564( 30)	-0.010
17 (11, 6) -17 (10, 7)		203340.626( 20)	0.006
19 (17, 2) -19 (16, 3)		204611.028( 30)	-0.008
4 ( 2, 2) - 3 ( 3, 1)		204788.926( 30)	0.008
17 (16, 1) -17 (15, 2)		205313.470( 20)	0.005
27 (22, 5) -27 (21, 6)		205387.990( 20)	0.010
17 (16, 2) -17 (15, 3)		206686.948( 20)	-0.002
20 (15, 6) -20 (14, 7)		206744.224( 20)	0.004
19 (14, 6) -19 (13, 7)		206879.581( 20)	0.010
22 (18, 5) -22 (17, 6)		207318.462( 20)	-0.007
16 (10, 6) -16 ( 9, 7)		207609.734( 20)	0.014
21 (16, 6) -21 (15, 7)		207644.919( 20)	-0.004
18 (13, 6) -18 (12, 7)		207753.464( 20)	-0.009
3 ( 3, 0) - 2 ( 2, 1)		216278.750(100) <sup>b</sup>	0.038
6 ( 0, 6) - 5 ( 1, 5)		217822.060(100) <sup>b</sup>	0.039
6 ( 1, 6) - 5 ( 0, 5)		217822.180(100) <sup>b</sup>	0.036
5 ( 1, 4) - 4 ( 2, 3)		217940.050(100) <sup>b</sup>	0.040
5 ( 2, 4) - 4 ( 1, 3)		218160.460(100) <sup>b</sup>	0.034
4 ( 3, 2) - 3 ( 2, 1)		227169.140(100) <sup>b</sup>	0.041
21 (19, 3) -21 (18, 4)		238572.986( 60)	-0.019
19 (12, 7) -19 (11, 8)		238976.748( 20)	-0.008
23 (20, 4) -23 (19, 5)		240245.969( 40)	-0.019

Tableau A<sub>1</sub> : (suite)

J' K <sub>a</sub> ' K <sub>c</sub> '	J K <sub>a</sub> K <sub>c</sub>	FREQ. OBS.	OBS.-CALC.
19 (13, 7) -19 (12, 8)		241250.040( 30)	-0.002
18 (11, 7) -18 (10, 8)		242076.807( 30)	-0.002
18 (12, 7) -18 (11, 8)		243204.340( 20)	-0.007
17 (10, 7) -17 ( 9, 8)		244461.198( 20)	0.008
17 (11, 7) -17 (10, 8)		244988.078( 20)	-0.023
18 (18, 1) -18 (17, 2)		243358.580( 30)	-0.043
28 (22, 7) -28 (21, 8)		245627.243( 50)	-0.007
16 ( 9, 7) -16 ( 8, 8)		246326.853( 50)	0.010
16 (10, 7) -16 ( 9, 8)		246557.769( 20)	-0.003
15 ( 8, 7) -15 ( 7, 8)		247807.193( 20)	0.010
15 ( 9, 7) -15 ( 8, 8)		247901.483( 20)	0.017
14 ( 7, 7) -14 ( 6, 8)		248991.700( 20)	0.032
14 ( 8, 7) -14 ( 7, 8)		249027.195( 20)	-0.002
29 (24, 5) -29 (23, 6)		249045.831( 80)	-0.018
5 ( 2, 3) - 4 ( 3, 2)		249054.368( 20)	-0.016
20 (19, 1) -20 (18, 2)		249888.758( 60)	-0.056
13 ( 6, 7) -13 ( 5, 8)		249941.555( 20)	0.027
13 ( 7, 7) -13 ( 6, 8)		249953.727( 20)	-0.002
20 (19, 2) -20 (18, 3)		250116.834( 50)	-0.007
12 ( 5, 7) -12 ( 4, 8)		250700.606( 20)	-0.012
12 ( 6, 7) -12 ( 5, 8)		250704.357( 20)	-0.014
5 ( 3, 2) - 4 ( 4, 1)		260479.746( 20)	-0.017
26 (19, 8) -26 (18, 9)		262387.197( 30)	0.025
30 (23, 8) -30 (22, 9)		262567.100( 60)	0.075
21 (20, 1) -21 (19, 2)		264467.138( 30)	0.034
4 ( 4, 1) - 3 ( 3, 0)		265759.438( 30)	0.002
23 (15, 8) -23 (14, 9)		266190.313( 30)	0.011
25 (22, 3) -25 (21, 4)		266639.231( 30)	-0.002
24 (17, 8) -24 (16, 9)		266867.115( 30)	-0.014
22 (14, 8) -22 (13, 9)		270127.641( 30)	-0.009
22 (15, 8) -22 (14, 9)		271795.226( 30)	0.005
21 (13, 8) -21 (12, 9)		273235.958( 50)	-0.005
21 (14, 8) -21 (13, 9)		274071.906( 50)	-0.006
20 (20, 1) -20 (19, 2)		274144.163(120)	0.008
20 (12, 8) -20 (11, 9)		275734.555( 80)	-0.018
20 (13, 8) -20 (12, 9)		276133.083( 50)	0.007
4 ( 4, 0) - 3 ( 3, 1)		282381.130(100) <sup>b</sup>	0.055
21 (12, 9) -21 (11,10)		310861.584( 80)	-0.014
20 (12, 9) -20 (11,10)		312488.672( 80)	-0.024
6 ( 4, 3) - 5 ( 3, 2)		326152.758(100)	-0.016
22 (13,10) -22 (12,11)		345373.745( 80)	-0.092
21 (11,10) -21 (10,11)		346732.212(100)	-0.057
8 ( 4, 5) - 7 ( 3, 4)		386218.136( 80)	0.047
6 ( 6, 1) - 5 ( 5, 0)		410296.084(100)	0.028

a) Les nombres entre parenthèses sont les incertitudes calculées (unité des derniers chiffres)

b) Transitions observées par Thaddeus et al (4)

Tableau A<sub>2</sub> : Fréquence des transitions observées  
pour l'isotopomère <sup>13</sup>C sur l'axe

J' K' <sub>a</sub> K' <sub>c</sub>	J K <sub>a</sub> K <sub>c</sub>	FREQ. OBS.	OBS.-CALC.
15 (11, 4) - 15 (10, 5)		142698.170 ( 40) <sup>a</sup>	0.008
18 (15, 4) - 18 (14, 5)		144839.149 ( 60)	-0.020
16 (13, 4) - 16 (12, 5)		145060.711 ( 40)	0.028
13 ( 9, 4) - 13 ( 8, 5)		145148.239 ( 40)	-0.018
3 ( 1, 2) - 2 ( 2, 1)		145353.129 ( 30)	-0.063
20 (17, 4) - 20 (16, 5)		145501.597 ( 50)	0.003
14 (11, 4) - 14 (10, 5)		145705.463 ( 40)	-0.041
11 ( 7, 4) - 11 ( 6, 5)		146490.725 ( 30)	-0.008
10 ( 7, 4) - 10 ( 6, 5)		147026.576 ( 30)	-0.009
4 ( 1, 4) - 3 ( 0, 3)		147069.698 ( 30)	-0.006
9 ( 5, 4) - 9 ( 4, 5)		147201.828 ( 30)	-0.021
9 ( 6, 4) - 9 ( 5, 5)		147255.449 ( 70)	0.039
8 ( 5, 4) - 8 ( 4, 5)		147436.085 ( 40)	0.039
7 ( 3, 4) - 7 ( 2, 5)		147565.703 ( 40)	0.035
6 ( 3, 4) - 6 ( 2, 5)		147671.722 ( 40)	0.055
5 ( 1, 4) - 5 ( 0, 5)		147739.746 (120)	0.065
19 (14, 5) - 19 (13, 6)		174781.357 ( 80)	-0.003
20 (16, 5) - 20 (15, 6)		175607.464 ( 40)	0.001
16 (12, 5) - 16 (11, 6)		178091.994 (100)	0.011
15 (10, 5) - 15 ( 9, 6)		178423.923 ( 50)	0.018
14 (10, 5) - 14 ( 9, 6)		179013.395 ( 40)	0.007
13 ( 8, 5) - 13 ( 7, 6)		179337.748 ( 50)	-0.025
5 ( 0, 5) - 4 ( 1, 4)		179728.417 ( 40)	0.033
5 ( 1, 5) - 4 ( 0, 4)		179728.417 ( 40)	-0.011
4 ( 1, 3) - 3 ( 2, 2)		179782.257 ( 80)	0.051
11 ( 6, 5) - 11 ( 5, 6)		179923.496 (120)	0.070
4 ( 2, 3) - 3 ( 1, 2)		180067.190 ( 40)	0.035
10 ( 5, 5) - 10 ( 4, 6)		180128.715 ( 80)	0.031
10 ( 6, 5) - 10 ( 5, 6)		180131.596 ( 30)	0.044
9 ( 4, 5) - 9 ( 3, 6)		180289.074 ( 30)	0.006
8 ( 4, 5) - 8 ( 3, 6)		180412.793 ( 30)	-0.066
7 ( 2, 5) - 7 ( 1, 6)		180506.019 ( 80)	-0.006
6 ( 2, 5) - 6 ( 1, 6)		180575.288 ( 80)	0.024
18 (13, 6) - 18 (12, 7)		210761.946 ( 50)	-0.015
17 (11, 6) - 17 (10, 7)		211219.261 ( 50)	0.003
3 ( 3, 0) - 2 ( 2, 1)		211613.800 ( 50)	0.028
16 (10, 6) - 16 ( 9, 7)		211649.403 (100)	-0.048
15 ( 9, 6) - 15 ( 8, 7)		212014.497 ( 50)	0.031
15 (10, 6) - 15 ( 9, 7)		212020.063 (100)	0.006
14 ( 8, 6) - 14 ( 7, 7)		212322.747 ( 80)	0.022
14 ( 9, 6) - 14 ( 8, 7)		212325.189 ( 40)	0.026
6 ( 0, 6) - 5 ( 1, 5)		212387.110 ( 30)	0.020
6 ( 1, 6) - 5 ( 0, 5)		212387.110 ( 30)	0.019
5 ( 1, 4) - 4 ( 2, 3)		212563.331 ( 30)	0.042
5 ( 2, 4) - 4 ( 1, 3)		212575.631 ( 70)	0.056
13 ( 7, 6) - 13 ( 6, 7)		212581.455 ( 35)	-0.009
12 ( 7, 6) - 12 ( 6, 7)		212797.375 ( 30)	-0.027
11 ( 5, 6) - 11 ( 4, 7)		212975.143 ( 50)	0.059
10 ( 5, 6) - 10 ( 4, 7)		213120.737 ( 30)	-0.009

Tableau A<sub>2</sub> : (suite)

J' K' <sub>a</sub> K' <sub>c</sub>	J K <sub>a</sub> K <sub>c</sub>	FREQ. OBS.	OBS.-CALC.
9( 3, 6)-	9( 2, 7)	213238.520 ( 50)	0.014
8( 3, 6)-	8( 2, 7)	213332.649 ( 80)	0.015
4( 3, 2)-	3( 2, 1)	216083.568 ( 30)	-0.046
16(10, 7)-	16( 9, 8)	244920.515 ( 80)	-0.042
5( 2, 3)-	4( 3, 2)	245040.632 ( 70)	-0.056
7( 0, 7)-	6( 1, 6)	245044.421 ( 70)	-0.098
7( 1, 7)-	6( 0, 6)	245044.421 ( 70)	-0.098
15( 8, 7)-	15( 7, 8)	245189.410 ( 80)	0.072
6( 2, 5)-	5( 1, 4)	245222.559 <sup>b</sup>	-0.114
6( 1, 5)-	5( 2, 4)		0.287
14( 8, 7)-	14( 7, 8)	245421.364 (100)	-0.045
12( 6, 7)-	12( 5, 8)	245789.540 (100)	-0.016
11( 4, 7)-	11( 3, 8)	245932.685 ( 50)	-0.019

<sup>a</sup> Les nombres entre parenthèses sont les incertitudes estimées (unité des derniers chiffres)

<sup>b</sup> Raies non résolues (exclues du fit)

Tableau A<sub>3</sub> : Fréquence des transitions observées  
pour l'isotopomère <sup>13</sup>C hors de l'axe

J' K <sub>a</sub> ' K <sub>c</sub> '	J K <sub>a</sub> K <sub>c</sub>	FREQ. OBS.	OBS.-CALC.
19(14, 5) - 19(13, 6)		119816.200 ( 40) <sup>a</sup>	0.038
18(13, 5) - 18(12, 6)		120566.004 ( 40)	0.044
9( 7, 3) - 9( 6, 4)		120893.908 ( 30)	-0.007
13(11, 2) - 13(10, 3)		122458.091 ( 40)	-0.002
20(15, 5) - 20(14, 6)		125373.048 ( 30)	0.002
9( 5, 4) - 9( 4, 5)		141276.758 ( 30)	0.031
11(10, 2) - 11( 9, 3)		141368.878 ( 30)	-0.038
12(10, 3) - 12( 9, 4)		141482.632 ( 30)	0.017
14(12, 2) - 14(11, 3)		143766.071 ( 30)	0.006
8( 4, 4) - 8( 3, 5)		144662.801 ( 30)	0.015
19(15, 4) - 19(14, 5)		145767.604 ( 40)	-0.067
10( 7, 4) - 10( 6, 5)		146087.730 ( 30)	0.014
9( 6, 4) - 9( 5, 5)		146179.089 ( 40)	-0.016
7( 3, 4) - 7( 2, 5)		146669.928 ( 30)	-0.054
8( 5, 4) - 8( 4, 5)		146719.675 ( 30)	0.002
15(10, 5) - 15( 9, 6)		146838.483 ( 30)	0.022
11( 8, 4) - 11( 7, 5)		146841.283 ( 30)	-0.010
7( 4, 4) - 7( 3, 5)		147398.181 ( 40)	-0.008
12(11, 1) - 12(10, 2)		147483.771 ( 40)	0.016
2( 2, 0) - 1( 1, 1)		147702.239 ( 40)	0.000
6( 2, 4) - 6( 1, 5)		147808.672 ( 40)	0.000
6( 3, 4) - 6( 2, 5)		148015.665 ( 40)	-0.016
4( 1, 4) - 3( 0, 3)		148114.191 ( 40)	-0.014
24(18, 6) - 24(17, 7)		148744.519 ( 80)	0.006
12( 9, 4) - 12( 8, 5)		148864.058 ( 40)	0.008
18(12, 6) - 18(11, 7)		174613.120 ( 40)	0.006
14(10, 5) - 14( 9, 6)		175201.359 ( 40)	-0.018
13( 9, 5) - 13( 8, 6)		175323.639 ( 50)	-0.094
16(13, 4) - 16(12, 5)		175553.247 ( 40)	-0.004
11( 7, 5) - 11( 6, 6)		177297.768 ( 60)	-0.023
10( 5, 5) - 10( 4, 6)		177562.283 ( 60)	0.043
10( 6, 5) - 10( 5, 6)		178499.330 ( 30)	-0.010
15(13, 3) - 15(12, 4)		178585.173 ( 40)	-0.004
16(12, 5) - 16(11, 6)		178731.439 ( 40)	-0.001
9( 4, 5) - 9( 3, 6)		179247.753 ( 60)	0.002
9( 5, 5) - 9( 4, 6)		179576.657 ( 70)	-0.015
4( 1, 3) - 3( 2, 2)		179709.946 (100)	-0.009
8( 3, 5) - 8( 2, 6)		180350.775 ( 30)	0.005
8( 4, 5) - 8( 3, 6)		180448.442 ( 50)	0.006
5( 0, 5) - 4( 1, 4)		180959.762 ( 30)	0.019
5( 1, 5) - 4( 0, 4)		180964.933 ( 30)	0.004
7( 2, 5) - 7( 1, 6)		181076.404 ( 30)	0.007
7( 3, 5) - 7( 2, 6)		181099.574 ( 30)	-0.012
6( 1, 5) - 6( 0, 6)		181549.152 ( 30)	0.010
6( 2, 5) - 6( 1, 6)		181553.155 ( 30)	0.067
17(13, 5) - 17(12, 6)		183129.932 ( 50)	-0.064
14(13, 1) - 14(12, 2)		184044.265 ( 30)	0.013
16(14, 2) - 16(13, 3)		185055.038 ( 30)	0.020
17(11, 6) - 17(10, 7)		185523.086 ( 30)	-0.044
14(13, 2) - 14(12, 3)		186711.238 ( 40)	0.004

Tableau A<sub>3</sub> : (suite)

J' K' <sub>a</sub> K' <sub>c</sub>	J K <sub>a</sub> K <sub>c</sub>	FREQ.	OBS.	OBS.-CALC.
17(14, 4) -	17(13, 5)	187145.455	( 40)	0.002
16(10, 6) -	16( 9, 7)	194151.163	( 50)	0.005
19(15, 5) -	19(14, 6)	198205.561	( 50)	0.016
18(15, 4) -	18(14, 5)	200320.180	( 50)	-0.002
15( 9, 6) -	15( 8, 7)	200455.279	( 50)	0.015
12( 7, 6) -	12( 6, 7)	210517.874	( 30)	-0.021
14(14, 0) -	14(13, 1)	211148.987	( 80)	0.013
14(14, 1) -	14(13, 2)	211294.440	( 80)	0.009
11( 6, 6) -	11( 5, 7)	211803.069	( 30)	-0.030
3( 3, 0) -	2( 2, 1)	212457.672	( 30)	-0.030
10( 4, 6) -	10( 3, 7)	212787.837	( 30)	0.012
10( 5, 6) -	10( 4, 7)	212831.126	( 30)	0.023
21(16, 6) -	21(15, 7)	213024.399	( 50)	0.026
9( 3, 6) -	9( 2, 7)	213610.032	( 30)	-0.004
9( 4, 6) -	9( 3, 7)	213621.174	( 60)	0.004
6( 0, 6) -	5( 1, 5)	213843.018 <sup>b</sup>		0.159
6( 1, 6) -	5( 0, 5)			-0.231
5( 1, 4) -	4( 2, 3)	213872.779	( 30)	-0.004
8( 2, 6) -	8( 1, 7)	214204.883	( 30)	0.013
8( 3, 6) -	8( 2, 7)	214207.154	( 30)	0.007
20(13, 7) -	20(12, 8)	214289.476	( 40)	0.010
5( 2, 4) -	4( 1, 3)	214313.034	( 30)	0.010
7( 1, 6) -	7( 0, 7)	214626.422 <sup>b</sup>		0.193
7( 2, 6) -	7( 1, 7)			-0.138
19(16, 4) -	19(15, 5)	214733.266	( 30)	0.031
22(18, 4) -	22(17, 5)	215640.852	( 60)	-0.032
16(15, 1) -	16(14, 2)	218144.439	( 30)	0.001
16(15, 2) -	16(14, 3)	218882.838	( 30)	-0.017
22(17, 6) -	22(16, 7)	220443.116	( 80)	0.061
21(17, 5) -	21(16, 6)	221232.367	( 60)	0.029
20(17, 3) -	20(16, 4)	222005.497	( 60)	0.011
19(12, 7) -	19(11, 8)	223160.614	( 60)	-0.052
18(16, 3) -	18(15, 4)	224958.482	( 60)	-0.041
13( 7, 7) -	13( 6, 8)	244025.570	(120)	0.005
12( 5, 7) -	12( 4, 8)	245141.334	(100)	-0.055
12( 6, 7) -	12( 5, 8)	245159.726	(100)	-0.069
11( 4, 7) -	11( 3, 8)	246055.002	(120)	-0.031
7( 1, 7) -	6( 0, 6)	246723.236	( 50)	-0.037
7( 0, 7) -	6( 1, 6)	246723.236	( 50)	-0.010
6( 1, 5) -	5( 2, 4)	246911.608	( 50)	0.044
6( 2, 5) -	5( 1, 4)	246958.487	( 50)	0.001

<sup>a</sup>Les nombres entre parenthèses sont les incertitudes estimées (unité des derniers chiffres)

<sup>b</sup>Raies non résolues (exclues du fit)



Tableau A<sub>4</sub> : Fréquence des transitions observées  
pour l'isotopomère C<sub>3</sub>HD

J' K' <sub>a</sub> K' <sub>c</sub>	J	K <sub>a</sub> K <sub>c</sub>	FREQ. OBS.	OBS.-CALC.
1 (1, 0)	-1	(0, 1)	19418.727 ( 30)	-0.002
2 (2, 1)	-1	(1, 0)	118648.117 ( 30) <sup>a</sup>	-0.021
11 (6, 5)	-11	(5, 6)	119396.502 ( 30)	0.023
7 (5, 3)	-7	(4, 4)	119721.190 ( 30)	-0.003
7 (3, 4)	-7	(2, 5)	121662.307 ( 30)	-0.021
15 (9, 6)	-15	(8, 7)	124603.681 ( 30)	0.019
14 (9, 5)	-14	(8, 6)	125236.615 ( 30)	-0.024
14 (8, 6)	-14	(7, 7)	128708.888 ( 40)	-0.015
7 (6, 2)	-7	(5, 3)	129127.678 ( 30)	0.002
6 (2, 4)	-6	(1, 5)	130139.831 ( 30)	0.015
8 (6, 3)	-8	(5, 4)	132379.889 ( 40)	-0.009
7 (4, 4)	-7	(3, 5)	134451.386 ( 30)	0.010
6 (3, 4)	-6	(2, 5)	134461.389 ( 30)	0.013
5 (1, 4)	-5	(0, 5)	134511.003 ( 40)	-0.017
10 (5, 5)	-10	(4, 6)	134602.134 ( 80)	-0.003
16 (10, 6)	-16	(9, 7)	134898.237 ( 40)	-0.026
5 (2, 4)	-5	(1, 5)	135492.872 ( 50)	-0.008
4 (0, 4)	-3	(1, 3)	135640.900 ( 30)	0.007
4 (1, 4)	-3	(0, 3)	136370.910 ( 30)	-0.002
8 (5, 4)	-8	(4, 5)	136848.255 ( 30)	-0.001
11 (8, 3)	-11	(7, 4)	136932.367 ( 30)	-0.010
2 (2, 0)	-1	(1, 1)	137454.464 ( 30)	0.119
17 (10, 7)	-17	(9, 8)	140474.074 ( 30)	0.000
9 (6, 4)	-9	(5, 5)	142988.458 ( 30)	-0.003
13 (7, 6)	-13	(6, 7)	143041.991 ( 30)	0.027
8 (7, 1)	-8	(6, 2)	143565.383 ( 30)	0.039
13 (9, 4)	-13	(8, 5)	145450.915 ( 30)	0.010
18 (11, 7)	-18	(10, 8)	145505.815 ( 30)	0.043
9 (4, 5)	-9	(3, 6)	148425.563 ( 30)	-0.015
3 (2, 2)	-2	(1, 1)	148842.349 ( 30)	0.049
9 (7, 3)	-9	(6, 4)	149331.540 ( 30)	0.005
16 (9, 7)	-16	(8, 8)	149807.503 ( 30)	0.001
7 (3, 5)	-7	(2, 6)	163900.098 ( 30)	-0.006
6 (1, 5)	-6	(0, 6)	165432.051 ( 50)	-0.036
6 (2, 5)	-6	(1, 6)	165642.855 ( 50)	-0.029
11 (7, 5)	-11	(6, 6)	165983.748 ( 30)	-0.018
5 (0, 5)	-4	(1, 4)	166112.362 ( 30)	-0.005
5 (1, 5)	-4	(0, 4)	166250.124 ( 50)	0.042
19 (12, 7)	-19	(11, 8)	166395.951 ( 30)	0.016
15 (8, 7)	-15	(7, 8)	167904.648 ( 60)	-0.056
11 (8, 4)	-11	(7, 5)	168983.683 ( 30)	-0.022
10 (8, 3)	-10	(7, 4)	169680.527 ( 30)	-0.018
12 (9, 3)	-12	(8, 4)	169821.505 ( 30)	-0.003
9 (8, 1)	-9	(7, 2)	170683.853 ( 30)	0.032
18 (10, 8)	-18	(9, 9)	172584.294 ( 30)	0.022
9 (8, 2)	-9	(7, 3)	173586.223 ( 30)	-0.011
4 (2, 3)	-3	(1, 2)	173911.588 ( 50)	-0.058
12 (8, 5)	-12	(7, 6)	174746.106 ( 40)	-0.042
11 (5, 6)	-11	(4, 7)	175315.070 ( 30)	-0.019
14 (10, 4)	-14	(9, 5)	179794.241 ( 30)	-0.008
10 (4, 6)	-10	(3, 7)	184946.524 ( 30)	-0.004
12 (7, 6)	-12	(6, 7)	186357.734 ( 30)	0.007

Tableau A<sub>4</sub> : (suite)

J' K' <sub>a</sub> K' <sub>c</sub>	J K <sub>a</sub> K <sub>c</sub>	FREQ. OBS.	OBS. - CALC.
11 ( 9 , 2 ) - 11 ( 8 , 3 )		186860.305 ( 40)	0.042
11 ( 6 , 6 ) - 11 ( 5 , 7 )		186919.958 ( 30)	-0.024
16 (11 , 5 ) - 16 (10 , 6 )		187926.732 ( 30)	-0.017
14 ( 7 , 7 ) - 14 ( 6 , 8 )		187183.625 ( 30)	0.007
17 ( 9 , 8 ) - 17 ( 8 , 9 )		193782.524 ( 30)	-0.015
8 ( 2 , 6 ) - 8 ( 1 , 7 )		193930.163 ( 30)	-0.002
8 ( 3 , 6 ) - 8 ( 2 , 7 )		194196.258 ( 40)	0.009
5 ( 1 , 4 ) - 4 ( 2 , 3 )		194367.304 ( 30)	0.019
18 (12 , 6 ) - 18 (11 , 7 )		194510.019 ( 30)	-0.012
14 ( 9 , 6 ) - 14 ( 8 , 7 )		195733.056 ( 30)	-0.009
7 ( 1 , 6 ) - 7 ( 0 , 7 )		195973.432 ( 40)	0.012
10 ( 9 , 1 ) - 10 ( 8 , 2 )		196408.150 ( 30)	-0.037
5 ( 2 , 4 ) - 4 ( 1 , 3 )		199319.827 ( 30)	-0.120
20 (13 , 7 ) - 20 (12 , 8 )		199915.622 ( 30)	-0.021
13 (10 , 3 ) - 13 ( 9 , 4 )		201139.060 ( 30)	0.029
13 ( 6 , 7 ) - 13 ( 5 , 8 )		202258.579 ( 30)	-0.006
5 ( 2 , 3 ) - 4 ( 3 , 2 )		203812.890 ( 30)	0.006
14 (10 , 5 ) - 14 ( 9 , 6 )		206200.330 ( 30)	-0.009
15 (10 , 6 ) - 15 ( 9 , 7 )		207475.381 ( 30)	0.046
7 ( 2 , 6 ) - 7 ( 1 , 7 )		196014.148 ( 50)	0.040
6 ( 0 , 6 ) - 5 ( 1 , 5 )		196354.879 ( 30)	-0.014
6 ( 1 , 6 ) - 5 ( 0 , 5 )		196378.448 ( 30)	-0.002
20 (11 , 9 ) - 20 (10 , 10)		196911.530 ( 30)	-0.018
3 ( 3 , 0 ) - 2 ( 2 , 1 )		200294.630 ( 30)	0.017
14 ( 8 , 7 ) - 14 ( 7 , 8 )		210950.643 ( 30)	-0.003
15 ( 9 , 7 ) - 15 ( 8 , 8 )		211828.536 ( 30)	-0.008
12 ( 5 , 7 ) - 12 ( 4 , 8 )		212105.543 ( 30)	0.012
13 ( 7 , 7 ) - 13 ( 6 , 8 )		212803.902 ( 30)	-0.022
15 (11 , 4 ) - 15 (10 , 5 )		213491.394 ( 50)	0.028
12 (10 , 2 ) - 12 ( 9 , 3 )		213872.297 (100)	0.109
16 ( 8 , 8 ) - 16 ( 7 , 9 )		214070.086 ( 30)	-0.002
12 (10 , 3 ) - 12 ( 9 , 4 )		216092.555 ( 40)	-0.045
16 (10 , 7 ) - 16 ( 9 , 8 )		216779.279 ( 30)	0.016
11 ( 4 , 7 ) - 11 ( 3 , 8 )		218181.896 ( 30)	0.002
11 ( 5 , 7 ) - 11 ( 4 , 8 )		218356.349 ( 30)	0.016
19 (10 , 9 ) - 19 ( 9 , 10)		220438.926 ( 30)	-0.003
11 (10 , 1 ) - 11 ( 9 , 2 )		221375.758 ( 30)	0.029
4 ( 3 , 2 ) - 3 ( 2 , 1 )		221697.066 ( 30)	-0.018
11 (10 , 2 ) - 11 ( 9 , 3 )		221767.949 ( 30)	-0.030
10 ( 3 , 7 ) - 10 ( 2 , 8 )		222042.345 ( 30)	-0.008
17 (12 , 5 ) - 17 (11 , 6 )		223905.102 ( 30)	0.003
16 (11 , 6 ) - 16 (10 , 7 )		223910.842 ( 30)	-0.020
9 ( 2 , 7 ) - 9 ( 1 , 8 )		224625.290 ( 30)	-0.034
9 ( 3 , 7 ) - 9 ( 2 , 8 )		224680.568 ( 30)	-0.001

Tableau A<sub>4</sub> : (suite)

J' K <sub>a</sub> ' K <sub>c</sub> '	J K <sub>a</sub> K <sub>c</sub>	FREQ.	OBS.	OBS.-CALC.
6 ( 1 , 5 ) - 5 ( 2 , 4 )		226294.111	( 30)	0.012
7 ( 0 , 7 ) - 6 ( 1 , 6 )		226553.556	( 50)	0.074
7 ( 1 , 7 ) - 6 ( 0 , 6 )		226557.218	( 50)	-0.052
6 ( 2 , 5 ) - 5 ( 1 , 4 )		227510.300	( 30)	-0.014
13 (11 , 3 ) - 13 (10 , 4 )		240445.135	( 50)	-0.041
17 (12 , 6 ) - 17 (11 , 7 )		244165.350	( 30)	-0.008
16 (12 , 4 ) - 16 (11 , 5 )		244249.938	( 30)	0.022
13 ( 5 , 8 ) - 13 ( 4 , 9 )		245521.528	( 30)	-0.018
13 ( 6 , 8 ) - 13 ( 5 , 9 )		246616.267	( 30)	0.013
6 ( 2 , 4 ) - 5 ( 3 , 3 )		248914.222	( 30)	0.014
12 ( 4 , 8 ) - 12 ( 3 , 9 )		249841.456	( 30)	0.014
12 ( 5 , 8 ) - 12 ( 4 , 9 )		250132.496	( 30)	0.016
16 (12 , 5 ) - 16 (11 , 6 )		250740.604	( 30)	0.020
13 ( 4 , 9 ) - 13 ( 3 , 10 )		280885.777	( 30)	-0.010
13 ( 5 , 9 ) - 13 ( 4 , 10 )		280951.936	( 30)	0,033
12 ( 3 , 9 ) - 12 ( 2 , 10 )		283560.936	(100)	-0.104
12 ( 4 , 9 ) - 12 ( 3 , 10 )		283574.008	(100)	0.051
20(11,10) - 20(10,11)		284905.753	( 80)	-0.057
7 ( 2 , 5 ) - 6 ( 3 , 4 )		285163.964	( 30)	0.007
9 ( 0 , 9 ) - 8 ( 1 , 8 )		286933.385	( 50)	0.044
9 ( 1 , 9 ) - 8 ( 0 , 8 )		286933.385	( 50)	-0.043
19(14, 5) - 19(13, 6)		286923.752	( 30)	0.001
8 ( 1 , 7 ) - 7 ( 2 , 6 )		287136.993	( 30)	0.000
8 ( 2 , 7 ) - 7 ( 1 , 6 )		287185.594	( 30)	0.019
19(10,10) - 19( 9,11)		289933.402	( 40)	0.025
7 ( 3 , 5 ) - 6 ( 2 , 4 )		290899.576	( 30)	-0.004
18 ( 8 , 10 ) - 18 ( 7 , 11 )		292728.746	( 30)	0.017
7 ( 3 , 4 ) - 6 ( 4 , 3 )		295213.145	( 40)	-0.017
18 ( 9 , 10 ) - 18 ( 8 , 11 )		295377.145	( 50)	-0.059
5 ( 4 , 2 ) - 4 ( 3 , 1 )		296782.707	( 50)	0.016

<sup>a</sup> Les nombres entre parenthèses sont les incertitudes estimées (unité des derniers chiffres)



## Molecular Structure of Cyclopropenylidene, $\overline{\text{H-CCC-H}}$ from the Millimeter Wave Spectra of Its Isotopomers

M. BOGEY, C. DEMUYNCK, J. L. DESTOMBES, AND H. DUBUS

*Université de Lille I, Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne associé au CNRS,  
59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France*

The rotational spectra of the two  $^{13}\text{C}$  and of the D monoisotopic substitutions of cyclopropenylidene  $\text{C}_3\text{H}_2$  have been measured up to 300 GHz. The determination of the rotational and centrifugal distortion constants of four isotopomers has led to a complete substitution structure. The values of the two C-C bond lengths which define the three-membered ring have been improved by using Watson's "mass-dependence" ( $r_m$ ) method. © 1987 Academic Press, Inc.

### 1. INTRODUCTION

Three-membered ring molecules belong to an important class of chemical compounds that have been studied extensively in recent years both theoretically and experimentally (1). One of the simplest molecules of this class is cyclopropenylidene,  $\text{C}_3\text{H}_2$ , which was, until recently, an elusive species expected to be very reactive. The first experimental evidence of this molecule was obtained in 1984 by Reisenauer *et al.* (2), who detected its vibrational spectrum in an Ar matrix. They also confirmed that this molecule has a singlet ground state as expected from recent ab initio calculations (3).

The detection of cyclopropenylidene in the gas phase is still more recent and is based on a very careful analysis of both laboratory and radioastronomical observations, which have shown that this simple ring molecule is widespread throughout the galaxy and can be used as an efficient tool for the investigation of the physical conditions in various astrophysical objects (4-6).

Extensive laboratory measurements of the rotational spectrum of this molecule and of its isotopomers can also provide valuable structural information on this highly strained carbene. In a previous paper, we have presented a detailed analysis of the rotational spectrum of the parent molecule  $^{12}\text{C}_3\text{H}_2$  (7), efficiently produced by a new method, i.e., a weak rf discharge in allene,  $\text{C}_3\text{H}_4$ . This technique allowed us to observe the two  $^{13}\text{C}$  monosubstituted isotopomers in natural abundance and to derive preliminary molecular parameters (8).

This paper deals with the detailed results obtained for the  $^{13}\text{C}$  and D isotopomers in their vibrational ground states which have been observed for the first time in the microwave and millimeter wave regions. Rotational and centrifugal distortion parameters have been used to derive the substitution structure of this important molecule and to predict with high accuracy the frequencies of some unobserved lines of astrophysical interest.

## 2. EXPERIMENTAL PROCEDURE

The millimeter wave spectrometer has been described elsewhere (9). The millimeter wave power was generated by a commercial harmonic multiplier equipped with a Schottky barrier diode, the fundamental frequency being provided by phase-locked klystrons. The whole spectrometer was controlled by a dedicated microprocessor system which insures signal averaging, base line suppression, numerical smoothing, and frequency measurement.

The unstable molecules were produced in an rf plasma directly inside the absorption cell (10). The two [ $^{13}\text{C}$ ]cyclopropenylidene isotopomers were observed in natural abundance by discharging allene  $\text{C}_3\text{H}_4$  in the same conditions as for  $^{12}\text{C}_3\text{H}_2$  (7): power density of  $18 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-3}$  and pressure of about 20 mTorr (2.6 Pa). For the deuterated species an isotopic enrichment up to about 4% was obtained by discharging a mixture of allene and deuterium. The optimum pressure conditions for the discharge were  $P(\text{C}_3\text{H}_4) = P(\text{D}_2) = 15 \text{ mTorr}$  (2 Pa). In these conditions the best absorption signals were observed with a power density of  $40 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-3}$ .

Some other organic compounds were tested as precursor for the production of cyclopropenylidene in the rf discharge. The best signals were observed by discharging allene: they were 3 times greater than those obtained with methyl-acetylene and 50 times greater than those obtained with benzene. With acetylene the signal was weaker (roughly 70 times) and still weaker with cyclopropane.

## 3. ROTATIONAL SPECTRUM AND ANALYSIS

To find and to identify the  $^{13}\text{C}$  and D isotopomers spectra, it was necessary to know with relatively good accuracy their rotational constants. These predictions have been achieved by using the ab initio structure of Lee *et al.* (3) and by scaling the deduced constants with the same factors as those obtained by comparing the ab initio constants of the parent molecule with the experimental values (7):

$$A_0^i = A_{\text{e.a.i.}}^i \times \frac{A_{0,\text{exp}}^p}{A_{\text{e.a.i.}}^p} \quad (1)$$

In this formula the constant  $A$  represents any rotational constant; the indices  $i$  and  $p$  refer, respectively, to an isotopic substitution and to the parent molecule;  $A_{\text{e}}$  and  $A_0$  represent the equilibrium and the ground-state values of the constant; and a.i. stands for ab initio.

In Table I, these predicted constants together with the ab initio values are compared to the experimental ones: for the  $^{13}\text{C}$  isotopomers the results of this prediction are fairly accurate, within  $1.2 \times 10^{-2}\%$ ; for the deuterated species the results are less accurate but remain satisfactory, within  $1.2 \times 10^{-1}\%$  for the  $B$  value.

Although this method has no real theoretical basis, it can be used when the rotational constants of the parent molecule have been experimentally determined to empirically estimate the rotational constants of different isotopomers with an accuracy good enough to find their rotational transitions. The validity of this method has been tested on a number of molecules, where both ab initio and experimental rotational constants were available, such as HCN,  $\text{HCO}^+$ , HNCO,  $\text{NH}_2\text{CN}$ ,  $\text{H}_2\text{CN}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{CCO}$  . . . , the accuracy being always better for substitutions of the heaviest atoms.

TABLE I

Comparison between ab Initio, Corrected, and Experimental Values of the Rotational Constants of the Monosubstituted Derivatives of C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>

C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> isotopomers	Rotational constants	ab initio <sup>a</sup> (MHz)	Corrected <sup>b</sup> (MHz)	Experimental (MHz)	Relative accuracy (%)
<sup>13</sup> C on-axis	A	33753.4	33311.2	33310.5	0.02
	B	32756.4	32212.6	32212.6	0
	C	16623.7	16331.1	16331.3	0.01
<sup>13</sup> C off-axis	A	35321.9	34859.2	34857.2	0.06
	B	31813.0	31284.8	31288.5	0.12
	C	16737.9	16443.3	16443.0	0.02
D	A	34993.1	34504.6	34517.5	0.37
	B	27387.5	27011.0	26965.8	1.68
	C	15363.3	15097.4	15098.4	0.07

<sup>a</sup> From ref. (3)

<sup>b</sup> See text for the definition of the corrected values.

The corrected rotational constants of Table I together with the centrifugal distortion constants of the parent molecule (7) were used to predict the frequencies of the most intense lines of the three isotopic substitutions.

Scans of some hundred MHz in these frequency ranges allowed the observation and the identification of these most intense lines. They were used in a preliminary least-squares analysis to refine the rotational constants and to get better predictions.

By using an iterative procedure a total of 60 and 87 lines belonging, respectively, to the <sup>13</sup>C on-axis and to the <sup>13</sup>C off-axis isotopomers and of 125 lines belonging to the deuterated form have been measured in the ground vibrational state. These lines are characterized by  $J \leq 24$  and  $K_a \leq 18$  and they cover the 118- to 300-GHz frequency range.

The parent cyclopropenylidene belongs to the symmetry point group  $C_{2v}$ , the symmetry axis being the axis of intermediate moment of inertia. Therefore, only *b*-type transitions can be observed. A permanent dipole moment of 3.4 D has been calculated by Lee *et al.* (3). However, the <sup>13</sup>C off-axis and D isotopomers no longer retain the symmetry axis and a small *a* component of the dipole moment appears but, owing to its very small value no *a*-type lines could be detected. For the isotopomers with a symmetry axis (parent molecule and <sup>13</sup>C on-axis species), the two equivalent hydrogen nuclei induce a 3:1 intensity alternation corresponding to the lines belonging to the *ortho* (*eo* and *oe* levels) and to the *para* (*ee* and *oo* levels) symmetry species, while, for the other isotopomers, no intensity alternation can occur. Moreover, the <sup>13</sup>C off-axis species, is twice as abundant as the <sup>13</sup>C on-axis species. The corresponding lines of the deuterated form were observed to be twice as intense as those of the <sup>13</sup>C off-axis species, and the relative abundance of the D isotopomer could be estimated at about 4%.

The frequencies of the <sup>13</sup>C on-axis and off-axis and of the D isotopomers are listed, respectively, in Tables II, III, and IV.

TABLE II

Observed Rotational Transitions (in MHz) of H-C<sup>13</sup>CC-H in the Ground Vibrational State

J' K <sub>a</sub> ' K <sub>c</sub> '	J'' K <sub>a</sub> '' K <sub>c</sub> ''	OBS. FREQ.	OBS.-CALC	J' K <sub>a</sub> ' K <sub>c</sub> '	J'' K <sub>a</sub> '' K <sub>c</sub> ''	OBS. FREQ.	OBS.-CALC
15 11 4	15 10 5	142698.170 (40) <sup>a</sup>	0.008	7 2 5	7 1 6	180506.019 (80)	-0.006
18 15 4	18 14 5	144839.149 (60)	-0.020	6 2 5	6 1 6	180575.288 (80)	0.024
16 13 4	16 12 5	145060.711 (40)	0.028	18 13 6	18 12 7	210761.946 (50)	-0.015
13 9 4	13 8 5	145148.239 (40)	-0.018	17 11 6	17 10 7	211219.261 (50)	0.003
3 1 2	2 2 1	145353.129 (50)	-0.053	3 3 0	2 2 1	211613.800 (50)	0.028
20 17 4	20 16 5	145501.597 (40)	0.003	16 10 6	16 9 7	211649.403 (100)	-0.048
14 11 4	14 10 5	145705.463 (40)	-0.008	15 9 6	15 8 7	212014.497 (50)	0.031
11 7 4	11 6 5	146490.725 (30)	-0.041	15 10 6	15 9 7	212020.063 (100)	0.006
10 7 4	10 6 5	147026.576 (30)	-0.009	14 8 6	14 7 7	212322.747 (80)	0.022
4 1 4	3 0 3	147069.598 (30)	-0.006	14 9 6	14 8 7	212325.159 (40)	0.026
9 5 4	9 4 5	147201.828 (30)	-0.021	6 0 6	5 1 5	212387.110 (30)	0.020
9 6 4	9 5 5	147255.449 (70)	0.039	6 1 6	5 0 5	212387.110 (30)	0.019
8 5 4	8 4 5	147436.085 (40)	0.039	5 1 4	4 2 3	212563.331 (30)	0.042
7 3 4	7 2 5	147565.703 (40)	0.035	5 2 4	4 1 3	212575.631 (70)	0.056
6 3 4	6 2 5	147671.722 (40)	0.055	13 7 6	13 6 7	212581.455 (30)	-0.009
5 1 4	5 0 5	147739.746 (120)	0.065	12 7 6	12 6 7	212797.375 (30)	-0.027
19 14 5	19 13 6	174781.357 (80)	-0.003	11 5 6	11 4 7	212975.143 (50)	0.059
20 16 5	20 15 6	175607.464 (40)	0.001	10 5 6	10 4 7	213120.737 (30)	-0.009
16 12 5	16 11 6	178091.994 (100)	0.011	9 3 6	9 2 7	213238.520 (50)	0.014
15 10 5	15 9 6	178423.923 (50)	0.018	8 3 6	8 2 7	213332.649 (80)	0.015
14 10 5	14 9 6	179013.395 (40)	-0.007	4 3 2	3 2 1	216083.568 (30)	-0.046
13 8 5	13 7 6	179337.748 (50)	-0.025	16 10 7	16 9 8	244920.515 (80)	-0.042
5 0 5	4 1 4	179728.417 (40)	0.033	5 2 3	4 3 2	245040.632 (70)	-0.056
4 1 3	4 0 4	179728.417 (40)	-0.011	7 0 7	6 1 6	245044.421 (70)	-0.098
4 1 3	3 2 2	179782.257 (80)	0.051	7 1 7	6 0 6	245044.421 (70)	-0.098
11 6 5	11 5 6	179923.496 (120)	0.070	15 8 7	15 7 8	245189.410 (80)	0.072
4 2 3	3 1 2	180067.190 (40)	0.035	6 2 5	5 1 4	245222.559 <sup>b</sup>	-0.114
10 5 5	10 4 6	180123.715 (80)	0.031	6 1 5	5 2 4		0.287
10 6 5	10 5 6	180131.596 (30)	0.044	14 8 7	14 7 8	245421.364 (100)	-0.045
9 4 5	9 3 6	180289.074 (30)	0.006	12 6 7	12 5 8	245789.540 (100)	-0.016
8 4 5	8 3 6	180412.793 (30)	-0.066	11 4 7	11 3 8	245932.686 (50)	-0.019

<sup>a</sup> The numbers in parentheses are the estimated uncertainties in units of the last digits.

<sup>b</sup> Unresolved lines ; not included in the fit.

All the observed rotational transitions have been analyzed using Watson's *A*-reduced Hamiltonian in the *I*<sup>r</sup>-axis representation (11):

$$\begin{aligned} \hat{H} = & \frac{1}{2}(B + C)\hat{P}^2 + [A - \frac{1}{2}(B + C)]\hat{P}_a^2 + \frac{1}{2}(B - C)(\hat{P}_b^2 - \hat{P}_c^2) - \Delta_J\hat{P}^4 - \Delta_{JK}\hat{P}^2\hat{P}_a^2 \\ & - \Delta_K\hat{P}_a^4 - 2\delta_J\hat{P}^2(\hat{P}_b^2 - \hat{P}_c^2) - \delta_K[\hat{P}_a^2(\hat{P}_b^2 - \hat{P}_c^2) + (\hat{P}_b^2 - \hat{P}_c^2)\hat{P}_a^2] + H_J\hat{P}^6 + H_{JK}\hat{P}^4\hat{P}_a^2 \\ & + H_{JK}\hat{P}^2\hat{P}_a^4 + H_K\hat{P}_a^6 + 2h_J\hat{P}^4(\hat{P}_b^2 - \hat{P}_c^2) + h_{JK}\hat{P}^2[\hat{P}_a^2(\hat{P}_b^2 - \hat{P}_c^2) + (\hat{P}_b^2 - \hat{P}_c^2)\hat{P}_a^2] \\ & + h_K[\hat{P}_a^4(\hat{P}_b^2 - \hat{P}_c^2) + (\hat{P}_b^2 - \hat{P}_c^2)\hat{P}_a^4] \quad (2) \end{aligned}$$

where  $\hat{P}$ ,  $\hat{P}_a$ ,  $\hat{P}_b$ , and  $\hat{P}_c$  are the operators of the total angular momentum and its components along the principal axes. The coefficients *A*, *B*, and *C* are Watson's reduced rotational constants; the parameters  $\Delta_J$ ,  $\Delta_{JK}$ ,  $\Delta_K$ ,  $\delta_J$ ,  $\delta_K$  and *H<sub>J</sub>*, *H<sub>JK</sub>*, *H<sub>KJ</sub>*, *H<sub>K</sub>*, *h<sub>J</sub>*, *h<sub>JK</sub>*, and *h<sub>K</sub>* are, respectively, the quartic and sextic centrifugal distortion constants. The adjusted molecular constants are given in Table V for all the isotopomers. In our first paper (related to the centrifugal distortion analysis of the parent molecule (7)) it was necessary to include two octic distortion parameters in the Hamiltonian to reproduce within the experimental error the frequencies corresponding to high *J* transitions (*J* ≥ 30). These higher order diagonal terms were introduced in the *S*-reduced Watson's Hamiltonian (11). To facilitate the comparison between the molecular constants of the different isotopomers, the data of the parent molecule have been also

MOLECULAR STRUCTURE OF C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>

TABLE III

Observed Rotational Transitions (in MHz) of H-<sup>13</sup>CCC-H in the Ground Vibrational State

J' K' <sub>a</sub> K' <sub>c</sub>	J'' K'' <sub>a</sub> K'' <sub>c</sub>	OBS. FREQ.	OBS.-CALC.	J' K' <sub>a</sub> K' <sub>c</sub>	J'' K'' <sub>a</sub> K'' <sub>c</sub>	OBS. FREQ.	OBS.-CALC.
19 14 5	19 13 6	119816.200 (40) <sup>a</sup>	0.038	14 13 1	14 12 2	184044.265 (30)	0.013
18 13 5	18 12 6	120566.004 (40)	0.044	16 14 2	16 13 3	185055.038 (30)	0.020
9 7 3	9 6 4	120893.908 (30)	-0.007	17 11 6	17 10 7	185523.086 (30)	-0.044
13 11 2	13 10 3	122458.091 (40)	-0.002	14 13 2	14 12 3	186711.238 (40)	0.004
20 15 5	20 14 6	125373.048 (30)	0.002	17 14 4	17 13 5	187145.455 (40)	0.002
9 5 4	9 4 5	141276.758 (30)	0.031	16 10 6	16 9 7	194151.163 (50)	0.005
11 10 2	11 9 3	141368.878 (30)	-0.038	19 15 5	19 14 6	198205.561 (50)	0.016
12 10 3	12 9 4	141482.632 (30)	0.017	18 15 4	18 14 5	200320.180 (50)	-0.002
14 12 2	14 11 3	143766.071 (30)	0.006	15 9 6	15 8 7	200455.279 (50)	0.015
8 4 4	8 3 5	144662.801 (30)	0.015	12 7 6	12 6 7	210517.374 (30)	-0.021
19 15 4	19 14 5	145767.604 (40)	-0.067	14 14 0	14 13 1	211148.987 (80)	0.013
10 7 4	10 6 5	146087.730 (30)	0.014	14 14 1	14 13 2	211294.440 (80)	0.009
9 6 4	9 5 5	146179.089 (40)	-0.016	11 6 6	11 5 7	211803.069 (30)	-0.030
7 3 4	7 2 5	146669.928 (30)	-0.054	3 3 0	2 2 1	212457.672 (30)	-0.030
8 5 4	8 4 5	146719.675 (30)	0.002	10 4 6	10 3 7	212787.837 (30)	0.012
15 10 5	15 9 6	146838.483 (30)	0.022	10 5 6	10 4 7	212831.126 (30)	0.023
11 8 4	11 7 5	146841.283 (30)	-0.010	21 16 6	21 15 7	213024.399 (50)	0.026
7 4 4	7 3 5	147398.181 (40)	-0.008	9 3 6	9 2 7	213610.032 (30)	-0.004
12 11 1	12 10 2	147483.771 (40)	0.016	9 4 6	9 3 7	213621.174 (60)	0.004
2 2 0	1 1 1	147702.239 (40)	0.000	6 0 6	5 1 5	213843.018 <sup>b</sup>	0.159
6 2 4	6 1 5	147808.672 (40)	0.000	6 1 6	5 0 5		-0.231
6 3 4	6 2 5	148015.665 (40)	-0.016	5 1 4	4 2 3	213872.779 (30)	-0.004
4 1 4	3 0 3	148114.191 (40)	-0.014	8 2 6	8 1 7	214204.883 (30)	0.013
24 18 6	24 17 7	148744.519 (80)	0.006	8 3 6	8 2 7	214207.154 (30)	0.007
12 9 4	12 8 5	148864.058 (40)	0.008	20 13 7	20 12 8	214289.476 (40)	0.010
18 12 6	18 11 7	174613.120 (40)	0.006	5 2 4	4 1 3	214313.034 (30)	0.010
14 10 5	14 9 6	175201.359 (40)	-0.018	7 1 6	7 0 7		0.193
13 9 5	13 8 6	175323.639 (50)	-0.094	7 2 6	7 1 7	214626.422 <sup>b</sup>	-0.138
16 13 4	16 12 5	175553.247 (40)	-0.004	19 16 4	19 15 5	214733.266 (30)	0.031
11 7 5	11 6 6	177297.768 (60)	-0.023	22 18 4	22 17 5	215640.852 (60)	-0.032
10 5 5	10 4 6	177562.283 (60)	0.043	16 15 1	16 14 2	218144.439 (30)	0.001
10 6 5	10 5 6	178499.330 (30)	-0.010	16 15 2	16 14 3	218882.838 (30)	-0.017
15 13 3	15 12 4	178585.173 (40)	-0.004	22 17 6	22 16 7	220443.116 (80)	0.061
16 12 5	16 11 6	178731.439 (40)	-0.001	21 17 5	21 16 6	221232.367 (60)	0.029
9 4 5	9 3 6	179247.753 (60)	0.002	20 17 3	20 16 4	222005.497 (60)	0.011
9 5 5	9 4 6	179576.657 (70)	-0.015	19 12 7	19 11 8	223160.614 (60)	-0.052
4 1 3	3 2 2	179709.946 (100)	-0.009	18 16 3	18 15 4	224958.482 (60)	-0.041
8 3 5	8 2 6	180350.775 (30)	0.005	13 7 7	13 6 8	244025.570 (120)	0.005
8 4 5	8 3 6	180448.442 (50)	0.006	12 5 7	12 4 8	245141.334 (100)	-0.055
5 0 5	4 1 4	180959.762 (30)	0.019	12 6 7	12 5 8	245159.726 (100)	-0.069
5 1 5	4 0 4	180964.933 (30)	0.004	11 4 7	11 3 8	246055.002 (120)	-0.031
7 2 5	7 1 6	181076.404 (30)	0.007	7 1 7	6 0 6	246723.236 (50)	-0.037
7 3 5	7 2 6	181099.574 (30)	-0.012	7 0 7	6 1 6	246723.236 (50)	-0.010
6 1 5	6 0 6	181549.152 (30)	0.010	6 1 5	5 2 4	246911.608 (50)	0.044
6 2 5	6 1 6	181553.155 (30)	0.067	6 2 5	5 1 4	246958.487 (50)	0.001
17 13 5	17 12 6	183129.932 (50)	-0.064				

<sup>a</sup> The numbers in parentheses are the estimated uncertainties in units of the last digits.

<sup>b</sup> Unresolved lines; not included in the fit.

fitted with the *A*-reduced Watson's Hamiltonian without octic terms. Consequently, the standard deviation is increased. For the <sup>13</sup>C on-axis species, the value of the standard deviation is higher than for the other species; this is probably related to the smaller number of transitions measured and to the weakness of some of them.

Comparing the molecular parameters in Table V, it is apparent that, as expected, rotational constants *A*, *B*, and *C* decrease for the substituted species, and that the quartic and sextic centrifugal distortion constants also decrease for the <sup>13</sup>C forms. For the deuterated molecule the distortion parameters are in general smaller than for the parent species, although their variations are not very regular.

These molecular parameters can be used to predict with good accuracy all the spectral transitions up to 500 GHz, corresponding to *J* ≤ 30 for the three isotopic substitutions. In particular, the prediction of the lines of C<sub>3</sub>HD of special astrophysical interest (energy levels lower than 30 cm<sup>-1</sup>) are given in Table VI. They complete the predictions given in Ref. (8) for the <sup>13</sup>C isotopic substitutions. Moreover, these accurate



TABLE IV

Observed Rotational Transitions (in MHz) of D-CCC-H in the Ground Vibrational State

J' K <sub>a</sub> ' K <sub>c</sub> '	J'' K <sub>a</sub> '' K <sub>c</sub> ''	OBS. FREQ.	OBS.-CALC.	J' K <sub>a</sub> ' K <sub>c</sub> '	J'' K <sub>a</sub> '' K <sub>c</sub> ''	OBS. FREQ.	OBS.-CALC.
2 2 1	1 1 0	118648.117 (30) <sup>a</sup>	-0.021	5 2 4	4 1 3	199319.827 (30)	-0.120
11 6 5	11 5 6	119396.502 (30)	0.023	20 13 7	20 12 8	199915.622 (30)	-0.021
7 5 3	7 4 4	119721.190 (30)	-0.003	13 10 3	13 9 4	201139.060 (30)	0.029
7 3 4	7 2 5	121662.307 (30)	-0.021	13 6 7	13 5 8	202258.579 (30)	-0.006
15 9 6	15 8 7	124603.681 (30)	0.019	5 2 3	4 3 2	203812.890 (30)	0.006
14 9 5	14 8 6	125236.615 (30)	-0.024	14 10 5	14 9 6	206200.330 (30)	-0.009
14 8 6	14 7 7	128708.888 (40)	-0.015	15 10 6	15 9 7	207475.381 (30)	0.046
7 6 2	7 5 3	129127.678 (30)	0.002	7 2 6	7 1 7	196014.148 (50)	0.040
6 2 4	6 1 5	130139.831 (30)	0.015	6 0 6	5 1 5	196354.879 (30)	-0.014
8 6 3	8 5 4	132379.889 (40)	-0.009	6 1 6	5 0 5	196378.448 (30)	-0.002
7 4 4	7 3 5	134451.386 (30)	0.010	20 11 9	20 10 10	196911.530 (30)	-0.018
6 3 4	6 2 5	134461.389 (30)	0.013	3 3 0	2 2 1	200294.630 (30)	0.017
5 1 4	5 0 5	134511.003 (40)	-0.017	14 8 7	14 7 8	210950.643 (30)	-0.003
10 5 5	10 4 6	134602.134 (80)	-0.003	15 9 7	15 8 8	211828.536 (30)	-0.008
16 10 6	16 9 7	134898.237 (40)	-0.026	12 5 7	12 4 8	212105.543 (30)	0.012
5 2 4	5 1 5	135492.872 (50)	-0.008	13 7 7	13 6 8	212303.902 (30)	-0.022
4 0 4	3 1 3	135640.900 (30)	0.007	15 11 4	15 10 5	213491.394 (50)	0.028
4 1 4	3 0 3	136370.910 (30)	-0.002	12 10 2	12 9 3	213872.297 (100)	0.109
8 5 4	8 4 5	136848.255 (30)	-0.001	16 8 8	16 7 9	214070.086 (30)	-0.002
11 8 3	11 7 4	136932.367 (30)	-0.010	12 10 3	12 9 4	216092.555 (40)	-0.045
2 2 0	1 1 1	137454.464 (30)	0.119	16 10 7	16 9 8	216779.279 (30)	0.016
17 10 7	17 9 8	140474.074 (30)	0.000	11 4 7	11 3 8	218181.896 (30)	0.002
9 6 4	9 5 5	142988.458 (30)	-0.003	11 5 7	11 4 8	219356.349 (30)	0.010
13 7 6	13 6 7	143041.991 (30)	0.027	19 10 9	19 9 10	220438.926 (30)	-0.003
8 7 1	8 6 2	143665.383 (30)	0.039	11 10 1	11 9 2	221375.758 (30)	0.029
13 9 4	13 8 5	145450.915 (30)	0.010	4 3 2	3 2 1	221697.066 (30)	-0.018
18 11 7	18 10 8	145505.815 (30)	0.043	11 10 2	11 9 3	221767.949 (30)	-0.030
9 4 5	9 3 6	148425.563 (30)	-0.015	10 3 7	10 2 8	222042.345 (30)	-0.008
3 2 2	2 1 1	148842.349 (30)	0.049	17 12 5	17 11 6	223905.102 (30)	0.001
9 7 3	9 6 4	149331.540 (30)	0.005	16 11 6	16 10 7	223910.842 (30)	-0.020
16 9 7	16 8 8	149807.503 (30)	0.001	9 2 7	9 1 8	224825.290 (30)	-0.034
7 3 5	7 2 6	163900.098 (30)	-0.006	9 3 7	9 2 8	224680.568 (30)	-0.001
6 1 5	6 0 6	165432.051 (50)	-0.036	6 1 5	5 2 6	226794.111 (30)	0.017
6 2 5	6 1 6	165642.855 (50)	-0.029	7 0 7	6 1 6	226553.556 (50)	0.074
11 7 5	11 6 6	165983.748 (30)	-0.018	7 1 7	6 0 6	226557.218 (50)	-0.052
5 0 5	4 1 4	166112.362 (30)	-0.005	6 2 5	5 1 4	227510.300 (30)	-0.014
5 1 5	4 0 4	166250.124 (50)	0.042	13 11 3	13 10 4	240445.135 (50)	-0.041
19 12 7	19 11 8	166395.951 (30)	0.016	17 12 6	17 11 7	244165.350 (30)	-0.008
15 8 7	15 7 8	167904.648 (60)	-0.056	16 12 4	16 11 5	244249.938 (30)	0.022
11 8 4	11 7 5	168983.683 (30)	-0.022	13 5 8	13 4 9	245521.528 (30)	-0.018
10 8 3	10 7 4	169690.527 (30)	-0.018	13 6 8	13 5 9	246616.267 (30)	0.013
12 9 3	12 8 4	169821.505 (30)	-0.003	6 2 4	5 3 3	248914.222 (30)	0.014
9 8 1	9 7 2	170683.853 (30)	0.032	12 4 8	12 3 9	249841.456 (30)	0.014
13 10 8	13 9 9	172584.294 (30)	0.022	12 5 8	12 4 9	250132.496 (30)	0.016
9 8 2	9 7 3	173586.223 (30)	-0.011	16 12 5	16 11 6	250740.604 (30)	0.020
4 2 3	3 1 2	173911.588 (50)	-0.058	13 4 9	13 3 10	280885.777 (30)	-0.010
12 8 5	12 7 6	174746.106 (40)	-0.042	13 5 9	13 4 10	280951.936 (30)	0.033
11 5 6	11 4 7	175315.070 (30)	-0.019	12 3 9	12 2 10	283560.936 (100)	-0.104
14 10 4	14 9 5	179794.241 (30)	-0.008	12 4 9	12 3 10	283574.008 (100)	0.051
10 4 6	10 3 7	184946.524 (30)	-0.004	20 11 10	20 10 11	284905.753 (80)	-0.057
12 7 6	12 6 7	186357.734 (30)	0.007	7 2 5	6 3 4	285163.964 (30)	0.007
11 9 2	11 8 3	186860.305 (40)	0.042	9 0 9	8 1 8	286933.385 (50)	0.044
11 6 6	11 5 7	186919.958 (30)	-0.024	9 1 9	8 0 8	286933.385 (50)	-0.043
16 11 5	16 10 6	187926.732 (30)	-0.017	19 14 5	19 13 6	286923.752 (30)	0.001
14 7 7	14 6 8	187183.625 (30)	0.007	8 1 7	7 2 6	287136.993 (30)	0.000
17 9 8	17 8 9	193782.524 (30)	-0.015	8 2 7	7 1 6	287185.594 (30)	0.019
8 2 6	8 1 7	193930.163 (30)	-0.002	19 10 10	19 9 11	289933.402 (40)	0.025
8 3 6	8 2 7	194196.258 (40)	0.009	7 3 5	6 2 4	290899.576 (30)	-0.004
5 1 4	4 2 3	194367.304 (30)	0.019	18 8 10	18 7 11	292728.746 (30)	0.017
18 12 6	18 11 7	194510.019 (30)	-0.012	7 3 4	6 4 5	295213.145 (40)	-0.017
14 9 6	14 8 7	195733.056 (30)	-0.009	18 9 10	18 8 11	295377.145 (50)	-0.059
7 1 6	7 0 7	195973.432 (40)	0.012	5 4 2	4 3 1	296782.707 (50)	0.016
10 9 1	10 8 2	196408.150 (30)	-0.037				

<sup>a</sup> The numbers in parentheses are the estimated uncertainties in units of the last digits.

parameters will be very useful in the analysis of the rovibrational spectra of the different cyclopropenylidene isotopomers.

#### 4. MOLECULAR STRUCTURE

Knowledge of the rotational constants of all the monosubstituted cyclopropenylidene species allows the determination of the *r<sub>s</sub>* substitution structure according to the methods of Kraitchman (12) and Costain (13).

TABLE V

Rotational and Centrifugal Distortion Constants for the Ground Vibrational State of Cyclopropenylidene and of Its Monosubstituted Derivatives Using Watson's *A*-Reduced Hamiltonian

	C <sub>3</sub> H <sub>2</sub>	<sup>13</sup> C on-axis	<sup>13</sup> C off-axis	C <sub>3</sub> HD
A /MHz	35092.5083 (32) <sup>a</sup>	33310.5202 (50)	34857.1875 (25)	34517.5188 (16)
B /MHz	32212.9468 (32)	32212.5804 (43)	31288.4887 (24)	26965.8135 (15)
C /MHz	16749.0286 (32)	16331.2875 (27)	16443.0399 (22)	15098.4567 (12)
Δ <sub>J</sub> /kHz	41.689 (65)	41.482 (45)	40.338 (35)	30.892 (13)
Δ <sub>JK</sub> /kHz	44.017 (55)	36.618 (89)	38.941 (26)	51.623 (20)
Δ <sub>K</sub> /kHz	61.871 (38)	53.679 (99)	65.734 (21)	61.068 (24)
δ <sub>J</sub> /kHz	16.4338 (86)	16.5134 (81)	15.9455 (40)	12.0039 (38)
δ <sub>K</sub> /kHz	58.610 (20)	53.155 (20)	56.422 (10)	60.265 (11)
H <sub>J</sub> /Hz	0. <sup>b</sup>	0. <sup>b</sup>	0. <sup>b</sup>	0. <sup>b</sup>
H <sub>JK</sub> /Hz	6.37 (84)	5.53 (26)	5.268 (18)	2.405 (44)
H <sub>KJ</sub> /Hz	-14.7 (12)	-14.32 (49)	-11.019 (28)	-4.39 (16)
H <sub>K</sub> /Hz	10.08 (56)	9.94 (30)	7.319 (44)	2.66 (20)
h <sub>J</sub> /Hz	0.477 (75)	0.477 <sup>c</sup>	0.477 <sup>c</sup>	0.2225 (73)
h <sub>JK</sub> /Hz	-0.88 (37)	-0.88 <sup>c</sup>	-0.88 <sup>c</sup>	-0.88 <sup>c</sup>
h <sub>K</sub> /Hz	1.22 (31)	1.22 <sup>c</sup>	1.22 <sup>c</sup>	3.706 (88)
κ <sup>d</sup>	0.6860	0.8707	0.6124	0.2222
σ /KHz <sup>e</sup>	34.1	37.6	26.7	28.3
number of lines	153	60	87	125

<sup>a</sup> The numbers in parentheses denote one standard deviation in the last quoted digits.  
<sup>b</sup> This constant was set equal to zero.  
<sup>c</sup> These constants were constrained to the values obtained for the parent species.  
<sup>d</sup> Ray asymmetry parameter.  
<sup>e</sup> Standard deviation of the fit.



To eliminate the most important part of the residual centrifugal distortion effects in the rotational constants, they were first transformed to the so called Watson's determinable parameters *A*<sub>0</sub>, *B*<sub>0</sub>, and *C*<sub>0</sub> (11, 14, 15) which are given in Table VII. The deduced moments of inertia and the inertial defects are presented in Table VIII. These inertial defects Δ<sub>0</sub> should vanish for a planar molecule: their relatively small values represent the vibrational contribution to the moments of inertia apart from small higher order terms.

All nuclear coordinates were calculated in the principal axis system of the parent molecule by using of Kraitchman's equations for a planar asymmetric top molecule (12, 15). The results are given in Table IX. In Table X, the resulting structure is presented. In this calculation, only the C<sub>2v</sub> symmetry of the molecule was assumed, which was confirmed by the spin statistics observed in the spectra of the main species and of the <sup>13</sup>C on-axis substitution.

The "substitution inertial defect" is defined by Watson (20) to be

$$\Delta_s = \sum_i m_i \frac{(\Delta'_0 - \Delta_0)}{\Delta m_i} \quad (3)$$

where Δ*m<sub>i</sub>* represents the variation of the mass of the atom *i* with the isotopic sub-

TABLE VI

Frequency Prediction for Some Transitions of Astrophysical Interest for D-CCC-H with Energy Levels Lower than 30 cm<sup>-1</sup>

J' K <sub>a</sub> ' K <sub>c</sub> ' - J'' K <sub>a</sub> '' K <sub>c</sub> ''	Calculated frequency	J' K <sub>a</sub> ' K <sub>c</sub> ' - J'' K <sub>a</sub> '' K <sub>c</sub> ''	Calculated frequency
1 1 0 - 1 0 1	19418.727 (01) <sup>a</sup>	2 2 0 - 1 1 1	137454.345 (06)
2 2 0 - 2 1 1	29593.255 (03)	4 2 2 - 3 3 1	148531.828 (12)
3 2 1 - 3 1 2	37857.875 (03)	3 2 2 - 2 1 1	148842.300 (06)
2 1 1 - 2 0 2	38224.440 (03)	4 1 3 - 3 2 2	158420.827 (13)
4 3 1 - 4 2 2	44828.865 (04)	6 1 5 - 6 0 6	165432.084 (08)
3 3 0 - 3 2 1	47788.797 (06)	6 2 5 - 6 1 6	165642.881 (07)
1 1 1 - 0 0 0	49615.855 (03)	5 0 5 - 4 1 4	166112.368 (07)
5 3 2 - 5 2 3	56550.312 (04)	5 1 5 - 4 0 4	166250.083 (07)
2 2 1 - 2 1 2	58254.542 (04)	5 3 2 - 4 4 1	172456.619 (15)
4 2 2 - 4 1 3	61120.942 (05)	4 2 3 - 3 1 2	173911.643 (07)
3 1 2 - 3 0 3	68715.369 (06)	3 3 1 - 2 2 0	190258.989 (07)
2 0 2 - 1 1 1	69636.650 (05)	5 1 4 - 4 2 3	194367.285 (07)
3 3 1 - 3 2 2	71009.944 (05)	6 0 6 - 5 1 5	196354.893 (07)
4 4 0 - 4 3 1	72693.470 (06)	6 1 6 - 5 0 5	196378.450 (07)
3 2 2 - 3 1 3	79643.082 (05)	5 2 4 - 4 1 3	199319.947 (07)
2 1 2 - 1 0 1	79812.323 (05)	3 3 0 - 2 2 1	200294.613 (08)
4 3 2 - 4 2 3	85643.313 (05)	5 2 3 - 4 3 2	203812.886 (08)
4 4 1 - 4 3 2	87906.581 (05)	3 2 1 - 2 1 2	210760.358 (09)
5 2 3 - 5 1 4	95088.923 (06)	4 3 2 - 3 2 1	221697.085 (08)
5 4 2 - 5 3 3	95892.843 (06)	6 1 5 - 5 2 4	226294.099 (06)
4 1 3 - 4 0 4	102423.022 (05)	7 0 7 - 6 1 6	226553.482 (08)
3 0 3 - 2 1 2	104187.115 (06)	7 1 7 - 6 0 6	226557.271 (08)
4 2 3 - 4 1 4	106256.109 (05)	6 2 5 - 5 1 4	227510.314 (06)
3 1 3 - 2 0 2	107423.658 (06)	5 3 3 - 4 2 2	245718.713 (08)
5 3 3 - 5 2 4	107519.713 (07)	6 2 4 - 5 3 3	248914.208 (07)
3 1 2 - 2 2 1	114647.941 (08)	3 3 1 - 2 0 2	258076.680 (11)
2 2 1 - 1 1 0	118648.138 (05)	4 4 1 - 3 3 0	261814.864 (09)
5 1 4 - 5 0 5	134511.020 (07)	4 3 1 - 3 2 2	264370.633 (10)
5 2 4 - 5 1 5	135492.880 (07)	4 4 0 - 3 3 1	266054.164 (09)
4 0 4 - 3 1 3	135640.893 (07)	6 3 4 - 5 2 3	266882.777 (08)
4 1 4 - 3 0 3	136370.912 (07)	5 4 2 - 4 3 1	296782.691 (09)
		4 2 2 - 3 1 3	299184.866 (09)

<sup>a</sup> Numbers in parentheses denote one standard deviation on the predicted frequencies in unit of the last quoted digits.

stitution and  $\Delta'_0 - \Delta_0$  the difference between the two inertial defects. This has been found equal to

$$\Delta_s = 0.0044169 \text{ u} \cdot \text{\AA}^2$$

for the parent molecule.

Although this value is two times smaller than the inertial defect  $\Delta_0$  (Table VIII), it still includes a nonzero vibrational contribution.

To find a more precise estimation of the equilibrium structure, Watson has defined a "mass-dependence" ( $r_m$ ) method which is derived from a first-order treatment of

TABLE VII

Watson's Determinable Constants for All Available Isotopomers of Cyclopropenylidene

	A <sub>0</sub> (MHz)	B <sub>0</sub> (MHz)	C <sub>0</sub> (MHz)
H <sup>12</sup> C <sup>12</sup> C <sup>12</sup> C H	35092.5917 (32)	32212.9241 (32)	16749.3061 (32)
H <sup>12</sup> C <sup>13</sup> C <sup>12</sup> C H	33310.6032 (50)	32212.5606 (43)	16331.5464 (28)
H <sup>13</sup> C <sup>12</sup> C <sup>12</sup> C H	34857.2682 (25)	31788.4636 (24)	16443.3042 (22)
D <sup>12</sup> C <sup>12</sup> C <sup>12</sup> C H	34517.5806 (16)	26965.7824 (15)	15098.7146 (13)

MOLECULAR STRUCTURE OF C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>

321

TABLE VIII

The Moments of Inertia<sup>a</sup> ( $\mu\text{\AA}^2$ ) for the Monosubstituted Isotopomers of C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>, the  $I_s$  and  $I_m$  Moments of Inertia for the Parent Species and the Different Inertial Defects

Component	H CCC H	H C <sup>13</sup> C C H	H <sup>13</sup> C CC H	D CCC H	$I_s$	$I_m$
a	14.4013034 (13)	15.1717175 (23)	14.4985275 (11)	14.64120759 (68)	14.36795 (16)	14.33460 (32)
b	15.6887050 (16)	15.6888820 (22)	16.1522493 (13)	18.7414945 (11)	15.626970 (59)	15.56523 (12)
c	30.1731343 (61)	30.9449608 (55)	30.7346417 (43)	33.4716614 (29)		
$\Delta$	0.083126	0.084362	0.083866	0.088960	0.044169	0.005212

<sup>a</sup> Conversion factor = 505 379.0631 (MHz x u. $\text{\AA}^2$ ) from ref. (16).

isotope effects (20). This method is based on the following relation between the moments of inertia:

$$I_m = 2I_s - I_0 \quad (4)$$

where  $I_m$  is the mass-dependence estimate of the equilibrium value  $I_e$ ,  $I_s$  and  $I_0$  being, respectively, the substitution and zero-point values.

The determination of a  $r_m$  structure requires a large number of isotopic substitutions because the  $r_s$  structure must be evaluated for enough parent species.

In the case of cyclopropenyldiene, none of the double-substituted molecules has been analyzed and thus a complete  $r_m$  structure cannot be determined. Nevertheless, we have evaluated an approximate  $r_m$  structure for the ring skeleton of the molecule, assuming  $r_s$  values for the CH bond and the CCH angle. This is justified by the fact that the approximation used in Watson's method may not be valid for substitution of very light atoms such as H-D substitution which involves a large fractional change in the atomic mass.

The values of the  $I_m$  components deduced from Eq. (4) are listed in Table VIII together with the  $I_s$  values. In the calculation of the substitution moments of inertia

TABLE IX

Nuclear  $r_s$  and  $r_m$  Coordinates<sup>a,b</sup> in the Principal Axis System of Cyclopropenyldiene, H-<sup>12</sup>C<sup>12</sup>C<sup>12</sup>C-H

		C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	H <sub>1</sub>	H <sub>2</sub>
$r_s$	$a_s$ ( $\text{\AA}$ )	0	-0.6621024 (19)	0.6621024 (19)	-1.5917773 (34)	1.5917773 (34)
	$b_s$ ( $\text{\AA}$ )	0.8878153 (34)	-0.3677875 (49)	-0.3677875 (49)	-0.8250143 (75)	-0.8250143 (75)
$r_m$	$a_m$ ( $\text{\AA}$ )	0	-0.6601159 (26)	0.6601159 (26)		
	$b_m$ ( $\text{\AA}$ )	0.886773 (18)	-0.3671553 (85)	-0.3671553 (85)		

<sup>a</sup> Calculated with atomic masses from ref. (17)

<sup>b</sup> The quoted errors are due only to errors in rotational constants; more reliable estimates of the actual errors can be derived from the Costain formula  $\sigma(x) = K/|x|$ ,  $\sigma(x)$  being the error in the coordinate  $x$  (18), with the statistical values of  $K$  given in ref. (19).

TABLE X

Structure of Cyclopropenylidene: Comparison between *ab Initio*<sup>a</sup> and Experimental Bond Lengths and Angles<sup>b</sup>

	DZ <sub>(I)</sub>	DZ <sub>(II)</sub>	DZ+P <sub>(I)</sub>	DZ+P <sub>(II)</sub>	<i>r<sub>s</sub></i>	<i>r<sub>m</sub></i>
C - C	1.455	1.448	1.418	1.412	1.4195	1.4171
C = C	1.330	1.334	1.314	1.317	1.3242	1.3202
C - H	1.063	1.063	1.074	1.073	1.0754	
∠ C - C - C	54.4	54.9	55.2	55.6	55.607	55.528
∠ C = C - H	149.2	149.3	149.6	149.8	149.826	

<sup>a</sup> From ref. (3)<sup>b</sup> Distances are in Å and angles in degrees

an imaginary coordinate has been retained for the <sup>13</sup>C on-axis species according to Watson (20) because it provides information on the vibrational contribution. The value of the inertial defect  $\Delta_m$  defined by

$$\Delta_m = 2\Delta_s - \Delta_0 \quad (5)$$

and given in Table VIII is 16 times smaller than the value of  $\Delta_0$  for the parent molecule and provides a test of the mass-dependence method. The *r<sub>m</sub>* coordinates of the C atoms and the *r<sub>m</sub>* structure obtained according to the approximation relative to the H atoms are given in Tables IX and X.

The experimental structures are compared in Table X to the most recent *ab initio* determinations of the equilibrium bond lengths and angles from Lee *et al.* (3). These authors performed four different calculations corresponding to two different basis sets, double- $\xi$  (DZ) basis and double- $\xi$  plus polarization (DZ + P) basis, at the two-configuration self-consistent-field (TCSCF) level of theory, with two possible descriptions which are referred to as I and II in Table X. On the basis of the experimental results, the DZ + P basis set gives more reliable values for bond lengths and angles. Although the experimental CH bond length and CCH angle are only substitution values, they are in good agreement with the *ab initio* calculations. The experimental values of the C-C and C=C bond lengths clearly show the improvement of our approximate *r<sub>m</sub>* structure compared to the *r<sub>s</sub>* one: the two bond lengths are shortened respectively by 0.002 and 0.004 Å and approach more closely the *ab initio* equilibrium values. It is difficult to claim that the theoretical (DZ + P)<sub>II</sub> results are in better agreement with the experimental results than the (DZ + P)<sub>I</sub> ones, but the discrepancies are more homogeneous in the first case.

In Fig. 1 the molecular structure of cyclopropenylidene is compared with those of other three-membered-ring compounds such as cyclopropane (21, 22), cyclopropene (23), and cyclopropenone (24). This comparison shows considerable evidence of electron delocalization from the  $\pi$  orbital of the double bond in cyclopropenylidene (25): the C=C double bond increases from 1.2959 to 1.3202 Å between cyclopropene and cyclopropenylidene whereas the two C-C single bonds are contracted by 0.092 Å. However, the ethylenic carbon-hydrogen parameters are roughly the same for these

REFERENCES

1. C. J. WURREY AND A. B. NEASE, in "Vibrational Spectra and Structure" (J. R. Durig, Ed.), Vol. 7, pp. 1-235, Elsevier, Amsterdam, 1978.
2. H. P. REISENAUER, G. MAIER, A. RIEMANN, AND R. W. HOFFMAN, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23**, 641 (1984).
3. T. J. LEE, A. BUNGE, AND H. F. SCHAEFER III, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 137-142 (1985).
4. C. A. GOTTLIEB, P. THADDEUS, AND J. M. VRTILEK, in "Proceedings of the XVIIth International Symposium on Free Radicals" (K. M. Everson, Ed.), p. 716, NBS Spec. Publ., 1986.
5. P. THADDEUS, J. M. VRTILEK, AND C. A. GOTTLIEB, *Astrophys. J.* **299**, L63-L66 (1986).
6. H. MATTHEWS AND W. M. IRVINE, *Astrophys. J.* **298**, L61-L65 (1985).
7. M. BOGEY, C. DEMUYNCK, AND J. L. DESTOMBES, *Chem. Phys. Lett.* **125**, 383-388 (1986).
8. M. BOGEY AND J. L. DESTOMBES, *Astron. Astrophys.* **159**, L8-L9 (1986).
9. M. BOGEY, C. DEMUYNCK, J. L. DESTOMBES, AND J. M. LAPAUW, *J. Phys. E* **19**, 520-525 (1986).
10. R. BUSTREEL, C. DEMUYNCK-MARLIERE, J. L. DESTOMBES, AND G. JOURNAL, *Chem. Phys. Lett.* **67**, 178-182 (1979).
11. J. K. G. WATSON, in "Vibrational Spectra and Structure" (J. R. Durig, Ed.), Vol. 6, pp. 2-89, Elsevier, Amsterdam, 1977.
12. J. KRAITCHMAN, *Am. J. Phys.* **21**, 17-24 (1953).
13. C. C. COSTAIN, *J. Chem. Phys.* **29**, 864-874 (1958).
14. W. H. KIRCHHOFF, *J. Mol. Spectrosc.* **41**, 333-380 (1972).
15. W. GORDY AND R. L. COOK, "Techniques of Chemistry," Vol. XVIII, "Microwave Molecular Spectra" (A. Weissberger, Ed.), 3rd ed. pp. 297-390, Wiley-Interscience, New York, 1984.
16. G. GRANER, C. ROSSETTI, AND D. BAILLY, *Mol. Phys.* **58**, 627-636 (1986).
17. P. DE BIEVRE, M. GALLET, N. E. HOLDEN, AND I. L. BARNES, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **13**, 809-891 (1984).
18. C. C. COSTAIN, *Trans. Am. Cryst. Assoc.* **2**, 157-164 (1966).
19. B. P. VAN EIJCK, *J. Mol. Spectrosc.* **91**, 348-362 (1982).
20. J. K. G. WATSON, *J. Mol. Spectrosc.* **48**, 479-502 (1973).
21. O. BASTIANSSEN, F. N. FRITSCH, AND K. HEDBERG, *Acta Crystallogr.* **17**, 538-543 (1964).
22. J. L. DUNCAN, *J. Mol. Spectrosc.* **60**, 225-238 (1976).
23. W. M. STIGLIANI, V. W. LAURIE, AND J. C. LI, *J. Chem. Phys.* **62**, 1890-1892 (1975).
24. R. C. BENSON, W. H. FLYGARE, M. ODA, AND R. BRESLOW, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 2772-2777 (1973).
25. W. J. HEHRE, J. A. POPE, W. A. LATHAN, L. RADOM, E. WASSERMAN, AND Z. R. WASSERMAN, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 4378-4383 (1976).
26. Z. I. YOSHIDA, *Pure Appl. Chem.* **54**, 1059-1074 (1982).