

*République Algérienne Démocratique et Populaire*  
*Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique*

UNIVERSITE Dr. TAHAR MOULAY SAIDA

FACULTE DES SCIENCES



# MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

## MASTER

Spécialité : **PHYSIQUE**

Option : **spectroscopie moléculaire**

Par

**AMARA BOUMEDIENE**

Sur le thème

## **Etude de la torsion du méthanol partiellement deuté CH<sub>2</sub>DOH**

Soutenu le 11/06/2015 devant la commission d'examen :

Mr Elkeurti Mohamed.....Professeur (Université de Saïda)	Président
Mr Zemouli Mostafa.....Maître de Conférences (Université de Saïda)	Encadreur
Mr Amara Kada..... Maître de Conférences (Université de Saïda)	Examineur
Mr Saadawi F..... Doctorante (Université de Saïda)	Examineur

***Année Universitaire 2014 - 2015***

## **Remerciements :**

En premier lieu, je tiens à remercier notre « DIEU » qui a donné le courage et la volonté pour réaliser ce travail.

Je tiens aussi exprimer mes potentialité vis-à-vis de mon travail a cher monsieur «Zemouli Mostafa» mon encadreur et sa patience et sa confiance grâce a vous et ses orientation même si sa disponibilité a tout moment au sein de laboratoire qu'il même vers le bon chemin pour faire un mémoire l'énorme j'ai voulu néanmoins que les remarques plus important et les points principaux comme étant une source d'inspiration, pour accumules mes recherche.

Mes remerciements s'adressent également à Me «ELKEURTI Mohamed » Maitre de conférences A à l'université « Dr. Tahar. Moulay » de Saida, aussi que j'honore de sa présence et pour l'intérêt

Qu'il a accordé à ce travail en acceptant de présider le juger.

J'ai très sensible à l'honneur qu'il me fait Me « AMARA KADA » Maitre de conférences à l'université « Dr Tahar Moulay » de Saida, pour ma avoir honoré de sa présence en acceptant d'être examinateur de se travail et de le juger.

Je remercie infiniment Melle « SAADAOUI » Maitre assistant à l'université « Dr Tahar Moulay » de Saida, pour l'intérêt constant qu'il a porté à ce travail en acceptant de le juger.

Je tiens à remercie mes chers enseignants : ELKEURTI- M, CHAHRORI-M, BOTALEB-H, SEDEKI ,DJAAFRI-A ,ZAMOLI-M.

Je pense aussi à ceux et celles avec qui j'ai étudié. Pour finir, je remercie tous les amis et collègues qui m'ont soutenu et encouragé.

A toutes et à tout je leur dis merci.

Saida : 11/06/2015.

***Dédicace :***

Je dédie ce travail à ma famille (au sens large) pour leur soutien et sa patience durant ces années de formation.

A mes Amis “Nasreddine, DADI, KHELIFA, Amara,z,Aber,a,Mekki,y,Mokhtari,M”.

A mes collègue “Bekki, T ,Radoine,Awali,M ,Farhawi”. Pour leur gentillesse et leur soutien.

Le dernier dédicace, le plus importants, va à mes parents et ma femme pour leur dévouement, leur compréhension et leur grande tendresse.

Je souhaite que Dieu leur préserve une longue vie.

AMARA .B

## Table de matière

<b>Introduction</b>	07
<b>I.Le hamiltonien moléculaire</b>	12
I.1. Le hamiltonien de vibration-rotation	12
I.1.1. L'approximation de Born-Oppenheimer	13
I.1.2. Séparation de la translation et angles d'Euler	14
I.2. Hamiltonien moléculaire	14
I.3. Le hamiltonien d'une molécule non-rigide	15
I.4. Références	19
<b>II.La molécule CH<sub>2</sub>DOH</b>	21
II.1.Travaux antérieurs	21
II.2. Détails expérimentaux	23
II.3.Modèle et hamiltonien d'analyse	24
II.3.1.Modèle et hamiltonien d'analyse	24
a) Configuration de référence	24
b) Coordonnées actives et inactives	25
c) La fonction énergie potentielle effective (PEF)	27
d) L'énergie cinétique et Tenseur d'inertie généralisé	28
II.4.Hamiltonien et opérateurs de distorsion rotation-torsion	29
II.4.1.Operateurs de distorsion du groupe I	30
II.4.2.Operateurs de distorsion du groupe II	30
II.4.3.Operateurs de distorsion du groupe III	31
II.4.4.Operateurs de distorsion du groupe IV	32
II.5.Niveaux d'énergie de rotation-torsion.	32
II.5.1.Hamiltonien de torsion, énergies et fonctions propres	32
II.5.2.Niveaux d'énergie de rotation-torsion	36
II.6. Annexe	39
II.7.Référence	40
<b>III.Analyse des spectres de CH<sub>2</sub>DOH</b>	43
III.1.Discussion	50
III.2.référence	72
<b>Conclusion</b>	73

## Liste de tables

<b>Table II.1</b>	<b>26</b>
<b>Table II.2</b>	<b>26</b>
<b>Table II.3</b>	<b>30</b>
<b>Table II.4</b>	<b>31</b>
<b>Table II.5</b>	<b>31</b>
<b>Table III.1</b>	<b>46</b>
<b>Table III.1 suite</b>	<b>48</b>
<b>Table III.2</b>	<b>53</b>

## Liste des figures

<b>Figure II.1</b>	<b>25</b>
<b>Figure II.2</b>	<b>28</b>
<b>Figure III.1</b>	<b>45</b>
<b>Figure III.2</b>	<b>51</b>
<b>Figure III.3</b>	<b>52</b>

## INTRODUCTION

Dans ce mémoire les spectres haute résolution de torsion-rotation de la molécule  $\text{CH}_2\text{DOH}$  ont été étudiés. Il s'agit d'une molécule non-rigide et cette espèce nous permet de d'aborder le mouvement de grande amplitude : la rotation interne. Cette molécule a de plus d'un intérêt primordial pour l'astrophysique.

Le mouvement de torsion de grande amplitude dans le méthanol rend cette molécule très riche en transitions dans la région FIR. Cette caractéristique, conjointement avec la présence d'une forte bande d'absorption IR dans la région  $10\ \mu\text{m}$ , rend le méthanol la source la plus efficace pour la production de l'émission laser FIR par pompage optique avec un laser  $\text{CO}_2$  [1-6]. Des raies laser FIR ont été observées dans de nombreuses espèces isotopiques du méthanol, y compris celle ayant un groupes méthyle partiellement deutéré  $-\text{CH}_2\text{D}$  et  $-\text{CHD}_2$ .

La spectroscopie haute résolution à Transformée de Fourier n'est pas seulement un outil puissant pour l'identification des raies laser FIR optiquement pompés [7], mais aussi d'un grand intérêt pour les astrophysiciens interstellaires, puisque cette molécule pourrait servir de sonde pour la détermination du rapport du deutérium à l'hydrogène dans l'univers.

Ainsi, de nombreuses études théoriques et expérimentales ont été consacrées à cette molécule afin de comprendre son spectre haute résolution. Bien que la rotation interne des molécules avec un groupe méthyle symétrique  $\text{CH}_3$  ou  $\text{CD}_3$  a été étudiée dans les moindres détails dès 1940 [8-14], beaucoup moins d'attention a été accordée à des molécules ayant une rotation interne d'un groupe méthyle partiellement deutéré  $\text{CH}_2\text{D}$  ou  $\text{CD}_2\text{H}$  [8-12] et aucune analyse satisfaisante de la faible quantité de données disponibles n'a encore été donnée [15-20]. Cela est dû au fait que ce type de molécules est plus difficile à traiter à la fois théoriquement et expérimentalement. En raison de la symétrie inférieure d'un groupe méthyle  $\text{CH}_2\text{D}$  ou  $\text{CD}_2\text{H}$ , le potentiel effectif de la rotation interne gênant la torsion n'a plus la symétrie d'ordre trois et, en plus du couplage habituel de Coriolis rotation-torsion, il se pose un couplage supplémentaire dû au fait que la position du centre de masse de la molécule varie avec l'angle de rotation interne. L'absence de symétrie d'ordre trois a pour effet de scinder les niveaux de torsion de type E doublement dégénéré, à une règle sélection rotation-torsion moins restrictive, et, par conséquent, à un spectre de torsion plus dense.

En vue de comprendre le spectre d'une molécule présentant une rotation interne d'un groupe méthyle  $\text{CH}_2\text{D}$  asymétrique, une analyse du spectre de rotation-torsion de  $\text{CH}_2\text{DOH}$  sera

présentée, ses niveaux d'énergie seront décrits et on s'intéressera à son spectre torsionnel s'étendant du domaine micro onde à l'infrarouge lointain.

Basé sur des résultats théoriques antérieurs, [21-22] un hamiltonien d'analyse est construit et les opérateurs de distorsion rotation-torsion compatibles avec la symétrie  $C_s$  de la rotation interne sont introduits. La nouvelle approche nous permet de reproduire 7220 micro-ondes et 612 FIR transitions mettant en jeu les trois premiers niveaux de torsion supérieurs à  $J = 26$  et  $K = 11$ , avec une déviation standard sans unité de 2,6. L'analyse des nombres d'ondes des sous-bandes de torsion permettra d'obtenir certains paramètres spectroscopiques, notamment ceux relatifs à la fonction énergie potentielle et aux opérateurs de distorsion.

Le premier chapitre de ce mémoire sera consacré à la dérivation du hamiltonien moléculaire. On s'intéressera tout particulièrement au hamiltonien d'une molécule non-rigide, présentant un mouvement de grande amplitude. Le deuxième Chapitre sera consacré à la présentation de l'approche théorique utilisée pour rendre compte des niveaux de torsion-rotation de la molécule du méthanol partiellement deutérée  $CH_2DOH$ . Les résultats de l'analyse des spectres microonde et infrarouge lointain de cette molécule dans l'état fondamental et dans le premier niveau torsionnellement excité apparaîtront au Chapitre 3.



## Références

- [1] J. O. Henningsen, *Molecular Spectroscopy by infrared Laser Emission*. University of Copenhagen, Copenhagen (1984), and references therein.
- [2] M. Inguscio, F. Strumia and J. O. Henningsen, *Review of Infrared and Millimeter Waves*, Vol. 2 (Edited by K. J. Button, M. Inguscio and F. Strumia), pp. 105-150. Plenum, New York (1984).
- [3] G. Moruzzi and F. Strumia, *Infrared Phys.* 24, 257 (1984).
- [4] I. Mukhopadhyay, R. M. Lees and J. W. C. Johns, *IEEE~J. Quantum Electron.* QE-23, 1378 (1987).
- [5] I. Mukhopadhyay, R. M. Lees and J. W. C. Johns, *Appl. Phys.* B47, 3 19 (1988).
- [6] G. Moruzzi, F. Strumia, P. Carnesecchi, R. M. Lees, I. Mukhopadhyay and J. W. C. Johns, *Infrared Phys.* 29, 583 (1989).
- [7] G. Moruzzi, B.P. Winnewisser, M. Winnewisser, I. Mukhopadhyay, F. Strumia, *Microwave. Infrared and Laser Transitions of Methanol: Atlas of Assigned Lines from 0 to 1258 cm<sup>-1</sup>*, CRC Press. Boca Raton. FL. 1995. ISBN 0-8493- 2478-5.
- [8] J.S. Koehler, D.M. Dennison, *Phys. Rev.* 57 (1940) 1006–1021.
- [9] D.G. Burkhard, D.M. Dennison, *Phys. Rev.* 84 (1951) 408–417.
- [10] Eugen V. Ivash, David M. Dennison, *J. Chem. Phys.* 21 (1953) 1804–1816.
- [11] Karl T. Hecht, David M. Dennison, *J. Chem. Phys.* 26 (1957) 31–47.
- [12] Karl T. Hecht, David M. Dennison, *J. Chem. Phys.* 26 (1957) 48–69.
- [13] R.M. Lees, J.G. Baker, *J. Chem. Phys.* 48 (1968) 5299–5318.
- [14] F.C. De Lucia, E. Herbst, T. Anderson, P. Helminger, *J. Mol. Spectrosc.* 134 (1989) 395–411.
- [15] C. Richard Quade, R.D. Suenram, *J. Chem. Phys.* 73 (1980) 1127–1131.
- [16] Chun Fu Su, C. Richard Quade, *J. Chem. Phys.* 90 (1989) 1396–1402.
- [17] Mujian Liu, C. Richard Quade, *J. Mol. Spectrosc.* 146 (1991) 252–263.
- [18] Chun Fu Su, Mujian Liu, C. Richard Quade, *J. Mol. Spectrosc.* 146 (1991) 264–273.
- [19] I. Mukhopadhyay, D.S. Perry, Yun-Bo Duan, J.C. Pearson, S. Albert, R.A.H. Butler, E. Herbst, F.C. DeLucia, *J. Chem. Phys.* 116 (2002) 3710–3717.
- [20] I. Mukhopadhyay, *J. Mol. Struct.* 695–696 (2004) 357–365.
- [21] D. Lauvergnat, L. H. Coudert, S. Klee, and M. Smirnov, *J. Mol. Spectrosc.* 256, 204 (2009).
- [22] A. El Hilali, L. H. Coudert, I. Konov, and S. Klee, *J. Chem. Phys.* 135, 194309 (2011).

- [23] T. L. Wilson, R. Mauersberger, and C. Henkel, *Mitteilungen der Astronomischen Gesellschaft Hamburg* 65, 191–191 (1986).
- [24] E. Roueff, S. Tiné, L. H. Coudert, G. Pineau des Foreêts, E. Flagarone, and M. Gerin, *Astronomy and Astrophysics* 354, L63–L66 (2000).
- [25] F. F. S. van der Tak, P. Schilke, H. S. P. Müller, D. C. Lis, T. G. Phillips, M. Gerin, and E. Roueff, *Astronomy and Astrophysics* 388, L53–L56 (2002).
- [26] D. C. Lis, E. Roueff, T. G. Phillips, L. H. coudert, F. F. S. van der Tak, and P. Schilke, *Astrophys. J.* 571, L55–L58 (2002).
- [27] GERIN M., MARCELINO N., BIVER Nicolas, ROUEFF E., COUDERT L. H., ELKEURTI M., LIS D. C., BOCKELEEE-MORVAN Dominique. *Astronomy and Astrophysics*, 498, L9-L12 (2009).
- [28] D. Despois, N. Biver, D. Bockelée, and J. Crovisier, *Observation of molecules in comets*, *Proceedings IAU Symposium No. 231*, page 119, 2005.
- [29] K. J. Meech and et al., *Scienceexpress* 10, 1126–1135 (2005).
- [30] C. Arpigny, E. Jehin, J. Manfroid, D. Hutsemékers, R. Schulz, J. A. Stüwe, J. M. Zucconi, and I. Ilyin, *Science* 301, 1522–1524 (2003).
- [31] P. M. Solomon and N. J. Woolf, *Astrophys. J.* 180, L89–L89 (1973).

# CHAPITRE I

## I. l'hamiltonien moléculaire

Les noyaux et les électrons des atomes constituant une molécule stable sont liés par des forces d'origine électromagnétique. Si on néglige la vitesse des particules devant celle de la lumière, on peut utiliser l'approximation non relativiste pour l'évaluation des forces d'interaction qui, en l'absence de champ extérieur, se réduisent alors à des forces de coulomb. Dans ces conditions l'interaction entre les particules dérive d'un potentiel qui ne dépend que des positions des particules.

La résolution de l'équation aux valeurs propres du hamiltonien du système fournit les valeurs possibles de l'énergie de la molécule. Cependant la complexité du problème, même avec l'aide de l'approximation ci-dessus, nécessite l'utilisation d'autres méthodes simplificatrices qui permettent de se ramener à des problèmes plus faciles à résoudre. Dans ce chapitre on fera appel à de telles méthodes pour obtenir le hamiltonien moléculaire. Ces résultats seront appliqués à la dérivation d'un hamiltonien simplifié correspondant à au mouvement de grande amplitude et à la rotation globale.

### I.1 le hamiltonien de vibration-rotation

En tout premier lieu, afin de simplifier la recherche des valeurs propres du hamiltonien du système, on fait appel à l'approximation de Born-Oppenheimer qui permet de découpler l'équation de Schrödinger en deux équations relatives aux fonctions d'onde électroniques et nucléaires. On choisit ensuite le repère dans lequel on écrit le hamiltonien de la molécule de façon à séparer l'énergie de translation globale des termes associés à la rotation et à la vibration. Pour ce faire on prend comme référentiel de travail un référentiel lié à la molécule dont l'origine coïncide avec le centre de masse de la molécule.

## I.1.1 L'approximation de Born-Oppenheimer

Cette approximation [1,2] consiste à écrire la fonction d'onde totale de la molécule sous la forme d'un produit d'une fonction d'onde électronique par une fonction d'onde nucléaire. En raison de la petitesse de la masse de l'électron par rapport à celle du noyau, on peut négliger le gradient de la fonction d'onde électronique dans l'espace des coordonnées nucléaires. Ceci permet de découpler l'équation de Schrödinger en deux équations : une pour les électrons l'autre pour les noyaux. En accord avec l'approximation de Born-Oppenheimer, on suppose résolue la première équation, celle pour les électrons, qui correspond à leurs mouvements dans le champ des noyaux fixes. C'est-à-dire que l'on suppose connues les valeurs propres du hamiltonien électronique :

$$H_e = \sum (P_j^2 / 2m_e) + U(R_i, R_j) \quad (1.1)$$

Où  $m_e$  représente la masse de l'électron, les indices  $i$  et  $j$  correspondent respectivement aux noyaux et aux électrons ;  $U(R_i, R_j)$  est l'énergie potentielle coulombienne contenant le potentiel de répulsion des noyaux, celui de répulsion des électrons et celui d'attraction noyaux électrons ; les quantités  $R_i$  et  $R_j$  sont respectivement les vecteurs position des noyaux et des électrons dans le repère fixe OXYZ, lié au laboratoire et la quantité  $P_j$  est le moment cinétique de l'électron  $j$ . Le hamiltonien de l'Eq.(1.1) a des états propres  $\Psi_e(R_i, R_j)$  et des valeurs propres  $E_e(R_i)$  qui dépendent de façon paramétrique des coordonnées nucléaires :

$$H_e \Psi_e(R_i, R_j) = E_e(R_i) \Psi_e(R_i, R_j) \quad (1.2)$$

L'approximation de Born-Oppenheimer permet de décrire le mouvement de vibration et de rotation de la molécule par un hamiltonien dit de vibration rotation,  $H_{vr}$ , dont l'énergie potentielle  $V(R_i)$  est la valeur propre du hamiltonien électronique  $E_e(R_i)$ . Le hamiltonien du mouvement des noyaux prend la forme suivante :

$$H_{vr} = \sum (P_i^2 / 2m_i) + V(R_i) \quad (1.3)$$

Où  $N$  est le nombre de noyaux,  $m_i$  est la masse du noyau  $i$  et  $P_i$  est son moment cinétique.

### I.1.2 Séparation de la translation et angles d'EULER

Afin de séparer la contribution à l'énergie cinétique provenant du mouvement de translation globale de la molécule de celle provenant de la vibration et de la rotation, on choisit un repère mobile  $O'xyz$ , lié à la molécule, dont l'origine coïncide avec le centre de masse de la molécule et dont l'orientation par rapport aux axes  $XYZ$  du laboratoire est donnée par les angles d'EULER  $\chi$ ,  $\Theta$  et  $\emptyset$ . L'énergie cinétique provenant du mouvement de translation globale de la molécule ne sera pas considérée dans le cadre de ce travail. L'équation permettant de relier les coordonnées  $R_i$  dans le repère lié au laboratoire  $OXYZ$  à celles  $r_i$  dans le repère lié à la molécule est la suivantes :

$$R_i = R'O + s^{-1}(\chi, \Theta, \emptyset) \cdot r_i \tag{1.4}$$

Ou  $R'O$  représente les coordonnées du centre de masse de la molécule dans le repère  $OXYZ$  et  $s^{-1}$  est une matrice unitaire  $3 \times 3$  dont l'expression en fonction des angles d'Euler est la suivante :

$$S^{-1}(\chi, \Theta, \emptyset) = \begin{pmatrix} +c\chi c\Theta c\emptyset - s\chi s\emptyset & -s\chi c\Theta c\emptyset - s\chi s\emptyset & +s\Theta c\emptyset \\ +c\chi c\Theta s\emptyset + s\chi c\emptyset & -s\chi c\Theta s\emptyset + c\chi c\emptyset & +s\Theta s\emptyset \\ -c\chi s\Theta & +s\chi s\Theta & +c\Theta \end{pmatrix} \tag{1.5}$$

Ou  $c\chi = \cos\chi$  et  $s\chi = \sin\chi$ , etc. Il est important de noter que dans le cas d'une molécule isolée, l'énergie potentielle ne dépend ni de  $R'O$  ni des trois angles d'Euler mais seulement des coordonnées  $r_i$ . On l'écrira désormais  $V(r_i)$ .

## I.2 Hamiltonien moléculaire :

Comme pour un atome, l'hamiltonien  $H$  d'une molécule est la somme d'un hamiltonien  $T$  correspondant à l'énergie cinétique de la molécule et d'un hamiltonien  $V$  correspondant à l'énergie potentielle :

$$H = T + V = T_e + T_n + V_{ee} + V_{nn} + V_{en}$$

$T_e$  : énergie cinétique des électrons.

$T_n$  : énergie cinétique des noyaux.

$V_{ee}$  : énergie potentielle due a la répulsion des électrons.

$V_{nn}$  : énergie potentielle due a la répulsion des noyaux.

$V_{en}$  : énergie potentielle due a l'attraction des électrons par des noyaux.

$H$  peut se mettre sous la forme :  $H = H_e + H_n$

Ou  $H_e = T_e + V_{ee} + V_{nn}$  et  $H_n = T_n + V_{nn}$

$$H_e = -\sum (h^2/2m_e) \Delta \alpha + V_{ee} + V_{en}, \quad H_n = -\sum (h^2/2m_i) \Delta i + V_{nn}$$

$m_e$  : masse de l'électron

$m_i$  : masse du noyau  $i$

$$V_{ee} = k \sum_{\alpha} \sum_{\beta} (e^2 / r_{\alpha\beta}) \quad V_{nn} = k \sum_i \sum_j (z_i z_j e^2 / r_{ij})$$

La détermination des énergies moléculaires nécessite la résolution de l'équation de Schrödinger des états stationnaires

$$H\psi = E\psi.$$

La résolution de cette équation est très complexe voire impossible on a donc recours à des approximations.

### I.3 le hamiltonien d'une molécule non-rigide :

Une molécule non-rigide est une molécule dont certains des atomes effectuent des mouvements dont l'amplitude n'est pas petite par rapport aux distances interatomiques. On dit qu'elle présente un ou des mouvements de grande amplitude. Dans le cas de la molécule d'acétaldéhyde partiellement déterrée,  $\text{CH}_2\text{DOH}$ , on a affaire à de la rotation interne ou torsion. Dans le cas il n'y a qu'un seul mouvement de grande amplitude. Dans ce paragraphe notre propos est d'obtenir le hamiltonien d'une molécule non-rigide ne présentant comme degré de liberté interne que celui correspondant au mouvement de grande amplitude. Il sera décrit par la coordonnée  $q$ .

Les molécules non-rigides comme celles étudiées dans ce travail ne peuvent pas être traitées théoriquement en utilisant l'approximation harmonique [3]. Ceci provient du fait que la fonction énergie potentielle associée au mouvement de grande amplitude ne peut être reproduite par un développement polynomial. On est amené à utiliser d'autres approches pour calculer leurs niveaux d'énergie. En 1970, Hougen, Bunker et Johns[4] ont développé une nouvelle approche pour les molécules triatomiques non-rigides dans laquelle le mouvement de grande amplitude est séparé de la partie vibrationnelle du hamiltonien en faisant appel à une configuration mobile, dite de référence, avec cette approche seuls les degrés de liberté correspondant aux petits mouvements, c'est-à-dire à la vibration, sont traités configuration de référence à l'aide des vecteurs  $\alpha_i(q)$ , avec  $1 \leq i \leq N$ , qui représentent le mouvement des noyaux au cours du mouvement de grande amplitude dans le repère lié à la molécule. Les coordonnées des atomes dans le repère lié au laboratoire sont alors données par une équation qui s'obtient à partir de l'Eq. (1.4) et qui prend la forme :

$$R_l = R_0 + s^{-1}(\chi, \Theta, \Phi) \cdot [\alpha_i(q) + d_i] \quad (1.6)$$

Dans cette équation di représente les petits mouvements de l'atome i autour de la configuration de référence dans le repère lié à la molécule. Ceux-ci ne seront pas considérés dans le cadre de cette thèse. Afin de déterminer le lagrangien de la molécule on doit tout d'abord calculer l'énergie cinétique [5] dans le repère lié au laboratoire :

$$2T = \sum_{i=1}^N m_i R_i^2 \tag{1.7}$$

Comme le montre cette équation, il faut calculer d'abord la vitesse d'un atome dans le repère lié au laboratoire  $R_i$  à l'aide de l'Eq.(1.6). Ce calcul nécessite le calcul de la dérivée par rapport au temps de  $s^{-1}(\chi, \Theta, \Phi)$ . On peut montrer que celle-ci est donnée par la relation suivante :

$$\left(\frac{\partial}{\partial t}\right)s^{-1}(\chi, \Theta, \Phi) = \sum s^{-1}(\chi, \Theta, \Phi) \alpha^\gamma \epsilon^{\gamma\beta\mu\delta} \omega^\delta \tag{1.8}$$

Où  $\alpha = X, Y, Z$  correspond aux coordonnées dans le repère du laboratoire ;  $\beta, \gamma, \delta = x, y, z$  correspond aux coordonnées dans le repère mobile ;  $\epsilon^{\alpha\beta\gamma\delta}$  est le tenseur antisymétrique, sa définition est donnée dans l'annexe A et ce dernier est décrit dans l'annexe A, et  $\omega$  est le vecteur vitesse angulaire de rotation de la molécule. Ses coordonnées dans le repère lié à la molécule s'expriment en fonction des dérivées des angles d'Euler par rapport au temps :

$$\begin{cases} \dot{\omega}_x = s\chi\Theta - s\Theta c\chi\Phi \\ \dot{\omega}_y = c\chi\Theta + s\Theta s\chi\Phi \\ \dot{\omega}_z = c\Theta\Phi + \chi \end{cases} \tag{1.9}$$

Compte tenu du fait que

$$\dot{a}_i(q) = \left(\frac{\partial a_i}{\partial q}\right) \dot{q} \tag{1.10}$$

L'Eq. (1.8) montre que la vitesse de l'atome i dans le repère lié au laboratoire est donnée par :

$$\dot{R}_i = \dot{R}_0 + s^{-1}(\chi, \Theta, \Phi) \cdot \left[ \dot{\omega} \wedge a_i(q) + \left(\frac{\partial a_i(q)}{\partial q}\right) \dot{q} \right] \tag{1.11}$$

Cette équation montre que la vitesse s'exprime en fonction de  $\dot{R}_0$ , du vecteur vitesse angulaire de rotation  $\dot{\omega}$  et de  $\dot{q}$ . Comme souligné plus haut, le premier terme de cette équation ne sera pas pris en compte, car il correspond à la translation globale de la molécule.

L'énergie cinétique correspondant à la rotation globale de la molécule et au mouvement de grande amplitude va donc s'exprimer à l'aide de  $\dot{\omega}$  et de  $\dot{q}$  seulement. En accord avec Wilson et al.[1] et Bunker[6], on l'exprime à l'aide du tenseur d'inertie généralisé  $I$  de la façon suivante :

$$2T = \dot{\omega}^+ I \dot{\omega} \tag{1.12}$$



Où  $\omega$  et  $\dot{\omega}$  sont respectivement les vecteurs colonne et ligne ne suivants :

$$\omega = \begin{pmatrix} \Omega_x \\ \omega_y \\ \omega_z \\ \dot{q} \end{pmatrix}, \quad \omega^+ = (\omega_x, \omega_y, \omega_z, \dot{q}) \quad (1.13)$$

Et ou  $\mathbf{I}$  est le tenseur d'inertie généralisé correspondant à la matrice 4\*4 symétrique suivante

$$\mathbf{I} = \begin{pmatrix} I_{xx} & I_{xy} & I_{xz} & I_{xq} \\ I_{yx} & I_{yy} & I_{yz} & I_{yq} \\ I_{zx} & I_{zy} & I_{zz} & I_{zq} \\ I_{qx} & I_{qy} & I_{qz} & I_{qq} \end{pmatrix} \quad (1.14)$$

Dans cette équation, avec  $\alpha=x,y,z$ , représente les composantes du tenseur d'inertie habituel de la molécule, défini par :

$$I_{\alpha\beta} = \sum_{i=1}^n m_i [a_i(q)^2 \delta_{\alpha\beta} - a_i(q) a_i\beta(q)] \quad (1.15)$$

Où  $\delta_{\alpha\beta}$  est le symbole de kronecker. Dans l'Eq(1.14), les trois composantes  $I_{xq}, I_{yq}$  et  $I_{zq}$  sont reliées à  $L(q)$ , le moment angulaire généré par le mouvement de grande amplitude dans le repère lié à la molécule, par la relation suivant :

$$L(q) = \sum_{i=1}^n m_i a_i(q) \wedge \dot{a}_i(q) = q \quad (1.16)$$

Enfin la composant diagonale  $I_{pp}$  du tenseur d'inertie généralisé de l'Eq : (1.14) s'écrit

$$L(q) = \sum_{i=1}^n m_i \left[ \frac{\partial a_i(q)}{\partial q} \right]^2 \quad (1.17)$$

L'équation (1.12) permet d'obtenir simplement le lagrangien [5] par :

$$L = T - V(q) = \frac{1}{2} \dot{\omega}^+ \mathbf{I} \omega - V(q) \quad (1.18)$$

Où  $V(q)$  représente l'énergie potentielle de la molécule associée au mouvement de grande amplitude. Grace à l'Eq. (1.18) on peut obtenir facilement la fonction de Hamilton ou hamiltonien [6] de la molécule. Celui-ci s'exprime à l'aide des moments conjugués. Dans le cas présent ils sont au nombre de quatre. Le vecteur colonne  $G$  contenant les quatre moments conjugués s'écrit :

$$P = \begin{pmatrix} j_x \\ j_y \\ j_z \\ p_q \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\partial L}{\partial \omega_x} \\ \frac{\partial L}{\partial \omega_y} \\ \frac{\partial L}{\partial \omega_z} \\ \frac{\partial L}{\partial \dot{q}} \end{pmatrix} = \mathbf{I} \omega \quad (1.19)$$

Où  $j_x, j_y$  et  $j_z$  sont les moments conjugués de  $\omega_x, \omega_y$  et  $\omega_z$  et correspondant aux composantes du moment angulaire rotationnel dans le repère lié à la molécule et ou  $p_q$  est le moment conjugué à la coordonnée  $\rho$  associée au mouvement de grande amplitude. On peut facilement montre que le hamiltonien classique s'écrit sous la forme suivante :

$$H = \frac{1}{2} p^\dagger \mu p + V(q) \quad (1.20)$$

Où le tenseur  $\mu$  est l'inverse du tenseur généralisé I de l'Eq (1.14). le passage du hamiltonien classique de l'Eq (1.20). au hamiltonien quantique s'effectue en utilisant la formule de Podolsk [7]. Le hamiltonien quantique s'écrit :

$$H = \frac{1}{2} |\mu|^{1/4} p^\dagger |\mu|^{-1/2} \mu p |\mu|^{1/4} + V(q) \quad (1.21)$$

Où  $|\mu|$  est le déterminant du  $\mu$ . Dans cette équation les moments conjugués sont des opérateurs agissant sur la fonction d'onde. Le moment conjugué à la coordonnée  $\rho$  est le suivant :

$$P_\rho = -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \rho} \quad (1.22)$$

Où  $\hbar$  est constante de Planck  $h$ , divisée par  $2\pi$  tandis que les moment conjugués à  $\omega_x, \omega_y$  et  $\omega_z$  sont les opérateurs quantiques habituels  $J_x, J_y$  et  $J_z$  correspondant aux composantes dans le repère lié à la molécule du moment angulaire rotationnel. Leur expression est donnée aux Eqs. (7-144)-(7-146) du livre de Bunker [8]. Ils satisfont aux règles de commutation anormales :

$$[J_x, J_y] = -i\hbar J_z \quad [J_y, J_z] = -i\hbar J_x \quad [J_z, J_x] = -i\hbar J_y \quad (1.23)$$

L'utilisation du hamiltonien donné à l'Eq. (1.21). nécessite l'emploi de l'élément de volume  $\sin\theta d\theta d\Phi d\chi d\rho$  lors du calcul d'intégrale mettant en jeux des fonctions d'onde. Dans la suite de cette thèse, les énergies seront exprimées en  $\text{cm}^{-1}$ , les distances en angström et les masses en unité de masse atomique. Nous n'utiliserons de plus que des coordonnées  $\rho$  de type angulaire et des moments conjugués sans dimension.

C'est-à-dire que nous écrirons la composantes du moment angulaire rotationnel  $J_x$  comme  $-i\frac{\partial}{\partial x}$  tandis que le moment conjugué de l'Eq.(1.22). devient  $-i\partial/\partial\rho$  dans ces conditions, il convient de transformer le hamiltonien de l'Eq.(1.21). En multipliant chaque composant de  $\mu$  par un facteur égale à  $5.055 \times 10^5 / 29979.2458$  et d'enlever le facteur  $1/2$ .

**References :**

- [1] M. Born and R. Oppenheimer, *J. Chem. Phys.* **84**, 457–484 (1927).
- [2] A. Messiah, « Mécanique Quantique, Dunod, Paris », 1964.
- [3] E. Bright Wilson, J. C. Decius, and Paul C. Cross, “Molecular Vibrations. The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra, McGraw-Hill, Inc, New York Toronto London”, 1955.
- [4] J. T. Hougen, P. R. Bunker, and J. W. C. Johns, *J. Mol. Spectrosc.* **34**, 136–172 (1970).
- [5] L. Landau et E. Lifchitz, “Mécanique, Mir, Moscou”, 1973.
- [6] P. R. Bunker, “Molecular Symmetry and Spectroscopy, AP, New York San Francisco London”, 1979.
- [7] C. Cohen-Tannoudji and B. Diu et F. Laloë, Mécanique quantique, Tome II, Hermann, 1973.
- [8] B. Podolsky, *Phys. Rev.* **32**, 812–816 (1928).

# CHAPITRE II

## Chapitre II

### II. La molécule CH<sub>2</sub>DOH

Dans ce chapitre, l'analyse des spectres infrarouge lointain et microonde de CH<sub>2</sub>DOH et dans leur état vibrationnel de base est présentée. Après avoir passé en revue les travaux concernant certaines variétés isotopiques du méthanol, les spectres expérimentaux utilisés dans cette thèse seront décrits ainsi que la méthode utilisée pour l'attribution des transitions infrarouge lointain et microondes. Les résultats de l'analyse des nombres d'onde et des fréquences seront ensuite présentés. La première approche théorique visant à calculer les niveaux d'énergie d'une molécule non-rigide présentant une rotation interne top-asymétrique frame-asymétrique est développée. Elle est appliquée l'une analyse de la position des raie du spectre à haute résolution de la molécule non rigide de CH<sub>2</sub>DOH et permet de réaliser une analyse globale d'un ensemble de données constitué de données déjà disponibles, et des transitions micro-ondes et infrarouges lointains mesurées dans ce travail. L'analyse se limite aux trois niveaux de torsion les plus bas ( $e_0$ ,  $e_1$ , et  $o_1$ ) avec  $K \leq 11$  et une valeur de J de 26. Pour les 8329 raies analysées, la déviation standard sans unité est de 2,6 et 103 paramètres sont déterminés comprenant l'énergie cinétique, le potentiel gênant, et les paramètres d'effets de distorsion.

#### II.1. TRAVAUX ANTERIEURS

Comme les espèces normales CH<sub>3</sub>OH, le méthanol monodeutééré CH<sub>2</sub>DOH est une molécule non-rigide présentant une rotation interne de son groupe méthyle partiellement deutéré CH<sub>2</sub>D. Ce mouvement de grande amplitude a été d'abord étudié dans le cas le plus simple des espèces de méthanol avec un groupe méthyle symétrique CH<sub>3</sub> ou CD<sub>3</sub> qui ont fait l'objet de nombreuses investigations expérimentales et théoriques,[1-7] conduisant à une satisfaisante compréhension de leur spectre à haute résolution dans le manifold torsionnel de l'état fondamental.[8, 9] La torsion dans CH<sub>2</sub>DOH est plus compliquée que dans des espèces de méthanol ayant un groupe méthyle symétrique à cause de la nature de la rotation interne top-asymétrique frame-asymétrique, ce qui donne lieu à une dépendance du tenseur d'inertie par rapport à l'angle de rotation internes [10] en plus du couplage de Coriolis rotation globale – torsion déjà présente dans les espèces normales [11]. C'est principalement à cause de cette dépendance angulaire que des approches théoriques visant à rendre compte du spectre à haute

résolution de CH<sub>2</sub>DOH sont plus problématiques [12-17] que dans le cas des espèces normales.

Les premières mesures du spectre à haute résolution de CH<sub>2</sub>DOH concernent les états de torsion caractérisés par des valeurs faibles de  $K$ . L'information sur l'énergie et la structure rotationnelle de pour les sept niveaux de torsion les plus bas avec  $K \leq 2$  a été obtenu Quade et collaborateurs en utilisant la spectroscopie micro-ondes et infrarouge lointain (FIR) [18-20].

Ensuite, Mukhopadhyay et al. [21] à l'aide d'un spectre d'ondes submillimétriques, et Mukhopadhyay, [22] à partir d'un spectre infrarouge (IR), ont pu faire des investigations sur quatre états de torsion avec  $K$  allant de 3 à 6. Au cours des cinq dernières années, les transitions impliquant des états de torsion caractérisés par un domaine beaucoup plus large de valeurs de  $K$  ont pu être identifiées. A partir d'une étude ab initio des surfaces d'énergie potentielle, 35 sous-bandes de torsion ont été attribuées dans les spectres FIR et IR par Lauvergnat et al. [15] et impliquant des niveaux de torsion avec  $K$  compris entre 0 et 11. Grace à une nouvelle approche théorique représentant la rotation interne d'un groupe méthyle partiellement deutéré, El Hilali et al.[16] ont pu identifier 29 sous-bandes de torsion supplémentaires et le nombre de sous-bandes de torsion attribuées a été étendu à 76 ce qui nous permet d'obtenir des informations sur les niveaux de torsion jusqu'à  $K = 12$ . Très récemment, en utilisant la spectroscopie micro-ondes et térahertz, 8356 transitions de rotation et de rotation-torsion pourraient être attribuées par Pearson et al.[17] pour les trois niveaux de torsion le plus bas correspondant à  $K$  allant de 0 à 11.

Les mesures [17-22] du spectre à haute résolution de CH<sub>2</sub>DOH ainsi que les résultats théoriques [15 -17] révèlent que le diagramme des niveaux d'énergie de cette molécule est plus complexe que celui des espèces de méthanol avec un groupe méthyle symétrique CH<sub>3</sub> ou CD<sub>3</sub>. Les niveaux de torsion A-et E-Type résultant (provenant) pour  $v_t = 0$  dans le cas de ces espèces deviennent trois niveaux de torsion non dégénérés nommés  $e_0$ ,  $e_1$ , et  $o_1$  dans le cas de CH<sub>2</sub>DOH. Comme le groupe de symétrie à utiliser pour ce dernier est juste  $C_s$ , les interactions qui ont été interdites dans le cas de l'espèce du méthanol avec un groupe méthyle symétrique deviennent permises. Elles (ces interactions) permettent d'éviter des croisements entre niveaux d'énergie de torsion et conduisent à de nombreuses perturbations, même pour  $K = 0$ . [17] Les calculs théoriques de Coudert et al. [15,16] et l'approche empirique de Pearson et al. [17] ne nous fournissent pas encore une compréhension satisfaisante des niveaux d'énergie de torsion et de leur structure de rotation comme aucune analyse globale de la position de raie de grand nombre de données disponibles aujourd'hui n'a été effectuée.

Cet article présente une analyse globale des données disponibles pour CH<sub>2</sub>DOH et de nouvelles données enregistrées dans ce travail. Cette analyse est basée sur une nouvelle approche théorique nous permettant d'obtenir les niveaux d'énergie de rotation-torsion d'une molécule présentant une rotation interne top-asymétrique frame-asymétrique. Basé sur des résultats théoriques antérieurs, [15,16] un hamiltonien d'analyse est construit et les opérateurs de distorsion rotation-torsion compatibles avec la symétrie Cs de la rotation interne sont introduits. La nouvelle approche nous permet de reproduire 7220 micro-ondes et 612 FIR transitions mettant en jeu les trois premiers niveaux de torsion supérieurs à J = 26 et K = 11, avec une déviation standard sans unité de 2,6.

L'article comporte quatre sections. Dans la section II, les nouvelles mesures sont présentées. Le nouveau modèle théorique est développé dans la section III où de nouveaux opérateurs de distorsion rotation-torsion sont introduits, le hamiltonien de torsion est choisie, et la matrice de le hamiltonien fitté est établie. Les résultats de l'analyse de la position de raie sont donnés à la section IV. Section V constitue la discussion.

## II.2. DETAILS EXPERIMENTAUX

Les mesures réalisées dans le domaine des micro-ondes ont été effectuées en utilisant le dispositif expérimental à Lille. Deux spectromètres ont été utilisés suivant la gamme de fréquences. Dans les domaines de fréquence de 100-150, 210-225, et 580-660 GHz, un spectromètre d'absorption à balayage rapide habituel, avec Istok oscillateurs à ondes rétrogrades (Backward Wave Oscillators « BWO ») comme sources de radiation, a été utilisé.[23] Il a été verrouillée en phase à une harmonique d'un synthétiseur Agilent E8257D (12,5 à 18,35 GHz) fournissant dans notre conception un contrôle de fréquence à grand pas (~ 100 MHz). Un balayage de fréquences haute résolution rapide obtenu à partir d'un synthétiseur numérique direct a été utilisé comme source de référence de la boucle à verrouillage de phase (PLL) de BWO. Ce montage nous permet d'atteindre une vitesse d'enregistrement de spectres très élevée, jusqu'à 100 GHz par heure. Dans les gammes de fréquence restantes, les sources à l'état solide ont été utilisées [24]. Le premier élément de ce deuxième spectromètre est le synthétiseur Agilent qui est d'abord multiplié et amplifié. De 50 à 75 GHz et de 75 à 105 GHz, les sources sont respectivement un quadrupleur actif (AMC15, Millitech) et sextupleur (Spacek). Dans la gamme de fréquence de 150 à 990 GHz, le signal de sortie, de puissance de 15 dBm dans la gamme W-bande (75 à 110 GHz), est suivi par des multiplicateurs de Schottky passifs (x 2, x 3, x 5, x 6, x 9) de Virginia Diodes Inc. dans

l'étape suivante de la chaîne de multiplication de fréquence. Dans toutes les gammes, un bolomètre InSb refroidi à l'hélium liquide de QMC Instruments Ltd a été utilisé comme détecteur. Afin d'améliorer la sensibilité du spectromètre, les sources sont modulées en fréquence à 10 kHz. La cellule d'absorption est un tube en acier inoxydable (diamètre 6 cm, 220 cm de long). La pression de l'échantillon pendant les mesures est d'environ 1,5 Pa et la largeur de raie a été limitée par l'élargissement Doppler. La précision de mesure de raie isolée est estimée à plus de 30 kHz. Cependant, si les raies étaient fusionnées ou ont un faible rapport signal-sur-bruit, elles sont caractérisées par une incertitude de 100 ou même 200 kHz.

Les nouvelles transitions FIR et micro-ondes sont répertoriés dans deux fichiers disponibles à partir de E-EPAPS [25].

### II.3. MODÈLE ET HAMILTONIEN D'ANALYSE

Le hamiltonien d'analyse utilisé dans ce travail est basé sur le hamiltonien exact pour la rotation interne top asymétrique et frame-asymétrique [10] écrits en utilisant la méthode FFAM (Framework fixed axis Method), comme introduite par El Hilali et al. [16]. Aucune transformation visant à réduire le couplage rotation interne-rotation globale de Coriolis est faite comme c'est le cas des approches de Liu et Quade [12], Mukhopadhyay [14] et Pickett [26]. Les opérateurs de distorsion « rotation-torsion » sont introduits afin de tenir compte des modes de vibration de petites amplitudes de la molécule. Les opérateurs de distorsion utilisés dans ce travail sont semblables à ceux utilisés dans le cas de l'espèce de méthanol avec un groupe méthyle symétrique [8, 27]. Cependant, en raison du fait que le groupe de symétrie  $C_{3v}$  de cette dernière espèce est plus grand que le groupe de symétrie à utiliser pour CH<sub>2</sub>DOH  $C_s$ , de nouveaux opérateurs rotation-torsion doivent être introduits.

#### II.3.1. Modèle hamiltonien

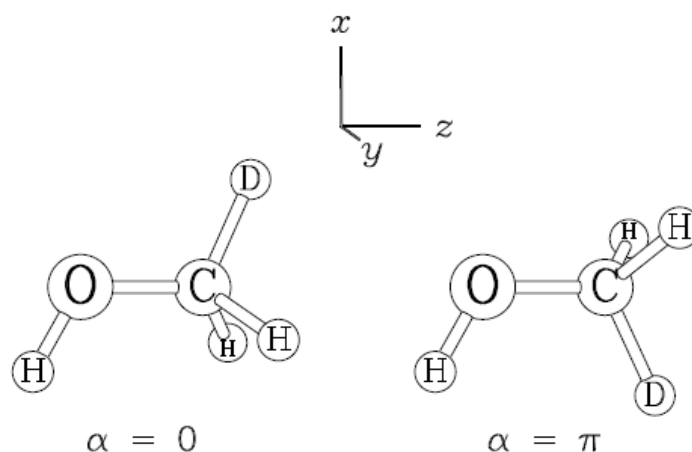
##### a) Configuration de référence

La configuration utilisée est constituée de deux groupes de symétrie  $C_s$  rigides, les groupes méthyle et hydroxyle [10]. Les deux groupes peuvent tourner l'un par rapport à l'autre autour d'un axe fixe dans chaque groupe et se situant dans leur plan de symétrie. La rotation interne est paramétrée par l'angle  $\alpha$ , avec  $0 \leq \alpha \leq 2\pi$ . Le système d'axes lié à la molécule-fixe est tel que l'axe z coïncide avec l'axe de rotation interne, le plan xz contenant le groupe hydroxyle et l'atome de carbone du groupe méthyle est pris comme origine du système d'axes. L'angle de rotation interne est tel que  $\alpha = 0$  ( $\alpha = \pi$ ) correspond à une configuration de



symétrie  $C_s$  « décalée, étalée » (éclipsée) avec  $xz$  comme plan de symétrie. Ces deux configurations sont illustrées dans la Fig. II.1.

Avant d'utiliser le présent **modèle**, les coordonnées atomiques doivent être modifiées en utilisant la transformation dépendante de  $\alpha$  donnée dans l'équation (2) de la référence [28] qui assure que le centre de masse de la molécule se situe à l'origine du système d'axes  $xyz$  de la molécule fixe.



**Figure II.1.** Configurations décalée  $\alpha = 0$  et éclipsée  $\alpha = \pi$  du méthanol monodeutéroté  $\text{CH}_2\text{DOH}$ . Le système d'axes de la molécule fixe  $xyz$  est tracé dans la partie supérieure de la figure.

## b) Coordonnées actives et inactives

La numérotation des atomes et la notation utilisées dans le présent document est donnée dans la figure. II.2. Comme le montre cette figure, les trois atomes terminaux du groupe méthyle sont numérotés 1, 2, et 3, et sont notés  $X_1$ ,  $X_2$ , et  $X_3$ . Ces trois atomes ne sont pas nécessairement identiques et peuvent être soit des atomes d'hydrogène ou de deutérium. On supposera que les deux atomes identiques sont toujours  $X_2$  et  $X_3$ , et plus précisément,  $X_1$ ,  $X_2$ , et  $X_3$  sera DHH. Les 12 coordonnées internes choisies pour décrire la molécule de méthanol sont notées  $q^i$ ,  $i=1$  à 12.

Ces coordonnées sont exprimées dans la table II.1 en fonction des longueurs de liaison, angles de liaison et angles diédraux.

**Table II.1**

Les 12 coordonnées internes<sup>a</sup> utilisées pour décrire la molécule du méthanol

$q^1$		$q^1$	
$q^1$	$\pi + \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 \angle X_i COH$	$q^7$	$X_3 - C$
$q^2$	$C - O$	$q^8$	$X_1 CO$
$q^3$	$O - H$	$q^9$	$\angle X_2 CO$
$q^4$	$\angle COH$	$q^{10}$	$\angle X_3 CO$
$q^5$	$X_1 - C$	$q^{11}$	$(\angle X_2 COH - \angle X_3 COH) / \sqrt{2}$
$q^6$	$X_2 - C$	$q^{12}$	$(2\angle X_1 COH - \angle X_2 COH - \angle X_3 COH) / \sqrt{6}$

<sup>a</sup>Les 12 coordonnées internes sont exprimées en fonction de la longueur de liaison, les angles et les angles diédraux.  $q^1$  est la coordonnée active [28,29] et sera notée  $\alpha$ .

**Table II.2.**

Configuration initiales des atomes

$a_1^0(q)$	$a_2^0(q)$	$a_3^0(q)$	$a_4^1(q)$	$a_5^1(q)$	$a_6^1(q)$
$+q^5 \sin q^8 \cos \alpha^1$	$+q^6 \sin q^9 \cos \alpha^2$	$+q^7 \sin q^{10} \cos \alpha^3$	0	0	$+q^3 \sin q^4$
$-q^5 \sin q^8 \cos \alpha^1$	$-q^6 \sin q^9 \cos \alpha^2$	$-q^7 \sin q^{10} \cos \alpha^3$	0	0	0
$-q^3 \sin q^4$	$q^5 \cos q^8$	$+q^7 \cos q^{10}$	0	$+q^2$	$+q^2 - q^3 \cos q^4$

Coordonnées atomiques pour la configuration initiale,  $a_n^0$ , avec  $n=1$  à 6. Les expressions des angles  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  et  $\alpha_3$  sont donnée dans l'équation (2.1)

Comme l'indique la table II.1, la coordonnée  $q^1$  correspond à l'angle de rotation interne. Cette coordonnée sera notée  $\alpha$  et sera choisi comme coordonnée active [28-30-29]. Les 11 autres coordonnées  $q_i$ , avec  $i = 2$  à 12, seront choisis comme coordonnées inactives, aussi selon ces mêmes références.

Les coordonne atomiques dans le système d'axes lié à la molécule,  $\mathbf{a}_n(q)$ , avec  $n = 1$  à 6, sont définis à l'aide d'une configuration initiale  $a_n^0(q)$  analogue à celle utilisée dans la réf. [31]. Cette configuration est telle que l'atome de carbone se trouve à l'origine du système d'axe, la liaison CO coïncide avec l'axe z, et l'atome d'hydrogène du groupe hydroxyle se situe dans le plan xz. Les coordonnées atomiques pour cette configuration initiale sont données dans la table II.2.

Dans cette table les angles  $\alpha^1$ ,  $\alpha^2$ ,  $\alpha^3$  sont:

$$\begin{cases} \alpha^1 = \alpha - \pi + 2q^{12}/\sqrt{6} \\ \alpha^2 = \alpha - \pi + q^{11}/\sqrt{2} - q^{12}/\sqrt{6} \\ \alpha^3 = \alpha - \pi + q^{11}/\sqrt{2} - q^{12}/\sqrt{6}. \end{cases} \quad (2.1)$$

En remplaçant dans cette équation les coordonnées  $q^i$  par leurs expressions dans la table II.1, on remarque que, comme prévu,  $\alpha^1$ ,  $\alpha^2$ ,  $\alpha^3$  sont, respectivement, les angles dièdraux  $\angle X1COH$ ,  $\angle X2COH$ , et  $\angle X3COH$ . Les positions atomiques dans le système d'axes fixe de la molécule xyz sont ensuite obtenues à partir de la configuration initiale par:

$$a_n(q) = a_n^0(q) - a_C^0(q) \quad (2.2)$$

où  $n = 1$  à 6 et  $a_C^0(q)$  est la position du centre de masse de la configuration initiale. Cette transformation permet de s'assurer que l'origine du système d'axe fixe de molécule est située au centre de masse de la molécule.

### c) La fonction énergie potentielle effective (PEF)

Le modèle utilisé pour obtenir le potentiel effectif pour le mouvement de grande amplitude de l'espèce isotopique de méthanol CH<sub>2</sub>DOH est basé sur la séparation adiabatique de Born-Oppenheimer des coordonnées actives, les mouvements grands amplitudes, et des modes rapides de petites amplitudes inactives en incluant une correction d'énergie du point nul ZPE (Zero Point Energy) le long du **chemin** de torsion. Cette approche conduit à un hamiltonien effectif agissant uniquement sur les coordonnées actives où les contributions cinétiques et potentielles peuvent être calculées de façon rigoureuse [28,29,32]. Dans le présent cas, il n'existe qu'une seule coordonnées de grande amplitude (ou coordonnées active) correspondant à la rotation interne et au modèle utilisé, noté 1D-ZPE. La partie cinétique résultant de ce modèle est approximé par un modèle rigide ou flexible unidimensionnel et le potentiel effectif est approché par l'énergie potentielle électronique minimum, plus les corrections ZPE des coordonnées inactives [33].

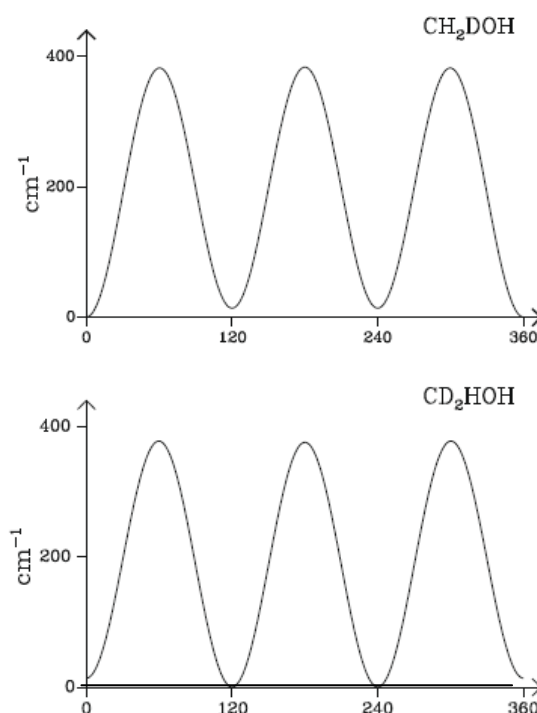
La fonction énergie potentielle effective  $V(\alpha)$  peut être donc déterminée à l'aide de calculs ab initio, qui consistent à calculer une surface d'énergie potentielle multidimensionnelle (PES) pour la molécule et qui est développée jusqu'au deuxième ordre le long de chemin d'énergie minimum et en prenant l'angle de rotation interne comme coordonnées active [28-30].

Le PEF est aussi calculée pour l'état fondamental de vibration de l'espèce partiellement deutérées CH<sub>2</sub>DOH et CD<sub>2</sub>HOH [28]. La figureII.2 montre les tracés correspondants. Comme le montre cette figure, pour ces deux espèces, la PEF ne présente plus la symétrie d'ordre 3 mais il est encore une fonction paire de  $\alpha$ .

La fonction énergie potentielle est exprimée sous la forme [28] :

$$V(\alpha) = \sum_{n=1}^6 V_n (1 - \cos n\alpha) / 2 \quad (2.3)$$

Où  $V_n$ , avec  $n=1$  à 6 sont six constantes.



**Figure II.2.** Tracés de PEF, en  $\text{cm}^{-1}$ , obtenue pour CH<sub>2</sub>DOH et CD<sub>2</sub>HOH. On peut voir que les deux PEF sont des fonctions paires de  $\alpha$  et ne présentent plus la symétrie d'ordre trois [28]. Nous avons utilisé les valeurs des paramètres de l'équation 2.3 de la table n°4 du référence D. Lauvergnat et al. J. of molec. Spectroscopy  $V_1= 9.964$  ,  $V_2= 7.400$  ,  $V_3= 373.585$  ,  $V_4= 0.796$  ,  $V_5= -0.039$  ,  $V_6= -0.744$

#### d) L'énergie cinétique et Tenseur d'inertie généralisé

L'énergie cinétique classique correspondant au présent modèle est bien connue. Elle peut être exprimée à l'aide du tenseur d'inertie généralisée  $4 \times 4$  [34-36]  $I(\alpha)$  en utilisant l'équation:

$$2T = \sum_{i,j} \omega_i I(\alpha)_{i,j} \omega_j \quad (2.4)$$

Où  $i, j = x, y, z$ , et  $\alpha$ ;  $\omega_x, \omega_y$ , et  $\omega_z$  sont les composantes du vecteur vitesse angulaire dans le système d'axes lié à la molécule;  $\omega = \dot{\alpha}$ . Contrairement aux espèces isotopiques de méthanol avec un groupe symétrique CH<sub>3</sub> ou CD<sub>3</sub> traitées par Hecht et Denison [37], les composantes du tenseur d'inertie du généralisée, mais une, dépendent de  $\alpha$ . Leur expression analytique a été déterminée par Quade et Lin [10] et montre que ces expressions impliquent huit paramètres

structuraux:  $I_x^0, I_y^0, I_z^0, I_{xz}^0, I_\alpha^0, I_x^1, I_x$  et  $I_\alpha$ , dépendant de la géométrie de la molécule et les masses des atomes.

$$\begin{aligned} I(\alpha)_{x,x} &= I_x^0 + I_\alpha \sin^2 \alpha \\ I(\alpha)_{y,y} &= I_x^0 + 2I_x^1 \cos \alpha - I_\alpha \sin^2 \alpha \\ I(\alpha)_{z,z} &= I_z^0 + 2I_x^1 \cos \alpha \\ I(\alpha)_{x,y} &= -I_x^1 \sin \alpha - I_\alpha \sin \alpha \cos \alpha \\ I(\alpha)_{x,z} &= I_{xz}^0 + I_x \cos \alpha \quad I(\alpha)_{y,z} = I_x \sin \alpha \\ I(\alpha)_{\alpha,x} &= I_x \cos \alpha \\ I(\alpha)_{\alpha,y} &= I_x \sin \alpha \\ I(\alpha)_{\alpha,z} &= I_\alpha^0 + I_x^1 \cos \alpha \\ I(\alpha)_{\alpha,\alpha} &= I_\alpha^0 \end{aligned}$$

Le hamiltonien rotation-torsion  $H_0$  correspondant au modèle actuel peut être écrit comme suit [16]:

$$H_0 = \frac{1}{2} \sum_{i,j} P_i \mu(\alpha)_{ij} P_j + V(\alpha) \quad (2.5)$$

où  $i, j = x, y, z$ , et  $\alpha$ ;  $P_x, P_y$  et  $P_z$  sont les composantes du moment angulaire rotationnel dans le système d'axes fixe de la molécule;  $P_\alpha = -i\partial/\partial\alpha$  et le moment conjugué de  $\alpha$ ;  $\mu(\alpha)_{ij}$  sont les composantes de l'inverse du tenseur d'inertie généralisé  $I_\alpha$ ; et  $V(\alpha)$  est la fonction énergie potentielle relative au mouvement de torsion. L'élément de volume utilisé pour le hamiltonien dans cette équation est  $d\alpha \sin\theta d\theta d\phi d\chi$ .

#### II.4. Hamiltonien et opérateurs de distorsion rotation-torsion

Le hamiltonien de rotation-torsion  $H_0$  ne peut pas être utilisé dans l'ajustement actuel des données à haute résolution car il ne tient pas compte des effets de distorsion. Conformément aux premiers travaux sur le spectre de torsion de l'espèce normale de méthanol [6,8,27,31-33], ces effets sont décrits en introduisant des opérateurs de rotation-torsion dans le hamiltonien rotation-torsion  $H_0$ . Le hamiltonien  $H$  rotation-torsion à utiliser pour l'ajustement est donc donné par :

$$H = H_0 + \sum_i c_i O_i \quad (2.6)$$

Où  $c_i$  est une constante et  $O_i$  est un opérateur rotation-torsion. Ces opérateurs devraient être hermitiques, compatibles avec la symétrie  $C_s$  de la molécule, et invariante par l'opération

d'inversion du temps renversement du temps. Les opérateurs rotation-torsion considérés dans ce travail sont similaires à ceux utilisés dans le cas de l'espèce normale [6,8,27,31-33]. Ils sont écrits sous forme de développement polynômial des termes  $P_\alpha$ ,  $\cos n\alpha$ ,  $\sin p\alpha$ ,  $P_x$ ,  $P_y$ ,  $P_z$ , et  $\mathbf{P}^2$  le carré du moment angulaire rotationnel. Les opérateurs utilisés dans ce travail sont répartis en quatre groupes.

### II.4.1. Opérateurs de distorsion du groupe I :

Les opérateurs de distorsion du groupe I incluent les opérateurs de distorsion rotationnel usuels en  $P_z^n \mathbf{P}^p$ , avec  $n, p$  pairs et  $n + p \geq 4$ .

La constante et la forme de ces opérateurs sont les mêmes que celles dans les travaux précédents sur l'espèce du méthanol avec un groupe méthyle symétrique. [8, 27]. Les opérateurs de distorsion du groupe I comprennent également des opérateurs en  $\{1 - \cos n\alpha, P_\alpha^p P_z^q\} \mathbf{P}^r$ , avec  $n > 0$ ,  $p + q$  pair,  $r$  pair, et  $p + q + r \geq 2$ . La table II.3. montre quelques opérateurs de distorsion d'ordre inférieur appartenant à ce sous-groupe du groupe I et nous permet de construire les opérateurs pour des ordres supérieurs. Cette table montre aussi que, pour  $n = 3 \text{ mod } 3$  les opérateurs se réduisent à ceux utilisées dans le cas d'un group méthyle symétrique [8,27]. Par exemple, des opérateurs impliquant les constantes  $V_{3KK} V_{3JJ}$  dans la table II.3. Sont identiques à ceux impliquant les constantes  $k_5$  et  $F_v$ , respectivement, dans ce cas.

**Table II.3.**

Un sous-ensemble du groupe I des operateurs de distorsion.<sup>a</sup>

$c_i$	$O_i^b$	$c_i$	$O_i^b$
$V_{nKK}$	$C_n P_z^2$	$V_{nKKK\alpha}$	$\{C_n, P_\alpha P_z^3\}$
$V_{nK\alpha}$	$\{C_n, P_\alpha P_z^2\}$	$V_{nKK\alpha\alpha}$	$\{C_n, P_\alpha^2 P_z^2\}$
$V_{n\alpha\alpha}$	$\{C_n, P_\alpha^2\}$	$V_{nK\alpha\alpha\alpha}$	$\{C_n, P_\alpha^3 P_z\}$
$V_{nJJ}$	$C_n \mathbf{P}^2$	$V_{n\alpha\alpha\alpha\alpha}$	$\{C_n, P_\alpha^4\}$
$V_{nKKKK}$	$C_n P_z^4$	$V_{nKKJJ}$	$C_n P_z^2 \mathbf{P}^2$

<sup>a</sup>La constante  $c_i$  et l'expression  $O_i$  en fonction des opérateurs de rotation et de torsion sont donnée pour chaque operateur.

<sup>b</sup>Dans cette colonne,  $C_n$ , avec  $n > 0$ , est une notation abrégée pour  $(1 - \cos n\alpha)$ .

### II.4.2. Opérateurs de distorsion du groupe II :

Les opérateurs de distorsion du groupe II correspondent aux opérateurs  $\{P_\alpha^p P_z^q \mathbf{P}^q\}$  avec  $n > 0$ ,  $n + p$  pair,  $q$  pair, et  $n + p + q \geq 4$ .

La constante et la forme de ces opérateurs sont les mêmes que celles dans les travaux antérieurs sur l'espèces du méthanol avec un groupe méthyle symétrique.[8, 27]

### II.4.3. Operateurs de distorsion du groupe III :

Les opérateurs de distorsion du groupe III comprennent des opérateurs de distorsion dans  $\{P_\alpha^n P_z^p, P_x^2 - P_y^2\} \mathbf{P}^q$  et dans  $\{P_x, P_\alpha^n P_z^p\} \mathbf{P}^q$  avec  $n + p$  pair,  $q$  pair et  $n + p + q \geq 4$ .

La constante et la forme de ces opérateurs sont les mêmes que celles dans les travaux antérieurs sur l'espèces du méthanol avec un groupe méthyle symétrique.[8, 27]. Les opérateurs de distorsion du groupe III comprennent également les opérateurs dans  $\{1 - \cos n\alpha, P_\alpha^p\} \{P_z^q, P_x^2 - P_y^2\} \mathbf{P}^r$ , et dans  $\{1 - \cos n\alpha, P_\alpha^p\} \{P_x, P_z^q\} \mathbf{P}^r$  avec  $n > 0$ ,  $p + q$  pair, pair  $r$  et  $p + q + r \geq 4$ . La table II.4. montre quelques opérateurs de distorsion d'ordre inférieur appartenant à ce sous-ensemble du groupe III et nous permet de construire les opérateurs de distorsion pour des ordres supérieurs. Cette table montre également que, pour  $n = 3 \pmod 3$ , les opérateurs sont identiques à ceux utilisés dans le cas d'un groupe méthyle symétrique.[8, 27].

**Table II.4.**

Un sous-ensemble du groupe III des opérateurs de distorsion. <sup>a</sup>

$c_i$	$O_i^b$
$G_n$	$C_n(P_x^2 - P_y^2)$
$G_{nKK}$	$C_n\{P_x^2 - P_y^2, P_z^2\}$
$G_{nKK\alpha\alpha}$	$\{C_n, P_\alpha^2\}\{P_x^2 - P_y^2, P_z^2\}$
$H_n$	$C_n\{P_x, P_z\}$
$H_{nKK}$	$C_n\{P_x, P_z^3\}$
$H_{nKK\alpha\alpha}$	$\{C_n, P_\alpha^2\}\{P_x, P_z^3\}$

<sup>a</sup>La constante  $c_i$  et l'expression de  $O_i$  en fonction des opérateurs de rotation et de torsion sont donnés pour chaque opérateur.

<sup>b</sup>Dans cette colonne,  $C_n$ , avec  $n > 0$ , est une notation abrégée pour  $(1 - \cos n\alpha)$ .

**Table II.5.**

Un sous-ensemble du groupe VI des opérateurs de distorsion. <sup>a</sup>

$c_i$	$O_i^b$	$c_i$	$O_i^b$
$D_{nxy}$	$S_n\{P_x, P_y\}$	$D_{nyz}$	$S_n\{P_y, P_z\}$
$D_{nxyKK}$	$S_n\{P_z^2, \{P_x, P_y\}\}$	$D_{nyzKK}$	$S_n\{P_y, P_z^3\}$
$D_{nxyJJ}$	$S_n\{P_x, P_y\} \mathbf{P}^2$	$D_{nyzJJ}$	$S_n\{P_y, P_z\} \mathbf{P}^2$

<sup>a</sup>La constante  $c_i$  et l'expression de  $O_i$  en fonction des opérateurs de rotation et de torsion sont donnés pour chaque opérateur.

<sup>b</sup>Dans cette colonne,  $S_n$ , avec  $n > 0$ , est une notation abrégée pour  $\sin n\alpha$

### II.4.4. Operateurs de distorsion du groupe IV :

Ces opérateurs sont en  $\sin n\alpha \{P_z^p, \{P_x, P_y\}\} \mathbf{P}^q$  et en  $\sin n\alpha \{P_y, P_z^{p+1}\} \mathbf{P}^q$  avec  $n > 0$ ,  $p, q$  pairs. La table II.5. montre quelques opérateurs faibles afin de distorsion appartenant à l'ensemble du groupe IV et nous permet de construire les opérateurs de distorsion pour ordre supérieur. La table 3.5 montre quelques opérateurs de distorsion d'ordre inférieur appartenant à ce sous-ensemble du groupe IV et nous permet de construire les opérateurs pour des ordres supérieurs.

## II.5. Niveaux d'énergie de rotation-torsion

### II.5.1. Hamiltonien de torsion, énergies et fonctions propres

Conformément aux premières études sur spectre de torsion des espèces normales de méthanol [38,39,40] et à cause de fait que le méthanol et ses variantes isotopiques sont des molécules légèrement toupie asymétrique, il est supposé que l'énergie de rotation-torsion peut être approximée par la somme  $E_r + E_t$ , où  $E_r$  est l'énergie de rotation variant en  $J(J+1)$  et  $E_t$  est l'énergie de torsion indépendant de  $J$ . Le hamiltonien torsionnel  $H_t^0$  correspondant à cette énergie de torsion est construit en conservant dans le hamiltonien rotation-torsion de l'équation (2.6) les termes impliquant  $P_\alpha, P_z$ , ou  $\mathbf{P}^2$  seulement. Il en découle l'opérateur suivant:

$$H_t = H_t^0 + H_t^1 + H_t^2, \quad (2.7)$$

où

$$H_t^0 = \frac{1}{2} P_\alpha \mu(\alpha)_{\alpha,\alpha} P_\alpha + \frac{1}{2} \{P_\alpha, \mu(\alpha)_{\alpha,z}\} P_z + \frac{1}{2} \left\{ \mu(\alpha)_{z,z} - \frac{1}{2} [\mu(\alpha)_{x,x} + \mu(\alpha)_{y,y}] \right\} P_z^2 + \frac{1}{4} [\mu(\alpha)_{x,x} + \mu(\alpha)_{y,y}] \mathbf{P}^2 + V(\alpha) \quad (2.8)$$

$$H_t^1 = \sum_{\text{groupe I}} c_i O_i$$

et

$$H_t^2 = \sum_{\text{groupe II}} c_i O_i \quad (2.9)$$



Les énergies de torsion et les fonctions propres sont calculées pour chaque valeur de des nombres quantiques rotationnels usuels  $J$  et  $K$ . L'ensemble des fonctions d'onde de base de rotation-torsion adoptées dans ce mémoire sont assez proches de celles introduites dans le cas de l'espèce normale par Herbst et al. [41], elles sont écrites comme suit :

$$|J, k, v_t\rangle = |J, k\rangle \times \phi_{J,k,v_t}(\alpha), \quad (2.10)$$

où  $v_t$  est le nombre quantique de torsion;  $|J, k\rangle$  est la fonction rotationnelle toupie symétrique telle que définie dans l'équation (8-67) du livre de Bunker [42],  $J$  est le nombre quantique correspondant au moment cinétique total,  $k$  est le nombre quantique correspondant à la valeur propre de  $J_z$ , et  $\phi_{J,k,v_t}(\alpha)$  est une fonction de torsion dépendant de l'angle de torsion  $\alpha$ .

A cause de la nature de  $H_t^1$  et  $H_t^2$ , le calcul des énergies et des fonctions propres de torsion est effectué en deux étapes. Dans la première étape, les énergies et les fonctions propres de torsion de  $H_t^0$  et  $H_t^1$  sont calculés. Cette première étape est réalisée en considérant les fonctions de torsion suivantes [28]:

$$\phi_{J,k,v_t}^1(\alpha) = \sum_{n=-n_t}^{n_t} A_n^{J,k,v_t} |n\rangle \quad (2.11)$$

où les  $B_n^{J,k,v_t} |n\rangle$  sont les coefficients du développement;  $|n\rangle$  sont des fonctions de rotation interne libres, et  $n_t$  est un nombre entier positif correspondant à la taille de la matrice de torsion.

Le calcul des éléments de matrice de torsion du hamiltonien d'ordre  $[2n_t + 1] \times [2n_t + 1]$   $H_t^0 + H_t^1$  ainsi que l'ensemble de fonctions d'onde de base de l'équation (2.10) peut être effectuée en utilisant les équations (16)-(19) de Lauvergnat et al.[28] pour l'opérateur  $H_t^0$ .

$$H_t^0 = \frac{1}{2} J_\alpha \mu(\alpha)_{\alpha\alpha} J_\alpha + \mu(\alpha)_{\text{rot}}^{J,k} + \frac{1}{2} \{J_\alpha, \mu(\alpha)_{z\alpha}\} k + V(\alpha) \quad (2.12)$$

où  $\{, \}$  est l'anticommutateur et  $\mu(\alpha)_{\text{rot}}^{J,k}$  est un opérateur de torsion dépendant de  $J$  et  $k$ .

$$\mu(\alpha)_{\text{rot}}^{J,k} = \frac{1}{4} [\mu(\alpha)_{xx} + \mu(\alpha)_{yy}] J(J+1) + \frac{1}{2} \left\{ \mu(\alpha)_{zz} - \frac{1}{2} [\mu(\alpha)_{xx} + \mu(\alpha)_{yy}] \right\} k^2 \quad (2.13)$$

Le hamiltonien de torsion est diagonalisable en utilisant comme ensemble de base les fonctions de rotation interne libre de l'équation (2.11). Nous sommes amenés à évaluer le type d'éléments de la matrice suivante :

$$\langle n|F(\alpha)|m\rangle = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \cos(n-m)\alpha F(\alpha) d\alpha - \frac{i}{2\pi} \int_0^{2\pi} \sin(n-m)\alpha F(\alpha) d\alpha \quad (2.14)$$

où  $F(\alpha)$  est soit  $V(\alpha)$  ou l'une des composantes de l'inverse du tenseur d'inertie se apparaissant dans les équations (2.12) et (2.13). Comme tous ces opérateurs sont des fonctions paires en  $\alpha$ , le deuxième terme de l'équation (2.14) s'annule. En conséquence, les éléments de matrice dans cette équation sont des nombres réels et peuvent être donnée comme suit:

$$\langle n|F(\alpha)|m\rangle = g_{|n-m|} \quad (2.15)$$

où  $g_p$ , avec  $p \geq 0$ , sont des coefficients réels. L'évaluation numérique de  $g_p$  peut être effectuée en utilisant les résultats de l'Annexe A et en remplaçant  $f(\alpha)$  par  $\cos p\alpha F(\alpha)/2\pi$  dans l'équation. (A1). Comme les coefficients de  $g_p$  dans l'équation (2.15) diminuent rapidement lorsque  $p$  augmente, les éléments de la matrice de l'équation. (2.15) ont été évalués à  $|n-m| = p_{\max}$ .

Les énergies de torsion  $E_t(J, k, v_t)$  et les coefficients du développement dans l'équation (2.11) sont ainsi obtenus. Ces coefficients sont des nombres réels. En raison du fait que le hamiltonien de torsion est invariant sous la transformation  $k \rightarrow -k$  et  $\alpha \rightarrow -\alpha$ , les énergies de torsion vérifient la relation suivante [28] :

$$E_t(J, k, v_t) = E_t(J, -k, v_t) \quad (2.16)$$

Cette relation signifie que les énergies de torsion doivent être uniquement calculées pour  $k \geq 0$ . Il en résulte que les fonctions propres de torsion pour  $k < 0$  peuvent être obtenues à partir de celles pour  $k > 0$  en utilisant :

$$\phi_{J,-k,v_t}(\alpha) = \phi_{J,k,v_t}(-\alpha) \quad (2.17)$$

Cette équation sera utilisée comme une définition de la fonction d'onde de torsion pour les valeurs négatives de  $k$ . Les coefficients de développement de l'équation (2.11) seront ainsi obtenus par  $B_n^{J,-k,v_t} = B_{-n}^{J,k,v_t}$ . Pour  $k = 0$ , également à cause de la forme du hamiltonien de torsion, on peut démontrer que les fonctions propres de torsion sont des fonctions paires ou impaires en  $\alpha$ .

Pour l'opérateur  $H_t^1$ , le calcul des éléments de matrice est simple puisque le groupe I des opérateurs de distorsion dans  $H_t^1$  comporte des opérateurs de rotation avec des éléments de

matrice diagonaux et les opérateurs de torsion en  $P_\alpha$  ou  $\cos\alpha$ . Cette première étape fourni les coefficients  $B_n^{J,k,v_t}$  et l'énergie de torsion  $E^1(J, k, v_t)$ .

Dans la deuxième étape, les énergies torsion et les fonctions propres de  $H_t$  sont calculées en utilisant un ensemble de base réduite comprenant les fonctions de torsion obtenues dans l'étape précédente avec  $v_t \leq v_{tMax}$ . Dans cet ensemble de base, les éléments de matrice de  $H_t$  sont:

$$\left\langle \phi_{J,k,v_t}^1 \left| \langle J, k | H_t | J, k \rangle \right| \phi_{J,k,v_t'}^1 \right\rangle = \delta_{v_t, v_t'} E^1(J, k, v_t) + \left\langle \phi_{J,k,v_t}^1 \left| \langle J, k | H_t^2 | J, k \rangle \right| \phi_{J,k,v_t'}^1 \right\rangle \quad (2.18)$$

où  $v_t, v_t' \leq v_{tMax}$  et  $\delta_{v_t, v_t'}$  est la fonction delta de Kronecker. Le calcul des éléments de matrice de  $H_t^2$  est simple car il ne concerne que les opérateurs en  $P_z$  et  $P_\alpha$ . La diagonalisation de la matrice donnée par l'équation (2.18) conduit à des énergies de torsion qu'on notera par  $E(J, k, v_t)$ , avec  $v_t \leq v_{tMax}$ , et à des fonctions de torsion égales à:

$$\phi_{J,k,v_t}(\alpha) = \sum_{n=-n_t}^{n_t} A_n^{J,k,v_t} |n\rangle = \sum_{v_t=0}^{v_{tMax}} C_{v_t}^{v_t} \phi_{J,k,v_t'}^1(\alpha) \quad (2.19)$$

Où  $A_n^{J,k,v_t}$  sont les coefficients du développement pour la fonction de torsion;  $C_{v_t}^{v_t}$  sont des coefficients du développement pour les vecteurs propres identifiés par  $v_t$  de la matrice donnée par l'équation (2.18) et les termes restants ont la même signification que pour l'équation (2.11). L'équation (2.19) nous permet d'obtenir les coefficients du développement  $A_n^{J,k,v_t}$  en fonction des coefficients du développement  $B_n^{J,k,v_t} |n\rangle$  :

$$A_n^{J,k,v_t} = \sum_{v_t=0}^{v_{tMax}} C_{v_t}^{v_t} B_n^{J,k,v_t'} \quad (2.20)$$

Cette équation indique que lorsque les constantes apparaissant dans  $H_t^2$  sont faible, alors nous avons  $A_n^{J,k,v_t} \approx E^1(J, K, v_t)$ .

Le procédé à deux étapes décrit dans les paragraphes précédents nous permet de traiter un problème avec les éléments de matrice de  $H_t^2$  pouvant devenir plus grand que ceux de  $H_t^0$  pour les grandes valeurs du nombre quantique de rotation interne libre  $n$  et du nombre quantique rotationnel  $k$ . Cette situation physiquement insatisfaisante n'existe plus lorsque ces éléments de matrice sont calculés entre deux fonctions de torsion de l'équation (2.11) parce que les coefficients du développent  $B_n^{J,k,v_t}$  sont extrêmement faibles pour les grandes valeurs de  $n$ .

Ce n'est que pour  $k = 0$  que les fonctions de torsion de l'Eq. (2.19) sont des fonctions impaires ou paires en  $\alpha$  et qu'ils appartiennent à l'espèce de symétrie A' ou A'' de C<sub>s</sub>, respectivement. Ce dernier peut être obtenu en fonction de  $\nu_t$  en utilisant le tableau 4 de Lauvergnat et al.[28].

Lorsque  $k$  est différent de zéro, l'équation (2.17) est utilisée pour obtenir les fonctions de torsion correspondant à  $-k$  à partir de celle correspondant à  $k$ . La combinaison de deux ensembles de fonctions d'onde de base de l'équation (2.10) comme dans les équations (26) et (27) de Lauvergnat et al.[28] nous permet de construire des fonctions d'onde de symétrie adaptée et présentant la symétrie A' ou A'' dans C<sub>s</sub>.

### II.5.2. Niveaux d'énergie de rotation-torsion

Les niveaux d'énergie de rotation-torsion sont calculés en tenant compte des termes du hamiltonien d'analyse de l'équation(3) ayant les éléments de matrice de rotation ayant  $|\Delta k| > 0$ . Il ya deux contributions,  $H_R^e$  et  $H_R^o$ , impliquant des opérateurs de torsion qui sont des fonctions paires et impaires en  $\alpha$  respectivement:

$$H_R^e = \frac{1}{4} [\mu(\alpha)_{x,x} - \mu(\alpha)_{y,y}] (P_x^2 - P_y^2) + \frac{1}{2} \mu(\alpha)_{x,z} \{P_x, P_z\} + \frac{1}{2} \{P_\alpha, \mu(\alpha)_{\alpha,x}\} P_x + \sum_{\text{groupe III}} c_i O_i \quad (2.21)$$

Et

$$H_R^o = \frac{1}{2} \mu(\alpha)_{x,y} \{P_x, P_y\} + \frac{1}{2} \mu(\alpha)_{y,z} \{P_y, P_z\} + \frac{1}{2} \{P_\alpha, \mu(\alpha)_{\alpha,y}\} P_y + \sum_{\text{groupe IV}} c_i O_i \quad (2.22)$$

A cause de la forme de ces deux opérateurs, les éléments de matrice de  $H_R^e$  et  $H_R^o$  entre deux ensembles de fonctions d'onde de base de l'équation (2.10) s'écrivent sous la forme d'une sommation portant sur les produits d'un d'élément matriciel de rotation par un élément matriciel de torsion

L'élément de matrice rotationnel peut être trouvé dans les références [42,43]. L'élément de matrice de torsion est le suivant:

$$\langle \phi_{J,k',v_t} | F(\alpha) | \phi_{J,k,v_t} \rangle = \sum_{n=-n_t}^{n_t} \sum_{m=-n_t}^{n_t} A_n^{J,k',v_t} A_m^{J,k,v_t} \langle n | F(\alpha) | m \rangle \quad (2.23)$$

Où  $F(\alpha)$  est un des opérateurs de torsion dans les équations (2.21) et (2.22). Le dernier terme de l'équation (2.23) peut être calculé en utilisant l'équation (2.14). Seul le premier (second)

terme de cette équation sera non nul pour les opérateurs de torsion paire (impairs) apparaissant dans l'équation (2.21) (équation (2.22)). Pour les deux types d'opérateurs, les résultats de l'Annexe A peuvent être utilisés et la fonction  $f(\alpha)$  dans l'équation (A1) doit être remplacée par  $\cos(n-m)\alpha F(\alpha)/2\pi$  ou  $\sin(n-m)\alpha F(\alpha)/2\pi$ . Les éléments de matrice torsionnels des opérateurs de torsion apparaissant dans l'équation (2.21) sont, par conséquent, des nombres réels et peuvent être exprimés en utilisant une équation similaire à l'équation (2.15). Les éléments de matrice des opérateurs de torsion apparaissant dans l'équation (2.22) sont des nombres imaginaires et leurs éléments de matrice peuvent être écrits de la façon suivante:

$$\langle n|F(\alpha)|m\rangle = \begin{cases} -ig_{|n-m|} \text{ pour } n > m \\ +ig_{|n-m|} \text{ pour } n < m \\ 0 \text{ pour } n = m \end{cases} \quad (2.24)$$

Où  $g_p$ , avec  $p > 0$ , sont des coefficients réels. Les résultats des références [42,43] montrent que les éléments de matrice de rotationnels des opérateurs de rotationnel dans l'équation (2.21) (équation (2.22)) sont des nombres réels (imaginaires). En conséquence, les éléments de matrice pour  $|\Delta k| > 0$  du hamiltonien de torsion effectif sont réels.

Le Calcul des éléments de matrice de torsion assez est simple car il implique des puissances des composantes du moment angulaire de rotation [44, 45]. Pour ce dernier, l'équation (2.23) est utilisée en gardant à l'esprit que, pour un opérateur de distorsion rotation-torsion,  $F(\alpha)$  se réduit à  $P_\alpha^n$ ,  $1-\cos\alpha$ ,  $\sin\alpha$ , etc, qui ont des éléments de matrice simples entre deux fonctions de rotation interne libre. A noter que les éléments de matrice pour  $|\Delta k| > 0$  du hamiltonien ajusté de l'équation (2.6) restent toujours réels avec l'addition des opérateurs de distorsion rotation-torsion.

La matrice du hamiltonien de l'équation (2.6) est établie à l'aide des fonctions d'onde de du système de base de l'équation (2.10). Une valeur maximale de  $k$  est prise, notée  $k_{\text{Max}}$ , et nous somme amener à évaluer:

$$\langle J, k, v_t | H | J, k', v'_t \rangle \quad (2.25)$$

avec  $-\min(k_{\text{Max}}, J) \leq k, k' \leq \min(k_{\text{Max}}, J)$  et  $0 \leq v_t, v'_t \leq v_{t\text{Max}}$ .

Lorsque  $k = k'$ , l'élément de matrice dans l'Eq. (14) devient

$$\langle J, k, v_t | H | J, k, v'_t \rangle = \delta_{v_t, v'_t} E(J, k, v_t)$$

Lorsque  $|k - k'| > 0$ , l'élément de matrice est :

$$\langle J, k, v_t | H_R^e + H_R^o | J, k', v'_t \rangle$$

*qui pourraient être trouvés à partir des résultats du paragraphe précédent.*

La matrice hamiltonienne sera  $\{[2 \min(k_{\max}, J) + 1](v_{t\text{Max}} + 1)\} \times \{[2 \min(k_{\max}, J) + 1](v_{t\text{Max}} + 1)\}$ . En utilisant les fonctions d'onde de rotation torsion de symétrie adaptée introduites à la fin de la section 2.4.1, la matrice hamiltonienne peut être divisée en deux sous-matrices correspondant aux deux espèces de symétrie  $C_s$ .

**Annexe**

Soit  $f(\alpha)$  une fonction périodique paire avec une période égale à  $2\pi/p$ , où  $p$  est un entier.

Son intégrale de 0 à  $2\pi$  peut être approximée par la sommation suivante :

$$\int_0^{2\pi} f(\alpha) d\alpha = \sum_{j=1}^N w_j f(\alpha_j) \quad \text{A1}$$

$$w_j = \frac{2\pi}{N} \quad \text{et} \quad \alpha_j = \frac{\pi \left( N - j + \frac{1}{2} \right)}{N} \quad \text{A2}$$

Lorsque  $f(\alpha) = \cos p\alpha$ . Eq (A<sub>1</sub>) donne le résultat exact fourni  $p < 2N$ .

**annexe A- données supplémentaires.**

Des données supplémentaires sont disponibles dans sciences direct ([www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)) [and](#) as part of the ohio state univer-site Molecular spectrescopy archives (<http://library.osu.edu/sites/msa/jmsa-hp.htm>). Supplementary data associated with this article can be found, in the online version at doi ;10.1016/j.jms.2009.04.007

**Références**

- [1] J. S. Koehler and D. M. Dennison, *Phys. Rev.* 57, 1006 (1940).
- [2] D. G. Burkhard and D. M. Dennison, *Phys. Rev.* 84, 408 (1951).
- [3] E. V. Ivash and D. M. Dennison, *J. Chem. Phys.* 21 (1953).
- [4] K. T. Hecht and D. M. Dennison, *J. Chem. Phys.* 26, 31 (1957).
- [5] **K. T. Hecht and D. M. Dennison, *J. Chem. Phys.* 26, 48 (1957).**
- [6] R. M. Lees and J. G. Baker, *J. Chem. Phys.* 48, 5299 (1968).
- [7] F. C. D. Lucia, E. Herbst, T. Anderson, and P. Helminger, *J. Mol. Spectrosc.* 134, 395 (1989).
- [8] L.-H. Xu, J. Fisher, R. M. Lees, H. Y. Shi, J. T. Hougen, J. C. Pearson, B. J. Drouin, G. A. Blake, and R. Braakman, *J. Mol. Spectrosc.* 251, 305 (2008).
- [9] M. S. Walsh, L.-H. Xu, and R. M. Lees, *J. Mol. Spectrosc.* 188, 85 (1998).
- [10] C. R. Quade and C. C. Lin, *J. Chem. Phys.* 38, 540 (1963).
- [11] C. C. Lin and J. B. Swalen, *Rev. Mod. Phys.* 31, 841 (1959).
- [12] M. Liu and C. R. Quade, *J. Mol. Spectrosc.* 146, 238 (1991).
- [13] M. Liu and C. R. Quade, *J. Mol. Spectrosc.* 146, 252 (1991).
- [14] I. Mukhopadhyay, *Spectrochimica Acta A* 53, 1947 (1997).
- [15] D. Lauvergnat, L. H. Coudert, S. Klee, and M. Smirnov, *J. Mol. Spectrosc.* 256, 204 (2009).
- [16] A. El Hilali, L. H. Coudert, I. Konov, and S. Klee, *J. Chem. Phys.* 135, 194309 (2011).
- [17] J. C. Pearson, S. Yu, and B. J. Drouin, *J. Mol. Spectrosc.* 280, 119 (2012).
- [18] C. R. Quade and R. D. Suenram, *J. Chem. Phys.* 73, 1127 (1980).
- [19] C. F. Su and C. R. Quade, *J. Mol. Spectrosc.* 134, 290 (1989).
- [20] C. R. Quade, M. Liu, I. Mukhopadhyay, and C. F. Su, *J. Mol. Spectrosc.* 192, 378 (1998).
- [21] I. Mukhopadhyay, D. S. Perry, Y.-B. Duan, J. C. Pearson, S. Albert, R. A. H. Butler, E. Herbst, and F. C. D. Lucia, *J. Chem. Phys.* 116, 3710 (2002).
- [22] I. Mukhopadhyay, *J. Mol. Struct.* 695–696, 357 (2004).
- [23] E. A. Alekseev, R. A. Motiyenko, and L. Margul`es, *Radio Physics and Radio Astronomy* 3, 75 (2012).



- [24] R. A. Motiyenko, L. Margul'ès, E. A. Alekseev, J.-C. Guillemin, and J. Demaison, *J. Mol. Spectrosc.* **264**, 94 (2010).
- [25] See AIP document number E-JCPSA-XXX-YYY for two ASCII files containing the microwave, terahertz, and FIR transitions measured in this work; for two PDF files containing the observed minus calculated tables for the microwave and fir data only; and for an ASCII file containing the whole observed minus calculated table.
- [26] H. M. Pickett, *J. Chem. Phys.* **107**, 6732 (1997).
- [27] J. Fisher, G. Paciga, L.-H. Xu, S. B. Zhao, G. Moruzzi, and R. M. Lees, *J. Mol. Spectrosc.* **245**, 7 (2007).
- [28] David Lauvergnat, Andre Nauts, Yves Justum, Xavier Chapuisat, *J. Chem. Phys.*
- [29] Sophie Blasco, David Lauvergnat, *Chem. Phys. Lett.* **373** (2003) 344–349.
- [30] David Lauvergnat, Andre Nauts, *Chem. Phys.* **305** (2004) 105–113.
- [32] J.C. Light, Z. Bac'ic' , *J. Chem. Phys.* **87** (1987) 4008–4019.
- [33] Y.G. Smeyers, M. Villa, *J. Chem. Phys.* **116** (2002) 4087–4093.
- [34] J. T. Hougen, P. R. Bunker, and J. W. C. Johns, *J. Mol. Spectrosc.* **34**, 136 (1970).
- [35] P. R. Bunker and J. M. R. Stone, *J. Mol. Spectrosc.* **41**, 310 (1972).
- [36] M. A. Mekhtiev, P. D. Godfrey, and V. Szalay, *J. Mol. Spectrosc.* **180**, 42 (1996).
- [37] K. T. Hecht and D. M. Dennison, *J. Chem. Phys.* **26**, 31 (1957).
- [38] R. M. Lees and J. G. Baker, *J. Chem. Phys.* **48**, 5299 (1968).
- [39] Y. Y. Kwan and D. M. Dennison, *J. Mol. Spectrosc.* **43**, 291 (1972).
- [40] V. Stern, C. Belorgeot, J. Kachmarsky, and K. D. Möller, *J. Mol. Spectrosc.* **67**, 244 (1977).
- [41] E. Herbst, J.K. Messer, F.C. De Lucia, P. Helminger, *J. Mol. Spectrosc.* **108** (1984) 42–57.
- [42] P.R. Bunker, *Molecular Symmetry and Spectroscopy*, Academic Press, New York, 1979.
- [43] L.H. Coudert, J.T. Hougen, *J. Mol. Spectrosc.* **139** (1990) 259–277.
- [44] P. R. Bunker, *Molecular Symmetry and Spectroscopy* (Academic Press, New York, 1979).
- [45] L. H. Coudert and J. T. Hougen, *J. Mol. Spectrosc.* **139** (1990).

# CHAPITRE III

## Chapitre III

### III. Analyse des spectres de CH<sub>2</sub>DOH

Les niveaux d'énergie sont calculés en se servant des résultats du paragraphe 2.4. Pour calculer les éléments de matrice des composantes du tenseur  $\mu(\alpha)_{ij}$  les entiers  $N$  et  $p_{Max}$  sont fixés à 7 et 11 respectivement. Les entiers  $n_t$ ,  $v_{tMax}$  décrivant respectivement la taille de la matrice du hamiltonien de torsion, le nombre des énergies de torsion sélectionnées et la valeur maximale de  $|k|$  dans le calcul du niveau d'énergie rotation-torsion, sont fixés à 28, 15 et 16.

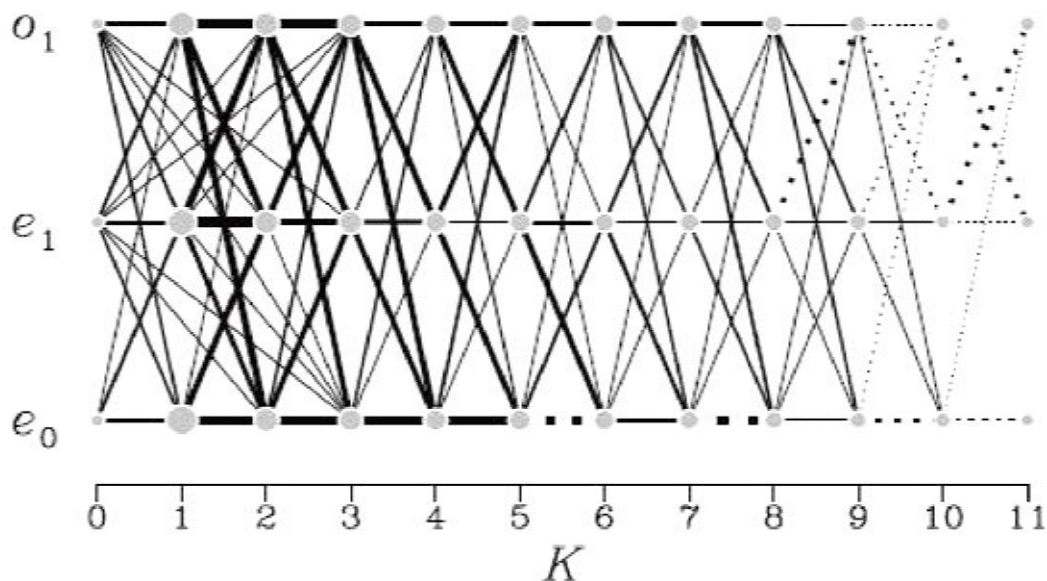
L'ensemble des données analysées dans ce travail est composé de 7543 raies micro-ondes et 668 raies FIR impliquant tous les 36 niveaux de torsion jusqu'à  $\nu_1$  et  $K = 11$ . La figure 3.1 nous permet d'estimer le nombre de transitions a-type pour chaque niveau de torsion et le nombre de transitions b-type ou c-type appartenant à une sous-bande de torsion. Outre les transitions micro-ondes et FIR, les centres de sous-bandes de torsion impliquant des niveaux de torsion supérieurs à  $\nu_1$  ont été pris en considérations. La majorité des centres de sous-bandes de torsion proviennent du tableau IV de El Hilali et al. [1] Ils ont été ajoutées à l'ensemble des données en tant que nombre d'onde de la transition Q-type avec la plus faible valeur de  $J$ . Ceci nous permet d'obtenir des informations sur les énergies de torsion sans tenir compte de la structure rotationnelle des niveaux de torsion. Dans de nombreux cas, le nombre d'onde imprécis rapportées dans le tableau IV de El Hilali et al. [1] a été remplacé par le nombre d'onde réel de la transition Q-type [2]. Le nombre de centres de sous-bande de torsion dans l'ensemble de données est 98. Les fréquences et les nombres d'onde ont été introduits par ajustement au moyen de la méthode des moindres carrés avec un poids égal à l'inverse du carré de leur incertitude. Pour les transitions FIR, l'incertitude expérimentale est de  $0,3 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ , pour les centres de sous-bandes de torsion, l'incertitude varie de 0,05 à  $0,5 \text{ cm}^{-1}$  en fonction de leur précision. La déviation standard sans unité de l'ajustement est de 2,4. La référence [3] peut nous fournir un tableau présentant les données micro-ondes observées et calculées, un second pour les données de

FIR et un troisième tableau pour toutes les données. Les 103 paramètres variables dans l'analyse sont répertoriés dans la table 3.1. Et incluent les huit paramètres structuraux décrits dans le paragraphe 2.3.1., les six paramètres d'énergie potentielle de l'équation (2.3), et les constantes des opérateurs de distorsion rotation-torsion de la section 2.3. Pour certains paramètres, la table III.1 permet de comparer les valeurs obtenues dans ce travail avec ceux de travaux antérieures [4,1]. Pour les 6 paramètres d'énergie cinétique : les valeurs de cette table sont à quelques pourcent près des valeurs calculées dans le tableau II de El Hilali et al. [1]. Pour les deux paramètres les plus petits, de grandes différences sont observées. Les valeurs obtenues pour les paramètres d'énergie potentielles  $V1$ ,  $V2$ ,  $V3$  et  $V6$  sont en bon accord avec celles ajustées et reportées dans le tableau V de Lauvergnat et al. [4]. Les valeurs des paramètres de distorsion  $k1$ ,  $k2$ ,  $k3$ ,  $k4$ , et  $DK$ , sont également en assez bon accord avec ceux de El Hilali et al. [1]. Cependant, pour notée dans cette référence, nous pouvons voir que la valeur obtenue dans ce travail est dix fois plus grande que celle de cette référence. Des raies micro-ondes b-type ou c-type perpendiculaires appartenant à une sous-bande de torsion offrent le test le plus rigoureux pour le modèle théorique. La reproduction de leurs fréquences nécessite une modélisation précise de la structure rotationnelle des niveaux de torsion supérieure et inférieure ainsi que de leur différence d'énergie de torsion. Pour estimer dans quelle mesure la fréquence de ces transitions est reproduite, une loi chi carré réduite, Notée  $\chi_r^2$ , est utilisée pour une sous-bande de torsion donnée:

$$\chi_r^2 = \sum_{i=1}^N \frac{(F_i^{Obs} - F_i^{Cal})^2}{\sigma_i^2} \quad (3.1)$$

Où  $F_i^{Obs}$  ( $F_i^{Cal}$ ) est la fréquence de transition  $i$  observée (calculée),  $\sigma_i$  est son incertitude expérimentale, et  $N$  est le nombre de transitions appartenant à la sous-bande. Si les fréquences de transition sont reproduites dans leur incertitude expérimentale,  $\chi_r$  devrait être proche de 1. Dans l'ensemble des données actuelles, il existe 87 sous-bandes de torsion micro-ondes avec  $N > 10$  portant sur un total de 5672 transitions avec  $\chi_r$  compris entre 0,4 et 7,4. 72 sous-bandes de torsion micro-ondes impliquant 4559 transitions donnant toujours une valeur raisonnable de  $\chi_r$ , inférieur à 2, et principalement dans des niveaux de torsion avec  $K \leq 8$ . Les sous-bandes de torsion restantes ont tendance à correspondre aux plus grandes valeurs de  $K$ .

Par exemple la sous-bande de torsion micro-onde :10,  $e_0 \leftarrow 9$ ,  $e_0$  possède un  $\chi_r = 3,1$  et comprend 20 transitions.



**Figure III.1.** Les cercles gris représentent les niveaux de torsion inclus dans l'ensemble de données. Ils sont identifiés par leur valeur  $K$  et par leur torsion notées  $e_0, e_1$  ou  $o_1$ . Le rayon de chaque cercle est proportionnel au nombre de raies a-type de ce niveau de torsion. Les lignes entre deux niveaux de torsion indiquent une sous-bande de torsion observée. La largeur des lignes est proportionnelle au nombre de transitions attribuées à cette sous-bande. Une ligne en pointillés signifie que la sous-bande de torsion contient des transitions FIR.

**Table III.1.** Paramètres spectroscopiques de rotation-torsion obtenus dans l'analyse globale des positions des raies

<i>Parameter<sup>a</sup></i>		<i>Value<sup>b</sup></i>	<i>Parameter<sup>a</sup></i>		<i>Value<sup>b</sup></i>
$I_x^0$	$H_0$	2.17113853(12000) x10 <sup>1</sup>	$h_{kj}$	$P^2\{P_z^2, P_x^2 - P_y^2\}$	-1.43829(62000) x10 <sup>-10</sup>
$I_y^0$	$H_0$	2.34726713(16000) x10 <sup>1</sup>	$h_j$	$2P^2(P_x^2 - P_y^2)$	7.37826(65000) x10 <sup>-13</sup>
$I_z^0$	$H_0$	4.95978913(35000)	$G_1$	$(1-\cos\alpha)(P_x^2 - P_y^2)$	-2.32925(67000) x10 <sup>-5</sup>
$I_{xy}^0$	$H_0$	1.3432(31000) x10 <sup>-3</sup>	$G_2$	$(1-\cos 2\alpha)(P_x^2 - P_y^2)$	1.41007(22000) x10 <sup>-4</sup>
$I_x^1$	$H_0$	-1.072752(17000) x10 <sup>-2</sup>	$G_3$	$(1-\cos 3\alpha)(P_x^2 - P_y^2)$	2.062133(80000) x10 <sup>-3</sup>
$I_\alpha$	$H_0$	1.05161143(65000)	$G_4$	$(1-\cos 4\alpha)(P_x^2 - P_y^2)$	6.697006(20000) x10 <sup>-4</sup>
$I_x$	$H_0$	1.1115898(32000)	$G_5$	$(1-\cos 5\alpha)(P_x^2 - P_y^2)$	-3.907077(75000) x10 <sup>-4</sup>
$I_x^0$	$H_0$	4.24274875(35000)	$G_6$	$(1-\cos 6\alpha)(P_x^2 - P_y^2)$	-5.37419(21000) x10 <sup>-4</sup>
$V_1$	$(1-\cos\alpha)/2$	9.1070774(37000)	$V_{1ka}$	$\{1-\cos\alpha, P_\alpha P_z\}$	1.535346(14000) x10 <sup>-2</sup>
$V_2$	$(1-\cos 2\alpha)/2$	2.3685126(43000)	$V_{2ka}$	$\{1-\cos 2\alpha, P_\alpha P_z\}$	3.4844300(11000) x10 <sup>-3</sup>
$V_3$	$(1-\cos 3\alpha)/2$	3.719813490(8400) x10 <sup>2</sup>	$V_{3ka}$	$\{1-\cos 3\alpha, P_\alpha P_z\}$	-2.261300(15000) x10 <sup>-2</sup>
$V_4$	$(1-\cos 4\alpha)/2$	-9.122789(53000) x10 <sup>-1</sup>	$I_v$	$P_\alpha P_z P^4$	-4.4190(15000) x10 <sup>-9</sup>
$V_5$	$(1-\cos 5\alpha)/2$	6.964105(24000) x 10 <sup>-1</sup>	$g_v$	$P_\alpha^2 P^4$	1.64273(84000) x10 <sup>-9</sup>
$V_6$	$(1-\cos 6\alpha)/2$	-1.891564(12000)	$k_{1ij}$	$P_\alpha P_z^3 P^4$	-5.96597(38000) x10 <sup>-9</sup>
$D_k$	$-P_z^4$	8.299647(38000) x10 <sup>-3</sup>	$K_{2IJ}$	$P_\alpha^2 P_z^2 P^4$	9.89452(65000) x10 <sup>-9</sup>
$D_{kj}$	$-P_z^2 P^2$	7.939298(91000) x10 <sup>-5</sup>	$K_{3ij}$	$P_\alpha^3 P_z P^4$	-7.24832(48000) x10 <sup>-9</sup>
$D_j$	$-P^4$	1.917006 (26000) x 10 <sup>-6</sup>	$K_{4JJ}$	$P_\alpha^4 P^4$	1.97727(14000) x10 <sup>-9</sup>
$d_k$	$\{-P_z^2, P_x^2 - P_y^2\}$	-1.58035(26000) x 10 <sup>-5</sup>	$V_{1KJJ}$	$(1-\cos\alpha) P_z^2 P^2$	2.204584 (40000) x 10 <sup>-6</sup>
$d_j$	$-2P^2 (P_x^2 - P_y^2)$	1.5555170 (26000) x10 <sup>-7</sup>	$V_{2kkjj}$	$(1-\cos 2\alpha) P_z^2 P^2$	6.336123 (87000) x10 <sup>-7</sup>
$K_1$	$P_\alpha P_z^3$	3.375590 (14000) x10 <sup>-2</sup>	$V_{3kkjj}$	$(1-\cos 3\alpha) P_z^2 P^2$	8.73820(21000) x 10 <sup>-6</sup>
$K_2$	$P_\alpha^2 P_z^2$	-5.148517 (19000) x10 <sup>-2</sup>	$V_{4kkjj}$	$(1-\cos 4\alpha) P_z^2 P^2$	-6.581182 (82000) x 10 <sup>-6</sup>
$K_3$	$P_\alpha^3 P_z$	3.494051 (13000) x10 <sup>-2</sup>	$V_{6kkjj}$	$(1-\cos 6\alpha) P_z^2 P^2$	-6.04537(60000) x 10 <sup>-6</sup>
$K_4$	$P_\alpha^4$	-8.951428(34000)x10 <sup>-3</sup>	$V_{1jjjj}$	$(1-\cos\alpha) P^4$	-7.25042(89000) x10 <sup>-9</sup>
$V_{1kk}$	$(1-\cos\alpha) P_z^2$	-3.560185(28000) x10 <sup>-2</sup>	$V_{2jjjj}$	$(1-\cos 2\alpha) P^4$	5.290393(39000) x 10 <sup>-8</sup>
$V_{3kk}$	$(1-\cos 3\alpha) P_z^2$	4.824486(30000) x10 <sup>-2</sup>	$V_{3jjjj}$	$(1-\cos 3\alpha) P^4$	-1.60987(11000) x10 <sup>-7</sup>
$l_k$	$P_\alpha P_z^5$	-2.38720(43000)x 10 <sup>-5</sup>	$V_{4jjjj}$	$(1-\cos 4\alpha) P^4$	-3.15175(25000) x10 <sup>-8</sup>

$K_{2k}$	$P_\alpha^2 P_z^4$	$5.7112(11000) \times 10^{-5}$	$V_{6JJJ} (1-\cos 6\alpha) P^4$	$6.76175(29000) \times 10^{-7}$
$K_{3k}$	$P_\alpha P_z^5$	$-5.9067(15000) \times 10^{-5}$	$D_{xzk} (1-\cos\alpha) \{ P_x, P_z^3 \}$	$4.248924(90000) \times 10^{-4}$
$K_1$	$P_\alpha^4 P_z^2$	$2.2241(13000) \times 10^{-5}$	$D_{xkj} (1-\cos\alpha) \{ P_x, P_z \} P^2$	$5.10669(28000) \times 10^{-8}$
$K_{3B}$	$P_\alpha^5 P_z$	$2.9483(64000) \times 10^{-6}$	$D_{1yz} \sin\alpha \{ P_y, P_z \}$	$-2.981198(99000) \times 10^{-3}$
$K_{4B}$	$P_\alpha^6$	$-2.8398(14000) \times 10^{-6}$	$D_{2yz} \sin 2\alpha \{ P_y, P_z \}$	$-1.906694(39000) \times 10^{-3}$

<sup>a</sup> Les constantes des paramètres et les opérateurs sont décrites aux paragraphes 2.2.1 et 2.2.2.

<sup>b</sup> Les paramètres de l'énergie cinétique impliqués dans l'hamiltonien  $H_0$  dans l'équation (2.5) sont donnés en  $\text{uma } \text{Å}^2$ ; les autres paramètres sont en  $\text{cm}^{-1}$ . Les incertitudes sont indiquées entre parenthèses avec la même unité que le dernier chiffre. Les valeurs des paramètres nous permettent de reproduire les fréquences des transitions micro-ondes et les nombres d'onde des transitions FIR avec un écart quadratique moyen de 0,6 MHz et  $0,2 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ , respectivement, plus grande que les valeurs réelles de l'analyse présentée dans le paragraphe 3.1.

**Table III.1 (suite).** Paramètres spectroscopiques de rotation-torsion obtenus dans l'analyse globale des positions des raies.

<i>Paramater<sup>a</sup></i>		<i>Value<sup>b</sup></i>	<i>Paramater<sup>a</sup></i>		<i>Value<sup>b</sup></i>
$V_{1jj}$	$(1-\cos\alpha)P^2$	$-8.023539(41000) \times 10^{-4}$	$D_{3yz}$	$\sin 3\alpha \{ P_y, P_z \}$	$1.548985(14000) \times 10^{-2}$
$V_{2jj}$	$(1-\cos 2\alpha)P^2$	$-6.857328(25000) \times 10^{-4}$	$D_{1xy}$	$\sin\alpha \{ P_x, P_y \}$	$1.82897(10000) \times 10^{-4}$
$V_{3jj}$	$(1-\cos 3\alpha)P^2$	$-2.2141671(94000) \times 10^{-3}$	$D_{3xy}$	$\sin 3\alpha \{ P_x, P_y \}$	$8.95767(38000) \times 10^{-4}$
$V_{4jj}$	$(1-\cos 4\alpha)P^2$	$2.2582629(37000) \times 10^{-3}$	$V_{1kkkk}$	$(1-\cos\alpha) P_z^4$	$1.73243(39000) \times 10^{-7}$
$V_{6jj}$	$(1-\cos 6\alpha)P^2$	$-2.32327(29000) \times 10^{-4}$	$V_{3kkkk}$	$(1-\cos 3\alpha) P_z^4$	$-1.73687(13000) \times 10^{-5}$
$\Delta_{xz}$	$P_\alpha^2 \{ P_x, P_z \}$	$5.24061(11000) \times 10^{-4}$	$C_{1j}$	$2P_\alpha^2 (P_x^2 - P_y^2) P^2$	$-4.7645(72000) \times 10^{-11}$
$H_1$	$(1-\cos\alpha) \{ P_x, P_z \}$	$-8.5479(11000) \times 10^{-4}$	$C_3$	$2P_\alpha^4 (P_x^2 - P_y^2)$	$-5.6007(12000) \times 10^{-9}$
$\delta_{xz}$	$P_\alpha \{ P_x, P_z^2 \}$	$-9.44497(20000) \times 10^{-4}$	$G_{1jj}$	$(1-\cos\alpha) (P_x^2 - P_y^2) P^2$	$-1.3657194(58000) \times 10^{-7}$
$L_v$	$P_\alpha P_z P^2$	$1.870068(14000) \times 10^{-4}$	$G_{2jj}$	$(1-\cos 2\alpha) (P_x^2 - P_y^2) P^2$	$2.1505521(44000) \times 10^{-7}$
$G_v$	$P_\alpha^2 P^2$	$-1.1503974(81000) \times 10^{-4}$	$G_{3jj}$	$(1 - \cos 3\alpha) (P_x^2 - P_y^2) P^2$	$-2.993029(85000) \times 10^{-8}$
$C_1$	$2 P_\alpha^2 (P_x^2 - P_y^2)$	$2.53246(29000) \times 10^{-5}$	$G_{4jj}$	$(1 - \cos 3\alpha) (P_x^2 - P_y^2) P^2$	$1.6464486(56000) \times 10^{-7}$
$C_4$	$P_\alpha (P_z P_x^2 - P_y^2)$	$-4.08611(55000) \times 10^{-5}$	$L_{kkj}$	$P_z^6 P^2$	$1.34161(10000) \times 10^{-8}$
$\lambda_v$	$P_\alpha P_z^3 P^2$	$4.43331(34000) \times 10^{-6}$	$L_{kj}$	$P_z^4 P^4$	$1.341697(85000) \times 10^{-9}$
$K_{2j}$	$P_\alpha^2 P_z^3 P^2$	$-9.30724(59000) \times 10^{-6}$	$L_{jjk}$	$P_z^2 P^6$	$-2.67015(17000) \times 10^{-14}$
$K_{3j}$	$P_\alpha^3 P_z P^2$	$8.00273(46000) \times 10^{-6}$	$l_k$	$\{ P_z^6, P_x^2 - P_y^2 \}$	$-2.078691(98000) \times 10^{-11}$
$M_v$	$P_\alpha^4 P^2$	$-2.41777(13000) \times 10^{-6}$	$l_{kj}$	$P^4 \{ P_z^2, P_x^2 - P_y^2 \}$	$-1.08263(22000) \times 10^{-12}$
$H_k$	$P_z^6$	$3.45544(79000) \times 10^{-6}$	$l_{lkj}$	$P_\alpha P_z^5 P^2$	$-5.26155(41000) \times 10^{-8}$
$H_{kj}$	$P_z^4 P^2$	$-6.96060(73000) \times 10^{-7}$	$K_{2kj}$	$P_\alpha^2 P_z^4 P^2$	$6.19585(47000) \times 10^{-8}$
$H_{jk}$	$P_z^2 P^2$	$2.58859(64000) \times 10^{-9}$	$K_{1j}$	$P_\alpha^4 P_z^2 P^2$	$-4.30525(32000) \times 10^{-8}$
$H_j$	$P^6$	$2.57264(73000) \times 10^{-13}$	$K_{3Bj}$	$P_\alpha^5 P_z P^2$	$2.03202(15000) \times 10^{-8}$
$h_k$	$\{ P_z^4, P_x^2 - P_y^2 \}$	$1.488047(94000) \times 10^{-8}$			



## CHAPITRE III                      ANALYSE DES SPECTRES DE CH<sub>2</sub>DOH

<sup>a</sup> Les constantes des paramètres et les opérateurs sont décrites aux paragraphes 2.2.1 et 2.2.2.

<sup>b</sup> Les paramètres de l'énergie cinétique impliqués dans l'hamiltonien  $H_0$  dans l'équation (2.5) sont donnés en  $\text{uma } \text{Å}^2$ ; les autres paramètres sont en  $\text{cm}^{-1}$ . Les incertitudes sont indiquées entre parenthèses avec la même unité que le dernier chiffre. Les valeurs des paramètres nous permettent de reproduire les fréquences des transitions micro-ondes et les nombres d'onde des transitions FIR avec un écart quadratique moyen de 0,6 MHz et  $0,2 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ , respectivement, plus grande que les valeurs réelles de l'analyse présentée dans la paragraphe 3.1.

### III.1. Discussion

Un hamiltonien effectif est développé afin de tenir compte des niveaux l'énergie des molécules présentant une rotation interne top-asymétrique frame-asymétrique du groupe méthyle partiellement deutéré CH<sub>2</sub>D. Le traitement théorique à utiliser dépend de la hauteur de la barrière de potentiel gênant la rotation interne. Le cas d'une haute barrière a déjà été traité dans la références [5] et l'approche théorique a été appliquée au formate de méthyle mono et doublement deutérée. Dans la limite de la haute barrière de potentiel, deux configuration *gauche* isoénergétiques, et une configuration *cis* ou *trans* à quelques cm<sup>-1</sup>. La rotation interne top-asymétrique frame-asymétrique conduit à deux ensembles indépendants de niveaux: des niveaux d'énergie de rotateur rigide résultant de la configuration isolée et des niveaux d'énergie de rotation tunnel due à un mouvement tunnel inverse liant les deux configurations *gauche* [6]. Le cas de la rotation interne presque libre n'a pas encore été pris en considération. Il pourrait avoir lieu dans le cas de l'acétamide monodeutééré CH<sub>2</sub>DCONH<sub>2</sub> puisque la variété normale est synthétisée pour une très basse barrière [7].

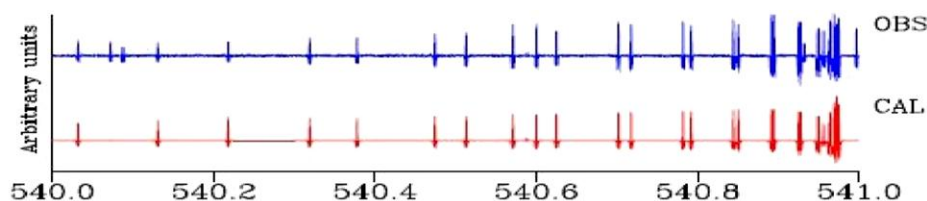
Le présent travail traite le cas d'une barrière de moyenne hauteur. Contrairement au cas de la haute barrière, il n'y a pas de simple expression de l'énergie de rotation-torsion qui ne peut pas être interprétée en termes de différentes configurations [4]. Le calcul des niveaux d'énergie est basé sur un ajustement d'un hamiltonien effectif basé sur le hamiltonien rotation-torsion du model introduit dans le paragraphe 2.2. Et présentant le fort couplage de Coriolis torsion-rotation globale et dépendant du tenseur d'inertie généralisée par rapport à l'angle de rotation interne. Les effets de distorsions dues aux petites amplitudes des modes de vibration de la molécule sont pris en compte en ajoutant des opérateurs rotation-torsion au hamiltonien exact. Ceci conduit au hamiltonien de l'équation. (3).

Le modèle théorique est utilisé pour analyser un grand nombre de données micro-ondes, térahertz et FIR à haute résolution relatives au méthanol monodeutééré CH<sub>2</sub>DOH. Les données proviennent de plusieurs travaux antérieurs, [1,8] et des mesures micro-ondes et FIR rapportés dans ce travail. Un total de 8329 transitions sont analysés allant jusqu'à  $J = 26$ ,  $K = 11$ , et  $o_1$  et la déviation standard sans unité de l'ajustement est de 2,6. Pour les transitions micro-ondes, la déviation des fréquences observées par rapport aux fréquences calculées est de 0,21 MHz ; pour les transitions FIR, le RMS est 0,0001452 cm<sup>-1</sup>. Les résultats de l'analyse de la position de raie montrent que le formalisme théorique reproduit de manière satisfaisante les données à haute résolution pour les niveaux d'énergie de torsion avec  $K \leq 8$ . Pour les plus grandes

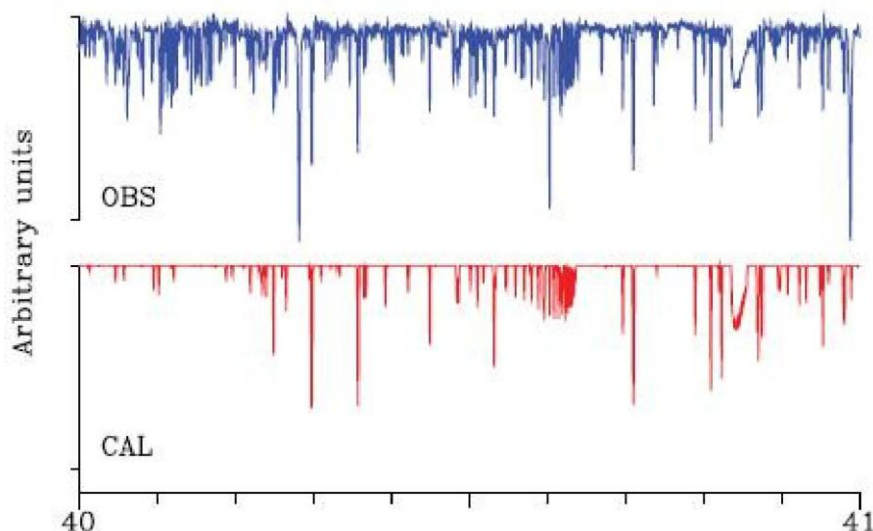
valeurs de  $K$  et pour les transitions micro-ondes, les résidus ont tendance à être légèrement plus grandes que l'incertitude expérimentale des raies. Ceci peut être compris en remarquant que  $e_0$ ,  $e_1$ , et le niveau de torsion  $o_1$  avec  $K > 8$  ont des énergies qui sont supérieures ou égales à celles de des niveaux de torsion  $o_2$ ,  $e_2$ , et  $o_3$  avec  $K = 0$ . Le mixage entre ces deux ensembles de niveaux pourrait expliquer les résidus légèrement plus grands pour  $K > 8$ . Cependant, Il convient également de souligner, que dans l'ensemble de données, les transitions micro-ondes pour des faibles valeurs de  $K$  ont tendance à avoir une plus faible incertitude expérimentale, et donc un plus grand poids, que dans celui des grandes valeurs de  $K$ .

La plupart des 103 paramètres spectroscopiques déterminés dans l'analyse de la position de la raie sont nouveaux. Ceux impliqués dans le hamiltonien exact et dans le potentiel gênant ont été introduits à partir de travaux antérieurs. [4,1]. L'accord entre ces valeurs précédentes et celles obtenues dans ce travail est dans la plupart des cas satisfaisant, comme c'est mentionné dans le paragraphe 2.5. Ceci montre aussi que le présent modèle théorique est physiquement significatif.

En calculant l'intensité de raies comme dans la section 5 de Lauvergnat et al., [4], les paramètres spectroscopiques ont été utilisés pour construire une base de données spectroscopiques des transitions impliquant les niveaux de torsion étudiés dans ce travail. Les comparaisons entre les spectres observés et calculés sont présentées dans les figures III.2 et III.3 pour les domaines micro-ondes et FIR, respectivement. Le bon accord pour les deux figures suggère que le modèle théorique actuel nous a permis d'atteindre une compréhension satisfaisante du spectre de rotation-torsion de CH<sub>2</sub>DOH jusqu'à  $o_1$ .



**Figure III.2.** Comparaison entre les spectres observé (OBS) et calculée (CAL) de la branche Q de la sous-bande de torsion micro-ondes 5,  $e_1 \leftarrow -4$ ,  $o_1$ . Ces deux spectres sont tracés en fonction de la fréquence en GHz. Le spectre expérimental a été enregistré à l'aide du dispositif expérimental à Lille. La dérivée seconde du profil de raie gaussien a été prise pour le spectre calculé. Les trois transitions près de 540,1 et 541 GHz dans spectre observé, qui ne figurent pas dans celui calculé, impliquent probablement des niveaux de torsion supérieure à  $o_1$ .



**Figure III.3.** Comparaison entre les spectres FIR observé (OBS) et calculé (CAL) près de 40  $\text{cm}^{-1}$ . Ces deux spectres sont tracés en fonction du nombre d'onde en  $\text{cm}^{-1}$ . Le spectre expérimental a été enregistré à l'aide du dispositif expérimental en Giessen [1]. Un profil de raie Gaussien a été pris pour le spectre calculé avec une demi-largeur à mi-hauteur de  $0,5 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ . Dans les deux spectres, la branche Q de la sous-bandes de torsion 8,  $e_0 \leftarrow 7$ ,  $e_0$  et 8,  $o_1 \leftarrow 7$ ,  $o_1$  peut être observée près de 40,6 et 40,85  $\text{cm}^{-1}$ , respectivement. Les transitions dans le spectre observé n'ayant pas d'équivalents dans celui calculé, impliquent des états de torsion supérieure à  $o_1$  et ne sont pas calculés dans ce travail.

**Table III.2 :** Transitions infrarouge lointain observées pour CHD<sub>2</sub>OH. Elles sont attribuées en utilisant les nombres quantiques  $J$ ,  $K_a$ ,  $K_c$  et  $v$ . La colonne **Sigma** est le nombre d'onde en  $\text{cm}^{-1}$ . La colonne **Unc** est la différence nombre d'onde observé moins nombre d'onde calculé en  $\text{cm}^{-1}$ .

J	K <sub>a</sub>	K <sub>c</sub>	v	J	K <sub>a</sub>	K <sub>c</sub>	v	Sigma ( $\text{cm}^{-1}$ )	Unc ( $\text{cm}^{-1}$ )
6	6	1	0	5	5	1	0	38.29354	0.3000E-03
6	6	0	0	5	5	0	0	38.29354	0.3000E-03
7	6	2	0	6	5	2	0	39.78138	0.3000E-03
7	6	1	0	6	5	1	0	39.78138	0.3000E-03
8	6	3	0	7	5	3	0	41.26830	0.3000E-03
8	6	2	0	7	5	2	0	41.26830	0.3000E-03
9	6	4	0	8	5	4	0	42.75458	0.3000E-03
9	6	3	0	8	5	3	0	42.75458	0.3000E-03
10	6	5	0	9	5	5	0	44.24001	0.3000E-03
10	6	4	0	9	5	4	0	44.24001	0.3000E-03
11	6	6	0	10	5	6	0	45.72421	0.3000E-03
11	6	5	0	10	5	5	0	45.72421	0.3000E-03
12	6	7	0	11	5	7	0	47.20710	0.3000E-03
12	6	6	0	11	5	6	0	47.20710	0.3000E-03
13	6	8	0	12	5	8	0	48.68850	0.3000E-03
13	6	7	0	12	5	7	0	48.68850	0.3000E-03
14	6	9	0	13	5	9	0	50.16827	0.3000E-03
14	6	8	0	13	5	8	0	50.16827	0.3000E-03
15	6	10	0	14	5	10	0	51.64642	0.3000E-03
15	6	9	0	14	5	9	0	51.64642	0.3000E-03
16	6	11	0	15	5	11	0	53.12245	0.3000E-03
16	6	10	0	15	5	10	0	53.12245	0.3000E-03
17	6	12	0	16	5	12	0	54.59629	0.3000E-03
17	6	11	0	16	5	11	0	54.59629	0.3000E-03
18	6	13	0	17	5	13	0	56.06724	0.3000E-03
18	6	12	0	17	5	12	0	56.06724	0.3000E-03
19	6	14	0	18	5	14	0	57.53631	0.3000E-03
19	6	13	0	18	5	13	0	57.53631	0.3000E-03
20	6	15	0	19	5	15	0	59.00193	0.3000E-03
20	6	14	0	19	5	14	0	59.00193	0.3000E-03
21	6	16	0	20	5	16	0	60.46396	0.3000E-03
22	6	17	0	21	5	17	0	61.92222	0.3000E-03
22	6	16	0	21	5	16	0	61.92423	0.3000E-03
23	6	18	0	22	5	18	0	63.37681	0.3000E-03
23	6	17	0	22	5	17	0	63.37984	0.3000E-03
24	6	19	0	23	5	19	0	64.82662	0.3000E-03
25	6	20	0	24	5	20	0	66.27160	0.3000E-03
25	6	19	0	24	5	19	0	66.27868	0.3000E-03
26	6	21	0	25	5	21	0	67.71114	0.3000E-03
26	6	20	0	25	5	20	0	67.72217	0.3000E-03
27	6	22	0	26	5	22	0	69.14450	0.3000E-03
28	6	23	0	27	5	23	0	70.57123	0.3000E-03
28	6	22	0	27	5	22	0	70.59339	0.3000E-03
10	8	2	0	10	7	4	0	40.63210	0.3000E-03
10	8	3	0	10	7	3	0	40.63210	0.3000E-03
11	8	3	0	11	7	5	0	40.62964	0.3000E-03
11	8	4	0	11	7	4	0	40.62964	0.3000E-03
12	8	4	0	12	7	6	0	40.62678	0.3000E-03

**Table III.2 :** Transitions infrarouge lointain observées pour CHD<sub>2</sub>OH. Elles sont attribuées en utilisant les nombres quantiques  $J$ ,  $K_a$ ,  $K_c$  et  $v$ . La colonne **Sigma** est le nombre d'onde en  $\text{cm}^{-1}$ . La colonne **Unc** est la différence nombre d'onde observé moins nombre d'onde calculé en  $\text{cm}^{-1}$ .

J	K <sub>a</sub>	K <sub>c</sub>	v	J	K <sub>a</sub>	K <sub>c</sub>	v	Sigma ( $\text{cm}^{-1}$ )	Unc ( $\text{cm}^{-1}$ )
12	8	5	0	12	7	5	0	40.62678	0.3000E-03
13	8	5	0	13	7	7	0	40.62319	0.3000E-03
13	8	6	0	13	7	6	0	40.62319	0.3000E-03
14	8	6	0	14	7	8	0	40.61930	0.3000E-03
14	8	7	0	14	7	7	0	40.61930	0.3000E-03
15	8	7	0	15	7	9	0	40.61483	0.3000E-03
15	8	8	0	15	7	8	0	40.61483	0.3000E-03
16	8	8	0	16	7	10	0	40.60946	0.3000E-03
16	8	9	0	16	7	9	0	40.60946	0.3000E-03
17	8	9	0	17	7	11	0	40.60336	0.3000E-03
17	8	10	0	17	7	10	0	40.60336	0.3000E-03
18	8	10	0	18	7	12	0	40.59650	0.3000E-03
18	8	11	0	18	7	11	0	40.59650	0.3000E-03
19	8	11	0	19	7	13	0	40.58900	0.3000E-03
19	8	12	0	19	7	12	0	40.58900	0.3000E-03
20	8	12	0	20	7	14	0	40.58026	0.3000E-03
20	8	13	0	20	7	13	0	40.58026	0.3000E-03
21	8	13	0	21	7	15	0	40.57069	0.3000E-03
21	8	14	0	21	7	14	0	40.57069	0.3000E-03
22	8	14	0	22	7	16	0	40.55962	0.3000E-03
22	8	15	0	22	7	15	0	40.55962	0.3000E-03
23	8	15	0	23	7	17	0	40.54740	0.3000E-03
23	8	16	0	23	7	16	0	40.54740	0.3000E-03
24	8	16	0	24	7	18	0	40.53387	0.3000E-03
24	8	17	0	24	7	17	0	40.53387	0.3000E-03
25	8	17	0	25	7	19	0	40.51872	0.3000E-03
25	8	18	0	25	7	18	0	40.51872	0.3000E-03
26	8	18	0	26	7	20	0	40.50189	0.3000E-03
26	8	19	0	26	7	19	0	40.50189	0.3000E-03
8	8	0	0	7	7	0	0	52.55933	0.3000E-03
8	8	1	0	7	7	1	0	52.55933	0.3000E-03
9	8	1	0	8	7	1	0	54.04743	0.3000E-03
9	8	2	0	8	7	2	0	54.04743	0.3000E-03
10	8	2	0	9	7	2	0	55.53507	0.3000E-03
10	8	3	0	9	7	3	0	55.53507	0.3000E-03
11	8	3	0	10	7	3	0	57.02186	0.3000E-03
11	8	4	0	10	7	4	0	57.02186	0.3000E-03
12	8	4	0	11	7	4	0	58.50808	0.3000E-03
12	8	5	0	11	7	5	0	58.50808	0.3000E-03
13	8	5	0	12	7	5	0	59.99351	0.3000E-03
13	8	6	0	12	7	6	0	59.99351	0.3000E-03
14	8	6	0	13	7	6	0	61.47816	0.3000E-03
14	8	7	0	13	7	7	0	61.47816	0.3000E-03
15	8	7	0	14	7	7	0	62.96181	0.3000E-03
15	8	8	0	14	7	8	0	62.96181	0.3000E-03
16	8	8	0	15	7	8	0	64.44465	0.3000E-03
16	8	9	0	15	7	9	0	64.44465	0.3000E-03
17	8	9	0	16	7	9	0	65.92601	0.3000E-03
17	8	10	0	16	7	10	0	65.92601	0.3000E-03
18	8	10	0	17	7	10	0	67.40576	0.3000E-03
18	8	11	0	17	7	11	0	67.40576	0.3000E-03

**Table III.2 :** Transitions infrarouge lointain observées pour CHD<sub>2</sub>OH. Elles sont attribuées en utilisant les nombres quantiques  $J$ ,  $Ka$ ,  $Kc$  et  $v$ . La colonne **Sigma** est le nombre d'onde en  $\text{cm}^{-1}$ . La colonne **Unc** est la différence nombre d'onde observé moins nombre d'onde calculé en  $\text{cm}^{-1}$ .

J	Ka	Kc	v	J	Ka	Kc	v	Sigma ( $\text{cm}^{-1}$ )	Unc ( $\text{cm}^{-1}$ )
19	8	11	0	18	7	11	0	68.88496	0.3000E-03
19	8	12	0	18	7	12	0	68.88496	0.3000E-03
20	8	12	0	19	7	12	0	70.36245	0.3000E-03
20	8	13	0	19	7	13	0	70.36245	0.3000E-03
21	8	13	0	20	7	13	0	71.83836	0.3000E-03
21	8	14	0	20	7	14	0	71.83836	0.3000E-03
22	8	14	0	21	7	14	0	73.31237	0.3000E-03
22	8	15	0	21	7	15	0	73.31237	0.3000E-03
23	8	15	0	22	7	15	0	74.78481	0.3000E-03
23	8	16	0	22	7	16	0	74.78481	0.3000E-03
24	8	16	0	23	7	16	0	76.25503	0.3000E-03
24	8	17	0	23	7	17	0	76.25503	0.3000E-03
25	8	17	0	24	7	17	0	77.72304	0.3000E-03
25	8	18	0	24	7	18	0	77.72304	0.3000E-03
26	8	18	0	25	7	18	0	79.18874	0.3000E-03
26	8	19	0	25	7	19	0	79.18874	0.3000E-03
27	8	19	0	26	7	19	0	80.65173	0.3000E-03
27	8	20	0	26	7	20	0	80.65173	0.3000E-03
28	8	20	0	27	7	20	0	82.11247	0.3000E-03
28	8	21	0	27	7	21	0	82.11247	0.3000E-03
10	10	0	0	9	9	0	0	66.23083	0.3000E-03
10	10	1	0	9	9	1	0	66.23083	0.3000E-03
11	10	1	0	10	9	1	0	67.71800	0.3000E-03
11	10	2	0	10	9	2	0	67.71800	0.3000E-03
12	10	2	0	11	9	2	0	69.20476	0.3000E-03
12	10	3	0	11	9	3	0	69.20476	0.3000E-03
13	10	3	0	12	9	3	0	70.69105	0.3000E-03
13	10	4	0	12	9	4	0	70.69105	0.3000E-03
14	10	4	0	13	9	4	0	72.17683	0.3000E-03
14	10	5	0	13	9	5	0	72.17683	0.3000E-03
15	10	5	0	14	9	5	0	73.66175	0.3000E-03
15	10	6	0	14	9	6	0	73.66175	0.3000E-03
16	10	6	0	15	9	6	0	75.14664	0.3000E-03
16	10	7	0	15	9	7	0	75.14664	0.3000E-03
17	10	7	0	16	9	7	0	76.63069	0.3000E-03
17	10	8	0	16	9	8	0	76.63069	0.3000E-03
18	10	8	0	17	9	8	0	78.11420	0.3000E-03
18	10	9	0	17	9	9	0	78.11420	0.3000E-03
19	10	9	0	18	9	9	0	79.59709	0.3000E-03
19	10	10	0	18	9	10	0	79.59709	0.3000E-03
20	10	10	0	19	9	10	0	81.07944	0.3000E-03
20	10	11	0	19	9	11	0	81.07944	0.3000E-03
21	10	11	0	20	9	11	0	82.56123	0.3000E-03
21	10	12	0	20	9	12	0	82.56123	0.3000E-03
22	10	12	0	21	9	12	0	84.04243	0.3000E-03
22	10	13	0	21	9	13	0	84.04243	0.3000E-03
23	10	13	0	22	9	13	0	85.52315	0.3000E-03
23	10	14	0	22	9	14	0	85.52315	0.3000E-03
24	10	14	0	23	9	14	0	87.00341	0.3000E-03
24	10	15	0	23	9	15	0	87.00341	0.3000E-03
25	10	15	0	24	9	15	0	88.48316	0.3000E-03

**Table III.2 :** Transitions infrarouge lointain observées pour CHD<sub>2</sub>OH. Elles sont attribuées en utilisant les nombres quantiques  $J$ ,  $K_a$ ,  $K_c$  et  $\nu$ . La colonne **Sigma** est le nombre d'onde en  $\text{cm}^{-1}$ . La colonne **Unc** est la différence nombre d'onde observé moins nombre d'onde calculé en  $\text{cm}^{-1}$ .

J	Ka	Kc	$\nu$	J	Ka	Kc	$\nu$	Sigma ( $\text{cm}^{-1}$ )	Unc ( $\text{cm}^{-1}$ )
25	10	16	0	24	9	16	0	88.48316	0.3000E-03
11	10	2	2	11	9	3	0	62.65646	0.3000E-03
11	10	1	2	11	9	2	0	62.65646	0.3000E-03
12	10	3	2	12	9	4	0	62.62035	0.3000E-03
12	10	2	2	12	9	3	0	62.62035	0.3000E-03
13	10	4	2	13	9	5	0	62.58061	0.3000E-03
13	10	3	2	13	9	4	0	62.58061	0.3000E-03
14	10	5	2	14	9	6	0	62.53783	0.3000E-03
14	10	4	2	14	9	5	0	62.53783	0.3000E-03
15	10	6	2	15	9	7	0	62.49142	0.3000E-03
15	10	5	2	15	9	6	0	62.49142	0.3000E-03
16	10	7	2	16	9	8	0	62.44125	0.3000E-03
16	10	6	2	16	9	7	0	62.44125	0.3000E-03
17	10	8	2	17	9	9	0	62.38895	0.3000E-03
17	10	7	2	17	9	8	0	62.38895	0.3000E-03
18	10	9	2	18	9	10	0	62.33252	0.3000E-03
18	10	8	2	18	9	9	0	62.33252	0.3000E-03
19	10	10	2	19	9	11	0	62.27248	0.3000E-03
19	10	9	2	19	9	10	0	62.27248	0.3000E-03
20	10	11	2	20	9	12	0	62.20925	0.3000E-03
20	10	10	2	20	9	11	0	62.20925	0.3000E-03
10	10	1	2	9	9	0	0	77.59063	0.3000E-03
10	10	0	2	9	9	1	0	77.59063	0.3000E-03
11	10	2	2	10	9	1	0	79.04573	0.3000E-03
11	10	1	2	10	9	2	0	79.04573	0.3000E-03
12	10	3	2	11	9	2	0	80.49803	0.3000E-03
12	10	2	2	11	9	3	0	80.49803	0.3000E-03
13	10	4	2	12	9	3	0	81.94677	0.3000E-03
13	10	3	2	12	9	4	0	81.94677	0.3000E-03
14	10	5	2	13	9	4	0	83.39177	0.3000E-03
14	10	4	2	13	9	5	0	83.39177	0.3000E-03
15	10	6	2	14	9	5	0	84.83307	0.3000E-03
15	10	5	2	14	9	6	0	84.83307	0.3000E-03
16	10	7	2	15	9	6	0	86.27057	0.3000E-03
16	10	6	2	15	9	7	0	86.27057	0.3000E-03
17	10	8	2	16	9	7	0	87.70410	0.3000E-03
17	10	7	2	16	9	8	0	87.70410	0.3000E-03
18	10	9	2	17	9	8	0	89.13365	0.3000E-03
18	10	8	2	17	9	9	0	89.13365	0.3000E-03
19	10	10	2	18	9	9	0	90.55913	0.3000E-03
19	10	9	2	18	9	10	0	90.55913	0.3000E-03
20	10	11	2	19	9	10	0	91.98062	0.3000E-03
20	10	10	2	19	9	11	0	91.98062	0.3000E-03
21	10	12	2	20	9	11	0	93.39806	0.3000E-03
21	10	11	2	20	9	12	0	93.39806	0.3000E-03
12	11	1	0	12	10	3	0	56.03065	0.3000E-03
12	11	2	0	12	10	2	0	56.03065	0.3000E-03
13	11	2	0	13	10	4	0	56.01923	0.3000E-03
13	11	3	0	13	10	3	0	56.01923	0.3000E-03
14	11	3	0	14	10	5	0	56.00672	0.3000E-03



**Table III.2 :** Transitions infrarouge lointain observées pour CHD<sub>2</sub>OH. Elles sont attribuées en utilisant les nombres quantiques  $J$ ,  $K_a$ ,  $K_c$  et  $\nu$ . La colonne **Sigma** est le nombre d'onde en  $\text{cm}^{-1}$ . La colonne **Unc** est la différence nombre d'onde observé moins nombre d'onde calculé en  $\text{cm}^{-1}$ .

J	K <sub>a</sub>	K <sub>c</sub>	$\nu$	J	K <sub>a</sub>	K <sub>c</sub>	$\nu$	Sigma ( $\text{cm}^{-1}$ )	Unc ( $\text{cm}^{-1}$ )
14	11	4	0	14	10	4	0	56.00672	0.3000E-03
15	11	5	0	15	10	6	0	55.99310	0.3000E-03
15	11	5	0	15	10	5	0	55.99310	0.3000E-03
16	11	5	0	16	10	7	0	55.97822	0.3000E-03
16	11	6	0	16	10	6	0	55.97822	0.3000E-03
17	11	6	0	17	10	8	0	55.96204	0.3000E-03
17	11	7	0	17	10	7	0	55.96204	0.3000E-03
18	11	7	0	18	10	9	0	55.94434	0.3000E-03
18	11	8	0	18	10	8	0	55.94434	0.3000E-03
19	11	8	0	19	10	10	0	55.92559	0.3000E-03
19	11	9	0	19	10	9	0	55.92559	0.3000E-03
20	11	9	0	20	10	11	0	55.90501	0.3000E-03
20	11	10	0	20	10	10	0	55.90501	0.3000E-03
21	11	10	0	21	10	12	0	55.88319	0.3000E-03
21	11	11	0	21	10	11	0	55.88319	0.3000E-03
11	11	0	0	10	10	0	0	72.42862	0.3000E-03
11	11	1	0	10	10	1	0	72.42862	0.3000E-03
12	11	1	0	11	10	1	0	73.90671	0.3000E-03
12	11	2	0	11	10	2	0	73.90671	0.3000E-03
13	11	2	0	12	10	2	0	75.38343	0.3000E-03
13	11	3	0	12	10	3	0	75.38343	0.3000E-03
14	11	3	0	13	10	3	0	76.85870	0.3000E-03
14	11	4	0	13	10	4	0	76.85870	0.3000E-03
15	11	5	0	14	10	4	0	78.33237	0.3000E-03
15	11	5	0	14	10	5	0	78.33237	0.3000E-03
16	11	5	0	15	10	5	0	79.80434	0.3000E-03
16	11	6	0	15	10	6	0	79.80434	0.3000E-03
17	11	6	0	16	10	6	0	81.27469	0.3000E-03
17	11	7	0	16	10	7	0	81.27469	0.3000E-03
18	11	7	0	17	10	7	0	82.74315	0.3000E-03
18	11	8	0	17	10	8	0	82.74315	0.3000E-03
19	11	8	0	18	10	8	0	84.20959	0.3000E-03
19	11	9	0	18	10	9	0	84.20959	0.3000E-03
20	11	9	0	19	10	9	0	85.67407	0.3000E-03
20	11	10	0	19	10	10	0	85.67407	0.3000E-03
21	11	10	0	20	10	10	0	87.13621	0.3000E-03
21	11	11	0	20	10	11	0	87.13621	0.3000E-03
22	11	11	0	21	10	11	0	88.59601	0.3000E-03
22	11	12	0	21	10	12	0	88.59601	0.3000E-03
23	11	12	0	22	10	12	0	90.05313	0.3000E-03
23	11	13	0	22	10	13	0	90.05313	0.3000E-03
24	11	13	0	23	10	13	0	91.50777	0.3000E-03
24	11	14	0	23	10	14	0	91.50777	0.3000E-03
25	11	14	0	24	10	14	0	92.95956	0.3000E-03
25	11	15	0	24	10	15	0	92.95956	0.3000E-03
26	11	15	0	25	10	15	0	94.40848	0.3000E-03
26	11	16	0	25	10	16	0	94.40848	0.3000E-03
27	11	16	0	26	10	16	0	95.85411	0.3000E-03
27	11	17	0	26	10	17	0	95.85411	0.3000E-03
28	11	17	0	27	10	17	0	97.29583	0.3000E-03
28	11	18	0	27	10	18	0	97.29583	0.3000E-03

**Table III.2 :** Transitions infrarouge lointain observées pour CHD<sub>2</sub>OH. Elles sont attribuées en utilisant les nombres quantiques  $J$ ,  $Ka$ ,  $Kc$  et  $v$ . La colonne **Sigma** est le nombre d'onde en  $\text{cm}^{-1}$ . La colonne **Unc** est la différence nombre d'onde observé moins nombre d'onde calculé en  $\text{cm}^{-1}$ .

J	Ka	Kc	v	J	Ka	Kc	v	Sigma ( $\text{cm}^{-1}$ )	Unc ( $\text{cm}^{-1}$ )
11	11	1	2	10	10	1	0	83.40041	0.3000E-03
11	11	0	2	10	10	0	0	83.40041	0.3000E-03
12	11	2	2	11	10	2	0	84.85037	0.3000E-03
12	11	1	2	11	10	1	0	84.85037	0.3000E-03
13	11	3	2	12	10	3	0	86.29641	0.3000E-03
13	11	2	2	12	10	2	0	86.29641	0.3000E-03
14	11	4	2	13	10	4	0	87.73900	0.3000E-03
14	11	3	2	13	10	3	0	87.73900	0.3000E-03
15	11	5	2	14	10	5	0	89.17752	0.3000E-03
15	11	4	2	14	10	4	0	89.17752	0.3000E-03
16	11	6	2	15	10	6	0	90.61196	0.3000E-03
16	11	5	2	15	10	5	0	90.61196	0.3000E-03
17	11	7	2	16	10	7	0	92.04234	0.3000E-03
17	11	6	2	16	10	6	0	92.04234	0.3000E-03
18	11	8	2	17	10	8	0	93.46858	0.3000E-03
18	11	7	2	17	10	7	0	93.46858	0.3000E-03
19	11	9	2	18	10	9	0	94.89058	0.3000E-03
19	11	8	2	18	10	8	0	94.89058	0.3000E-03
20	11	10	2	19	10	10	0	96.30828	0.3000E-03
20	11	9	2	19	10	9	0	96.30828	0.3000E-03
21	11	11	2	20	10	11	0	97.72144	0.3000E-03
21	11	10	2	20	10	10	0	97.72144	0.3000E-03
22	11	12	2	21	10	12	0	99.13019	0.3000E-03
22	11	11	2	21	10	11	0	99.13019	0.3000E-03
23	11	13	2	22	10	13	0	100.53431	0.3000E-03
23	11	12	2	22	10	12	0	100.53431	0.3000E-03
24	11	14	2	23	10	14	0	101.93416	0.3000E-03
24	11	13	2	23	10	13	0	101.93416	0.3000E-03
25	11	15	2	24	10	15	0	103.32882	0.3000E-03
25	11	14	2	24	10	14	0	103.32882	0.3000E-03
26	11	16	2	25	10	16	0	104.71901	0.3000E-03
26	11	15	2	25	10	15	0	104.71901	0.3000E-03
27	11	17	2	26	10	17	0	106.10438	0.3000E-03
27	11	16	2	26	10	16	0	106.10438	0.3000E-03
11	11	1	2	10	10	0	1	79.55150	0.3000E-03
11	11	0	2	10	10	1	1	79.55150	0.3000E-03
12	11	2	2	11	10	1	1	81.03846	0.3000E-03
12	11	1	2	11	10	2	1	81.03846	0.3000E-03
13	11	3	2	12	10	2	1	82.52536	0.3000E-03
13	11	2	2	12	10	3	1	82.52536	0.3000E-03
14	11	4	2	13	10	3	1	84.01215	0.3000E-03
14	11	3	2	13	10	4	1	84.01215	0.3000E-03
15	11	5	2	14	10	4	1	85.49885	0.3000E-03
15	11	4	2	14	10	5	1	85.49885	0.3000E-03
16	11	6	2	15	10	5	1	86.98549	0.3000E-03
16	11	5	2	15	10	6	1	86.98549	0.3000E-03
17	11	7	2	16	10	6	1	88.47211	0.3000E-03
17	11	6	2	16	10	7	1	88.47211	0.3000E-03
18	11	8	2	17	10	7	1	89.95863	0.3000E-03
18	11	7	2	17	10	8	1	89.95863	0.3000E-03
19	11	9	2	18	10	8	1	91.44522	0.3000E-03

**Table III.2 :** Transitions infrarouge lointain observées pour CHD<sub>2</sub>OH. Elles sont attribuées en utilisant les nombres quantiques  $J$ ,  $K_a$ ,  $K_c$  et  $v$ . La colonne **Sigma** est le nombre d'onde en  $\text{cm}^{-1}$ . La colonne **Unc** est la différence nombre d'onde observé moins nombre d'onde calculé en  $\text{cm}^{-1}$ .

J	Ka	Kc	v	J	Ka	Kc	v	Sigma ( $\text{cm}^{-1}$ )	Unc ( $\text{cm}^{-1}$ )
19	11	8	2	18	10	9	1	91.44522	0.3000E-03
20	11	10	2	19	10	9	1	92.93171	0.3000E-03
20	11	9	2	19	10	10	1	92.93171	0.3000E-03
21	11	11	2	20	10	10	1	94.41839	0.3000E-03
21	11	10	2	20	10	11	1	94.41839	0.3000E-03
22	11	12	2	21	10	11	1	95.90514	0.3000E-03
22	11	11	2	21	10	12	1	95.90514	0.3000E-03
23	11	13	2	22	10	12	1	97.39207	0.3000E-03
23	11	12	2	22	10	13	1	97.39207	0.3000E-03
24	11	14	2	23	10	13	1	98.87936	0.3000E-03
24	11	13	2	23	10	14	1	98.87936	0.3000E-03
25	11	15	2	24	10	14	1	100.36670	0.3000E-03
25	11	14	2	24	10	15	1	100.36670	0.3000E-03
26	11	16	2	25	10	15	1	101.85451	0.3000E-03
26	11	15	2	25	10	16	1	101.85451	0.3000E-03
27	11	17	2	26	10	16	1	103.34284	0.3000E-03
27	11	16	2	26	10	17	1	103.34284	0.3000E-03
28	11	18	2	27	10	17	1	104.83162	0.3000E-03
28	11	17	2	27	10	18	1	104.83162	0.3000E-03
29	11	19	2	28	10	18	1	106.32100	0.3000E-03
29	11	18	2	28	10	19	1	106.32100	0.3000E-03
30	11	20	2	29	10	19	1	107.81142	0.3000E-03
30	11	19	2	29	10	20	1	107.81142	0.3000E-03
31	11	21	2	30	10	20	1	109.30257	0.3000E-03
31	11	20	2	30	10	21	1	109.30257	0.3000E-03
32	11	22	2	31	10	21	1	110.79478	0.3000E-03
32	11	21	2	31	10	22	1	110.79478	0.3000E-03
33	11	23	2	32	10	22	1	112.28836	0.3000E-03
33	11	22	2	32	10	23	1	112.28836	0.3000E-03
9	9	1	2	8	8	0	1	64.58802	0.3000E-03
9	9	0	2	8	8	1	1	64.58802	0.3000E-03
10	9	2	2	9	8	1	1	66.06948	0.3000E-03
10	9	1	2	9	8	2	1	66.06948	0.3000E-03
11	9	3	2	10	8	2	1	67.54985	0.3000E-03
11	9	2	2	10	8	3	1	67.54985	0.3000E-03
12	9	4	2	11	8	3	1	69.02901	0.3000E-03
12	9	3	2	11	8	4	1	69.02901	0.3000E-03
13	9	5	2	12	8	4	1	70.50732	0.3000E-03
13	9	4	2	12	8	5	1	70.50732	0.3000E-03
14	9	6	2	13	8	5	1	71.98419	0.3000E-03
14	9	5	2	13	8	6	1	71.98419	0.3000E-03
15	9	7	2	14	8	6	1	73.45959	0.3000E-03
15	9	6	2	14	8	7	1	73.45959	0.3000E-03
16	9	8	2	15	8	7	1	74.93362	0.3000E-03
16	9	7	2	15	8	8	1	74.93362	0.3000E-03
17	9	9	2	16	8	8	1	76.40595	0.3000E-03
17	9	8	2	16	8	9	1	76.40595	0.3000E-03
18	9	10	2	17	8	9	1	77.87669	0.3000E-03
18	9	9	2	17	8	10	1	77.87669	0.3000E-03
19	9	11	2	18	8	10	1	79.34543	0.3000E-03

**Table III.2 :** Transitions infrarouge lointain observées pour CHD<sub>2</sub>OH. Elles sont attribuées en utilisant les nombres quantiques  $J$ ,  $K_a$ ,  $K_c$  et  $\nu$ . La colonne **Sigma** est le nombre d'onde en  $\text{cm}^{-1}$ . La colonne **Unc** est la différence nombre d'onde observé moins nombre d'onde calculé en  $\text{cm}^{-1}$ .

J	Ka	Kc	$\nu$	J	Ka	Kc	$\nu$	Sigma ( $\text{cm}^{-1}$ )	Unc ( $\text{cm}^{-1}$ )
19	9	10	2	18	8	11	1	79.34543	0.3000E-03
20	9	12	2	19	8	11	1	80.81219	0.3000E-03
20	9	11	2	19	8	12	1	80.81219	0.3000E-03
21	9	13	2	20	8	12	1	82.27685	0.3000E-03
21	9	12	2	20	8	13	1	82.27685	0.3000E-03
22	9	14	2	21	8	13	1	83.73919	0.3000E-03
22	9	13	2	21	8	14	1	83.73919	0.3000E-03
23	9	15	2	22	8	14	1	85.19905	0.3000E-03
23	9	14	2	22	8	15	1	85.19905	0.3000E-03
24	9	16	2	23	8	15	1	86.65621	0.3000E-03
24	9	15	2	23	8	16	1	86.65621	0.3000E-03
25	9	17	2	24	8	16	1	88.11023	0.3000E-03
25	9	16	2	24	8	17	1	88.11023	0.3000E-03
26	9	18	2	25	8	17	1	89.56159	0.3000E-03
26	9	17	2	25	8	18	1	89.56159	0.3000E-03
11	10	2	1	11	9	3	2	43.41304	0.3000E-03
11	10	1	1	11	9	2	2	43.41304	0.3000E-03
12	10	3	1	12	9	4	2	43.40435	0.3000E-03
12	10	2	1	12	9	3	2	43.40435	0.3000E-03
13	10	4	1	13	9	5	2	43.39483	0.3000E-03
13	10	3	1	13	9	4	2	43.39483	0.3000E-03
14	10	5	1	14	9	6	2	43.38429	0.3000E-03
14	10	4	1	14	9	5	2	43.38429	0.3000E-03
15	10	6	1	15	9	7	2	43.37295	0.3000E-03
15	10	5	1	15	9	6	2	43.37295	0.3000E-03
16	10	7	1	16	9	8	2	43.36058	0.3000E-03
16	10	6	1	16	9	7	2	43.36058	0.3000E-03
17	10	8	1	17	9	9	2	43.34731	0.3000E-03
17	10	7	1	17	9	8	2	43.34731	0.3000E-03
18	10	9	1	18	9	10	2	43.33305	0.3000E-03
18	10	8	1	18	9	9	2	43.33305	0.3000E-03
19	10	10	1	19	9	11	2	43.31769	0.3000E-03
19	10	9	1	19	9	10	2	43.31769	0.3000E-03
20	10	11	1	20	9	12	2	43.30128	0.3000E-03
20	10	10	1	20	9	11	2	43.30128	0.3000E-03
10	10	0	1	9	9	1	2	58.29365	0.3000E-03
10	10	1	1	9	9	0	2	58.29365	0.3000E-03
11	10	1	1	10	9	2	2	59.77166	0.3000E-03
11	10	2	1	10	9	1	2	59.77166	0.3000E-03
12	10	2	1	11	9	3	2	61.24857	0.3000E-03
12	10	3	1	11	9	2	2	61.24857	0.3000E-03
13	10	3	1	12	9	4	2	62.72420	0.3000E-03
13	10	4	1	12	9	3	2	62.72420	0.3000E-03
14	10	4	1	13	9	5	2	64.19852	0.3000E-03
14	10	5	1	13	9	4	2	64.19852	0.3000E-03
15	10	5	1	14	9	6	2	65.67143	0.3000E-03
15	10	6	1	14	9	5	2	65.67143	0.3000E-03
16	10	6	1	15	9	7	2	67.14301	0.3000E-03
16	10	7	1	15	9	6	2	67.14301	0.3000E-03
17	10	7	1	16	9	8	2	68.61302	0.3000E-03
17	10	8	1	16	9	7	2	68.61302	0.3000E-03

**Table III.2 :** Transitions infrarouge lointain observées pour CHD<sub>2</sub>OH. Elles sont attribuées en utilisant les nombres quantiques  $J$ ,  $K_a$ ,  $K_c$  et  $v$ . La colonne **Sigma** est le nombre d'onde en  $\text{cm}^{-1}$ . La colonne **Unc** est la différence nombre d'onde observé moins nombre d'onde calculé en  $\text{cm}^{-1}$ .

J	Ka	Kc	v	J	Ka	Kc	v	Sigma ( $\text{cm}^{-1}$ )	Unc ( $\text{cm}^{-1}$ )
19	9	10	2	18	8	11	1	79.34543	0.3000E-03
20	9	12	2	19	8	11	1	80.81219	0.3000E-03
20	9	11	2	19	8	12	1	80.81219	0.3000E-03
21	9	13	2	20	8	12	1	82.27685	0.3000E-03
21	9	12	2	20	8	13	1	82.27685	0.3000E-03
22	9	14	2	21	8	13	1	83.73919	0.3000E-03
22	9	13	2	21	8	14	1	83.73919	0.3000E-03
23	9	15	2	22	8	14	1	85.19905	0.3000E-03
23	9	14	2	22	8	15	1	85.19905	0.3000E-03
24	9	16	2	23	8	15	1	86.65621	0.3000E-03
24	9	15	2	23	8	16	1	86.65621	0.3000E-03
25	9	17	2	24	8	16	1	88.11023	0.3000E-03
25	9	16	2	24	8	17	1	88.11023	0.3000E-03
26	9	18	2	25	8	17	1	89.56159	0.3000E-03
26	9	17	2	25	8	18	1	89.56159	0.3000E-03
11	10	2	1	11	9	3	2	43.41304	0.3000E-03
11	10	1	1	11	9	2	2	43.41304	0.3000E-03
12	10	3	1	12	9	4	2	43.40435	0.3000E-03
12	10	2	1	12	9	3	2	43.40435	0.3000E-03
13	10	4	1	13	9	5	2	43.39483	0.3000E-03
13	10	3	1	13	9	4	2	43.39483	0.3000E-03
14	10	5	1	14	9	6	2	43.38429	0.3000E-03
14	10	4	1	14	9	5	2	43.38429	0.3000E-03
15	10	6	1	15	9	7	2	43.37295	0.3000E-03
15	10	5	1	15	9	6	2	43.37295	0.3000E-03
16	10	7	1	16	9	8	2	43.36058	0.3000E-03
16	10	6	1	16	9	7	2	43.36058	0.3000E-03
17	10	8	1	17	9	9	2	43.34731	0.3000E-03
17	10	7	1	17	9	8	2	43.34731	0.3000E-03
18	10	9	1	18	9	10	2	43.33305	0.3000E-03
18	10	8	1	18	9	9	2	43.33305	0.3000E-03
19	10	10	1	19	9	11	2	43.31769	0.3000E-03
19	10	9	1	19	9	10	2	43.31769	0.3000E-03
20	10	11	1	20	9	12	2	43.30128	0.3000E-03
20	10	10	1	20	9	11	2	43.30128	0.3000E-03
10	10	0	1	9	9	1	2	58.29365	0.3000E-03
10	10	1	1	9	9	0	2	58.29365	0.3000E-03
11	10	1	1	10	9	2	2	59.77166	0.3000E-03
11	10	2	1	10	9	1	2	59.77166	0.3000E-03
12	10	2	1	11	9	3	2	61.24857	0.3000E-03
12	10	3	1	11	9	2	2	61.24857	0.3000E-03
13	10	3	1	12	9	4	2	62.72420	0.3000E-03
13	10	4	1	12	9	3	2	62.72420	0.3000E-03
14	10	4	1	13	9	5	2	64.19852	0.3000E-03
14	10	5	1	13	9	4	2	64.19852	0.3000E-03
15	10	5	1	14	9	6	2	65.67143	0.3000E-03
15	10	6	1	14	9	5	2	65.67143	0.3000E-03
16	10	6	1	15	9	7	2	67.14301	0.3000E-03
16	10	7	1	15	9	6	2	67.14301	0.3000E-03
17	10	7	1	16	9	8	2	68.61302	0.3000E-03
17	10	8	1	16	9	7	2	68.61302	0.3000E-03

**Table III.2 :** Transitions infrarouge lointain observées pour CHD<sub>2</sub>OH. Elles sont attribuées en utilisant les nombres quantiques  $J$ ,  $K_a$ ,  $K_c$  et  $\nu$ . La colonne **Sigma** est le nombre d'onde en  $\text{cm}^{-1}$ . La colonne **Unc** est la différence nombre d'onde observé moins nombre d'onde calculé en  $\text{cm}^{-1}$ .

J	K <sub>a</sub>	K <sub>c</sub>	$\nu$	J	K <sub>a</sub>	K <sub>c</sub>	$\nu$	Sigma ( $\text{cm}^{-1}$ )	Unc ( $\text{cm}^{-1}$ )
18	1	8	1	17	9	9	2	70.08150	0.3000E-03
18	10	9	1	17	9	8	2	70.08150	0.3000E-03
19	10	9	1	18	9	10	2	71.54829	0.3000E-03
19	10	10	1	18	9	9	2	71.54829	0.3000E-03
20	10	10	1	19	9	11	2	73.01321	0.3000E-03
20	10	11	1	19	9	10	2	73.01321	0.3000E-03
21	10	11	1	20	9	12	2	74.47639	0.3000E-03
21	10	12	1	20	9	11	2	74.47639	0.3000E-03
22	10	12	1	21	9	13	2	75.93753	0.3000E-03
22	10	13	1	21	9	12	2	75.93753	0.3000E-03
23	10	13	1	22	9	14	2	77.39674	0.3000E-03
23	10	14	1	22	9	13	2	77.39674	0.3000E-03
24	10	14	1	23	9	15	2	78.85379	0.3000E-03
24	10	15	1	23	9	14	2	78.85379	0.3000E-03
25	10	15	1	24	9	16	2	80.30865	0.3000E-03
25	10	16	1	24	9	15	2	80.30865	0.3000E-03
26	10	16	1	25	9	17	2	81.76101	0.3000E-03
26	10	17	1	25	9	16	2	81.76101	0.3000E-03
27	10	17	1	26	9	18	2	83.21097	0.3000E-03
27	10	18	1	26	9	17	2	83.21097	0.3000E-03
11	11	0	1	10	10	1	2	65.62944	0.3000E-03
11	11	1	1	10	10	0	2	65.62944	0.3000E-03
12	11	1	1	11	10	2	2	67.11100	0.3000E-03
12	11	2	1	11	10	1	2	67.11100	0.3000E-03
13	11	2	1	12	10	3	2	68.59171	0.3000E-03
13	11	3	1	12	10	2	2	68.59171	0.3000E-03
14	11	3	1	13	10	4	2	70.07156	0.3000E-03
14	11	4	1	13	10	3	2	70.07156	0.3000E-03
15	11	4	1	14	10	5	2	71.55038	0.3000E-03
15	11	5	1	14	10	4	2	71.55038	0.3000E-03
16	11	5	1	15	10	6	2	73.02849	0.3000E-03
16	11	6	1	15	10	5	2	73.02849	0.3000E-03
17	11	6	1	16	10	7	2	74.50519	0.3000E-03
17	11	7	1	16	10	6	2	74.50519	0.3000E-03
18	11	7	1	17	10	8	2	75.98091	0.3000E-03
18	11	8	1	17	10	7	2	75.98091	0.3000E-03
19	11	8	1	18	10	9	2	77.45548	0.3000E-03
19	11	9	1	18	10	8	2	77.45548	0.3000E-03
20	11	9	1	19	10	10	2	78.92866	0.3000E-03
20	11	10	1	19	10	9	2	78.92866	0.3000E-03
21	11	10	1	20	10	11	2	80.40055	0.3000E-03
21	11	11	1	20	10	10	2	80.40055	0.3000E-03
22	11	11	1	21	10	12	2	81.87101	0.3000E-03
22	11	12	1	21	10	11	2	81.87101	0.3000E-03
23	11	12	1	22	10	13	2	83.33995	0.3000E-03
23	11	13	1	22	10	12	2	83.33995	0.3000E-03
24	11	13	1	23	10	14	2	84.80738	0.3000E-03
24	11	14	1	23	10	13	2	84.80738	0.3000E-03
25	11	14	1	24	10	15	2	86.27302	0.3000E-03
25	11	15	1	24	10	14	2	86.27302	0.3000E-03

**Table III.2 :** Transitions infrarouge lointain observées pour CHD<sub>2</sub>OH. Elles sont attribuées en utilisant les nombres quantiques  $J$ ,  $K_a$ ,  $K_c$  et  $\nu$ . La colonne **Sigma** est le nombre d'onde en  $\text{cm}^{-1}$ . La colonne **Unc** est la différence nombre d'onde observé moins nombre d'onde calculé en  $\text{cm}^{-1}$ .

J	Ka	Kc	$\nu$	J	Ka	Kc	$\nu$	Sigma ( $\text{cm}^{-1}$ )	Unc ( $\text{cm}^{-1}$ )
26	11	15	1	25	10	16	2	87.73670	0.3000E-03
26	11	16	1	25	10	15	2	87.73670	0.3000E-03
19	10	10	2	19	9	11	1	57.80278	0.3000E-03
19	10	9	2	19	9	10	1	57.80278	0.3000E-03
20	10	11	2	20	9	12	1	57.80029	0.3000E-03
20	10	10	2	20	9	11	1	57.80029	0.3000E-03
21	10	12	2	21	9	13	1	57.79739	0.3000E-03
21	10	11	2	21	9	12	1	57.79739	0.3000E-03
22	10	13	2	22	9	14	1	57.79380	0.3000E-03
22	10	12	2	22	9	13	1	57.79380	0.3000E-03
23	10	14	2	23	9	15	1	57.78968	0.3000E-03
23	10	13	2	23	9	14	1	57.78968	0.3000E-03
24	10	15	2	24	9	16	1	57.78501	0.3000E-03
24	10	14	2	24	9	15	1	57.78501	0.3000E-03
10	10	1	2	9	9	0	1	72.68411	0.3000E-03
10	10	0	2	9	9	1	1	72.68411	0.3000E-03
11	10	2	2	10	9	1	1	74.16945	0.3000E-03
11	10	1	2	10	9	2	1	74.16945	0.3000E-03
12	10	3	2	11	9	2	1	75.65440	0.3000E-03
12	10	2	2	11	9	3	1	75.65440	0.3000E-03
13	10	4	2	12	9	3	1	77.13884	0.3000E-03
13	10	3	2	12	9	4	1	77.13884	0.3000E-03
14	10	5	2	13	9	4	1	78.62274	0.3000E-03
14	10	4	2	13	9	5	1	78.62274	0.3000E-03
15	10	6	2	14	9	5	1	80.10593	0.3000E-03
15	10	5	2	14	9	6	1	80.10593	0.3000E-03
16	10	7	2	15	9	6	1	81.58854	0.3000E-03
16	10	6	2	15	9	7	1	81.58854	0.3000E-03
17	10	8	2	16	9	7	1	83.07047	0.3000E-03
17	10	7	2	16	9	8	1	83.07047	0.3000E-03
18	10	9	2	17	9	8	1	84.55139	0.3000E-03
18	10	8	2	17	9	9	1	84.55139	0.3000E-03
19	10	10	2	18	9	9	1	86.03160	0.3000E-03
19	10	9	2	18	9	10	1	86.03160	0.3000E-03
20	10	11	2	19	9	10	1	87.51079	0.3000E-03
20	10	10	2	19	9	11	1	87.51079	0.3000E-03
21	10	12	2	20	9	11	1	88.98908	0.3000E-03
21	10	11	2	20	9	12	1	88.98908	0.3000E-03
22	10	13	2	21	9	12	1	90.46603	0.3000E-03
22	10	12	2	21	9	13	1	90.46603	0.3000E-03
23	10	14	2	22	9	13	1	91.94185	0.3000E-03
23	10	13	2	22	9	14	1	91.94185	0.3000E-03
24	10	15	2	23	9	14	1	93.41647	0.3000E-03
24	10	14	2	23	9	15	1	93.41647	0.3000E-03
25	10	16	2	24	9	15	1	94.88945	0.3000E-03
25	10	15	2	24	9	16	1	94.88945	0.3000E-03
26	10	17	2	25	9	16	1	96.36057	0.3000E-03
26	10	16	2	25	9	17	1	96.36057	0.3000E-03
27	10	18	2	26	9	17	1	97.83023	0.3000E-03
27	10	17	2	26	9	18	1	97.83023	0.3000E-03

**Table III.2 :** Transitions infrarouge lointain observées pour CHD<sub>2</sub>OH. Elles sont attribuées en utilisant les nombres quantiques  $J$ ,  $K_a$ ,  $K_c$  et  $v$ . La colonne **Sigma** est le nombre d'onde en  $\text{cm}^{-1}$ . La colonne **Unc** est la différence nombre d'onde observé moins nombre d'onde calculé en  $\text{cm}^{-1}$ .

J	K <sub>a</sub>	K <sub>c</sub>	v	J	K <sub>a</sub>	K <sub>c</sub>	v	Sigma ( $\text{cm}^{-1}$ )	Unc ( $\text{cm}^{-1}$ )
28	10	19	2	27	9	18	1	99.29774	0.3000E-03
28	10	18	2	27	9	19	1	99.29774	0.3000E-03
29	10	20	2	28	9	19	1	100.76326	0.3000E-03
29	10	19	2	28	9	20	1	100.76326	0.3000E-03
10	10	1	2	9	9	1	2	65.80387	0.3000E-03
10	10	0	2	9	9	0	2	65.80387	0.3000E-03
11	10	2	2	10	9	2	2	67.28751	0.3000E-03
11	10	1	2	10	9	1	2	67.28751	0.3000E-03
12	10	3	2	11	9	3	2	68.77047	0.3000E-03
12	10	2	2	11	9	2	2	68.77047	0.3000E-03
13	10	4	2	12	9	4	2	70.25304	0.3000E-03
13	10	3	2	12	9	3	2	70.25304	0.3000E-03
14	10	5	2	13	9	5	2	71.73488	0.3000E-03
14	10	4	2	13	9	4	2	71.73488	0.3000E-03
15	10	6	2	14	9	6	2	73.21606	0.3000E-03
15	10	5	2	14	9	5	2	73.21606	0.3000E-03
16	10	7	2	15	9	7	2	74.69656	0.3000E-03
16	10	6	2	15	9	6	2	74.69656	0.3000E-03
17	10	8	2	16	9	8	2	76.17634	0.3000E-03
17	10	7	2	16	9	7	2	76.17634	0.3000E-03
18	10	9	2	17	9	9	2	77.65567	0.3000E-03
18	10	8	2	17	9	8	2	77.65567	0.3000E-03
19	10	10	2	18	9	10	2	79.13371	0.3000E-03
19	10	9	2	18	9	9	2	79.13371	0.3000E-03
20	10	11	2	19	9	11	2	80.61109	0.3000E-03
20	10	10	2	19	9	10	2	80.61109	0.3000E-03
21	10	12	2	20	9	12	2	82.08786	0.3000E-03
21	10	11	2	20	9	11	2	82.08786	0.3000E-03
22	10	13	2	21	9	13	2	83.56392	0.3000E-03
22	10	12	2	21	9	12	2	83.56392	0.3000E-03
11	11	0	1	10	10	0	1	73.13966	0.3000E-03
11	11	1	1	10	10	1	1	73.13966	0.3000E-03
12	11	1	1	11	10	1	1	74.62684	0.3000E-03
12	11	2	1	11	10	2	1	74.62684	0.3000E-03
13	11	2	1	12	10	2	1	76.11375	0.3000E-03
13	11	3	1	12	10	3	1	76.11375	0.3000E-03
14	11	3	1	13	10	3	1	77.60034	0.3000E-03
14	11	4	1	13	10	4	1	77.60034	0.3000E-03
15	11	4	1	14	10	4	1	79.08668	0.3000E-03
15	11	5	1	14	10	5	1	79.08668	0.3000E-03
16	11	5	1	15	10	5	1	80.57304	0.3000E-03
16	11	6	1	15	10	6	1	80.57304	0.3000E-03
17	11	6	1	16	10	6	1	82.05881	0.3000E-03
17	11	7	1	16	10	7	1	82.05881	0.3000E-03
18	11	7	1	17	10	7	1	83.54438	0.3000E-03
18	11	8	1	17	10	8	1	83.54438	0.3000E-03
19	11	8	1	18	10	8	1	85.02952	0.3000E-03
19	11	9	1	18	10	9	1	85.02952	0.3000E-03
20	11	9	1	19	10	9	1	86.51371	0.3000E-03
20	11	10	1	19	10	10	1	86.51371	0.3000E-03
21	11	10	1	20	10	10	1	87.99867	0.3000E-03



**Table III.2 :** Transitions infrarouge lointain observées pour CHD<sub>2</sub>OH. Elles sont attribuées en utilisant les nombres quantiques  $J$ ,  $K_a$ ,  $K_c$  et  $\nu$ . La colonne **Sigma** est le nombre d'onde en  $\text{cm}^{-1}$ . La colonne **Unc** est la différence nombre d'onde observé moins nombre d'onde calculé en  $\text{cm}^{-1}$ .

J	K <sub>a</sub>	K <sub>c</sub>	$\nu$	J	K <sub>a</sub>	K <sub>c</sub>	$\nu$	Sigma ( $\text{cm}^{-1}$ )	Unc ( $\text{cm}^{-1}$ )
21	11	11	1	20	10	11	1	87.99867	0.3000E-03
12	11	2	2	12	10	3	1	63.20321	0.3000E-03
12	11	1	2	12	10	2	1	63.20321	0.3000E-03
13	11	3	2	13	10	4	1	63.20579	0.3000E-03
13	11	2	2	13	10	3	1	63.20579	0.3000E-03
14	11	4	2	14	10	5	1	63.20840	0.3000E-03
14	11	3	2	14	10	4	1	63.20840	0.3000E-03
15	11	5	2	15	10	6	1	63.21187	0.3000E-03
15	11	4	2	15	10	5	1	63.21187	0.3000E-03
16	11	6	2	16	10	7	1	63.21582	0.3000E-03
16	11	5	2	16	10	6	1	63.21582	0.3000E-03
17	11	7	2	17	10	8	1	63.21990	0.3000E-03
17	11	6	2	17	10	7	1	63.21990	0.3000E-03
18	11	8	2	18	10	9	1	63.22483	0.3000E-03
18	11	7	2	18	10	8	1	63.22483	0.3000E-03
19	11	9	2	19	10	10	1	63.23037	0.3000E-03
19	11	8	2	19	10	9	1	63.23037	0.3000E-03
20	11	10	2	20	10	11	1	63.23637	0.3000E-03
20	11	9	2	20	10	10	1	63.23637	0.3000E-03
21	11	11	2	21	10	12	1	63.24342	0.3000E-03
21	11	10	2	21	10	11	1	63.24342	0.3000E-03
22	11	12	2	22	10	13	1	63.25126	0.3000E-03
22	11	11	2	22	10	12	1	63.25126	0.3000E-03
23	11	13	2	23	10	14	1	63.25920	0.3000E-03
23	11	12	2	23	10	13	1	63.25920	0.3000E-03
24	11	14	2	24	10	15	1	63.26989	0.3000E-03
24	11	13	2	24	10	14	1	63.26989	0.3000E-03
25	11	15	2	25	10	16	1	63.28083	0.3000E-03
25	11	14	2	25	10	15	1	63.28083	0.3000E-03
11	11	1	2	10	10	0	1	79.55165	0.3000E-03
11	11	0	2	10	10	1	1	79.55165	0.3000E-03
12	11	2	2	11	10	1	1	81.03860	0.3000E-03
12	11	1	2	11	10	2	1	81.03860	0.3000E-03
13	11	3	2	12	10	2	1	82.52552	0.3000E-03
13	11	2	2	12	10	3	1	82.52552	0.3000E-03
14	11	4	2	13	10	3	1	84.01230	0.3000E-03
14	11	3	2	13	10	4	1	84.01230	0.3000E-03
15	11	5	2	14	10	4	1	85.49903	0.3000E-03
15	11	4	2	14	10	5	1	85.49903	0.3000E-03
16	11	6	2	15	10	5	1	86.98566	0.3000E-03
16	11	5	2	15	10	6	1	86.98566	0.3000E-03
17	11	7	2	16	10	6	1	88.47226	0.3000E-03
17	11	6	2	16	10	7	1	88.47226	0.3000E-03
18	11	8	2	17	10	7	1	89.95879	0.3000E-03
18	11	7	2	17	10	8	1	89.95879	0.3000E-03
19	11	9	2	18	10	8	1	91.44541	0.3000E-03
19	11	8	2	18	10	9	1	91.44541	0.3000E-03
20	11	10	2	19	10	9	1	92.93190	0.3000E-03
20	11	9	2	19	10	10	1	92.93190	0.3000E-03
21	11	11	2	20	10	10	1	94.41859	0.3000E-03

**Table III.2 :** Transitions infrarouge lointain observées pour CHD<sub>2</sub>OH. Elles sont attribuées en utilisant les nombres quantiques  $J$ ,  $K_a$ ,  $K_c$  et  $\nu$ . La colonne **Sigma** est le nombre d'onde en  $\text{cm}^{-1}$ . La colonne **Unc** est la différence nombre d'onde observé moins nombre d'onde calculé en  $\text{cm}^{-1}$ .

J	K <sub>a</sub>	K <sub>c</sub>	$\nu$	J	K <sub>a</sub>	K <sub>c</sub>	$\nu$	Sigma ( $\text{cm}^{-1}$ )	Unc ( $\text{cm}^{-1}$ )
21	11	10	2	20	10	11	1	94.41859	0.3000E-03
22	11	12	2	21	10	11	1	95.90516	0.3000E-03
22	11	11	2	21	10	12	1	95.90516	0.3000E-03
23	11	13	2	22	10	12	1	97.39206	0.3000E-03
23	11	12	2	22	10	13	1	97.39206	0.3000E-03
24	11	14	2	23	10	13	1	98.87927	0.3000E-03
24	11	13	2	23	10	14	1	98.87927	0.3000E-03
25	11	15	2	24	10	14	1	100.36675	0.3000E-03
25	11	14	2	24	10	15	1	100.36675	0.3000E-03

**Table III.3** : Transitions infrarouge lointain observées pour CHD<sub>2</sub>OH. Elles sont attribuées en utilisant les nombres quantiques  $J$ ,  $K_a$ ,  $K_c$  et  $v$ . La colonne F est le nombre d'onde en MHz . La colonne Unc est la différence nombre d'onde observé moins nombre d'onde calculé en MHz cm<sup>-1</sup>.

$J$	$K_a$	$K_c$	$v$	$J$	$K_a$	$K_c$	$v$	$F$ (MHz)	$Unc$ (MHz)
5	5	0	0	4	4	0	0	940797.207	0.3000E-01
5	5	1	0	4	4	1	0	940797.207	0.3000E-01
6	5	1	0	7	4	3	0	403999.537	0.3000E-01
6	5	2	0	7	4	4	0	403999.537	0.3000E-01
8	5	3	0	9	4	5	0	314226.818	0.3000E-01
8	5	4	0	9	4	6	0	314229.128	0.3000E-01
9	5	4	0	10	4	6	0	269276.630	0.3000E-01
9	5	5	0	10	4	7	0	269282.027	0.3000E-01
10	5	5	0	11	4	7	0	224273.876	0.3000E-01
10	5	6	0	11	4	8	0	224285.421	0.3000E-01
11	5	6	0	12	4	8	0	179209.563	0.3000E-01
11	5	7	0	12	4	9	0	179232.620	0.3000E-01
12	5	7	0	13	4	9	0	134073.293	0.3000E-01
12	5	8	0	13	4	10	0	134116.788	0.3000E-01
13	5	8	0	14	4	10	0	88852.989	0.5000E-01
13	5	9	0	14	4	11	0	88931.198	0.5000E-01
6	5	1	0	5	4	1	1	795680.880	0.3000E-01
6	5	2	0	5	4	2	1	795680.880	0.3000E-01
6	5	1	0	7	4	3	1	215638.089	0.3000E-01
6	5	2	0	7	4	4	1	215638.089	0.3000E-01
7	5	2	0	8	4	4	1	171658.647	0.3000E-01
7	5	3	0	8	4	5	1	171658.647	0.3000E-01
9	5	4	0	8	4	4	1	931683.600	0.3000E-01
9	5	5	0	8	4	5	1	931683.600	0.3000E-01
9	5	4	0	10	4	6	1	84021.254	0.3000E-01
9	5	5	0	10	4	7	1	84021.254	0.3000E-01
5	5	0	1	5	4	2	0	938338.642	0.3000E-01
5	5	1	1	5	4	1	0	938338.642	0.3000E-01
10	5	5	1	11	4	7	1	258094.588	0.3000E-01
10	5	6	1	11	4	8	1	258094.588	0.3000E-01
12	5	7	1	13	4	9	1	169015.455	0.3000E-01
12	5	8	1	13	4	10	1	169014.056	0.3000E-01
14	5	9	1	15	4	11	1	79938.065	0.5000E-01
14	5	10	1	15	4	12	1	79933.733	0.5000E-01
6	5	1	1	7	4	4	2	228598.693	0.3000E-01
6	5	2	1	7	4	3	2	228598.693	0.3000E-01
7	5	2	1	8	4	5	2	183994.884	0.3000E-01
7	5	3	1	8	4	4	2	183994.884	0.3000E-01
9	5	4	1	8	4	5	2	942552.607	0.3000E-01
9	5	5	1	8	4	4	2	942552.607	0.3000E-01
9	5	4	1	10	4	7	2	94798.128	0.5000E-01
9	5	5	1	10	4	6	2	94798.128	0.5000E-01
6	5	2	2	7	4	3	0	787171.627	0.3000E-01
6	5	1	2	7	4	4	0	787171.627	0.3000E-01
9	5	5	2	10	4	7	2	257083.289	0.3000E-01
9	5	4	2	10	4	6	2	257083.289	0.3000E-01

**Table III.3** : Transitions infrarouge lointain observées pour CHD<sub>2</sub>OH. Elles sont attribuées en utilisant les nombres quantiques  $J$ ,  $K_a$ ,  $K_c$  et  $v$ . La colonne F est le nombre d'onde en MHz . La colonne Unc est la différence nombre d'onde observé moins nombre d'onde calculé en MHz cm<sup>-1</sup>.

J	K <sub>a</sub>	K <sub>c</sub>	v	J	K <sub>a</sub>	K <sub>c</sub>	v	F (MHz)	Unc (MHz)
13	5	9	2	14	4	11	2	78316.795	0.5000E-01
13	5	8	2	14	4	10	2	78320.072	0.5000E-01
21	5	16	0	20	5	15	0	938741.259	0.3000E-01
21	5	17	0	20	5	16	0	938762.587	0.3000E-01
21	5	16	0	20	6	14	0	63953.160	0.5000E-01
21	5	17	0	20	6	15	0	64009.963	0.5000E-01
25	5	20	0	24	6	18	0	246584.168	0.3000E-01
25	5	21	0	24	6	19	0	246894.630	0.3000E-01
16	5	11	1	15	6	9	0	47086.540	0.5000E-01
16	5	12	1	15	6	10	0	47086.540	0.5000E-01
17	5	12	1	16	6	10	0	90310.584	0.5000E-01
17	5	13	1	16	6	11	0	90310.584	0.5000E-01
18	5	13	1	17	6	11	0	133408.899	0.3000E-01
18	5	14	1	17	6	12	0	133409.470	0.3000E-01
19	5	14	1	18	6	12	0	176375.430	0.3000E-01
19	5	15	1	18	6	13	0	176376.418	0.3000E-01
20	5	15	1	19	6	13	0	219204.516	0.3000E-01
20	5	16	1	19	6	14	0	219206.265	0.3000E-01
21	5	16	1	20	6	14	0	261890.490	0.3000E-01
21	5	17	1	20	6	15	0	261893.530	0.3000E-01
22	5	17	1	21	6	15	0	304427.755	0.3000E-01
22	5	18	1	21	6	16	0	304432.882	0.3000E-01
25	5	20	1	24	6	18	0	431096.157	0.3000E-01
25	5	21	1	24	6	19	0	431118.296	0.3000E-01
18	5	14	2	17	6	11	1	49976.000	0.5000E-01
18	5	13	2	17	6	12	1	49976.824	0.5000E-01
21	5	17	2	20	6	15	2	80520.947	0.3000E-01
21	5	16	2	20	6	14	2	80524.895	0.5000E-01
23	5	19	2	22	6	17	2	170254.625	0.3000E-01
23	5	18	2	22	6	16	2	170264.936	0.3000E-01
8	6	2	0	9	5	4	1	258557.927	0.3000E-01
8	6	2	0	9	5	4	1	258557.927	0.3000E-01
8	6	3	0	9	5	5	1	258557.927	0.3000E-01
6	6	0	1	6	5	2	1	912788.529	0.3000E-01
6	6	1	1	6	5	1	1	912788.529	0.3000E-01
22	6	17	2	23	5	18	0	182110.775	0.3000E-01
18	6	13	2	19	5	14	1	170282.078	0.3000E-01
18	6	12	2	19	5	15	1	170281.254	0.3000E-01
17	6	12	2	18	5	14	2	53951.736	0.5000E-01
17	6	11	2	18	5	13	2	53950.919	0.5000E-01
21	6	15	0	20	6	14	0	937905.586	0.3000E-01
21	6	16	0	20	6	15	0	937905.586	0.3000E-01
21	6	15	1	20	6	14	1	936141.619	0.3000E-01
21	6	16	1	20	6	15	1	936141.619	0.3000E-01
21	6	16	2	20	6	15	2	935459.005	0.3000E-01
21	6	15	2	20	6	14	2	935459.005	0.3000E-01
20	6	14	1	19	7	12	0	87769.245	0.5000E-01
20	6	15	1	19	7	13	0	87769.245	0.5000E-01
22	6	16	1	21	7	14	0	174267.510	0.3000E-01

**Table III.3** : Transitions infrarouge lointain observées pour CHD<sub>2</sub>OH. Elles sont attribuées en utilisant les nombres quantiques  $J$ ,  $K_a$ ,  $K_c$  et  $v$ . La colonne F est le nombre d'onde en MHz . La colonne Unc est la différence nombre d'onde observé moins nombre d'onde calculé en MHz cm<sup>-1</sup>.

J	K <sub>a</sub>	K <sub>c</sub>	v	J	K <sub>a</sub>	K <sub>c</sub>	v	F (MHz)	Unc (MHz)
22	6	17	1	21	7	15	0	174267.510	0.3000E-01
24	6	18	1	23	7	16	0	260406.617	0.3000E-01
24	6	19	1	23	7	17	0	260405.574	0.3000E-01
21	7	14	0	22	6	16	0	62233.245	0.5000E-01
21	7	15	0	22	6	17	0	62235.151	0.5000E-01
7	7	0	0	7	6	2	1	795069.212	0.3000E-01
7	7	1	0	7	6	1	1	795069.212	0.3000E-01
8	7	1	0	8	6	3	1	795473.081	0.3000E-01
8	7	2	0	8	6	2	1	795473.081	0.3000E-01
9	7	2	0	9	6	4	1	795932.012	0.3000E-01
9	7	3	0	9	6	3	1	795932.012	0.3000E-01
10	7	3	0	10	6	5	1	796447.538	0.3000E-01
10	7	4	0	10	6	4	1	796447.538	0.3000E-01
11	7	4	0	11	6	6	1	797021.268	0.3000E-01
11	7	5	0	11	6	5	1	797021.268	0.3000E-01
12	7	5	0	12	6	7	1	797654.787	0.3000E-01
12	7	6	0	12	6	6	1	797654.787	0.3000E-01
13	7	6	0	13	6	8	1	798349.865	0.3000E-01
13	7	7	0	13	6	7	1	798349.865	0.3000E-01
14	7	7	0	14	6	9	1	799108.260	0.3000E-01
14	7	8	0	14	6	8	1	799108.260	0.3000E-01
15	7	8	0	15	6	10	1	799931.695	0.3000E-01
15	7	9	0	15	6	9	1	799931.695	0.3000E-01
7	7	0	1	7	6	1	2	937629.218	0.3000E-01
7	7	1	1	7	6	2	2	937629.218	0.3000E-01
8	7	1	1	8	6	2	2	937858.110	0.3000E-01
8	7	2	1	8	6	3	2	937858.110	0.3000E-01
9	7	2	1	9	6	3	2	938116.833	0.3000E-01
9	7	3	1	9	6	4	2	938116.833	0.3000E-01
10	7	3	1	10	6	4	2	938405.685	0.3000E-01
10	7	4	1	10	6	5	2	938405.685	0.3000E-01
11	7	4	1	11	6	5	2	938725.283	0.3000E-01
11	7	5	1	11	6	6	2	938725.283	0.3000E-01
12	7	5	1	12	6	6	2	939076.243	0.3000E-01
12	7	6	1	12	6	7	2	939076.243	0.3000E-01
13	7	6	1	13	6	7	2	939459.267	0.3000E-01
13	7	7	1	13	6	8	2	939459.267	0.3000E-01
14	7	7	1	14	6	8	2	939874.956	0.3000E-01
14	7	8	1	14	6	9	2	939874.956	0.3000E-01
15	7	8	1	15	6	9	2	940324.951	0.3000E-01
15	7	9	1	15	6	10	2	940324.951	0.3000E-01
16	7	9	1	16	6	10	2	940809.674	0.3000E-01
16	7	10	1	16	6	11	2	940809.674	0.3000E-01
17	7	10	1	17	6	11	2	941330.553	0.3000E-01
17	7	11	1	17	6	12	2	941330.553	0.3000E-01
18	7	11	1	18	6	12	2	941889.018	0.3000E-01
18	7	12	1	18	6	13	2	941889.018	0.3000E-01
19	7	12	1	19	6	13	2	942486.698	0.3000E-01
19	7	12	1	19	6	13	2	942486.698	0.3000E-01
19	7	13	1	19	6	14	2	942486.698	0.3000E-01
20	7	13	1	20	6	14	2	943125.363	0.3000E-01
20	7	14	1	20	6	15	2	943125.363	0.3000E-01

**Table III.3** : Transitions infrarouge lointain observées pour CHD<sub>2</sub>OH. Elles sont attribuées en utilisant les nombres quantiques  $J$ ,  $K_a$ ,  $K_c$  et  $v$ . La colonne F est le nombre d'onde en MHz . La colonne Unc est la différence nombre d'onde observé moins nombre d'onde calculé en MHz cm<sup>-1</sup>.

J	Ka	Kc	v	J	Ka	Kc	v	F (MHz)	Unc (MHz)
21	7	14	1	21	6	15	2	943807.107	0.3000E-01
21	7	15	1	21	6	16	2	943807.107	0.3000E-01
22	7	15	1	22	6	16	2	944534.118	0.3000E-01
22	7	16	1	22	6	17	2	944534.118	0.3000E-01
21	7	14	0	20	7	13	0	937385.577	0.3000E-01
21	7	15	0	20	7	14	0	937385.577	0.3000E-01
21	7	14	1	20	7	13	1	936140.398	0.3000E-01
21	7	15	1	20	7	14	1	936140.398	0.3000E-01
21	7	15	2	20	7	14	2	935141.604	0.3000E-01
21	7	14	2	20	7	13	2	935141.604	0.3000E-01
24	7	17	1	23	8	15	0	90100.168	0.3000E-01
24	7	18	1	23	8	16	0	90100.168	0.3000E-01
22	7	16	2	21	8	13	0	95047.320	0.3000E-01
22	7	15	2	21	8	14	0	95047.320	0.3000E-01
24	7	18	2	23	8	15	0	179499.444	0.3000E-01
24	7	17	2	23	8	16	0	179499.444	0.3000E-01
25	7	19	2	24	8	16	0	221523.751	0.3000E-01
25	7	18	2	24	8	17	0	221523.751	0.3000E-01
15	8	7	0	16	7	9	1	258585.770	0.3000E-01
15	8	8	0	16	7	10	1	258585.770	0.3000E-01
12	8	4	0	13	7	7	2	291213.067	0.3000E-01
12	8	5	0	13	7	6	2	291213.067	0.3000E-01
15	8	7	0	16	7	10	2	161390.636	0.3000E-01
15	8	8	0	16	7	9	2	161390.636	0.3000E-01
10	8	2	1	11	7	4	0	929106.535	0.3000E-01
10	8	3	1	11	7	5	0	929106.535	0.3000E-01
17	8	10	2	18	7	12	2	422614.891	0.3000E-01
17	8	9	2	18	7	11	2	422614.891	0.3000E-01
21	8	13	0	20	8	12	0	937092.638	0.3000E-01
21	8	14	0	20	8	13	0	937092.638	0.3000E-01
21	8	13	1	20	8	12	1	935670.022	0.3000E-01
21	8	14	1	20	8	13	1	935670.022	0.3000E-01
21	8	14	2	20	8	13	2	935177.941	0.3000E-01
21	8	13	2	20	8	12	2	935177.941	0.3000E-01
23	9	14	1	24	8	16	0	439642.505	0.3000E-01
23	9	15	1	24	8	17	0	439642.505	0.3000E-01
16	9	7	1	17	8	10	2	417192.987	0.3000E-01
16	9	8	1	17	8	9	2	417192.987	0.3000E-01
21	9	12	0	20	9	11	0	937015.580	0.3000E-01
21	9	13	0	20	9	12	0	937015.580	0.3000E-01
21	9	12	1	20	9	11	1	935099.742	0.3000E-01
21	9	13	1	20	9	12	1	935099.742	0.3000E-01
21	9	13	2	20	9	12	2	935135.017	0.3000E-01
21	9	12	2	20	9	11	2	935135.017	0.3000E-01
12	10	2	1	13	9	4	1	928242.770	0.3000E-01
12	10	3	1	13	9	5	1	928242.770	0.3000E-01
15	10	5	1	16	9	8	2	587316.989	0.3000E-01
15	10	6	1	16	9	7	2	587316.989	0.3000E-01
16	10	6	1	17	9	9	2	542480.351	0.3000E-01
16	10	7	1	17	9	8	2	542480.351	0.3000E-01

**Table III.3** : Transitions infrarouge lointain observées pour CHD<sub>2</sub>OH. Elles sont attribuées en utilisant les nombres quantiques  $J$ ,  $K_a$ ,  $K_c$  et  $\nu$ . La colonne F est le nombre d'onde en MHz . La colonne Unc est la différence nombre d'onde observé moins nombre d'onde calculé en MHz cm<sup>-1</sup>.

J	K <sub>a</sub>	K <sub>c</sub>	$\nu$	J	K <sub>a</sub>	K <sub>c</sub>	$\nu$	F (MHz)	Unc (MHz)
17	10	7	1	18	9	10	2	497631.080	0.3000E-01
17	10	8	1	18	9	9	2	497631.080	0.3000E-01
19	10	9	1	20	9	12	2	407892.672	0.3000E-01
19	10	10	1	20	9	11	2	407892.672	0.3000E-01
22	10	12	1	23	9	15	2	273176.305	0.3000E-01
22	10	13	1	23	9	14	2	273176.305	0.3000E-01
23	10	13	1	24	9	16	2	228238.049	0.3000E-01
23	10	14	1	24	9	15	2	228238.049	0.3000E-01
18	10	9	2	19	9	10	1	886673.612	0.3000E-01
18	10	8	2	19	9	11	1	886673.612	0.3000E-01
19	10	10	2	20	9	11	1	842188.067	0.3000E-01
19	10	9	2	20	9	12	1	842188.067	0.3000E-01
20	10	11	2	21	9	12	1	797708.543	0.3000E-01
20	10	10	2	21	9	13	1	797708.543	0.3000E-01
21	10	11	0	20	10	10	0	936942.721	0.3000E-01
21	10	12	0	20	10	11	0	936942.721	0.3000E-01
21	10	12	2	20	10	11	2	935010.583	0.3000E-01
21	10	11	2	20	10	10	2	935010.583	0.3000E-01
17	11	6	0	18	10	8	0	874300.617	0.3000E-01
17	11	7	0	18	10	9	0	874300.617	0.3000E-01
18	11	7	0	19	10	9	0	829243.860	0.3000E-01
18	11	8	0	19	10	10	0	829243.860	0.3000E-01
19	11	8	0	20	10	10	0	784160.901	0.3000E-01
19	11	9	0	20	10	11	0	784160.901	0.3000E-01
22	11	12	2	23	10	13	1	872968.954	0.3000E-01
22	11	11	2	23	10	14	1	872968.954	0.3000E-01
21	11	10	1	20	11	9	1	934745.906	0.3000E-01
21	11	11	1	20	11	10	1	934745.906	0.3000E-01
21	11	11	2	20	11	10	2	934813.014	0.3000E-01
21	11	10	2	20	11	9	2	934813.014	0.3000E-01

## Références

- [1] A. El Hilali, L. H. Coudert, I. Konov, and S. Klee, *J. Chem. Phys.* 135, 194309 (2011). [2] L. H. Coudert et al., (2013), *J. Mol. Spectrosc.*, to be published.
- [3] See supplementary material at <http://dx.doi.org/10.1063/1.4864203> for two ASCII files containing the microwave, terahertz, and FIR transitions measured in this work; for two PDF files containing the observed minus calculated tables for the microwave and fir data only; and for an ASCII file containing the whole observed minus calculated table.
- [4] D. Lauvergnat, L. H. Coudert, S. Klee, and M. Smirnov, *J. Mol. Spectrosc.* 256, 204 (2009).
- [5] L. Margulès, L. H. Coudert, H. Møllendal, J.-C. Guillemin, T. R. Huet, and R. Janecková, *J. Mol. Spectrosc.* 254, 55 (2009).
- [6] L. Margulès, L. H. Coudert, H. Møllendal, J.-C. Guillemin, T. R. Huet, and R. Janečková, *J. Mol. Spectrosc.*
- [7] V. V. Ilyushin, E. A. Alekseev, S. F. Dyubko, I. Kleiner, and J. T. Hougen, *J. Mol. Spectrosc.* 227, 115 (2004).
- [8] J. C. Pearson, S. Yu, and B. J. Drouin, *J. Mol. Spectrosc.* 280, 119 (2012).  
254, 55 (2009).



## Conclusion

Dans ce mémoire les spectres haute résolution de la molécule CH<sub>2</sub>DOH a été étudié. Cette molécule a été choisie d'une part pour son intérêt astrophysique et d'autre part pour son intérêt théorique. Il s'agit en effet d'une molécule non-rigide, présentant un mouvement de grande amplitude et redevables de traitements théoriques spécifiques pour le calcul de leurs niveaux d'énergie.

La molécule étudiée est la variété isotopique CH<sub>2</sub>DOH du méthanol, Cette molécule est éminemment non-rigide, car elle présente un mouvement de grande amplitude de rotation interne du groupe méthyle, et les effets de cette torsion sont bien visibles sur les spectres microonde et infrarouge lointain dont nous avons disposé. Dans le cas de cette molécule le calcul des niveaux d'énergie de rotation-torsion est complexe et requiert une prise en compte simultanée de la rotation globale et de la torsion. La première approche théorique visant à calculer les niveaux d'énergie d'une molécule non-rigide présentant une rotation interne top-asymétrique frame-asymétrique est développée. Elle est appliquée à l'analyse de la position des raies du spectre à haute résolution de la molécule non rigide de CH<sub>2</sub>DOH et permet de réaliser une analyse globale d'un ensemble de données constitué de données déjà disponibles, et des transitions micro-ondes et infrarouges lointains mesurées dans ce travail. L'analyse se limite aux trois niveaux de torsion les plus bas ( $e_0$ ,  $e_1$ , et  $o_1$ ) avec  $K \leq 11$  et une valeur de  $J$  de 26. Dans les deux spectres plus de 8329 transitions ont été attribuées et l'analyse de ces raies a permis d'obtenir de nombreux paramètres spectroscopiques (103 paramètres) et notamment l'énergie cinétique, la hauteur de la barrière de potentielle gênant la rotation interne et les paramètres d'effets de distorsion avec une déviation standard sans unité est de 2,6. Grâce à ces résultats nous avons pu également compiler une base de données spectroscopique à usage astrophysique.

Les bases de données compilées dans ce travail devraient apporter aux astrophysiciens les éléments nécessaires à la détection dans le milieu interstellaire de la molécule étudiée. Elle apportera de ce fait des informations sur les rapports isotopiques D/H.

# Résumé

Au cours de ce travail, on a procédé à une étude théorique des spectres d'absorption haute résolution de la molécule non-rigide CH<sub>2</sub>DOH..

En ce qui concerne CH<sub>2</sub>DOH, nous nous sommes intéressés au spectre de rotation-torsion. La première approche théorique visant à calculer les niveaux d'énergie d'une molécule non-rigide présentant une rotation interne top-asymétrique frame-asymétrique est développée. Elle est appliquée à l'analyse de la position des raie du spectre à haute résolution de la molécule non rigide de CH<sub>2</sub>DOH et permet de réaliser une analyse globale d'un ensemble de données constitué de données déjà disponibles, et des transitions micro-ondes et infrarouges lointains mesurées dans ce travail. L'analyse se limite aux trois niveaux de torsion les plus bas ( $e_0$ ,  $e_1$ , et  $o_1$ ) avec  $K \leq 11$  et une valeur de  $J$  de 26. Pour les 8329 lignes analysées, la déviation standard sans unité est de 2,6 et 103 paramètres sont déterminés comprenant l'énergie cinétique, le potentiel gênant la rotation interne, et les paramètres d'effets de distorsion.

L'analyse de ces données a permis l'obtention de la hauteur de la barrière de potentielle gênant la rotation interne. Pour cette molécule, nous avons construit des bases de données spectroscopiques à usage astrophysique.

During this work, we conducted a theoretical study of high resolution absorption spectra of the non-rigid molecule CH<sub>2</sub>DOH ..

Regarding CH<sub>2</sub>DOH, we were interested in torsion-rotation spectrum. The first theoretical approach to calculate the energy levels of a non-rigid molecule with an asymmetric top asymmetric internal rotation frame-developed. It is applied to the analysis of the position of the spectral line at high resolution to the non-rigid molecule CH<sub>2</sub>DOH and allows a global analysis of a data set consisting of data already available, and microwave transitions and infrared remote measured in this work. The analysis is limited to the three levels of the lowest twist ( $e_0$ ,  $e_1$ , and  $o_1$ ) with  $K \leq 11$  and a  $J$ -value of 26. For the 8329 lines analyzed, the standard deviation is 2.6 without unity and 103 parameters are determined including the kinetic energy, potential embarrassing internal rotation, and distorting parameters.

Analysis of these data allowed obtaining the height of the potential barrier hindering the internal rotation. For this molecule, we have built databases spectroscopic astrophysics use.

خلال هذا العمل، أجرينا دراسة النظرية عالية الدقة امتصاص الأطياف للجزيء CH<sub>2</sub>DOH غير جامدة.. وفيما يتعلق CH<sub>2</sub>DOH ، ونحن مهتمون في التواء دوران الطيف. النهج النظري الأول لحساب مستويات الطاقة من جزيء غير جامدة مع غير المتماثلة الدوران الداخلي العلوي غير المتماثلة وضعت الإطار. يتم تطبيقه على تحليل الموقف من الخط الطيفي بدقة عالية على جزيء CH<sub>2</sub>DOH غير جامدة ويسمح تحليل شامل لمجموعة بيانات تتألف من البيانات المتاحة بالفعل، والتحويلات الميكروويف و الأشعة تحت الحمراء قياس عن بعد في هذا العمل. يقتصر التحليل على المستويات الثلاثة من أدنى تويست (E0) ، E1، و (O1) مع  $K \leq 11$  و-Jقيمة 26. وبالنسبة للخطوط 8329 تحليلها، والانحراف المعياري هو 2.6 دون وحدة و يتم تحديد 103 المعلمات بما في ذلك الطاقة الحركية أو محتلا الدوران الداخلي محرج، والمعلمات تشويه.

تحليل هذه البيانات يسمح بالحصول على ارتفاع الحاجز المحتمل تعيق دوران الداخلي. لهذا الجزيء، قمنا ببناء قواعد البيانات باستخدام التحليل الطيفي الفيزياء الفلكية.