

MAGASIN
50376
1964
12

BUSTL
ICES

50.376
1964
12

Exclu du prêt

50376
1964
12



24 Juin 1964



Exclu du prêt

50.376
1964
12

50376
1964
12

CENTRE DE 3^{ème} CYCLE D'ELECTRONIQUE

108 402

Thèse de 3^{ème} Cycle

—oOo—

CONTRIBUTION A LA MESURE

PRECISE DES TRANSITIONS DE ROTATION DE LA MOLECULE SO₂



Agnès BAUER

P L A N

- INTRODUCTION	1
- DISPOSITIF EXPERIMENTAL	2
- MESURES DE FREQUENCE	4
1) Les étalons de fréquence	4
2) Mesure de la fréquence d'une raie	6
3) Précision des mesures	9
- ETUDE THEORIQUE DU SPECTRE DE SO ₂	12
1) Energie de rotation de la molécule	12
2) Influence des vibrations	15
3) Caractérisation des niveaux d'énergie	16
4) Symétrie de la molécule et règles de sélection	16
5) Calcul des niveaux d'énergie	17
- LES RESULTATS	19
- BIBLIOGRAPHIE	21

INTRODUCTION

Lors de l'étude au laboratoire du spectre de rotation d'un composé halogéné du soufre, on a pu constater la présence de raies supplémentaires qui étaient dues à une décomposition partielle de ce corps en SO_2 .

En vue d'identifier le maximum de ces raies, nous avons été amenés à faire une étude approfondie du spectre de la molécule de SO_2 , étude entreprise par J. BELLET et moi-même, et dont certains résultats ont déjà fait l'objet de publications (16 - 17).

De nombreuses recherches sur les différentes combinaisons isotopiques de SO_2 avaient été effectuées (3, 5, 6, 7, 8, 10, 11, 13, 14) mais dans des gammes de fréquence trop restreintes, avec une précision souvent insuffisante qui laissait subsister quelques incertitudes d'identification. Parallèlement à notre travail s'effectuent d'ailleurs d'autres recherches sur cette molécule, en particulier aux U.S.A. et au Japon.

Nous nous proposons pour notre part l'étude du spectre de rotation de SO_2 dans son premier niveau excité de vibration, pour lequel VAN RIET (13) nous donne quelques raies et un ensemble de paramètres. Après un bref rappel sur le dispositif expérimental utilisé, notre travail comporte essentiellement deux parties ; la première consiste en un exposé de la méthode de mesure précise de fréquences, la seconde en une étude théorique qui permet le calcul des niveaux d'énergie de rotation de la molécule, et des fréquences de transition. Un tableau final donne l'ensemble des résultats obtenus, qui consistent en la mesure de fréquence et l'identification de quinze raies nouvelles.

DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Le spectromètre utilisé dans nos expériences est un spectromètre vidéo du même type que celui réalisé par FOREST (19) ; en particulier l'installation à vide, le balayage du klystron et l'amplificateur BF après détection sont analogues.

La source hyperfréquence est constituée par l'un des klystrons que possède le laboratoire ; nos expériences ont été faites à l'aide d'appareils fonctionnant soit sur la gamme 28-36 GHz, soit sur la gamme 65,5-73,5 GHz. Les tensions qui leur sont nécessaires sont fournies par une alimentation stabilisée de type commercial (*). Quelques mesures en harmonique 2 du 8 mm ont été faites pour étendre la gamme de klystron 4 mm. La génération d'harmoniques se fait grâce à un multiplicateur alimenté par l'oscillateur 8 mm. Cet appareil est analogue à celui utilisé par SMITH et GORDY (4), légèrement simplifié cependant ; les deux guides qui le constituent sont un guide standard RG 53 U et un plus petit, de dimensions 0,58 x 0,29 cm ; celui-ci est relié à la cellule par un raccord pyramidal, et le cristal multiplicateur est une cartouche 1 N 26 dont l'enfoncement peut être ajusté.

Un coupleur directif, placé entre le klystron et le multiplicateur, prélève une partie de l'énergie, qui sert à la mesure de la fréquence à l'aide d'un ondemètre à absorption suivi d'un détecteur. Pour permettre une observation directe de la raie et du contour de mode du klystron sur un oscillographe, on module la tension réflecteur en dent de scie à la fréquence du secteur ou à l'un de ses sous multiples. A ce balayage en dent de scie peut se substituer une modulation d'amplitude à 100 %, qui permet de contrôler les maxima de l'énergie détectée, en particulier lorsque l'on opère en harmonique.

(*) Philips PP 4485/01

La cellule contenant le gaz est constituée par un guide de type RG 53/U, de 8 mètres de long environ, replié trois fois sur lui-même à l'aide de coudes à grand rayon. L'étanchéité est réalisée grâce à des fenêtres de mica de 0,03 mm d'épaisseur. Les expériences faites sur SO_2 à la température ordinaire montrent que la pression optimale se situe aux environs de 0,05 mm de Hg ; la résolution, ainsi que le rapport signal sur bruit, sont alors maxima.

Le détecteur de sortie de cellule est de type commercial, tout à 8 mm, qu'à 4 mm ; il contient une cartouche 1 N 26 ou 1 N 53 suivant le cas. Lorsqu'on opère en harmonique 2, on fait précéder le détecteur d'un filtre qui coupe le fondamental. Le signal de détection est ensuite transmis aux plaques verticales d'un oscilloscope, après avoir été amplifié par un préamplificateur de type classique, dont le gain est de l'ordre de 10 000, et dont la bande passante est adaptée au spectre de la raie.

A l'aide de cet ensemble de dispositifs, nous nous proposons d'étudier le spectre de la molécule de SO_2 ; cette étude consiste à mettre en évidence et à mesurer la fréquence des raies d'absorption du gaz. Les mesures de fréquence se font en deux temps. Le premier consiste en une mesure grossière par lecture de la graduation de l'ondemètre, étalonnée à 10 MHz près en général ; le deuxième temps consiste en une mesure de fréquence beaucoup plus précise, qui fait l'objet du paragraphe suivant, où nous exposerons en détail le principe, la méthode et la précision des mesures.

MESURES DE FREQUENCES

1) Les étalons de fréquence

Une mesure précise de fréquence de raie se ramène toujours à la mesure d'une fréquence beaucoup plus basse obtenue par battement entre la fréquence HF et les harmoniques d'un oscillateur local étalon.

Le dispositif utilisé jusqu'à présent au laboratoire (15) comporte un étalon de 810 MHz obtenu par multiplications successives de la fréquence d'un pilote à quartz de 5 MHz (20). Le rang de l'harmonique utilisé pour une mesure en 8 mm est alors au maximum 47, ce qui est élevé et rend l'obtention des marqueurs de fréquence longue et difficile. Ce problème s'est posé de façon encore plus aigüe lors de l'acquisition par le laboratoire d'un klystron 4 mm ; une mesure dans cette gamme nécessitait alors la production d'harmoniques de rang 90 du 810 MHz. Nous avons été amenés à choisir une fréquence étalon beaucoup plus élevée ; elle est fournie par un oscillateur local OL qui est un klystron de la gamme 2 000 à 4 300 MHz, stabilisé en fréquence par un synchronisateur, le DY 2050 A (*).

Ce dernier est un système classique à détecteur de phase. Une diode au germanium est attaquée par une tension de référence de fréquence 2φ , ainsi que par une partie du signal de l'oscillateur OL ; elle délivre une tension dont la fréquence est la différence f' entre les harmoniques $2n\varphi$ de la fréquence de référence et la fréquence de l'oscillateur local. Lorsque cette différence est égale à 30 MHz, elle est comparée, dans un détecteur de phase, à une tension à 30 MHz obtenue à partir d'une référence à 10 MHz fournie par un quartz intérieur au "Dymec". Si la fréquence

(*) Dymec - Hewlett Packard.

de l'oscillateur OL dévie de la valeur $2 n\psi \pm 30$ MHz, le détecteur de phase fournit une tension de sortie qui est la valeur moyenne de la différence de phase entre f' et le 30 MHz de référence. Pour une valeur suffisamment faible de $f' - 30$ MHz, et dont la grandeur dépend de la constante d'intégration de l'appareil, le détecteur délivre une tension qui rend compte du signe de $f' - 30$ MHz. Celle ci est appliquée, dans le sens convenable, au réflecteur du klystron. La phase de l'oscillateur OL est donc asservie à celle d'un oscillateur à quartz pour les valeurs des fréquences $f = 2 n\psi \pm 30$ MHz.

La mesure de la fréquence de la source du spectromètre se ramène donc à celle de $f_i = F - Nf$, ce qui s'effectue au moyen d'un récepteur étalonné.

Le laboratoire dispose de récepteurs dont la gamme s'étend jusqu'à 140 MHz. Le problème se pose alors d'obtenir un lot de fréquences étalons Nf espacées au maximum de 280 MHz. Cette condition est réalisée pour les mesures en λ mm si on utilise les fréquences $\psi = 100$ et 101 MHz. Cependant nous verrons plus loin que seul $\psi = 100$ suffit. Un tableau donnant toutes les fréquences étalons f et Nf qui se trouvent dans les gammes des klystrons utilisés au laboratoire a été établi.

Comme la précision du quartz de fréquence $\psi = 100$ MHz interne au Dymec est de 10^{-5} , c'est à dire insuffisante pour les mesures à 10^{-7} que nous nous proposons de faire, nous substituons à ce quartz interne une fréquence externe de 200 MHz obtenue (21) à partir d'un étalon local dont la fréquence voisine de 5 MHz est connue avec une erreur relative inférieure à $\pm 1 \times 10^{-8}$.

Cette précision s'obtient par comparaison d'un sous multiple de l'étalon local avec la fréquence de la porteuse de GBR ($16 \text{ kHz} \pm 5 \times 10^{-10}$). Cette comparaison se fait par stroboscopie ; un oscillographe, dont les plaques verticales reçoivent le signal de GBR convenablement amplifié, est déclenché par une impulsion dont la fréquence de répétition de 100 Hz

de l'oscillateur OL dévie de la valeur $2 n\psi \pm 30$ MHz, le détecteur de phase fournit une tension de sortie qui est la valeur moyenne de la différence de phase entre f' et le 30 MHz de référence. Pour une valeur suffisamment faible de $f' - 30$ MHz, et dont la grandeur dépend de la constante d'intégration de l'appareil, le détecteur délivre une tension qui rend compte du signe de $f' - 30$ MHz. Celle ci est appliquée, dans le sens convenable, au réflecteur du klystron. La phase de l'oscillateur OL est donc asservie à celle d'un oscillateur à quartz pour les valeurs des fréquences $f = 2 n\psi \pm 30$ MHz.

La mesure de la fréquence de la source du spectromètre se ramène donc à celle de $f_i = F - Nf$, ce qui s'effectue au moyen d'un récepteur étalonné.

Le laboratoire dispose de récepteurs dont la gamme s'étend jusqu'à 140 MHz. Le problème se pose alors d'obtenir un lot de fréquences étalons Nf espacées au maximum de 280 MHz. Cette condition est réalisée pour les mesures en λ mm si on utilise les fréquences $\psi = 100$ et 101 MHz. Cependant nous verrons plus loin que seul $\psi = 100$ suffit. Un tableau donnant toutes les fréquences étalons f et Nf qui se trouvent dans les gammes des klystrons utilisés au laboratoire a été établi.

Comme la précision du quartz de fréquence $\psi = 100$ MHz interne au Dymec est de 10^{-5} , c'est à dire insuffisante pour les mesures à 10^{-7} que nous nous proposons de faire, nous substituons à ce quartz interne une fréquence externe de 200 MHz obtenue (21) à partir d'un étalon local dont la fréquence voisine de 5 MHz est connue avec une erreur relative inférieure à $\pm 1 \times 10^{-8}$.

Cette précision s'obtient par comparaison d'un sous multiple de l'étalon local avec la fréquence de la porteuse de GBR ($16 \text{ kHz} \pm 5 \times 10^{-10}$). Cette comparaison se fait par stroboscopie ; un oscillographe, dont les plaques verticales reçoivent le signal de GBR convenablement amplifié, est déclenché par une impulsion dont la fréquence de répétition de 100 Hz

est pilotée par l'étalon local (23). Si les deux signaux avaient une fréquence rigoureusement multiple, l'image de la sinusoïde demeurerait immobile sur l'écran. On observe un lent défilement vers la droite, ce qui signifie que la fréquence de balayage est légèrement supérieure à un sous multiple de 16 kHz. La fréquence apparente est

$$\frac{1}{t} = N - N_0 = (160 \times 100 + \epsilon) - 16 \times 10^3 = \epsilon$$

t étant la durée de défilement en secondes d'une sinusoïde sur l'écran. La fréquence exacte de l'oscillateur à quartz est donc :

$$5 \text{ MHz} + \frac{5 \times 10^6 \epsilon}{16 \times 10^3} = 5 \text{ MHz} + \frac{5 \times 10^3}{16 t}$$

Pour faciliter la mesure de la période apparente, on effectue un merguage de temps de l'oscillogramme en modulant l'intensité du faisceau à une fréquence de 100 kHz issue du diviseur (22). On observe alors un pointillé qui demeure fixe par rapport au balayage.

La mesure de la fréquence de la raie se réduit alors à la mesure de la fréquence d'accord du récepteur lorsque celui-ci est réglé de manière que f_i corresponde à la raie d'absorption.

2) Mesure de la fréquence d'une raie

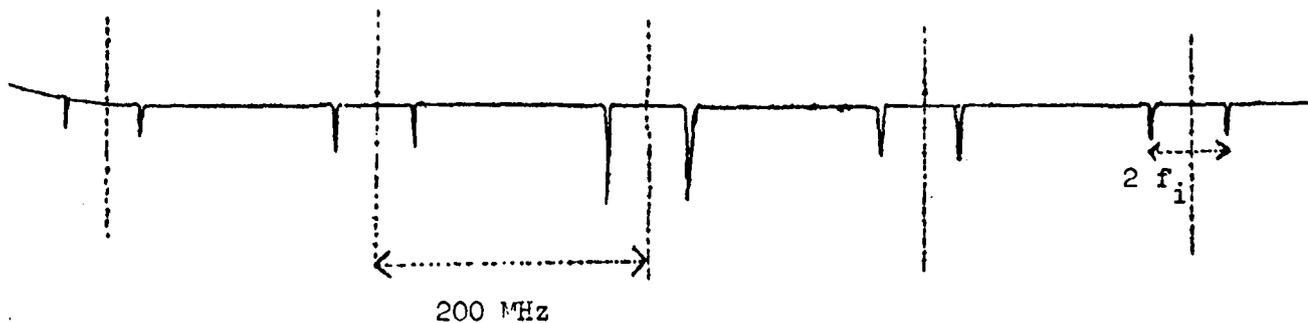
Une partie de l'énergie électromagnétique fournie par la source est déviée par une voie secondaire du spectromètre sur le détecteur dont le cristal fonctionne en mélangeur. Ce détecteur est muni d'un té coaxial par lequel arrive le signal étalon de fréquence f provenant de l'oscillateur OL.

La valeur de la fréquence inconnue F peut être déterminée de façon approchée au moyen d'un onduvètre à cavité ; pour une fréquence de la gamme 4 mm, la précision atteinte est de ± 5 MHz, ce qui permet souvent de lever l'ambiguïté sur le signe de $|F - Nf|$, où f est la fréquence de l'oscillateur OL.

Le stabilisateur de phase possède un indicateur lumineux qui ne s'éteint que lorsque f est stabilisé sur la fréquence pilote $2n \times 100 \pm 30$ MHz; cependant des stabilisations parasites, moins marquées que les autres, ont lieu à des fréquences $2n \times 100 \pm 10$ MHz ; elles sont dues au fait que l'oscillation 30 MHz du "Dymec" est obtenue par multiplication du 10 MHz.

La mesure précise est faite à l'aide du 200 MHz externe que l'on substitue au 2×100 MHz du "Dymec". Le battement résultant, de fréquence f_i , est alors envoyé sur un récepteur radioélectrique qui donne un signal transitoire lorsque sa fréquence passe sur celle du battement. La photographie ci-contre représente l'oscillogramme obtenu : en A la raie à mesurer, en B et C les deux marqueurs correspondant respectivement aux battements infradyne et supradyne. Comme la raie est différenciée, la maximum d'absorption se situe au niveau du passage de la courbe au zéro ; la superposition du marqueur et de la raie est alors plus précise si le marqueur est réduit à un point, ce qui est réalisé si on envoie le signal issu du récepteur sur le Wehnelt de l'oscilloscope.

Une remarque expérimentale très intéressante nous a permis d'obtenir des fréquences étalons peu éloignées les unes des autres, tout en n'utilisant pour fréquence de référence du "Dymec" que $\varphi = 200$ MHz. En effet, lorsque le rang de l'harmonique de l'oscillateur OL n'est pas trop élevé, on observe une famille de marqueurs espacés de 200 MHz. Nous interprétons ce résultat en admettant que la liaison entre l'oscillateur OL et le stabilisateur de phase est bilatérale, de sorte que la fréquence qui bat avec F n'est pas Nf mais $Nf \pm N' \times 200$ MHz. L'expérience montre que l'intensité du marqueur décroît lorsque N' croît ; en général les marqueurs correspondant à $N' < 4$ sont utilisables, mais les valeurs utilisables de N' sont d'autant plus faibles que N est plus élevé (voir figure).



Lorsque le pointé a été réalisé, le récepteur est bloqué sur une fréquence f_i qu'il s'agit de mesurer avec précision. Comme l'étalonnage du récepteur est insuffisant, on fait une mesure précise en substituant au signal de battement un signal de fréquence connue. Ce signal est donné par un fréquencemètre hétérodyne (*) dont la précision est de 10^{-4} . L'émission est reçue par le récepteur accordé sur la fréquence f_i et muni de son antenne. Lorsque la fréquence émise par le fréquencemètre est égale à f_i , le battement zéro est mis en évidence par un maximum de courant détecté du récepteur. Un quartz interne au fréquencemètre donne des points tous les MHz, pour lesquels on interpole linéairement. La précision relative de la mesure est alors de l'ordre de 10^{-4} .

Une autre méthode de mesure de f_i peut être utilisée ; elle consiste à utiliser à la place du fréquencemètre un générateur HF dont la fréquence est mesurée directement à l'aide d'un compteur.

Une fois la mesure de la fréquence intermédiaire effectuée, on peut en principe en déduire la fréquence de la raie. Cependant, la superposition des deux signaux constitués par la raie et le marqueur, qui proviennent de deux voies différentes, n'implique pas la coïncidence des signaux d'origine, car les temps de transit sont différents. On élimine l'influence de cette différence de temps de transit en faisant une nouvelle mesure après inversion du sens de balayage. On obtient donc deux valeurs fi_1 et fi_2 de la fréquence intermédiaire, dont on fait la moyenne. Dans la mesure du possible les réglages ne doivent pas être modifiés entre les deux mesures pour que les temps de transit restent constants.

La fréquence de la raie est alors donnée par :

$$F_{\text{MHz}} = N f \left(1 + \frac{10^3}{16 t} \right) + \frac{fi_1 + fi_2}{2}$$

avec $f = 2 n \times 100 \pm 30$ MHz.

(*) Ferisol HQ 302 B

3) Précision des mesures

Un simple calcul d'erreur effectué sur la formule précédente nous donne la précision théorique de la mesure.

La précision de l'étalon de fréquence Nf dépend de la précision de la correction apportée à la fréquence de 5 MHz, qui est de l'ordre de 1 Hz. La précision sur le 5 MHz est alors $\frac{\Delta t}{t} \times \frac{1}{5 \times 10^6}$. Si on fait la mesure de t pendant 10 périodes, on a

$\frac{\Delta t}{t}$ de l'ordre de $\frac{1}{100}$, ce qui donne une précision de $0,2 \times 10^{-8}$. Pour une mesure en 4 mm, la précision absolue est alors $0,2 \times 10^{-8} \times 70 \times 10^9 = 140$ Hz.

La précision de la mesure de la fréquence intermédiaire f_i est moins bonne. L'erreur de lecture et d'interpolation est en moyenne de l'ordre de 4 kHz. On a intérêt à choisir une fréquence étalon telle que la fréquence intermédiaire f_i soit la plus basse possible, car l'erreur de lecture du fréquencemètre peut alors devenir inférieure au kHz. Signalons cependant que la détection d'une fréquence basse augmente le bruit du cristal mélangeur et diminue la sensibilité ; en particulier les marqueurs secondaires d'une même famille sont difficiles à obtenir pour des fréquences f_i inférieures à 5 MHz.

La précision théorique est donc celle de la mesure de f_i ; la valeur absolue de l'erreur sur f_i étant indépendante de la valeur F de la fréquence de la raie, la précision relative est d'autant meilleure que F est plus élevée ; elle est de $0,6 \times 10^{-7}$ en 4 mm.

Voyons maintenant quelle est la précision réelle d'une mesure. Elle dépend essentiellement du pointé de la coïncidence entre la raie et le marqueur ; c'est une donnée subjective que l'on ne peut évaluer quantitativement que par la répétition de la mesure d'une même raie dans des conditions expérimentales variées. On obtient un résultat qui dépend de différents facteurs, en particulier de l'intensité de la raie, de sa forme, de l'intensité et de la forme des marqueurs, et du bruit.

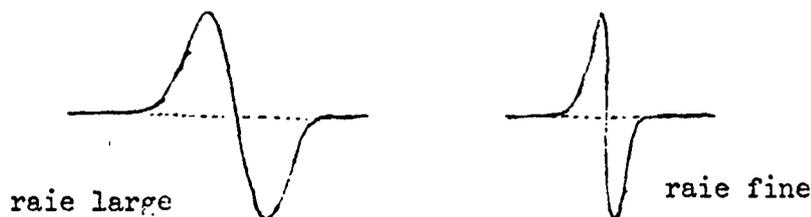
La raie est une représentation de l'absorption de la puissance Nf par le gaz. Elle dépend de l'intensité de la transition, qui peut être calculée théoriquement à partir de l'élément correspondant de

la matrice du moment dipolaire électrique, et la sensibilité du spectromètre utilisé ; celle-ci dépend de la gamme de fréquence et pour la longueur de cellule que nous avons employée l'optimum est voisin de 45 GHz. Si l'intensité de la raie est faible, le rapport signal sur bruit peut être voisin de l'unité, ce qui rend le pointé difficile et diminue la précision.

La forme de la raie intervient aussi, car le zéro de la courbe différenciée doit représenter aussi fidèlement que possible le maximum d'absorption du gaz ; une électronique parfaite entre le phénomène et sa représentation est nécessaire (amplificateur du signal de raie et balayage). Pour une bonne reproductibilité du phénomène au cours de l'inversion du sens de balayage, il faut toujours placer la raie en un point du contour de mode où la pente reste la même ; le maximum est un point facilement repérable, où de plus la fréquence varie linéairement en fonction de la tension réflecteur.

Si on augmente l'énergie HF incidente au delà d'une certaine limite, il se produit un phénomène de saturation qui déforme la raie, et rend l'appréciation du maximum d'absorption plus difficile.

Quant à la largeur de la raie, qui est de quelques centaines de kHz, elle dépend évidemment de la pression du gaz ; cependant, la largeur de la raie n'est pas un obstacle important à la précision de la mesure dans le cas d'une raie différenciée.



L'intensité et la finesse des marqueurs dépendent du rapport des énergies de la source HF et de l'oscillateur local qui arrivent au cristal mélangeur. La génération d'harmoniques est meilleure si la

puissance de l'oscillateur OL est supérieure à la puissance HF ; le rapport optimum entre les deux dépend du rang de l'harmonique utilisé. Deux atténuateurs convenablement placés permettent de rechercher l'optimum.

Enfin la présence de bruit est source d'imprécision dans le pointé. Différentes sources de bruit sont possibles : la source HF, le cristal détecteur et l'amplificateur BF. Le facteur de bruit le plus important est celui de l'amplificateur de raie placé à la sortie du détecteur, en particulier de son premier étage, car c'est celui qui détermine le bruit de tout l'amplificateur.

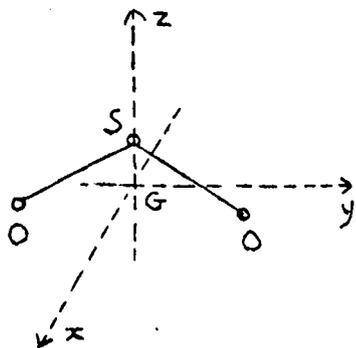
Chaque raie est mesurée deux fois, et compte tenu de tous ces facteurs d'imprécision, l'erreur de mesure peut être évaluée à 5 kHz dans les conditions de pointé les plus favorables, et à 50 kHz pour les raies très faibles, ce qui entraîne une précision de 0,7 à 7×10^{-7} en 4 mm et de 1,4 à 14×10^{-7} en 8 mm.

ETUDE THEORIQUE DU SPECTRE DE SO₂

L'interprétation du spectre de rotation d'une molécule dans le cadre d'une approximation du premier ordre permet de rendre compte de la structure de la molécule considérée comme rigide ; nous considérerons donc pour commencer la molécule dans son état fondamental de vibration, et dans l'état électronique fondamental.

1) Energie de rotation de la molécule

La molécule de SO₂ est du type toupie assymétrique car ses trois moments d'inertie principaux effectifs I_x , I_y , I_z sont inégaux.



En mécanique classique, si on se réfère aux axes principaux d'inertie de la molécule, on peut mettre le hamiltonien du rotateur rigide sous la forme :

$$W = \frac{1}{2} \left(\frac{P_x^2}{I_x} + \frac{P_y^2}{I_y} + \frac{P_z^2}{I_z} \right) \quad \text{où } P_x, P_y, P_z$$

sont composantes du moment cinétique.

D'après le théorème du moment cinétique, le moment angulaire total \vec{P} est une constante du mouvement ; ses projections P_x , P_y et P_z sur un système d'axes fixes sont donc aussi constantes. Mais comme l'énergie ne dépend que des projections de \vec{P} sur des axes liés à la molécule, il faut utiliser les équations d'Euler pour déterminer $P_x(t)$, $P_y(t)$ et $P_z(t)$.

Pour transposer le problème en mécanique quantique, il suffit de considérer $W, P^2, P_x, P_y, P_z, P_x, P_y,$ et P_z comme des opérateurs.

La recherche des niveaux d'énergie possibles du rotateur se ramène alors au calcul des valeurs propres de l'opérateur W ; le problème se pose alors de choisir une représentation simple pour ces calculs.

Les relations de commutation que l'opérateur \vec{P} vérifie dans un système d'axes fixes entraînent la possibilité d'une mesure simultanée de $|\vec{P}|^2$ et P_z . Si on veut se référer au trièdre G_{xyz} lié à la molécule, on effectue un changement de repère à l'aide de la matrice des cosinus directeurs des différents axes. On obtient alors pour P_x, P_y, P_z des relations de commutation analogues à celles que vérifient P_x, P_y et P_z au signe de i près, et de plus des relations du type $[P_g, P_F] = 0$ avec $g \in \{x, y, z\}$ et $F \in \{X, Y, Z\}$. Cet ensemble de relations montre qu'il est possible de mesurer simultanément P^2, P_z et P_z ; les valeurs propres de ces opérateurs sont alors respectivement $J(J+1)\hbar^2, M\hbar$ et $K\hbar$, avec J, M, K entiers et $-J \leq M \leq +J, -J \leq K \leq +J$.

On choisit pour référence la base constituée par les vecteurs propres $|J, K, M\rangle$ de P_z , qui ne sont cependant pas communs à ceux de W car P_z ne commute pas avec W . Cette base est orthonormée, ce qui rend aisé le calcul des éléments des matrices $P_x^2, P_y^2, P_z^2, (1)$. Pour J et M donnés, l'espace des états d'énergie a $2J+1$ dimensions correspondant aux différentes valeurs de K . Dans cet espace la matrice P_z^2 est évidemment diagonale :

$$\langle J, K, M | P_z^2 | J, K, M \rangle = K^2 \hbar^2$$

tandis que P_x^2 et P_y^2 comportent à la fois des éléments diagonaux :

$$\langle J, K, M | P_x^2 | J, K, M \rangle = \langle J, K, M | P_y^2 | J, K, M \rangle = \frac{\hbar^2}{2} [J(J+1) - K^2]$$

et des termes non diagonaux :

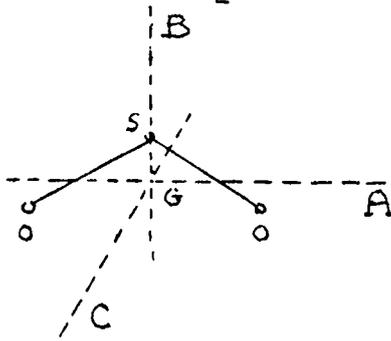
$$\begin{aligned} \langle J, K, M | P_y^2 | J, K \pm 2, M \rangle &= - \langle J, K, M | P_x^2 | J, K \pm 2, M \rangle \\ &= \frac{\hbar^2}{4} \left\{ [J(J+1) - K(K \pm 1)] [J(J+1) - (K \pm 1)(K \pm 2)] \right\}^{1/2} \\ &= \frac{\hbar^2}{2} f^{1/2}(J, K) \text{ d'après la notation de KING HAINER et CROSS (1).} \end{aligned}$$

La matrice énergie se met alors sous la forme d'une somme de deux matrices, l'une diagonale, l'autre, $|W_R|$, comportant aussi des termes non diagonaux :

$$|W| = \frac{h^2}{4} \left(\frac{1}{I_x} + \frac{1}{I_y} \right) J(J+1) |I| + |W_R|$$

Si on choisit pour axe de révolution l'axe z, on convient d'associer aux axes x, y, z les axes GC, GA, GB de façon à toujours avoir $I_A < I_B < I_C$. Dans le cas de SO_2 , l'axe $Gz = GB$ est l'axe de moyenne inertie, tandis que

$GA = Gy$, perpendiculaire à OB dans le plan de la molécule, est l'axe de plus faible inertie.



On pose alors $A = \frac{h}{8 \pi^2 I_y}$

$$B = \frac{h}{8 \pi^2 I_z} \quad C = \frac{h}{8 \pi^2 I_x}$$

A, B, C étant exprimés en unités en unités de fréquence.

et on obtient : $|W| = \frac{1}{2} (A + C) J(J+1) |I| + |W_R|$

On effectue plusieurs changements de variables sur $|W_R|$ et on introduit le paramètre d'assymétrie de Ray $\kappa = \frac{2B - A - C}{A - C}$, qui se ramène à ± 1 lorsque deux des moments d'inertie sont égaux ; dans le cas de SO_2 on a $\kappa \approx -0,94$, donc voisin de -1 , ce qui indique que la molécule est du type toupie faiblement assymétrique ; elle se rapproche d'une toupie symétrique allongée.

On obtient finalement :

$$|W| = \frac{1}{2} (A + C) J(J+1) |I| + \frac{A - C}{2} |E(\kappa)|$$

avec $\langle J, K, M | E(\kappa) | J, K, M \rangle = \kappa K^2$

$$\langle J, K, M | E(\kappa) | J, K \pm 2, M \rangle = f^{1/2}(J, K)$$

Le calcul des niveaux d'énergie de la molécule se ramène alors à celui des valeurs propres de la matrice $|E(\kappa)|$.

2) Influence des vibrations

Nous avons jusqu'à présent considéré la molécule dans son état fondamental de vibration. Or la molécule de SO_2 , qui est plane et possède trois degrés de liberté, a trois possibilités de vibrations normales non dégénérées dans le plan.

Conformément au schéma de l'approximation de Born Oppenheimer, les paramètres précédents de l'énergie de rotation doivent être remplacés par des moyennes prises sur les mouvements de vibration.

Un calcul au premier ordre permet d'apporter des termes correctifs au tenseur d'inertie ; les inverses des moments d'inertie se réduisent alors à des termes de la forme :

$$\frac{1}{I_k} = \frac{1}{I_k} + \sum_s \epsilon_s \left(v_s + \frac{g}{2} \right) \quad k \in \{x, y, z\}$$

v_s étant le nombre quantique de vibration, ϵ_s un coefficient dépendant de la molécule et g le degré de dégénérescence de la vibration.

Les paramètres A, B, C sont alors de la forme :

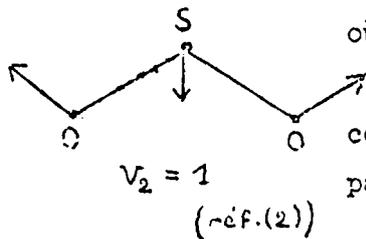
$$A = A_0 + \sum_s \alpha_s \left(v_s + \frac{g}{2} \right)$$

Dans le cas de SO_2 on a :

$$A = A_0 + \alpha_1 \left(v_1 + \frac{1}{2} \right) + \alpha_2 \left(v_2 + \frac{1}{2} \right) + \alpha_3 \left(v_3 + \frac{1}{2} \right)$$

et expressions analogues pour B et C.

Nous nous proposons d'étudier le spectre de rotation de la molécule SO_2 dans son état excité de vibration le plus bas, qui correspond à $v_1 = 0$, $v_2 = 1$, $v_3 = 0$; c'est le seul spectre d'état excité de vibration qui peut être étudié dans les conditions expérimentales ordinaires, où environ 8% des molécules se trouvent dans cet état.



Nous noterons A' , B' , C' et κ' les paramètres correspondant à ce spectre. Ils ont été calculés à partir de résultats expérimentaux par VAN RIET (13) et

les valeurs proposées sont :

$$A' = 61\,956,0999 \text{ MHz}$$

$$B' = 10\,320,5663 \text{ MHz}$$

$$C' = 8\,784,1207 \text{ MHz}$$

ce qui entraîne $\kappa' = -0,942\,208\,448$

3) Caractérisation des niveaux d'énergie

Nous avons vu que ce sont les nombres quantiques J et K qui rendent compte des divers états d'énergie d'une même molécule, en l'absence de champ statique. Cependant, dans le cas de la molécule du type toupie assymétrique, le nombre K projection de J sur Gz n'est plus un bon nombre quantique ; on utilise alors pour caractériser un état de rotation les deux nombres K_{-1} et K_1 qui sont les valeurs limites de K respectivement pour la toupie symétrique allongée et la toupie symétrique aplatie. Chaque niveau d'énergie est donc désigné par J_{K_{-1}, K_1} (notation de Mulliken).

4) Symétrie de la molécule et règles de sélection

Il existe pour les niveaux J_{K_{-1}, K_1} des règles de sélection précises que l'on déduit des propriétés de symétrie de la molécule.

On utilise à cet effet les fonctions d'onde du rotateur symétrique, qui sont prises pour fonctions de base dans le calcul des énergies du rotateur assymétrique. Ces fonctions ne font pas partie du groupe D_2 des rotations C_A, C_B, C_C , mais une combinaison linéaire (de Wang) de ces fonctions appartient à ce groupe. Cette fonction est de la forme

$$\psi_{J,K,M}(\varphi, \theta, \chi) = e^{iM\varphi} e^{iK\chi} \Theta(\cos \theta);$$

pour une rotation d'angle $\chi = \pi$ elle est symétrique si K est pair, antisymétrique si K est impair.

On considère la rotation d'angle π autour de l'axe GB qui dans SO_2 porte le dipole électrique ; cette rotation est le produit des rotations de π autour de CA et CC , qui interviennent seules dans les cas limites des toupies symétriques ($B = A$ ou $B = C$). La symétrie d'un état d'énergie

stationnaire non dégénéré par rapport à une rotation de π autour de GB résulte alors de la transformation qu'il subit lors des rotations de π autour de GA et de GC, c'est à dire de la parité des deux nombres K_{-1} et K_1 .

Dans SO_2 , une symétrie par rapport à l'axe B échange les deux atomes d'oxygène, qui ont un spin nul ; comme ces derniers sont des bosons, les seuls états possibles de la molécule sont des états symétriques pour cette rotation. Or la parité de la fonction d'onde totale ne dépend que de la parité de la fonction d'onde de rotation, puisque les autres fonctions qui la composent, en particulier celle de spin, sont paires. La fonction d'onde de rotation doit donc être paire, et les états de rotation symétriques par rapport à B sont donc pairs, ce qui entraîne que pour J donné, K_{-1} et K_1 ne peuvent être que simultanément pairs ou impairs : ee ou oo dans la notation de King Hainer et Cross (1).

Lors d'une transition d'un niveau d'énergie à un autre, le nombre J peut varier de ± 1 : ce sont les raies des branches P et R, ou rester constant (branche Q).

Quant aux règles de sélection sur K_{-1} et K_1 elles sont déduites de considérations sur la symétrie des éléments de la matrice du moment dipolaire électrique μ . Comme dans SO_2 c'est l'axe GB qui porte le dipole, seul l'élément $\langle J_{K_{-1} K_1}, M | \mu_B | J'_{K_{-1} K_1}, M' \rangle$ est non nul, et doit garder sa symétrie lors d'une opération de rotation de π autour des axes A et C. On en déduit que seules les transitions $ee \leftrightarrow oo$ sont permises, avec $\Delta K_{-1} = \pm 1, \pm 3, \dots, \pm n$. La sensibilité du spectromètre utilisé ne permet que la détection des raies correspondant à une variation de K_{-1} de ± 1 ou ± 3 , car l'intensité des transitions décroît lorsque n augmente.

5) Calcul des niveaux d'énergie

Nous avons vu que le problème du calcul des niveaux d'énergie se ramenait à celui de la diagonalisation de la matrice $|E(\kappa)|$.

Ce sont les mêmes considérations de symétrie que nous avons utilisées jusqu'à présent qui servent à ramener la matrice $|E(\kappa)|$ à une forme plus simple de matrice bande. On rapporte en effet cette matrice à la base formée par la combinaison linéaire de Wang des vecteurs propres $|J, K, M\rangle$ ce qui revient à effectuer la transformation

$$|X'\rangle |E(\kappa)| |X\rangle \text{ avec } |X\rangle = |X'\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \times \begin{vmatrix} -1 & & & & 1 \\ & -1 & & & 1 \\ & & \sqrt{2} & & \\ & & & -1 & 1 \\ 1 & & & & 1 \end{vmatrix}$$

La matrice d'énergie se met alors sous la forme de deux sous matrices $|R^+\rangle$ et $|R^-\rangle$, dont les niveaux correspondants ont même symétrie par rapport à l'axe GC. Si on veut distinguer les matrices dont les niveaux ont même symétrie par rapport à l'axe CA, il suffit d'effectuer à nouveau la transformation sur chacune des deux sous matrices $|R^+\rangle$ et $|R^-\rangle$. On obtient alors quatre sous matrices $|E^+\rangle, |E^-\rangle, |O^+\rangle$, et $|O^-\rangle$, qui sont sous la forme de matrices bandes symétriques, et peuvent se ramener par une transformation simple à des matrices bandes $|R\rangle$ dont la diagonale supérieure est égale à l'unité :

$$|R\rangle = \begin{vmatrix} k_0 & 1 & & & \\ b_1 & k_1 & 1 & & \\ & b_2 & k_2 & 1 & \\ & & & & \ddots \end{vmatrix}$$

KING, HAINER et CROSS (1) donnent en détail le calcul des éléments de ces matrices en fonction de J, K et κ .

Plusieurs méthodes de diagonalisation de ces matrices sont possibles. Nous avons utilisé la méthode rapide de RUTISHAUSER, qui nous a été conseillée par Monsieur POUZET. Le principe de la méthode et son application au rotateur assymétrique sont donnés dans l'article de BENETT, ROSS et WELLS (12). Les calculs ont été effectués sur machine Bull Gamma ET, au Laboratoire de Calcul Numérique de la Faculté des Sciences de Lille.

Pour calculer les transitions entre les différents niveaux en respectant les règles de sélection précédemment énoncées, il suffit d'associer la valeur propre λ d'une matrice à celle d'une autre matrice en tenant compte de leur parité. Le tableau suivant donne la parité des niveaux correspondant à chaque matrice :

	E^+	E^-	O^+	O^-
J	pair	impair	impair	pair
K_{-1} et K_1	pairs	pairs	impairs	impairs

Pour les transitions $J - 1 \rightarrow J$ la formule donnant la fréquence des transitions du rotateur rigide est finalement :

$$F = (A' + C') J + \frac{A' - C'}{2} \left[\lambda_J - \lambda_{J-1} \right]$$

Pour les transitions de la branche Q ($\Delta J = 0$) on obtient :

$$F = \frac{A' - C'}{2} \left[\lambda_J^{(2)} - \lambda_J^{(1)} \right]$$

Ces formules ne sont cependant valables que dans l'approximation du premier ordre, qui ne tient pas compte de la distorsion centrifuge. Si on veut en tenir compte, il faut ajouter à l'expression de l'énergie un terme correctif qui est d'autant plus grand que l'énergie de rotation est plus élevée. Cette correction a été étudiée par J. BELLET ; les calculs qui s'y rapportent pour SO_2 feront l'objet d'une publication qui paraîtra ultérieurement.

Le tableau I donne l'ensemble des résultats expérimentaux et théoriques concernant le spectre de rotation du premier état excité de vibration de SO_2 dans les gammes des 8 mm et des 4 mm de longueur d'onde. Nous donnons aussi les valeurs de la correction de distorsion centrifuge, dont on a tenu compte pour les fréquences calculées à partir des paramètres de VAN RIET (13).

Ce tableau comporte 15 raies nouvelles, et une raie qui avait déjà été mesurée et calculée par VAN RIET (13).

On peut constater que pour certaines raies l'écart entre la fréquence calculée et la fréquence mesurée est assez important, ce qui indique que les paramètres de départ doivent encore être améliorés.

Identification	Fréquences mesurées	Fréquences calculées	Distorsion	f cal - f mes
<u>8 mm</u>				
20 _{4,16} → 21 _{3,19}	29 052,5	29 052,37	+ 21,67	- 0,1 (Van Riet)
	29 052,63	29 052,32	+ 21,67	- 0,31
33 _{6,28} → 32 _{7,25}	32 214,62	32 214,9	- 608,6	+ 0,3
30 _{6,24} → 31 _{5,27}	34 530,22	34 529,1	- 74,7	- 1,1
22 _{4,18} → 21 _{5,17}	34 971,60	34 972,8	- 240,3	+ 1,2
35 _{7,29} → 36 _{6,30}	35 448,00	35 442,6	- 293,7	- 5,4
17 _{1,17} → 16 _{2,14}	35 855,86	35 853,12	- 184,39	- 2,74
22 _{3,19} → 23 _{2,22}	36 791,07	36 780,8	+ 385,5	- 10,3
18 _{3,15} → 19 _{2,18}	36 857,00	36 854,01	+ 80,51	- 2,99
<u>2 x 8 mm</u>				
10 _{2,8} → 9 _{3,7}	59 019,93	59 023,09	- 99,96	+ 3,16
4 _{0,4} → 4 _{1,3}	60 498,728	60 499,537	- 1,743	+ 0,809
25 _{5,21} → 26 _{4,22}	61 526,04	61 525,92	- 404,18	- 0,12
<u>4 mm</u>				
26 _{5,21} → 25 _{6,20}	65 426,89	65 430,58	- 615,82	+ 3,69
6 _{0,6} → 6 _{1,5}	70 347,95*	70 348,562	- 2,358	+ 0,613
31 _{6,26} → 32 _{5,27}	70 770,64	70 765,8	- 675,2	- 4,8
5 _{1,5} → 6 _{0,6}	71 627,838	71 628,776	- 8,034	+ 0,938
9 _{2,8} → 10 _{1,9}	73 231,58*	73 231,67	- 32,67	+ 0,09

Les raies mesurées avec une précision moins bonne (conditions défavorables) sont marquées d'une astérisque.

TABLEAU I

BIBLIOGRAPHIE

- (1) - G.W. KING, R.M. HAINER, P.C. CROSS
J. Chem. Phys. 11, 1943, p 27
- (2) - G. HERZBERG - Infrared and Raman Spectra of Polyatomic molecules
Van Nostrand Company 1945
- (3) - B.P. DAILEY, S. GOLDEN, E.B. WILSON
Phys. Rev. 72, 1947, p 522
- (4) - A.C. SMITH, W. CORDY, J.W. SIMMONS, W.V. SMITH
Phys. Rev. 75, 2, 1949, p 260
- (5) - G.F. CRABLE, W.V. SMITH - J. Chem. Phys. 19, 1951, p 502
- (6) - M.H. SIRVETZ - J. Chem. Phys. 19, 1951, p 938
- (7) - G.R. BIRD, CH. TOWNES - Phys. Rev. 94, 1954, p 1203
- (8) - D. KIVELSON - J. Chem. Phys. 22, 1954, p 904
- (9) - C.H. TOWNES, A.L. SCHAWLOW - Microwave Spectroscopy
Mac Graw Hill - New York 1955
- (10) - W.E. SMITH - Australian J. Phys. 12, 1959, p 109
- (11) - R. WERTHEIMER - C.R. 248, 1959, p 1640
- (12) - J.M. BENNETT, I.G. ROSS, E.J. WELLS
J. Molec. Spec. 4, 1960, p 342
- (13) - VAN RIET - Bull. Acad. Roy. Belg. 48, 1962, p 731
- (14) - Y. MORINO, T. OKA, Y. KIKUCHI, C. MATSUMURA, S. CAITO
Sym. Mol. Struct. and Spectr. - Tokio - C 312
- (15) - R. WERTHEIMER, J. BELLET, F. CAILLE, J. CARLIER, J. MESSELYN,
A. SPECQ - J. Phys. Rad. 24, Suppl au n° 3, 1963, p 9 A
- (16) - A. BAUER, J. BELLET, P. POUZIT, A. REMY
Compt. Rend. 257, 1963, p 3148
- (17) - A. BAUER, J. BELLET - C.R. 258, 1964, p 873
- (18) - Cours de Monsieur le Professeur WERTHEIMER
- (19) - H. FOREST - Thèse 3ème cycle - Lille 1962
- (20) - J. CARLIER - D.E.S. Lille 1961
- (21) - J. MAJCHRZAK - D.E.S. Lille 1963
- (22) - J. MESSELYN - D.E.S. Lille 1961
- (23) - A. SPECQ - D.E.S. Lille 1962