



Doctoral Thesis

Contribution à l'étude des spectres des molécules dont le tenseur d'inertie est modulé par une rotation interne et analyse de la relaxation de structure du nitrobenzène

Author(s):

Ribeaud, Marc

Publication Date:

1972

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000089164> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Thèse no 4736

**Contribution à l'étude
des spectres des molécules dont le tenseur
d'inertie est modulé par une rotation interne
et analyse de la relaxation de structure du nitrobenzène**

Thèse

présentée à l'Ecole polytechnique fédérale, Zurich
pour l'obtention du grade de docteur ès sciences naturelles
par

Marc Ribeaud

dipl. ès sc. nat. EPF

né le 12 février 1943

de Coeuve (Canton de Berne)

acceptée sur proposition
du rapporteur professeur Hs. H. Günthard
du corapporteur professeur A. Bauder

avons adopté les valeurs indiquées dans le tableau IX (c.f. réf. 14), les autres sont le résultat d'une adaptation selon le procédé de Gauss. La valeur obtenue pour φ_{e2} nous paraît raisonnable, elle correspond à une augmentation de l'angle \widehat{ONO} lorsque τ est différent de zéro. La valeur du défaut inertial est comparable à celle reportée par Hoeg, Nygaard et Soerensen, qu'ils ont obtenue en extrapolant le défaut inertial global pour $v = -1/2$ (0.270 vers. 0.249 amu Å²). Ces résultats sont résumés dans la figure VII et le tableau IX.

Tableau IX : Constantes de rotation du nitrobenzène

1) mesurées (réf. 13)
2) calculées

état de torsion	A	B	C (en MHz)
0	3968.078	1286.9204	972.6605
	3968.106	1287.0944	972.6295
1	3966.841	1285.3210	974.2602
	3966.914	1285.4060	974.1696
2	3965.71	1283.7285	975.7637
	3965.72	1283.6818	975.7424
3	3964.64	1282.1283	977.1951
	3964.53	1281.9198	977.3490

Paramètres: $\varphi = \varphi_{e0} + \varphi_{e2} \cos 2\tau$			
$\varphi_{e0} = 66.2761 \pm 0.0332^\circ$			
$\varphi_{e2} = -1.2613 \pm 0.0563^\circ$			
$\Delta = 0.270 \pm 0.042 \text{ amu } \text{Å}^2$			
distance C-N = $1.4830 \pm 0.0005 \text{ Å}$			
(valeurs assumées: distance N-O = 1.215 Å ; distance C-H = 1.081 Å ; distance C-C = 1.3956 Å)			

6.7 Conclusion

Dans la méthode préconisée par Quade et Lin (réf. 15), méthode qui consiste à développer les éléments du tenseur

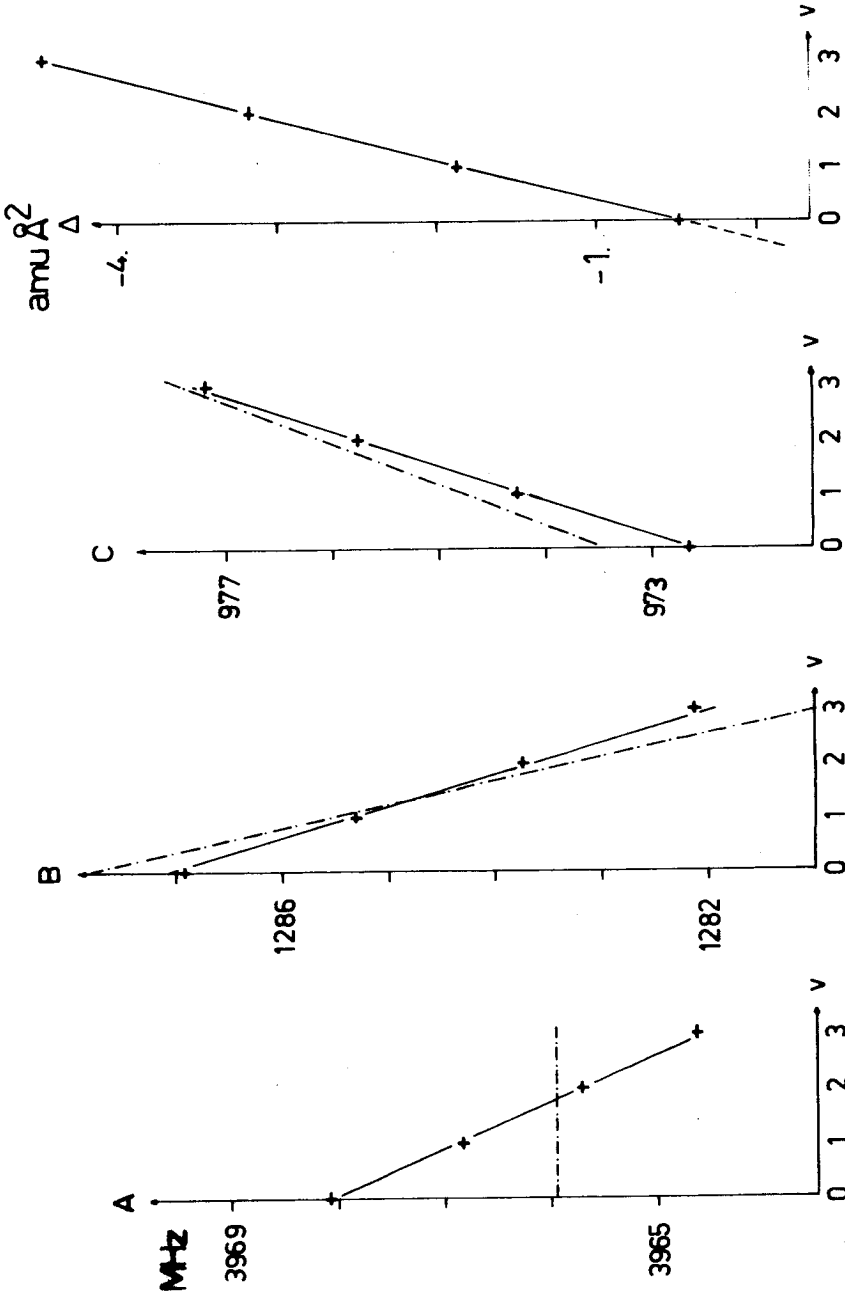


Figure VII : Constantes de rotation et défaut quantique du nitrobenzène en fonction de V_{36} (torsion).

+ "mesuré"
 - - - RIR
 — RIR + Relaxation

g^{mn} (éq. 6.2) en une série de Fourier et d'adapter leurs coefficients au spectre de la molécule, la relaxation équivaut à considérer chaque coefficient comme un paramètre indépendant. En principe tous les paramètres internes de la molécule participent à la distorsion et il est difficile sinon impossible d'obtenir une image géométrique des mouvements en question. Notre point de vue consiste au contraire à reproduire le spectre observé au moyen d'un modèle géométrique bien défini de la molécule. En règle générale, les spectres accessibles ne déterminent pas tous les paramètres de la molécule (structure X_e + potentiel) si bien que la solution proposée n'est pas toujours unique. Ainsi dans notre cas nous noterons que la relaxation n'est pas la seule perturbation aboutissant à un terme linéaire en v . Une interaction telle que celle décrite par l'éq. 6.9, traitée dans la base de l'oscillateur harmonique, produit un effet analogue. Il y a par exemple de bonnes raisons de penser que l'anneau de phényle subit également une déformation de structure mais les mesures dont nous disposons ne nous permettent pas de vérifier cette hypothèse.

Enfin nous noterons qu'il eut été possible de diagonaliser directement l'hamiltonien comme dans le cas du modèle RIR sans introduire la transformation exponentielle 6.12, dont le domaine d'application est limité aux seuls cas de barrière élevée. On vérifie aisément d'ailleurs que cette transformation, telle que nous l'avons appliquée, revient à négliger les termes d'interaction en $\dot{\tau}$ entre la rotation et la torsion puisque nous n'avons pas tenu compte de la modification du problème interne qui dépend maintenant de P_3 , c.à.d. de K à travers les fonctions ψ^n . Seuls les résultats présentés dans la table VIII justifient la procédure choisie.