

50376
1966
17

THÈSES

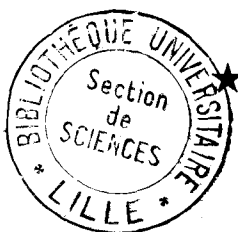
présentées à la

FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

pour obtenir le titre de Docteur-Ingénieur

par

CLAUDE SAMSON



1^{re} THÈSE : Contribution à l'extension des possibilités de mesure
du Laboratoire de Spectroscopie Hertziennne.

Application à l'étude du spectre de rotation de
l'acide formique.

2^{me} THÈSE : Propositions données par la Faculté.

Soutenues à Lille, le 12 Juillet 1966, devant la COMMISSION D'EXAMEN

M. WERTHEIMER,	Président
M. LEBRUN,	Examineur
M. MAES,	Examineur

[illegible]

DOYENS HONORAIRES :

MM. PRUVOST, LEFEBVRE, PARREAU.

PROFESSEURS HONORAIRES :

MM. ARNOULT, BIEGHIN, CAU, CHAPELON, CHAUDRON, CORDONNIER,
DEHJUVELS, DEHORNE, DOLLE, FLEURY, GERMAIN, KOURGANOFF,
LAMOTTE, LELONG, Mme LELONG, MM. MAZET, NICHEL, NORMANT,
PARISELLE, PASCAL, PAUTHENIER, ROIG, ROSEAU, ROUBINE,
WIEIMANN, ZAFANSKY, KAMPE DE FERLET.

DOYEN :

Monsieur TILLIEU, Professeur de Physique

ASSESEURS :

MM. DURCHON

Professeur de Zoologie

HEUBEL

Professeur de Chimie Minérale

PROFESSEURS :

MM.	BACCHUS	Astronomie Calcul Numérique
	BECART	Physique
	BERKER	Mécanique des Fluides
	BLOCH	Psychophysiologie
	BONNEMAN-BEMIA	Chimie et Physico-Chimie Industrielle
	BONTE	Géologie appliquée
	BOUGHON	Mathématiques
	BOUISSSET	Physiologie animale
	BOURIQUET	Botanique
	CELET	Géologie
	CORSIN	Paléobotanique
	DECUYPLER	Mathématiques
	DEDEKER	Professeur associé de Mathématiques
	DEFRETIN	Biologie marine
	DEHORS	Physique Industrielle
	DELATRE	Géologie
	DELEAU	Géologie
	DELHAYE	Chimie Minérale
	DESCOMBES	Calcul différentiel et intégral
	FOURET	Physique
	GABILLARD	Radioélectricité et Electronique
	GERMAIN	Chimie Générale et Chimie Organique
	GLACET	Chimie
	GONTIER	Mécanique des Fluides

MM	HEIM DE BALZAC	Zoologie
	HOCQUETTE	Botanique générale et appliquée
	LEBEGUE	Botanique
Mme	LEBEGUE	Physique
Mr	LEBRUN	Radioélectricité
Melle	LENOBLE	Physique
MM	LIEBART	Radioélectricité
	LINDER	Botanique
	LUCQUIN	Chimie Minérale
	MARION	Chimie
Melle	MARQUET	Mathématiques
MM	MARTINOT-LAGARDE	Mécanique des Fluides
	MAUREL	Chimie
	MAUSSIER	Géologie
	MONTREUIL	Chimie Biologie
	MORIAMEZ	Physique
	PARREAU	Mathématiques
	PEREZ	Physique
	PHAM MAU QUAN	Mécanique rationnelle et expérimentale
	POUZET	Calcul Numérique
	PROUVOST	Géologie
	SAVARD	Chimie Générale
	SCHALLER	Zoologie
	SCHILTZ	Physique
Mme	SCHWARTZ	Analyse supérieure
MM	TRIDOT	Chimie
	VIVIER	Biologie animale
	WATERLOT	Géologie et Minéralogie
	WERTHEIMER	Physique

MAITRES DE CONFERENCES :

MM	BEAUFILS	Chimie Appliquée
	BLANCHARD	Chimie Générale
	BOILLET	Physique
	BUI TRONG LIEN	Mathématiques
	CHASTRETTE	Chimie Générale
	COMBET	Mathématiques
	CONSTANT	Physique
	DERCOURT	Géologie et Minéralogie
	DEVRAINNE	Chimie Générale
Mme	DRAN	Chimie Appliquée
MM	FOATA	Mathématiques
	GAVORET	Physique
	HERZ	Mathématiques
	HUARD DE LA MARRE	Calcul Numérique
	LACOMBE	Mathématiques

MAES	Physique
METTETAL	Zoologie
MONTARIOL	Chimie
MOUVIER	Chimie
NGUYEN PHONG CHAU	Physique
PANET	Electromécanique
RAUZY	Mathématiques
SAADA	Physique
SEGARD	Chimie Biologique
TUDO	Chimie Minérale Appliquée
VAZART	Botanique
VAILLANT	Mathématiques
VIDAL	Physique Industrielle

SECRETAIRE GENERAL, ATTACHE PRINCIPAL : Monsieur L'EGROS

ATTACHES D'ADMINISTRATION :

Messieurs COLLIGNON
FACON
JANS
LEROY

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne du Département de Physique de la Faculté des Sciences de Lille sous la direction de Monsieur le Professeur Wertheimer qui a bien voulu me faire l'honneur de présider le jury. Je tiens à lui exprimer ma plus profonde gratitude.

Je remercie Monsieur le Professeur Lebrun et Monsieur Maes, Maître de Conférences, qui ont bien voulu être membre du Jury.

Ma reconnaissance va également à J. Bellet pour les précieux conseils qu'il m'a donnés et qui m'ont beaucoup aidé dans mon travail.

Je remercie également le personnel de l'atelier d'électronique et l'atelier de mécanique.

Les calculs ont été effectués au Laboratoire de Calcul numérique de la Faculté des Sciences de Lille.

SOMMAIRE

A) Amélioration et réalisation du matériel nécessaire à l'extention de la gamme de fréquences utilisables au Laboratoire

- 1°) Les sources hyperfréquences
- 2°) Les détecteurs
- 3°) Les cellules vidéo
- 4°) Les filtres
- 5°) Les mesures de Fréquences

B) Etude de la molécule d'acide Formique

- 1°) Etats des connaissances concernant l'acide formique
- 2°) Identification des transitions dus aux composantes μ_A et μ_B du dipole électrique.
Détermination des paramètres de rotation et de distorsion centrifuge de l'acide formique.

INTRODUCTION

=====

Les développements de la spectroscopie Hertzienne ont montré qu'il est nécessaire d'utiliser une gamme expérimentale la plus étendue possible. Les paramètres de rotation et de distorsion centrifuge d'une molécule, déduits d'un spectre de raies d'absorption mesurées sur une faible bande de fréquences permettent mal l'identification d'un spectre plus largement étendu en fréquence. Ceci a été particulièrement bien vérifié dans le cas des molécules du type toupie asymétrique (1, 2, 3). C'est l'extension de la bande de fréquences de travail du Laboratoire qui fera l'objet du chapitre A.

En prenant comme exemple la molécule d'acide formique (type toupie asymétrique) nous montrerons dans le chapitre B que pour une bonne détermination des paramètres, il est en outre nécessaire d'utiliser des transitions provenant de toutes les branches et dues à toutes les composantes du moment dipolaire.

A) AMELIORATION ET REALISATION DU MATERIEL NECESSAIRE A L'EXTENSION
DE LA GAMME DE FREQUENCES UTILISABLE AU LABORATOIRE.

Un spectromètre vidéo d'un modèle couramment utilisé au laboratoire (Figure 1) comprend trois grandes parties :

- une source hyperfréquence,
- une cellule où se fait l'interaction matière-rayonnement,
- un appareil permettant la détection de l'absorption résultant de cette interaction.

C'est l'étude des différents éléments constituant un tel spectromètre que nous allons maintenant développer.

1°) Les sources hyperfréquences

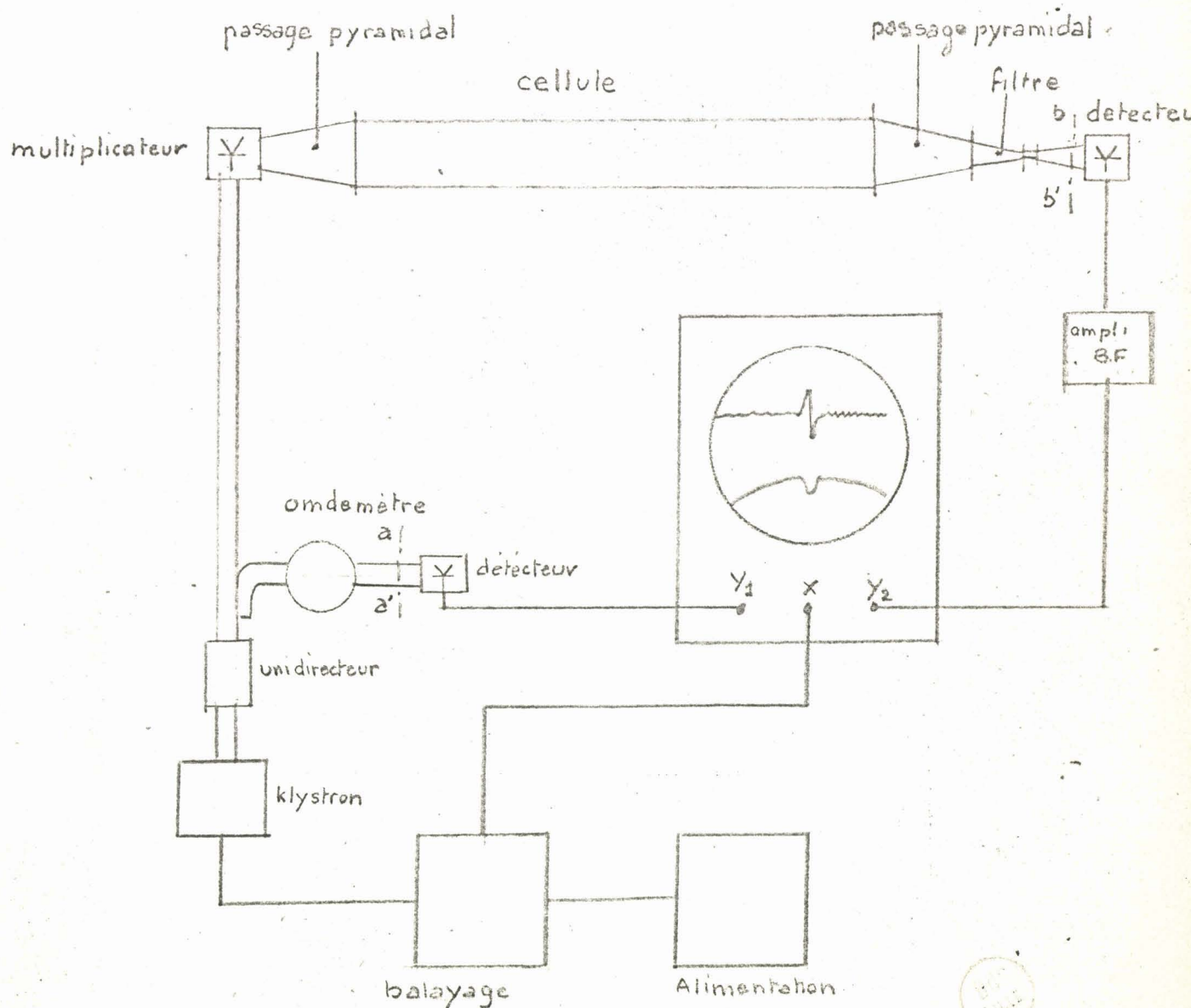
Les sources hyperfréquences utilisées en spectroscopie Hertzienne sont constituées essentiellement par des klystrons reflex et leurs harmoniques produits par des multiplicateurs de fréquences. La multiplication de fréquences est un problème difficile lorsqu'on désire obtenir une énergie HF relativement importante à l'aide d'harmoniques de rang élevé et quand la fréquence du fondamental est elle-même assez élevée. L'étude de ces multiplicateurs de fréquences a été faite, surtout par W. Gordy et ses collaborateurs aux Etats-Unis (4,5,6).

Actuellement ils atteignent l'harmonique 12 d'un klystron O.K.I. 5mm, soit une longueur d'onde de 0,46 mm (6). Ce travail est une performance remarquable. Au laboratoire nous avons atteint une longueur d'onde de 1,5 mm mais dans des conditions très différentes. En effet, W. GORDY étudie des molécules linéaires (comme OCS) ou du type toupie symétrique, ce qui lui permet de travailler sans filtres (voir paragraphe 4 de ce chapitre) et en enregistrant.

De plus, il choisit en général des molécules donnant des absorptions très intenses, ce qui nécessite peu d'énergie H.F et lui permet d'utiliser des cellules très courtes (entre 20 cm et 1 m).

L'étude des molécules dont le spectre est plus compliqué (les molécules du type toupie asymétrique) et qui nécessitent l'utilisation de filtres pour l'identification et de cellule de longueur ajustée au maximum de sensibilité, limite notre rang d'harmonique à une valeur telle que l'énergie produite reste relativement importante.

fig 1



SPECTROMETRE

Le but que nous avons cherché à atteindre n'est pas la performance vers les hautes fréquences, mais la mise au point d'un appareillage simple permettant l'étude rapide et systématique d'un spectre d'absorption des molécules de tous types sur une gamme de fréquences importante .

a) Principe des multiplicateurs de fréquences. Réalisations antérieures du Laboratoire.

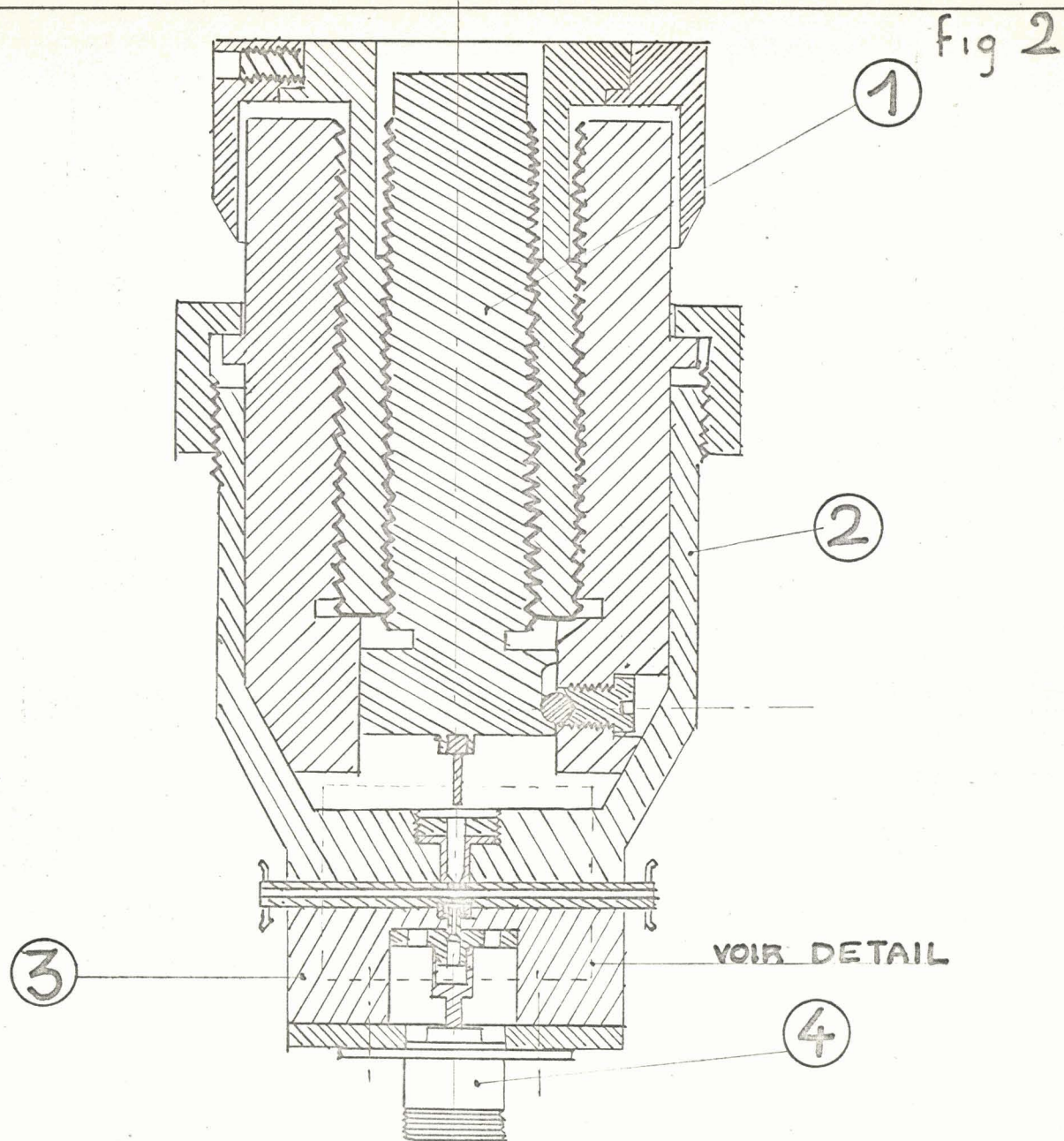
Les multiplicateurs de fréquences que nous avons étudiés sont du type guides croisés, avec contact pointe-cristal (Figures 2 et 3). Dans les premiers multiplicateurs, et à l'heure actuelle, pour les basses fréquences et l'harmonique 2 de certains klystrons, le contact pointe-cristal utilisé est celui d'un cristal commercial prérégulé du type 1N26 ou 1N53. Pour les hautes fréquences et les harmoniques au dessus de 2, il est nécessaire d'utiliser un type de multiplicateur plus élaboré, tel que celui du schéma de la figure 2.

Donnons quelques ordres de grandeur des dimensions.

Le guide où se propage la fréquence fondamentale (environ 45 GHz) est un guide RG 97/U (5,7 x 2,8 mm). Le guide où se propagent les harmoniques est un guide RG 136/U (1,66 x 0,83 mm). Le cristal de silicium a des dimensions de l'ordre de quelques 1/10ème de mm et est sorti dans un support de diamètre 0,4 mm. Enfin, le fil de tungstène (généralement appelé cat-wisker) a des dimensions comprises entre 1/10 mm et 5/100mm suivant les cas ; la pointe est formée électrolytiquement (Annexe 1).

Tout ceci rend la réalisation mécanique et les réglages très difficiles.

Les premiers multiplicateurs du Laboratoire furent ceux utilisés par R. Wertheimer dans sa thèse (7). La fréquence fondamentale était de l'ordre de 22 GHz et R. Wertheimer a obtenu l'harmonique 6, soit une fréquence de 130 GHz. Plus tard, H. Forest construisit un multiplicateur utilisant un fondamental à 36 GHz (Klystron Philips) avec lequel il obtint l'harmonique 4 (8). Pour dépasser ce résultat, H. Forest fit construire un multiplicateur utilisant comme fondamental un klystron plus puissant (E.M.I.) dont la gamme est de 26-32 GHz. Mais, appelé au service militaire, il ne put terminer son projet. J'ai commencé mon travail au laboratoire en mettant au point et en testant le multiplicateur que H. Forest avait fait construire.

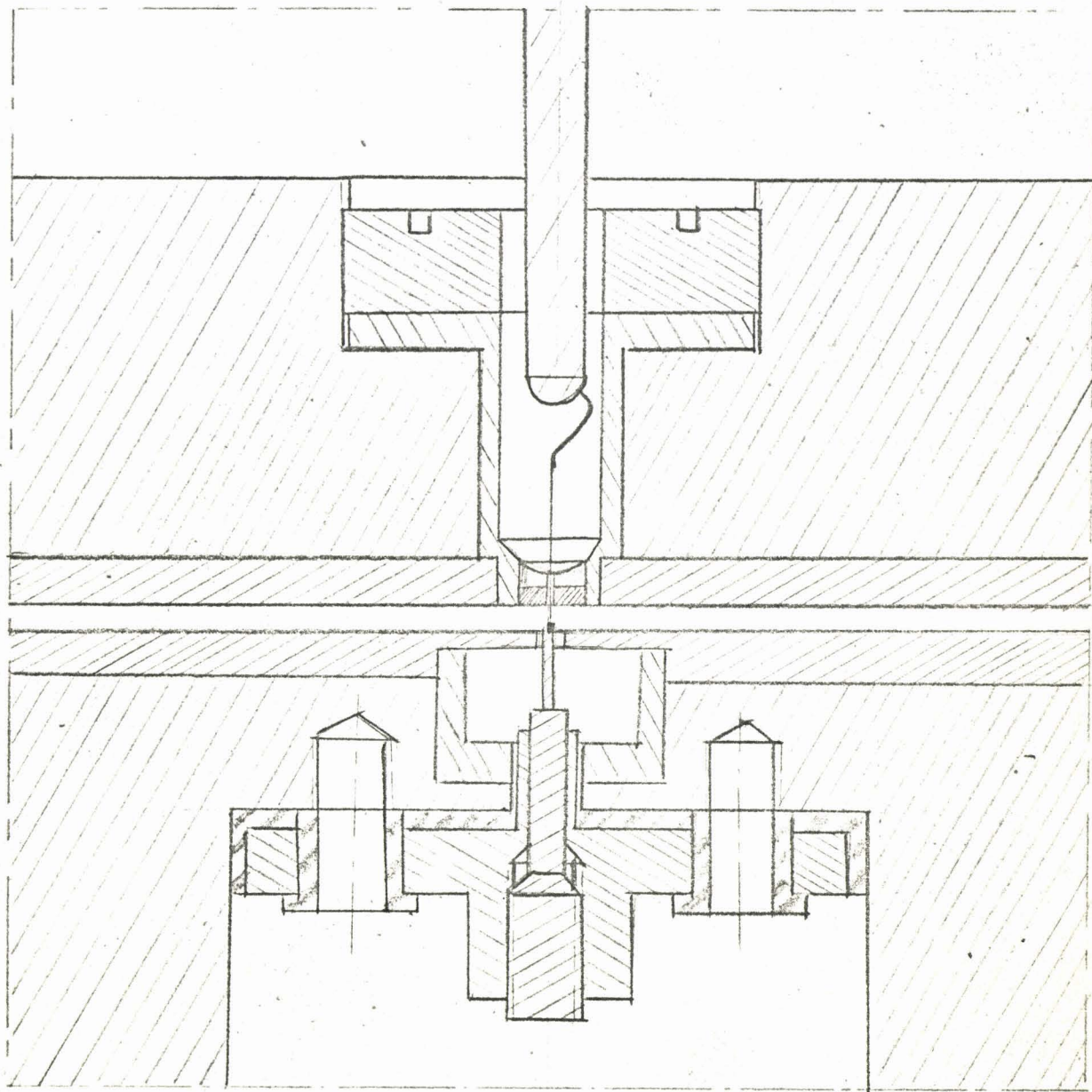


MULTIPLICATEUR DE FREQUENCE

BUS
LILLE

Ech 1

fig 3



MULTIPLICATEUR



DETAIL ECH. 5

D'autre part, le laboratoire a acheté un doubleur de fréquences Philips permettant d'obtenir à partir d'un klystron 70 GHz Philips une fréquence de 140 GHz. (Soit 2,1 mm).

Enfin, le Laboratoire a acquis récemment un klystron japonais O.K.I. 40V10 (43-50 GHz) pour lequel j'ai construit un multiplicateur. Ce sont les résultats obtenus avec ces différents multiplicateurs qui vont être exposés dans la suite.

b) Multiplicateur pour Klystron E.M.I.

Caractéristiques :

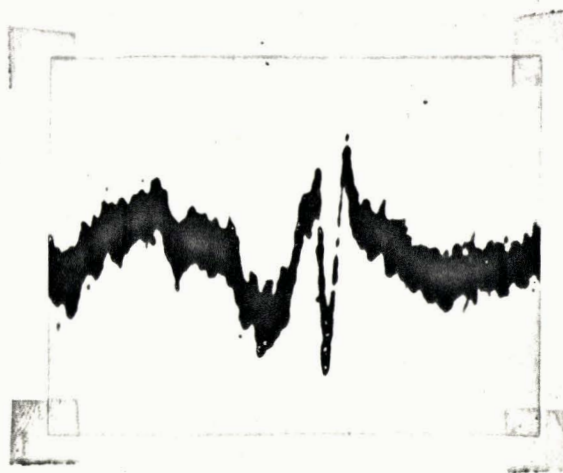
- Guide fondamental : RG 96 U (7,1 x 3,5 mm)
- Guide pour harmoniques : RG 138 U (2 x 1 mm)
- Cristal en silicium dopé (26)
- Le Cat-wisker est en tungstène

Il y a deux façons possible de réaliser le contact pointe-cristal : en déplaçant le cat-wisker par rapport au cristal ou réciproquement. C'est dernière solution qui a été adoptée ici car elle permet de réduire considérablement le trou de couplage, le cristal bouchant en partie ce trou.

Le cristal est isolé de la masse et le cat wisker est à la masse. Ceci nous oblige donc à prévoir un guidage pour ce cat wisker, ce qui est réalisé par la juxtaposition d'un petit rubis et d'une plaquette d'or, tous deux percés d'un trou de 2/10 mm. Grâce à ce système le cat wisker qui n'est jamais parfaitement centré, est guidé vers le trou sans détériorer sa pointe, qui glisse sur le rubis.

Avec ce multiplicateur nous avons obtenu sans difficulté les harmoniques de rang 3, 4 et 5. Les deux premiers (3,3 et 2,6 mm) peuvent alimenter une cellule de 8 m et la sensibilité reste comparable à celle obtenue en vidéo avec le fondamental du klystron. L'harmonique 5 (2,1mm) alimente aisément une cellule de 4 m. Bien que la sensibilité commence à décroître, elle est encore suffisante pour détecter des transitions assez faibles. La photo de la figure 4 obtenue en harmonique 5, concerne la transition $14_{1,13} \rightarrow 14_{2,12}$ de l'état excité v_2 de la toupie asymétrique SO_2 ; cet état n'est présent qu'à 8 % et la transition reste parfaitement visible. Dans cette zone les transitions de l'état fondamental sont observées avec un rapport signal sur bruit douze fois

Fig. 4



Transition $14_{1,13} \rightarrow 14_{2,12}$ de l'état excité v_2 de $S^{32}O_2^{16}$

Harmonique 5 du klystron E.M.I.

$$f_m = 135\,531,55 \text{ MHz (2,2 mm)}$$



supérieur.

La quantité d'énergie détectée en harmonique 6 (1,7 mm) est assez faible ; elle reste toute fois suffisante pour observer des raies intenses. A ce stade les réglages deviennent pénibles et les manipulations très longues. L'appareil cesse d'être un outil de recherche systématique pour devenir un outil de performance.

c) Multiplicateur pour klystron O.K.I. (Figures 2 et 3)

Ce multiplicateur fut construit, dans son principe, sur le même type que le multiplicateur E.M.I. mais avec une exigence supplémentaire. En effet, une des difficultés de la production d'harmoniques est le manque de stabilité de la pression qu'exerce la pointe sur le cristal. Un très léger choc peut suffire à changer cette pression ce qui modifie le taux d'harmonique, et généralement pas en l'augmentant!

Pour essayer de pallier à cet inconvénient, nous avons construit un appareil de grandes dimensions, notamment en ce qui concerne la vis à pas différentiel (1 dans la figure 2) qui règle la pression pointe-cristal. Les tolérances de centrage et d'ajustement sont aussi beaucoup plus serrées. Le centrage de l'ensemble peut être estimé à mieux que 5/100 mm.

Caractéristiques :

- Guide fondamental RG 97/U (5,6 x 2,8 mm)
- Guide pour harmonique RG 136/U (1,7 x 0,8 mm)
- Le cat whisker est en tungstène
- Le cristal est en silicium.

Le taux d' H_2 (3 mm) obtenu est suffisant pour alimenter une cellule vidéo de 8 mm ; celui d' H_3 (2 mm), une cellule vidéo de 4 mm quoique les réglages deviennent plus délicats.

d) Multiplicateur Philips

Ce multiplicateur, alimenté par un klystron Philips 70 GHz, est vendu comme doubleur de fréquence.

Nous avons obtenu l'harmonique 3 du klystron Philips, soit une longueur d'onde de 1,5 mm (Figure 5) ce qui est la plus courte longueur d'onde atteinte actuellement au Laboratoire.

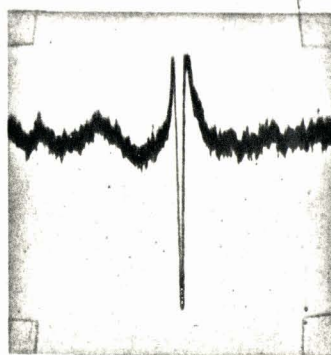
Fig. 5



Transition $24_{2,22} \rightarrow 24_{3,21}$ de $S^{32}O_2^{16}$

Harmonique 3 du klystron Philips 4 mm

$f_m = 200\,287,53$ MHz



BUS
LILLE

Transition $8_{2,7} \rightarrow 9_{2,8}$ de HCOOH

Harmonique 3 du klystron Philips 4 mm

$f_m = 201\,673,72$ MHz

2°) Les détecteurs

La détection d'une onde électromagnétique H.F se fait, comme pour la production d'harmoniques, par un contact pointe-cristal. Le principe est semblable à celui de la détection par galène des premiers radio-électriciens. Les cristaux utilisés sont des cristaux de silicium et le cat whisker est en tungstène. Le matériel est donc tout à fait comparable à celui déjà utilisé pour la production d'harmoniques, avec comme simplification importante, le fait qu'il n'y ai qu'un seul guide.

Jusqu'à 90 GHz environ, il est possible de détecter avec des cristaux commerciaux préréglés (1. N 26 et 1. N 53). Au dessus de 90 GHz le Laboratoire dispose de 3 détecteurs à moustaches :

- Un détecteur Philips utilisant un guide RG 136/U, mais qui est d'une grande fragilité.

- Le détecteur construit par R. Wertheimer pour sa thèse (7) et monté avec un guide RG 138/U.

- Un détecteur en cours de construction à l'atelier de mécanique (Figure 6). Ce détecteur utilise une mécanique comparable à celle du multiplicateur pour klystron O.K.I., tout au moins dans sa partie vis à pas différentiel. Le guide où se fait la détection est un guide RG 136/U, mieux adapté à la gamme 140 GHz.

3°) Les cellules vidéo

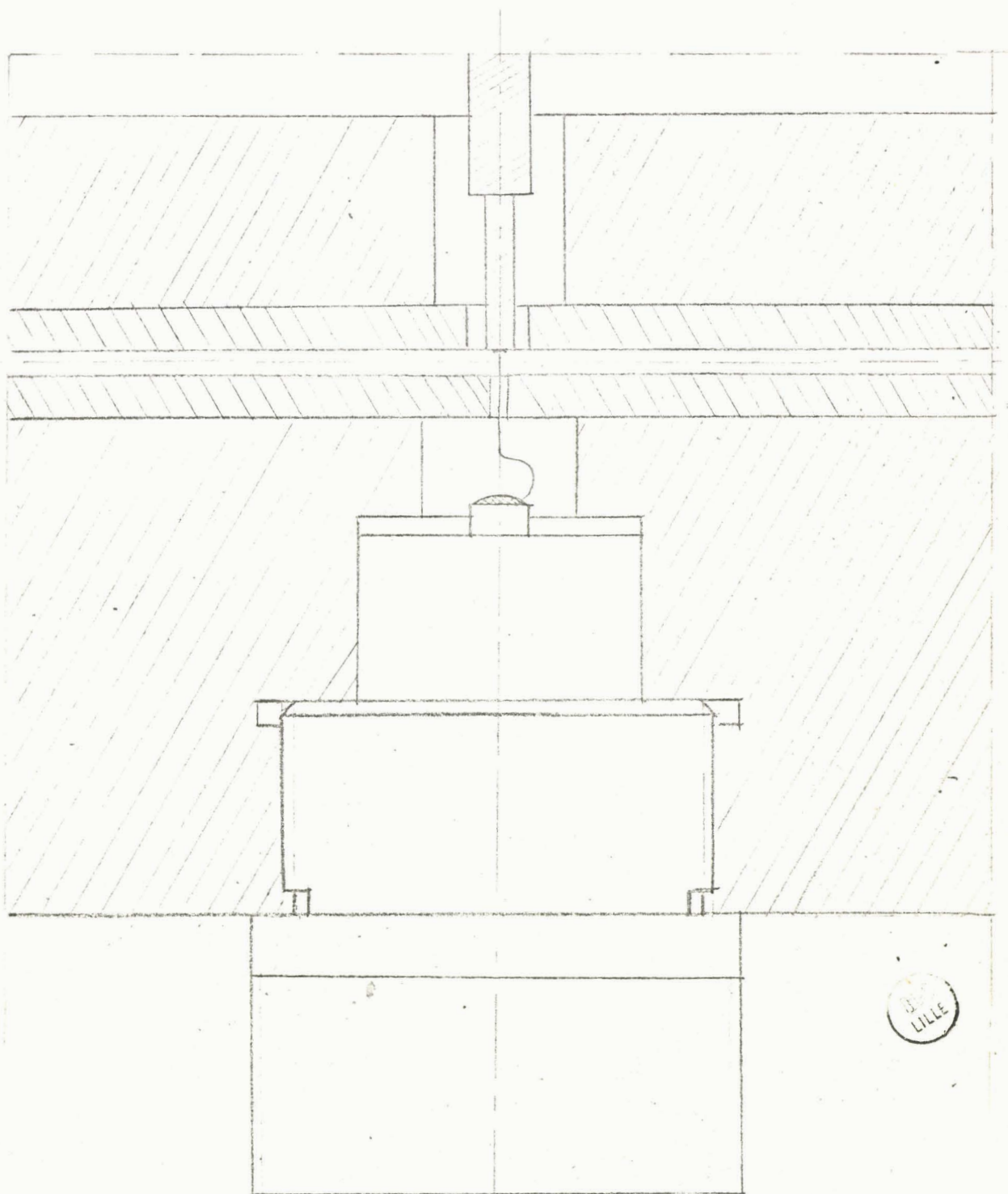
Le Laboratoire dispose actuellement de 4 cellules vidéo (9).

- Une cellule en guide RG 52/U de 13 m de long.

- Trois cellules en guide RG 53/U faisant respectivement 4 m, 8 m et 16 m de long.

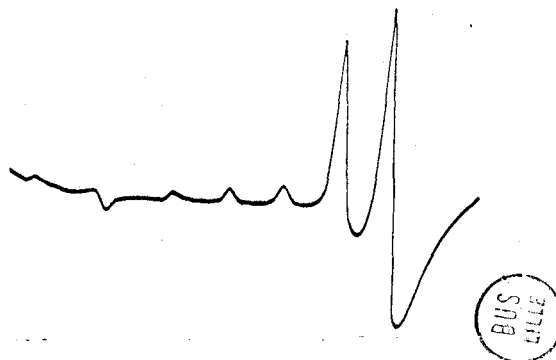
4°) Les filtres

L'étude de molécules du type toupie asymétrique, dont les spectres sont complexes, nécessite l'emploi de filtres coupant les harmoniques inférieurs à l'harmonique de rang n que l'on désire produire. En effet, le contact pointe cristal du multiplicateur produit un mélange de tous les harmoniques successifs du fondamental, la puissance H.F produite, diminuant très rapidement, quand le rang de l'harmonique croît.



DETECTEUR
détail ech. 5

Pour les molécules linéaires et en première approximation pour celles du type toupie symétrique, la fréquence des transitions, compte tenu de la règle de sélection $\Delta J = \pm 1$, s'écrit $\nu_0 = 2B(J+1)$. On voit donc que les différences des transitions sont des multiples de $2B$. Une correction de distorsion centrifuge qui s'écrit $-4D_J(J+1)^3$ déplace toutes les raies dans le même sens, d'une quantité qui augmente avec J . Si on irradie la cellule contenant le gaz avec les harmoniques d'un klystron dont le fondamental est justement $2B$ (ou un multiple de $2B$) on observe un ensemble de raies dont chacune représente l'absorption d'un harmonique. Si on voit n raies, on en déduit immédiatement que la n ème correspond à l'harmonique n du klystron (ou à un multiple de n). Il n'y a donc pas de problème d'identification. C'est ce qu'a fait W. Gordy en étudiant le spectre de rotation de la molécule OCS.



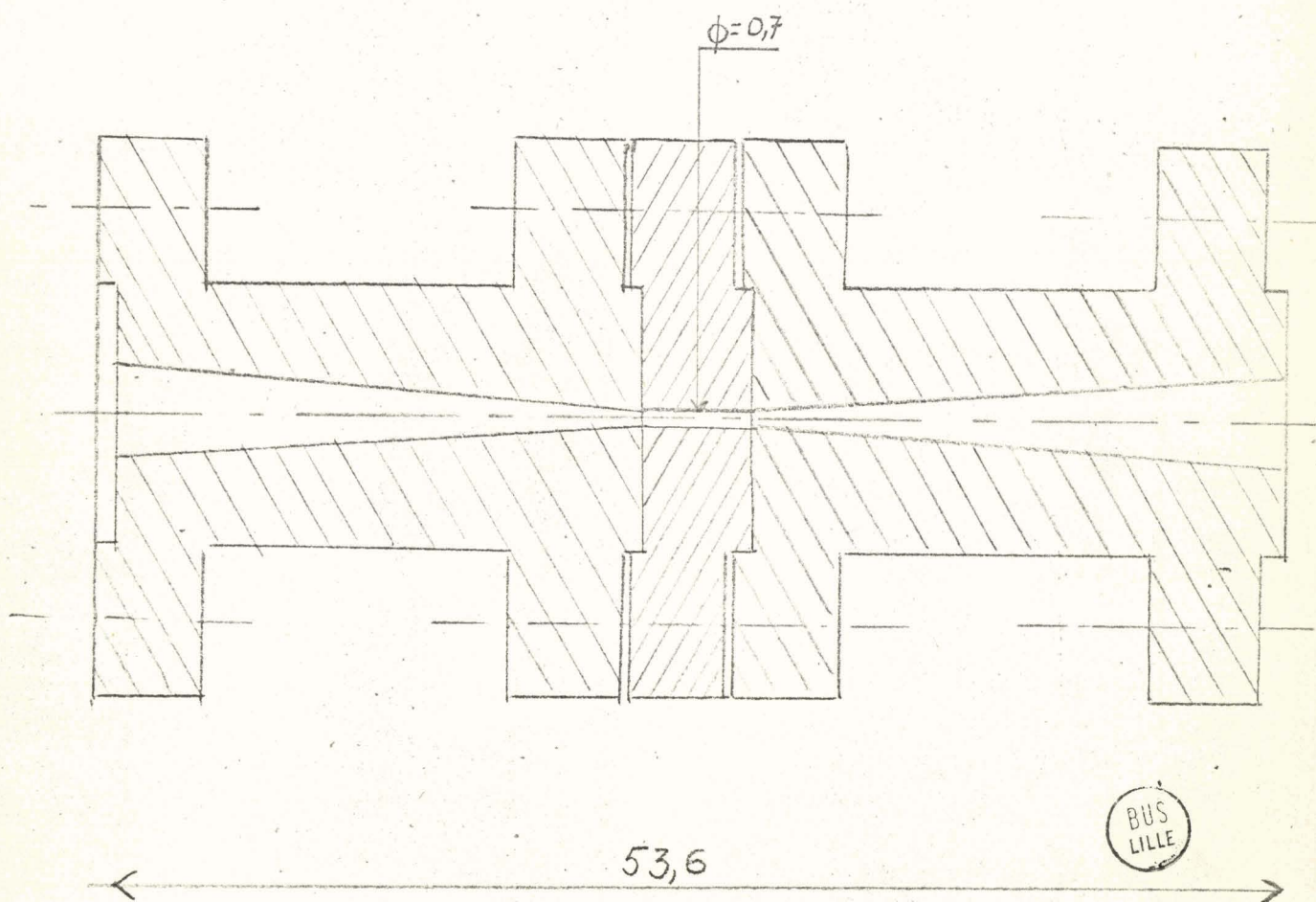
Les 8ième, 10ième, 12ième, 14ième, 16ième, 18ième et 20ième transitions de OCS obtenues avec les harmoniques 4 à 10 d'un klystron 1,25 cm (5)

Le spectre d'une molécule du type toupie asymétrique ne présente pas cette régularité, si pratique pour l'identification, et le mélange des raies provenant de la superposition de l'absorption de plusieurs harmoniques d'un fondamental rendrait l'identification de ce spectre impossible.

Supposons que l'on s'intéresse à l'harmonique n . Les harmoniques de rangs plus élevés ayant une puissance beaucoup plus faible, il y a peu de chance pour qu'une raie correspondant à leurs fréquences soit vue. Toutefois, cette éventualité ne peut pas être totalement rejetée, mais on facilite cependant l'identification en éliminant les harmoniques de rangs plus faibles. Pour cela on utilise des filtres passe-hauts constitués par un tronçon de guide d'onde pour lequel les harmoniques de rangs inférieurs à n sont sous coupure pour le mode fon-

Fig 7

FILTRE



Ech 3

damental.

Ces filtres, pour des raisons techniques, sont réalisés en guides circulaires dont la longueur d'onde de coupure est donnée par la formule

$$\lambda_c = 3,41 a.$$

Il faut aussi utiliser des passages guides circulaires-guides rectangulaires permettant de se raccorder à la cellule. L'inconvénient des filtres et des passages guides circulaires-guides rectangulaires est de créer une perte par insertion importante.

Un exemple d'un tel filtre est représenté dans la figure 7.

Le diamètre utilisé le plus faible est de 0,7 mm, et il correspond à une longueur d'onde de coupure de 2,4 mm. Cette longueur d'onde est le résultat d'un calcul théorique et, compte tenu des défauts d'usinages inévitables, il est toujours nécessaire de faire une détermination expérimentale.

Une erreur de 1/100 entraîne un déplacement de la fréquence de coupure de 1 GHz autour d'une fréquence de 100 GHz. Cette détermination expérimentale est très pénible, elle a pu être faite grâce à une molécule test SO_2 , molécule dont on connaît parfaitement le spectre expérimental et les paramètres depuis l'étude qu'en a faite J. Bellet (2).

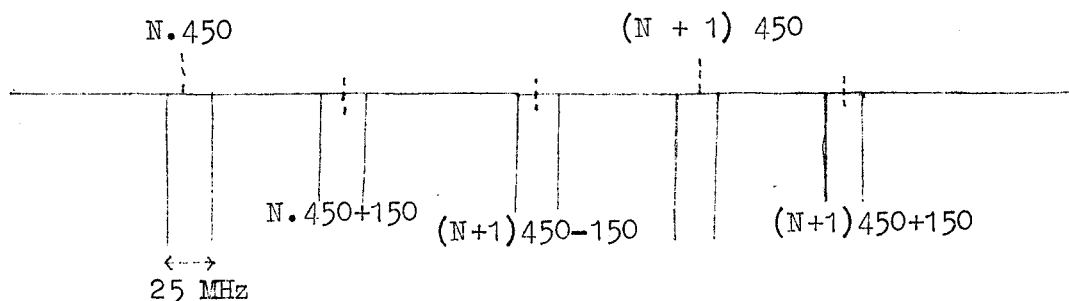
5°) Les mesures de fréquences

Introduction :

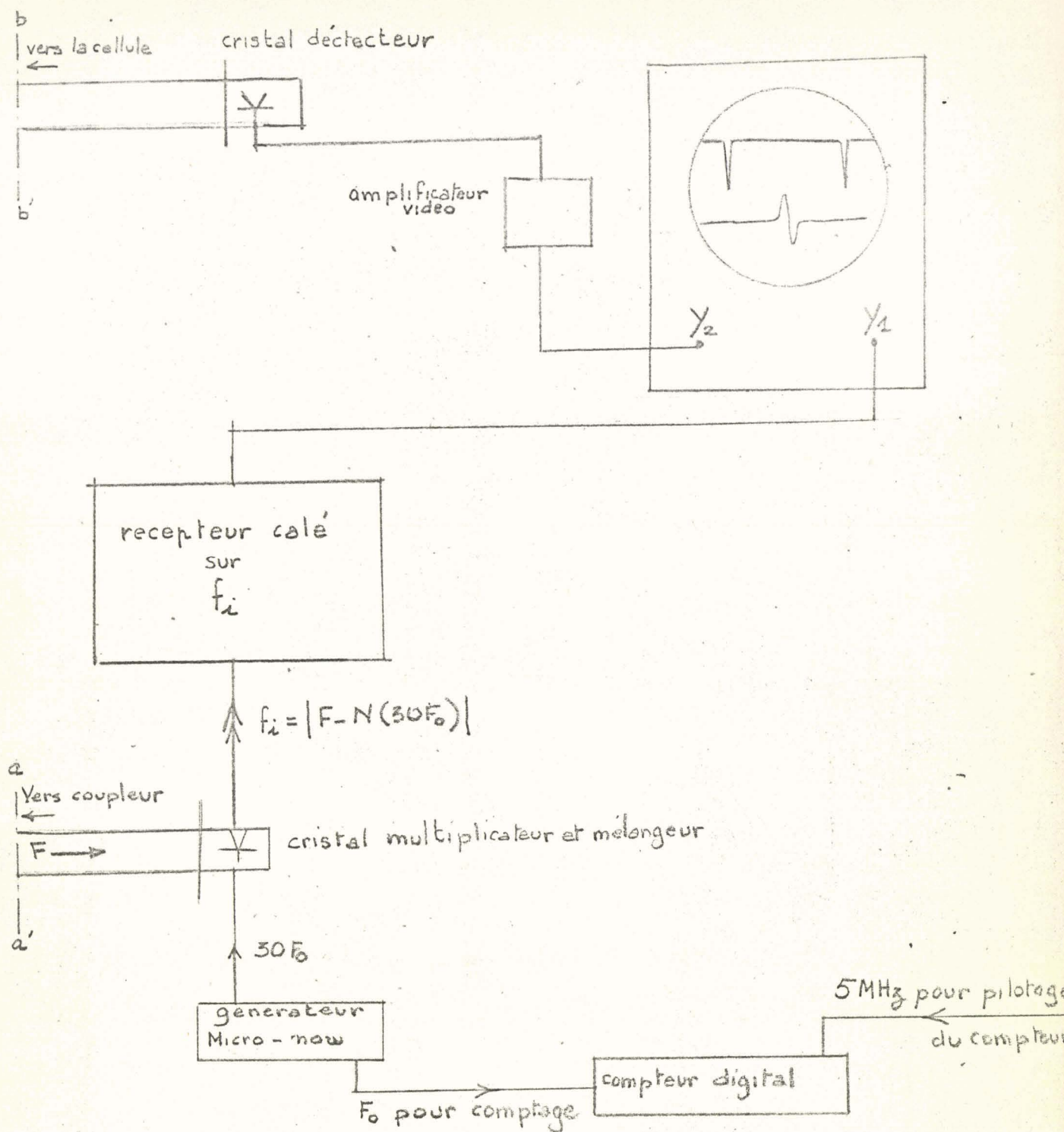
On mélange dans un cristal l'onde H.F. fournie par le klystron dont on désire mesurer la fréquence avec un harmonique d'une fréquence étalon (connu à mieux que 1 pour 10^{-7}). Le battement ainsi obtenu est envoyé à l'entrée d'un récepteur. Le klystron étant balayé en fréquence, le signal de sortie du récepteur est un transitoire (appelé marqueur). C'est le même cristal qui produit les harmoniques de la fréquence étalon et effectue le mélange avec l'onde H.F. Plusieurs méthodes sont possibles. L'une d'elles consiste à avoir une fréquence étalon fixe (ou variable mais d'une façon discrète) et un récepteur à fréquence variable (récepteur de trafic). Plusieurs mesures de fréquences construites sur ce principe sont utilisées au Laboratoire (10, 11, 12).

Mesure de fréquence "Micro-now" (Figure 8)

Contrairement aux montages précédents nous utilisons une fréquence étalon variable continuellement autour d'une fréquence centrale et un récepteur fixe construit par l'atelier d'électronique et calé sur une fréquence 12,5 MHz. La fréquence étalon est fournie par un générateur "Micro-now" qui, à partir d'un quartz 5 MHz, dont la stabilité est au moins égale à 10^{-7} , donne les fréquences suivantes : 25 MHz, 50 MHz, 150 MHz, 450 MHz. La fréquence du quartz 5 MHz peut varier entre 4,982 et 5,016 MHz ; elle est mesurée grâce à un compteur digital piloté par un quartz 5 MHz externe dont l'erreur relative est inférieure à $1 \cdot 10^{-8}$ (13). Le 450 MHz mélangé avec ces sous multiples est envoyé sur le cristal multiplicateur qui produit les harmoniques. Compte tenu de la puissance de sortie du générateur "Micro-now" et du cristal multiplicateur on ne voit que des marqueurs tous les 450, 150 et 50 MHz. Les marqueurs issus de 450 MHz et ceux issus de 150 MHz ont sensiblement la même amplitude mais les marqueurs issus du 50 MHz sont 20 à 30 fois plus faibles que ces derniers. Compte tenu de la fréquence de réception qui est 12,5 MHz on observe la disposition caractéristique suivante :



La variation possible du générateur "Micro-now" autour de 5 MHz permet, à 24 GHz, de déplacer un marqueur donné de 160 MHz et comme la distance séparant deux marqueurs intenses (que nous appellerons principaux) est de 150 MHz, il est inutile, à la fréquence 24 GHz et aux fréquences supérieures d'utiliser les marqueurs les plus faibles (que nous appellerons secondaires). On voit aussi que la détermination sans ambiguïté du rang N de l'harmonique nécessite la connaissance d'une valeur approchée de la fréquence H.F. à mieux que 75 MHz, ce qu'il est facile de réaliser au moyen d'un ondemètre à cavité.



MESURE DE FREQUENCES

F_0 étant la fréquence du générateur, N le rang de l'harmonique du 150 MHz, f_i la fréquence de réception, la fréquence mesurée est donnée par la formule $F = N \cdot (30 \times F_0) \pm f_i$. Le signe $\pm$ provient du fait qu'il y a deux marqueurs, un infradyne et un supradyné ; l'indétermination peut être facilement levée pour chaque type de balayage en début de manipulation. On peut sans aucune difficulté mesurer avec cette installation des fréquences allant jusqu'à 36 GHz.

Grâce à un doubleur de fréquence 450 MHz - 900 MHz et à un amplificateur 900 MHz réalisés par J.C. Vanhoutte (14) et adaptés au montage précédent, nous avons pu étendre la gamme des marqueurs jusqu'à des fréquences de la gamme des 70 GHz (4 mm). Par modification de la fréquence du pilote du Micro-now on obtient un déplacement de 400 MHz pour la gamme des 70 GHz ce qui est insuffisant pour réaliser une mesure en tout point de la gamme.

Pour pallier à cette difficulté nous ajoutons au niveau du cristal multiplicateur-mélangeur, une fréquence de 300 MHz, ce qui nous donne une échelle de marqueurs espacés de 300 MHz. Afin d'éviter la multiplication des mesures le 300 MHz est fourni à partir du 150 MHz du Micro-now. Le montage définitif qui comprend un doubleur et un amplificateur est en cours de réalisation.

En conclusion, ce montage est d'un emploi particulièrement agréable car pour faire une mesure il suffit d'amener le marqueur sur la raie, de lire la fréquence du générateur et de faire une multiplication.

ANNEXE I

Fabrication des cat-wisker :

Le fil de tungstène est nettoyé dans une solution de soude, puis recouvert par électrolyse d'une couche de cuivre (solution DALIC pour cuivrage, courant $i = 100 \mu A$). La partie cuivrée du fil est alors soudée à un support puis le cat wisker est mis en forme et coupé électrolytiquement à la longueur désirée.

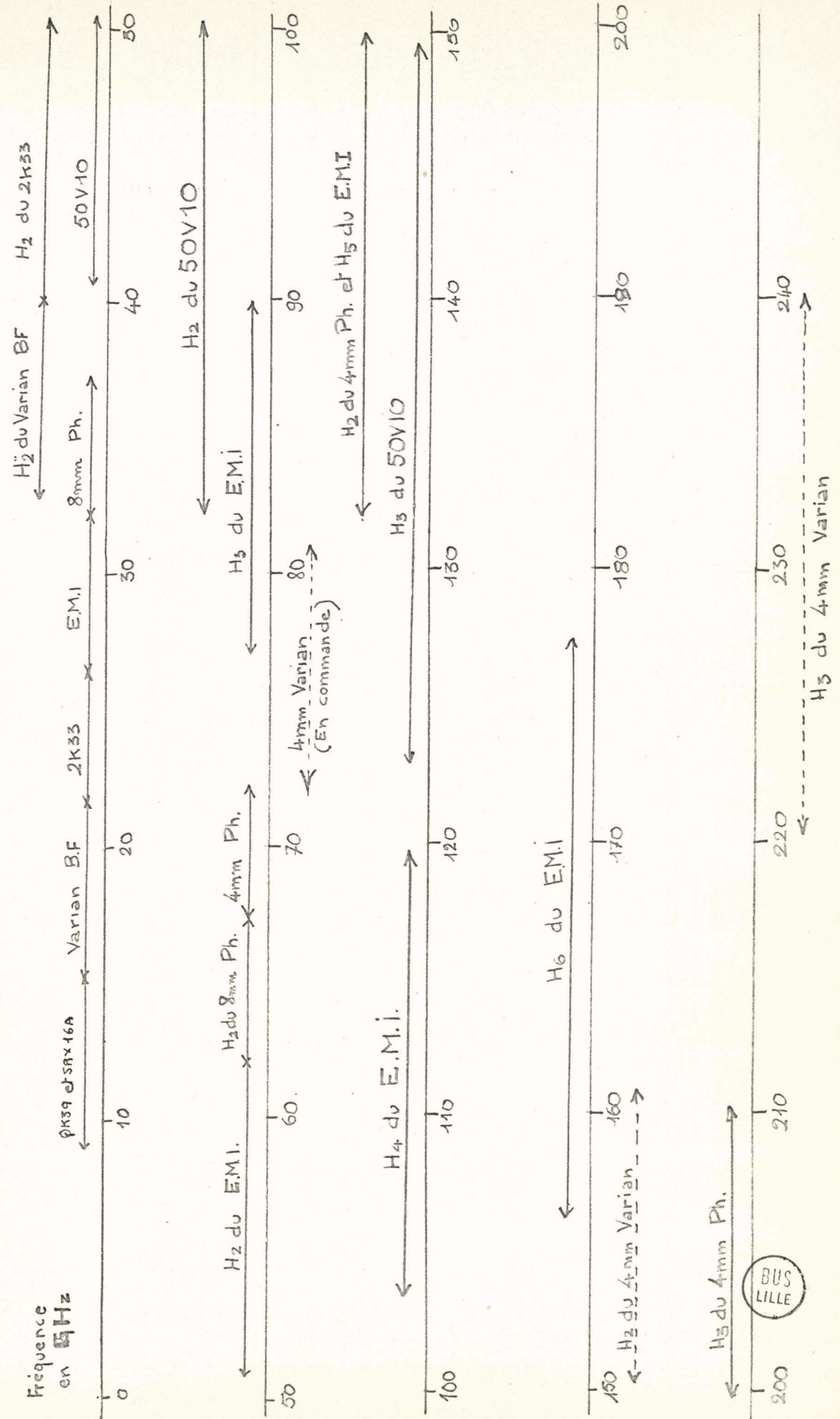
La pointe est formée par électrolyse d'une solution de soude N/10. Une électrode est en cuivre rouge très propre, l'autre est constituée par le cat wisker lui-même en contact avec la surface de l'électrolyte. On fait passer un courant de $150 \mu A$ environ. Après chacune de ces opérations il est nécessaire de nettoyer le cat wisker à l'eau distillée. Après la dernière opération il faut sécher le tout soigneusement.

ANNEXE II

Nettoyage des cristaux :

On trempe pendant 2 à 3 minutes le cristal dans de l'acide fluorhydrique additionnée de quelques gouttes d'acide nitrique, puis on le lave à l'eau distillée et on le sèche soigneusement. Cette opération, dangereuse pour le cristal, doit être faite rarement et avec précaution.

Annexe 3 : Gamme de fréquences du laboratoire



B) ETUDE DE LA MOLECULE D'ACIDE FORMIQUE

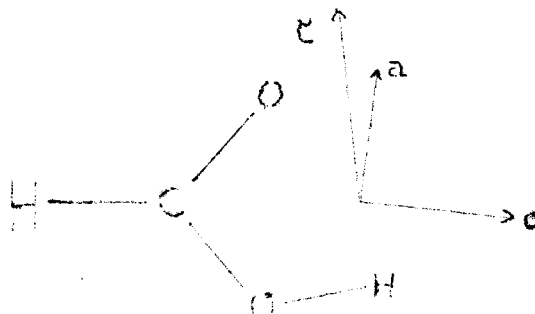
Introduction

Nous avons utilisé le matériel de spectroscopie hertziennne vidéo décrit dans le chapitre A, pour étudier la molécule d'acide formique monomère. Cette molécule est du type toupie asymétrique et son spectre de fréquence comprend quelques transitions intenses (type R_A) accompagnées de nombreuses petites raies. La détermination des paramètres de rotation et de distorsion centrifuge de cette molécule nécessite donc l'étude de son spectre sur une gamme de fréquences étendue, tout en conservant une bonne sensibilité au spectromètre vidéo.

1°) Etats des connaissances concernant l'acide formique

L'acide formique est une molécule du type toupie faiblement asymétrique ; le paramètre d'asymétrie de Ray $\kappa = \frac{2B - A - C}{A - C}$ est voisin de - 0,95.

C'est une molécule plane (15, 16) dont le moment dipolaire électrique a deux composantes, μ_a selon l'axe de moindre inertie, A, et μ_b sur l'axe de moyenne inertie, B ; μ_a est beaucoup plus grand que μ_b . H. Kim, R. Keller, et W. Gwinn (17) proposent la disposition suivante :



L'identification des transitions R_A ($\Delta J = 1$ $\Delta K_{-1} = 0$) a été faite par G. Erlandson (17, 18) et R. Wertheimer (7, 20). Elle permet la détermination des paramètres de rotation et de distorsion centrifuge portés dans les colonnes 1 et 2 du tableau 2. Il faut noter que ces transitions ne permettent d'atteindre avec précision qu'un nombre restreint de ces paramètres.

Notre appareillage permet de voir un spectre d'absorption beaucoup plus dense que celui appartenant à la branche R_A . En effet, la sensibilité de nos spectromètres vidéo met en évidence des raies 100 fois plus petites que les raies de la branche R_A . Compte tenu de cette limite, les nouvelles raies (petites en général) obtenues peuvent être

- des transitions du type Q_A ($\Delta J = 0$ $\Delta K_{-1} = 0$)
- des transitions correspondant à la composante du moment dipolaire électrique suivant l'axe B.
- des transitions correspondant aux molécules qui se trouvent dans l'état excité le plus peuplé.
- des transitions correspondant à la présence de l'isotope naturel C^{13} .

Les paramètres déterminés par G. Erlandson et R. Wertheimer peuvent être utilisés au calcul des transitions du type Q_A ainsi qu'à celles provenant du dipole μ_b . Au contraire, nous ne possédons que peu ou pas de renseignements sur la molécule possédant un C^{13} et sur l'état excité.

2°) Identification des transitions du type Q_A et μ_b . Détermination des paramètres de rotation et de distorsion centrifuge de l'acide formique.

L'énergie de rotation d'une molécule du type toupie asymétrique peut se calculer en faisant l'hypothèse du rotateur déformable (21, 22, 2). Plusieurs formes peuvent être données à l'équation obtenue. On peut écrire par exemple :

$$W = W_0 - (D_J + 2 R_6) J^2 (J + 1)^2 - (D_{JK} - 4 R_6) J (J + 1) \langle P_Z^2 \rangle - \\ (D_K + 2 R_6) \langle P_Z^4 \rangle + 2 \sigma \delta_J J (J + 1) (\langle P_Z^2 \rangle - X^2 - n) + \quad [I] \\ 4 R_5 \sigma [\langle P_Z^2 \rangle (n + X^2) - \langle P_Z^4 \rangle] + 4 R_5 \sigma^2 [\langle P_Z^4 \rangle - 2 \langle P_Z^2 \rangle (X^2 + n) + (X^2 + n)^2]$$

Cette expression est valable quelle que soit l'asymétrie de la molécule. A la limite, pour la molécule du type toupie symétrique, R_5 , R_6 et δ_J tendent vers 0 alors que $\langle P_Z^2 \rangle$ et $\langle P_Z^4 \rangle$ tendent vers K^2 et K^4 et l'expression devient

$$W = W_0 - D_J J^2 (J + 1)^2 - D_{JK} J (J + 1) K^2 - D_K K^4 \quad [II]$$

Il est naturellement très tentant d'utiliser la forme simplifiée (II) pour l'étude d'une molécule légèrement asymétrique ; c'est ce qui a été approximativement fait lors de l'identification des raies intenses R_A par R. Wertheimer et G. Erlandson. Les paramètres ainsi obtenus peuvent servir de point de départ pour l'identification du reste du spectre qui est pratiquement inconnu. Il faut toutefois y apporter quelques réserves.

Le calcul de la fréquence du rotateur rigide obtenu en diagonalisant la matrice E par une méthode de perturbation stationnaire (23) indique que les constantes de rotation B et C interviennent d'une façon dominante alors que A n'intervient que comme terme correctif. En se servant de l'appendice III du Townes (24) on peut en effet écrire pour une transition $J \rightarrow J + 1$

$$f_0 = (B + C)(J + 1) + \left(A - \frac{B + C}{2}\right) \Delta\omega \quad [III]$$

Le second terme est toujours nettement inférieur au premier. Il est donc évident que la constante A ne peut être déduite qu'avec peu de précision de ces transitions R_A .

Nous avons en outre repris le calcul des termes de distorsion centrifuge relatifs aux transitions R_A avec (I) puis avec (II). Les résultats sont portés au tableau 1 : (S complet) avec la formule complète ; (S toupie symétrique) avec la formule de la toupie symétrique.

Nous constatons que les écarts entre ces deux méthodes de calcul ne dépassent jamais 4 MHz ; cet écart maximum se produisant pour des valeurs K_{-1} nettement différents de J , donc pour des transitions correspondant à des J importants. Seules les constantes de distorsion centrifuge D_J et D_{JK} peuvent donc être déduites avec précision de ces transitions.

Nos paramètres de départ seront constitués de :

- 4 coefficients de distorsion centrifuge τ déduit des D_J , D_{JK} , R_6 , δ_j par les formules (19) :

$$\tau_{xyxy} = \tau_{yzyz} = 0$$

$$\tau_{yyyy} = L^2 \tau_{xxxx} + S^2 \tau_{zzzz} + 2 L S \tau_{xxzz}$$

molécule plane

$$\tau_{xxyy} = L \tau_{xxxx} + S \tau_{xxzz}$$

$$\tau_{yyzz} = S \tau_{zzzz} + L \tau_{xxzz}$$

$$L = \left(\frac{C}{B}\right)^2 \quad S = \left(\frac{C}{A}\right)^2$$

$$16 \delta_J = - \tau_{xxxx} + \tau_{yyyy}$$

$$64 R_6 = \tau_{xxxx} + \tau_{yyyy} - 2 \tau_{xxyy}$$

$$32 D_J = - 3 \tau_{xxxx} - 3 \tau_{yyyy} - 2 \tau_{xxyy}$$

$$16 D_{JK} = 3 \tau_{xxxx} + 3 \tau_{yyyy} + 2 \tau_{xxyy} - 4 \tau_{zzxx} - 4 \tau_{yyzz} - 8 \tau_{xzxx}$$

- B et C constantes de rotation déduites des transitions R_A

- A constante de rotation déduite des transitions R_A ,

précisée par la mesure de la transition $1_{01} \rightarrow 1_{10}$ appartenant à la branche Q_B . En effet, cette transition a été mesurée à 67094,56 MHz ; or, en négligeant les distorsions centrifuges on a pour cette transition $f_0 = A - C$ d'où en prenant $C = 10416,16$ on en déduit $A = 77510,72$ MHz.

Le calcul de la distorsion centrifuge de cette transition, avec les τ déduits des paramètres de G. Erlandson et R. Wertheimer donne une distorsion centrifuge de - 4,73 MHz. On en déduit $A = 75515,45$ MHz. Mais ce dernier calcul n'a de sens qu'en fonction de la validité des τ et cette seconde valeur de A n'est peut être guère plus valable que la précédente.

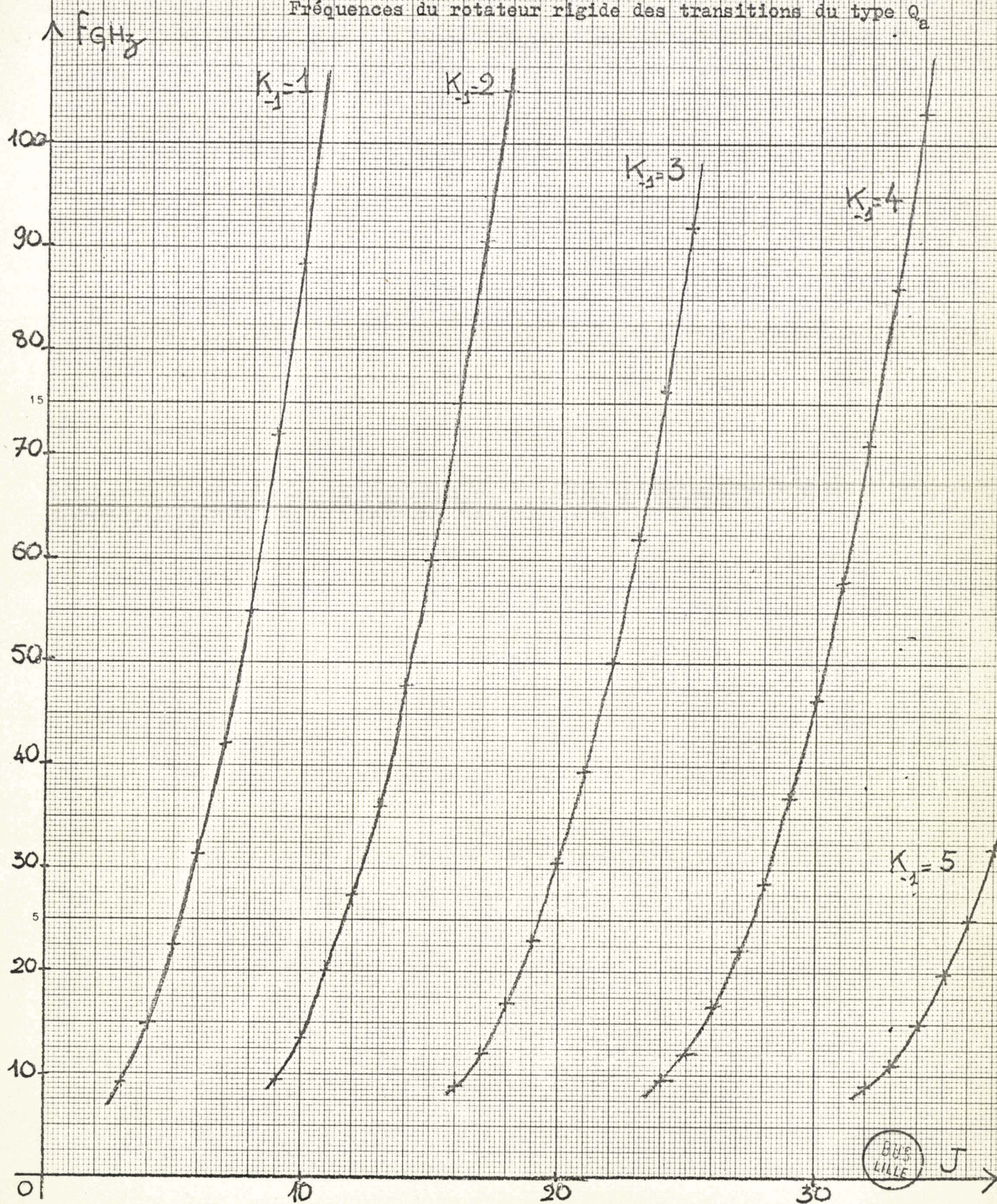
Finalement, nos paramètres de départ sont ceux portés dans le tableau 2, 3ième colonne.

a) Branche Q_A (25)

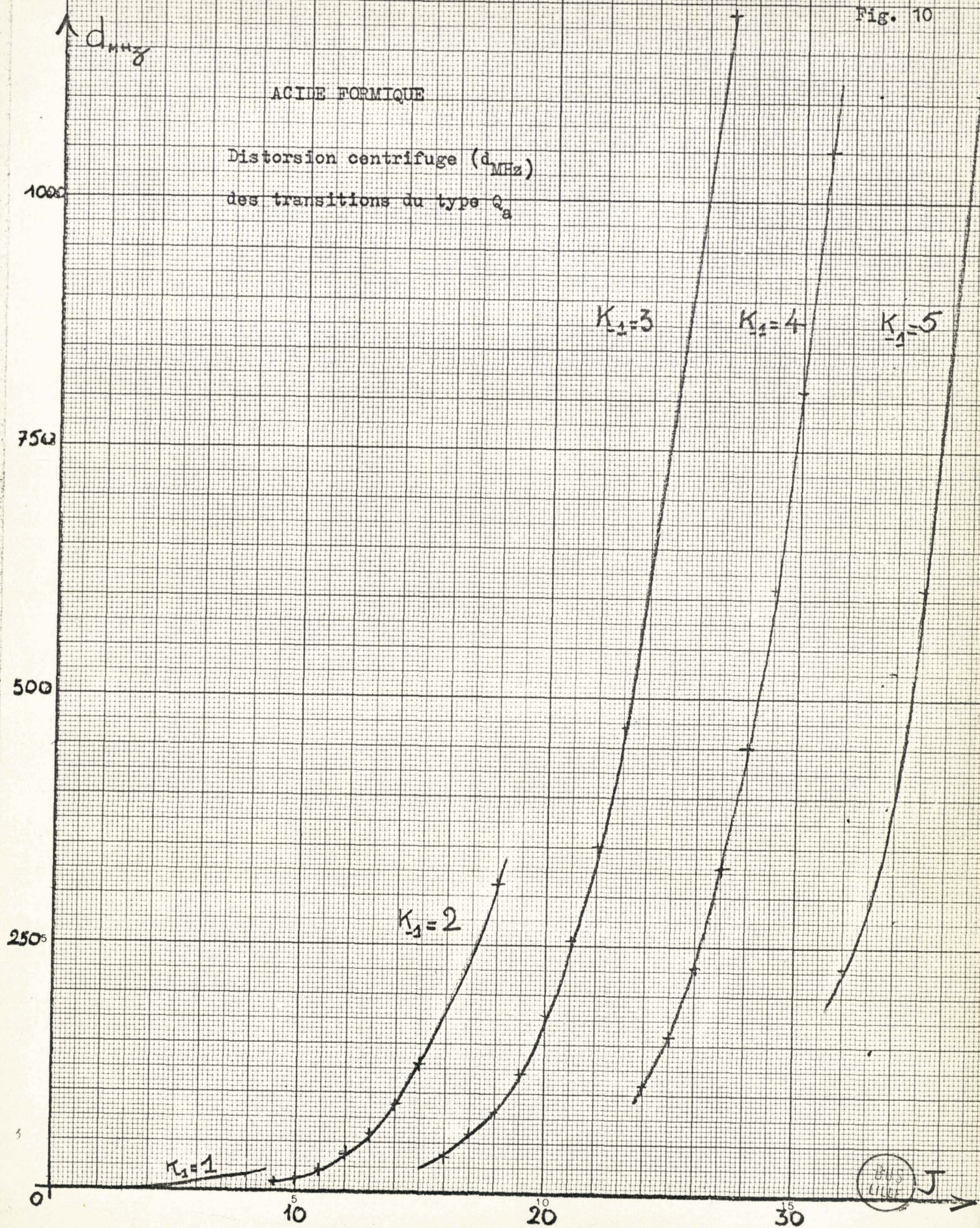
La formule (I) permet de calculer les transitions de la branche Q_A . Il faut en outre déterminer les transitions susceptibles d'être vues avec nos spectromètres. On trace des courbes fréquences des transitions en fonction de J avec K_{-1} comme paramètre (Figure 9). Ces courbes nous montrent que la fréquence croît très vite avec J. Connaissant l'intensité des absorptions qui est proportionnelle à $\frac{2J+1}{J(J+1)} K^2$ (24)

ACIDE FORMIQUE

Fig. 9

Fréquences du rotateur rigide des transitions du type Q_a 

ACIDE FORMIQUE

Distorsion centrifuge (d_{MHz})
des transitions du type Q_a 

et la sensibilité de notre appareillage, on en déduit les transitions susceptibles d'être atteintes. L'intensité décroissant quand J augmente, peu de transitions correspondant à des J élevés (donc à des fréquences élevées) seront vues. Le calcul des transitions Q_A , avec les paramètres de départ donne des différences (fréquences mesurées - fréquences calculées) pouvant atteindre 100 MHz pour les transitions de J élevé, car la distorsion centrifuge devient très importante (Figure 10). L'identification reste toutefois possible car ces écarts sont systématiques pour une même famille de transitions.

Une quarantaine de transitions Q_A ont été mesurées et identifiées entre 8 et 130 GHz. Une méthode de moindre carré (1, 2) utilisant les 18 transitions de $J \leq 20$ permet de déterminer de nouveaux paramètres ; $f_m - f_c$ est alors en moyenne de 3,1 MHz (tableau 3).

Le tableau 2 indique la valeur des τ ainsi obtenus. τ_{zzzz} est fortement modifié ; ceci était prévisible car $\tau_{zzzz} = -4(D_J + D_{JK} + D_K)$ et la valeur du terme le plus important de cette somme, D_K , était très mal déterminée par les transitions R_A . Nos résultats concordent parfaitement avec ceux des auteurs précédents en ce qui concerne D_J et D_{JK} ; ils s'en écartent naturellement en ce qui concerne les quatre autres constantes de distorsion centrifuge. Pour la détermination des constantes de rotation nous avons introduit deux autres données : les mesures des transitions $0_{00} \rightarrow 1_{01}$ de R_A et $1_{01} \rightarrow 1_{10}$ de μ_B .

A la première, mesurée à 22471,18 MHz correspond une fréquence calculée égale à $(B + C) - 4(D_J + 2R_6)$; on en déduit $B + C = 22\,471,22$ MHz.

A la seconde, mesurée à 67 094,56 MHz correspond une fréquence calculée égale à $A - C - (D_K + 2D_{JK} - 4\delta_i - 10R_6 - 4R_5)$; on en déduit $A - C = 67\,096,05$ MHz.

L'itération des transitions Q_A donne en outre $\kappa = -0,951\,150\,43$. Ces trois valeurs permettent de calculer les constantes A, B, C portées au tableau 2. L'itération des transitions Q_A donne également $\frac{A - C}{2} = 33\,548,02$ MHz. On peut vérifier que cette quantité correspond exactement à celle que l'on peut déduire des nouveaux paramètres de rotation. L'ensemble des nouveaux paramètres rend maintenant compte

des transitions Q_A et R_A .

b) Identification des transitions correspondant à μ_b

Le rapport $(\frac{\mu_b}{\mu_a})^2$ vaut $0,028 \pm 0,01$ (peu différent donc de 3%) et les transitions correspondant à μ_b seront donc beaucoup plus faibles que celles correspondant à μ_a .

Comme précédemment, la formule (I) permet de calculer ces transitions. Pour limiter le calcul il convient de tracer des courbes de fréquences ^{et} d'intensité des transitions en fonction de J, la méthode employée est tout à fait identique à celle développée par J. Bellet pour SO_2 (2).

Le calcul des transitions μ_b avec les paramètres de départ donne des écarts $(f_m - f_c)$ pouvant atteindre plusieurs centaines de MHz, et rendant toute identification aléatoire et même impossible (tableau 4, 2ième colonne).

L'utilisation des paramètres déduits de Q_A réduit considérablement l'écart $(f_m - f_c)$; celui-ci ne dépasse plus 25 MHz (tableau 4, 3ième colonne) et l'identification des transitions μ_b devient possible.

Bien que les paramètres déduits des Q_A rendent mieux compte de l'asymétrie de la molécule que les paramètres de départ, ce ne sont pas encore de très bons paramètres d'asymétrie car les transitions Q_A sont liées au dipôle μ_a qui occupe une position privilégiée dans la molécule. L'identification des 13 transitions μ_b permet une nouvelle itération par la méthode des moindres carrés. Les paramètres ainsi calculés (tableau 2, 5ième colonne) sont peut différents de ceux déduits des Q_A (colonne précédente dans le tableau) à l'exception de τ_{zzzz} qui passe de -6,095 à -6,4793 MHz.

Les paramètres rendent bien sûr parfaitement compte des transitions μ_b (tableau 4) en réduisant l'écart $f_m - f_c$ à 0,3 MHz au maximum. Avec ces paramètres, déduits de 13 transitions μ_b , nous avons recalculé toutes les transitions mesurées; celles appartenant au dipôle μ_a comme celle appartenant au dipôle μ_b . B, C, D_J , D_{JK} n'ayant pratiquement pas changés, pour les transitions Q_A et R_A , les écarts $f_m - f_c$ sont en moyenne de 0,9 MHz (tableau 5).

Cette série de paramètres rend donc parfaitement compte du spectre complet de toutes les transitions appartenant à l'état fondamental de l'acide formique.

Conclusion

Il avait été déjà montré (1,26) que, pour un type de transition donné, des paramètres de rotation et de distorsion centrifuge obtenus à partir d'une gamme de fréquence étroite étaient incapables de rendre parfaitement compte d'une extension de la gamme expérimentale. Nous venons ici de mettre en évidence le fait que les paramètres caractéristiques d'une molécule déduits sur une large gamme de fréquence à partir d'un type de transition donné (R_A) rendaient difficilement compte du spectre expérimental dû à un autre type de transition de la même molécule. Par contre, les transitions issues de la composante sur l'axe B du moment dipolaire permettant de déterminer une série de paramètres qui rend compte de tout le spectre dû à la composante du dipôle suivant A. Il faut noter que ces derniers paramètres ont un sens physique beaucoup plus grand que les paramètres déduits d'une itération portant sur tout le spectre (μ_a et μ_b) car ils n'utilisent pas trop la puissance de la méthode des moindres carrés.

Il faut donc toujours se montrer très prudent lorsque l'on veut déterminer le spectre d'une molécule du type toupie asymétrique à partir de ses paramètres caractéristiques même lorsque ceux-ci ont été déterminés avec grande précision.

ANNEXE

Après avoir déterminé toutes les transitions appartenant aux deux composantes du dipole électrique de l'acide formique, il reste encore un nombre important de raies non identifiées. Parmi ces raies nous avons cherché les raies appartenant aux deux autres possibilités indiquées dans le I.

1) La molécule $\text{H C}^{13}\text{O O H}$

Dans la composition naturelle le C^{13} figure à 1,1%. Les raies que l'on peut espérer voir seront donc à la limite de sensibilité de notre appareillage. R.G. Lerner, J.P. Friend and B.P. Dailey (15) travaillant avec un isotope enrichi proposent une série de paramètres,

$$A_{\text{calculé}} = 74\,618,6 \text{ MHz}, \quad B_{\text{mesuré}} = 12053,7 \text{ MHz}, \quad C_{\text{mesuré}} = 10378,9 \text{ MHz}.$$

Ces paramètres permettent de calculer la transition $2_{0,2} \rightarrow 3_{0,3}$ à 67164,1 MHz. Nous observons effectivement une transition mesurée à 67167,06 MHz, convenant au point de vue intensité relative ; la différence $f_m - f_c$ pouvant facilement s'expliquer par l'imprécision de la constante A. Cette raie qui est une des plus intense de cette région du spectre des transitions C^{13} est observée avec un signal sur bruit de 1,5, ce qui explique que d'autres raies n'aient pas pu être vues.

2) H C O O H dans son état excité le plus peuplé.

Différents hauteurs (28, 14) indiquent un état excité situé à 658 cm^{-1} ce qui correspond à une population 25 fois plus faible que celle de l'état fondamental. Les transitions correspondant à cet état excité devraient donc être vues. Nous avons cherché dans la partie du spectre située aux environs de 4,4 mm une disposition identique à celle des trois raies centrales des transitions $2 \rightarrow 3$ de la branche R_A dans l'état fondamental :

$$\begin{array}{ccc}
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 \hline
 f_1 = 3(B+C) & f_2 = 3(B+C) & f_3 = 3(B+C) \\
 + x(-12b^2 + 54b^4) & & + x(+12b^2 - 54b^4)
 \end{array}$$

(Voir appendice III du Townes) (24)

On voit que quelle que soit la valeur du paramètre d'asymétrie b , la disposition ci-dessus doit être respectée. Nous avons parcouru une zone allant de 65 GHz à 70 GHz sans trouver de raies respectant cette disposition caractéristique. Nous pouvons en déduire que : ou bien la variation des paramètres de rotation est telle que les raies de cet état excité sont très éloignées en fréquence des raies correspondantes à l'état fondamental, ou bien que la présence du dimère de l'acide formique a faussé les mesures en infra-rouge (29).

De toute façon la présence de l'état excité et la substitution isotopique C^{13} , ne pourraient rendre compte que d'un nombre réduit de transitions qui est loin de correspondre à la densité du spectre que nous avons observé.

Dans la gamme 6 mm on voit environ 3 raies inconnues au GHz.

Dans la gamme 4 mm, par exemple, on a :

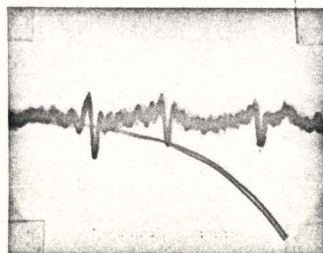
f. ondomètre MHz	I _R	Identification
64 940	très forte	$2_{1,2} \rightarrow 3_{1,3}$ de μ_A
65 250	6	?
66 120	1,5	?
66 545	2	$17_{3,14} \rightarrow 16_{4,13}$ de μ_B
66 810	2	?
66 825	4	?
66 920	2	?
67 090	1,5	$1_{01} \rightarrow 1_{10}$ de μ_B
67 170	1,5	$2_{02} \rightarrow 3_{03}$ de HC ¹³ OOH
67 300	très forte	$2_{02} \rightarrow 3_{03}$ de HC ¹² OOH

Dans la gamme 2 mm la densité, encore plus grande, est environ de 10 raies inconnues au GHz.

Un exemple de raies inconnues dans cette gamme est donnée par la photographie de la figure 11.

Nous pouvons affirmer d'autre part que toutes ces raies inconnues n'appartiennent pas à la molécule d'acide formique monomère car elles ont un comportement très différent de celui des raies de l'acide formique, lorsque l'on modifie la pression et surtout lorsque l'on modifie la température.

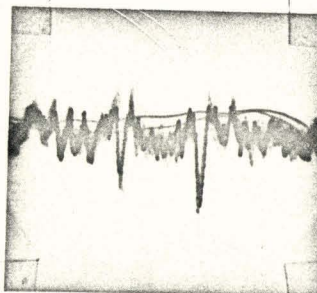
Exemple de raies inconnues dans la gamme 2 mm



$$f_m = 133\,398,35 \text{ MHz}$$

$$f_m = 133\,415,15 \text{ MHz}$$

$$f_m = 133\,437,02 \text{ MHz}$$



$$f_m = 132\,947,70 \text{ MHz}$$

$$f_m = 132\,961,90 \text{ MHz}$$

Tableau 1

Calcul de la distorsion centrifuge
des transitions R_A.

Transition	S _{complet} en MHz	S _{toupie symétrique} en MHz
$8_6 \rightarrow 9_6$	26,63	26,72
$8_{53} \rightarrow 9_{54}$	9,55	9,80
$8_{44} \rightarrow 9_{45}$	- 4,50	- 4,03
$8_{36} \rightarrow 9_{37}$	-15,76	-14,79
$8_{35} \rightarrow 9_{36}$	-15,43	-14,79
$8_{27} \rightarrow 9_{28}$	-26,43	-22,48
$8_{26} \rightarrow 9_{27}$	-21,76	-22,48
$8_{08} \rightarrow 9_{09}$	-24,71	-28,63
$2_{21} \rightarrow 3_{22}$	+ 1,00	+ 0,99
$2_{12} \rightarrow 3_{13}$	- 0,74	- 0,55
$2_{11} \rightarrow 3_{12}$	- 0,35	- 0,55
$2_{02} \rightarrow 3_{03}$	- 1,05	- 1,06

MHz	Wertheimer	Erlandson **	Paramètres de départ	Paramètres déduits des Qa	Paramètres déduits des μ_b
A	77 530 $\pm$ 67	77 520 $\pm$ 13	77 515,46	77 512,25	77 512,346
B	12 054,99 $\pm$ 0,07	12 054,98	12 054,99	12 055,012	12 055,030
C	10 416,19 $\pm$ 0,07	10 416,16	10 416,19	10 416,205	10 416,227
xxxxx			- 0,0551	- 0,0560	- 0,05575
zzzzz			- 19,4	- 6,095	- 6,4793
xxxxz			0,529	0,315	0,3235
xxzzz			- 0,157	- 0,0881	- 0,09710
D _J	0,0098 $\pm$ 0,0009	0,00928		0,00982	0,00977
D _{JK}	- 0,086 $\pm$ 0,04	- 0,0830		- 0,08542	- 0,08273
R ₆		- 0,00023		- 0,000132	- 0,000145
d _J		0,00202		0,00195	0,001940
D _K		3,12*		1,599	1,6928
R ₅				0,00182	0,00134

Tableau 2

* Valeur donnée par A.M. Mirri - Il Nuovo Cimento XVIII 1960 P. 849

** Les D_J et D_{JK} utilisés par Erlandson sont ceux donnés par la théorie de Hillger et Strandberg, Phys. Rev. 83, 575 (1951). La correspondance est donnée par D_{JWerth.} = D_{JErl.} - 2R₆

$$D_{JKWerth.} = D_{JKErI.} + 12R_6$$

Tableau 3

Transition	f mesurée en MHz	f _m - f _c paramètres de départ	f _m - f _c paramètres Q _A	f _m - f _c paramètres μ _B
3 _{1,3} → 3 _{1,2}	9 832,01*	- 0,45	- 0,01	0,05
4 _{1,4} → 4 _{1,3}	16 384,19	- 0,85	0,00	0,10
5 _{1,5} → 5 _{1,4}	24 568,96	- 1,25	0,00	0,15
13 _{3,12} → 13 _{2,11}	36 818,63	- 6,58	0,05	0,43
14 _{2,13} → 14 _{2,12}	47 554,53	- 7,56	- 0,05	0,43
17 _{3,15} → 17 _{3,14}	12 600,56	- 10,21	- 0,14	- 0,11
18 _{2,16} → 18 _{2,17}	107 638,11	- 7,95	0,00	- 1,1
21 _{3,19} → 21 _{3,18}	39 394,06	- 25,7	0,2	0,6
23 _{3,21} → 23 _{3,20}	62 285,14	- 34,2	0,9	1,2
26 _{4,23} → 26 _{4,22}	16 993,60	- 32,2	2,1	1,7
27 _{3,25} → 27 _{3,24}	130 166,13	- 46,3	0,0	0,9
27 _{4,24} → 27 _{4,23}	22 326,28	- 41,1	2,8	2,4
31 _{4,28} → 31 _{4,27}	57 900,36	- 85,0	9,7	8,2
35 _{5,31} → 35 _{5,30}	19 632,71	- 70,4	10,9	8,7
37 _{5,33} → 37 _{5,32}	32 054,41	-107,9	20,4	17,9
Moyenne		32	3,1	3

Transition Q_a=

* Transitions signalées par R. Trambarulo, A. Clark et C. Hearn (15)

Tableau 4Transitions μ_B

Transition	f mesurée en MHz	$f_m - f_c$ paramètres de départ	$f_m - f_c$ paramètres Q_A	$f_m - f_c$ paramètres μ_B
$2_{0,2} \rightarrow 1_{1,1}^{**}$	20 543,96	4,6	- 0,1	- 0,01
$8_{2,7} \rightarrow 9_{1,8}$	38 579,95	- 54,1	1,9	- 0,03
$12_{2,10} \rightarrow 11_{3,9}$	41 054,52	221,8	- 7,9	- 0,01
$18_{3,15} \rightarrow 17_{4,14}$	39 537,98	588,0	- 22,5	0,11
$17_{3,14} \rightarrow 16_{4,13}$	66 526,97	585,5	- 21,5	0,06
$9_{2,8} \rightarrow 10_{1,9}$	68 412,10	- 54,1	2,3	0,12
$1_{0,1} \rightarrow 1_{1,0}$	67 094,56	0,0	0,0	- 0,02
$2_{0,2} \rightarrow 2_{1,1}$	68 764,14	0,37	0,0	0,08
$3_{0,3} \rightarrow 3_{1,2}$	71 324,89	4,4	0,0	0,01
$3_{1,3} \rightarrow 4_{0,4}$	28 086,36	- 4,6	0,1	- 0,06
$7_{1,7} \rightarrow 8_{0,8}$	130 980,19	- 4,3	0,5	- 0,06
$20_{4,17} \rightarrow 21_{3,18}$	47 787,55	- 597,2	25,5	0,00
$14_{3,12} \rightarrow 15_{2,13}$	49 020,21	- 224,5	8,9	- 0,27
$11_{2,9} \rightarrow 10_{3,8}^*$	68 924,59	221		- 0,10
Moyenne		200	9	0,07

* Raie non itérée pour les calculs des paramètres μ_B

** Mesurée par R. Trambarulo, A. Clark, et C. Hearn (16)

Tableau 5

Transitions	f _m mesurée en MHz	f _m - f _c	Δ S
$32_{5,28} \rightarrow 32_{5,27}$	8 661,55	3,1	- 264,0
$16_{3,19} \rightarrow 16_{3,13}$	8 971,18	0,18	- 42,10
$24_{4,21} \rightarrow 24_{4,20}$	9 411,14	0,91	- 129,2
$9_{2,8} \rightarrow 9_{2,7}$	9 696,87	0,19	- 10,02
$3_{1,3} \rightarrow 3_{1,2}$	9 832,01	0,05	- 0,50
$17_{3,15} \rightarrow 17_{3,14}$	12 600,56	- 0,11	65,3
$25_{4,21} \rightarrow 24_{4,20}$	12 744,33	0,83	- 187,1
$10_{2,9} \rightarrow 10_{2,8}$	14 325,37	0,27	- 17,57
$4_{1,4} \rightarrow 4_{1,3}$	16 384,19	0,10	- 1,46
$26_{4,23} \rightarrow 26_{4,22}$	16 993,60	1,75	- 265,3
$18_{3,16} \rightarrow 18_{3,15}$	17 286,10	0,11	- 98,20
$35_{5,31} \rightarrow 35_{5,30}$	19 632,71	8,66	- 668,9
$11_{2,10} \rightarrow 11_{2,9}$	20 297,89	0,27	- 29,04
$2_{0,2} \rightarrow 1_{1,1}$	20 543,96	- 0,01	- 1,22
$27_{4,24} \rightarrow 27_{4,23}$	22 326,28	2,44	- 369,0
$0_{0,0} \rightarrow 1_{0,1}$	22 471,18	0,03	- 0,04
$19_{3,17} \rightarrow 19_{3,16}$	23 203,40	0,18	- 143,28
$5_{1,5} \rightarrow 5_{1,4}$	24 568,96	0,15	- 3,36
$12_{2,11} \rightarrow 12_{2,10}$	27 758,48	0,25	- 45,58
$3_{1,3} \rightarrow 4_{0,4}$	28 086,36	- 0,06	- 2,00
$28_{4,25} \rightarrow 28_{4,24}$	28 916,28	2,88	- 503,2

$20_{3,18} \rightarrow 20_{3,17}$	30 521,65	0,40	- 203,25
$37_{5,33} \rightarrow 37_{5,32}$	32 054,41	17,9	- 1 213,9
$6_{1,6} \rightarrow 6_{1,5}$	34 378,83	0,20	- 6,66
$13_{3,12} \rightarrow 13_{3,11}$	36 818,63	0,43	- 68,43
$29_{4,26} \rightarrow 29_{4,25}$	36 935,83	4,37	- 673,3
$8_{3,7} \rightarrow 9_{1,8}$	38 579,95	- 0,03	- 34,05
$21_{3,19} \rightarrow 21_{3,18}$	39 394,06	0,57	- 280,8
$18_{3,15} \rightarrow 17_{4,14}$	39 537,98	0,12	180,27
$38_{5,34} \rightarrow 38_{5,33}$	40 304,99	23,6	- 1 576,2
$12_{2,10} \rightarrow 11_{3,9}$	41 054,52	0,02	38,02
$1_{1,1} \rightarrow 2_{1,2}$	43 303,62	- 0,16	0,06
$1_{0,1} \rightarrow 2_{0,2}$	44 911,68	- 0,13	- 0,31
$7_{1,7} \rightarrow 7_{1,6}$	45 801,01	0,25	- 11,88
$30_{4,27} \rightarrow 30_{4,26}$	46 548,71	6,3	-884,3
$1_{1,0} \rightarrow 2_{1,1}$	46 581,22	- 0,06	- 0,03
$14_{2,13} \rightarrow 14_{2,12}$	47 554,53	0,43	- 98,81
$20_{4,17} \rightarrow 21_{3,18}$	47 787,55	0,00	- 530,45
$14_{3,12} \rightarrow 15_{2,13}$	49 020,21	- 0,27	195,89
$22_{3,20} \rightarrow 22_{3,19}$	49 949,28	0,62	- 378,8
$31_{4,28} \rightarrow 31_{4,27}$	57 900,36	8,20	- 1 140,6
$8_{1,8} \rightarrow 8_{1,7}$	58 815,41	0,34	- 19,66
$15_{2,14} \rightarrow 15_{2,13}$	60 007,61	0,54	- 137,9
$23_{3,21} \rightarrow 23_{3,20}$	62 285,14	1,17	- 498,3
$2_{1,2} \rightarrow 3_{1,3}$	64 936,26	- 0,13	- 0,36
$17_{3,14} \rightarrow 16_{4,13}$	66 526,97	0,07	96,40
$1_{0,1} \rightarrow 1_{1,0}$	67 094,56	- 0,02	- 1,53
$2_{0,2} \rightarrow 3_{0,3}$	67 291,23	- 0,01	- 1,05

$2_{2,1} \rightarrow 3_{2,2}$	67 414,74	0,02	0,96
$2_{2,0} \rightarrow 3_{2,1}$	67 536,17	- 0,09	1,00
$9_{2,8} \rightarrow 10_{1,9}$	68 412,10	0,27	- 55,52
$2_{0,2} \rightarrow 2_{1,1}$	68 764,14	0,09	- 1,25
$11_{2,9} \rightarrow 10_{3,8}$	68 924,59	0,09	2,11
$2_{1,1} \rightarrow 3_{1,2}$	69 851,92	- 0,13	- 0,75
$32_{4,29} \rightarrow 32_{4,28}$	71 110,88	11,0	- 1 445,4
$3_{0,3} \rightarrow 3_{1,2}$	71 324,89	0,02	- 0,95
$3_{1,3} \rightarrow 4_{1,4}^*$	86 545,92	- 0,41	- 1,35
$3_{0,3} \rightarrow 4_{0,4}^*$	89 579,18	- 0,15	- 2,45
$3_{2,2} \rightarrow 4_{2,3}^*$	89 861,52	- 0,05	0,18
$3_{3,1} \rightarrow 4_{3,2}^*$	89 348,32	- 0,10	3,46
$3_{3,0} \rightarrow 4_{3,1}^*$	89 950,34	0,01	3,46
$3_{2,1} \rightarrow 4_{2,2}^*$	90 164,52	- 0,26	0,15
$3_{1,2} \rightarrow 4_{1,3}^*$	93 098,46	- 0,01	- 2,31
$18_{2,17} \rightarrow 18_{2,16}$	107 638,11	- 1,1	- 318,67
$4_{1,4} \rightarrow 5_{1,5}^*$	108 127,00	0,10	- 3,09
$4_{0,4} \rightarrow 5_{0,5}^*$	111 746,65	- 0,30	- 4,88
$4_{2,3} \rightarrow 5_{4,1}^*$	112 287,29	0,05	- 1,50
$4_{4,0} \rightarrow 5_{4,1}^*$	112 432,60	- 0,13	8,35
$4_{3,2} \rightarrow 5_{3,3}^*$	112 459,70	0,06	2,56
$4_{3,1} \rightarrow 5_{3,2}^*$	112 467,04	0,01	2,56
$4_{2,2} \rightarrow 5_{2,3}^*$	112 891,75	0,21	- 1,80
$4_{1,3} \rightarrow 5_{1,4}^*$	116 311,35	- 0,27	- 4,99
$5_{1,5} \rightarrow 6_{1,6}^*$	129 671,70	- 0,32	- 5,71
$27_{3,25} \rightarrow 27_{3,24}$	130 166,13	0,92	- 1 228,5
$7_{1,7} \rightarrow 8_{0,8}$	130 890,19	- 0,06	- 25,16

$5_{0,5} \rightarrow 6_{0,6}$	133 767,07	- 0,33	- 7,94
$5_{2,4} \rightarrow 6_{2,5}$	134 686,37	- 0,13	- 4,34
$5_{5,0} \rightarrow 6_{5,1}$	134 920,24	0,34	16,38
$5_{4,1} \rightarrow 6_{4,2}$	134 938,54	0,15	7,44
$5_{4,2} \rightarrow 6_{4,3}$	134 938,54	0,15	7,44
$5_{3,3} \rightarrow 6_{3,4}$	134 985,63	0,23	0,44
$5_{3,2} \rightarrow 6_{3,3}$	135 004,87	0,20	0,42
$5_{2,3} \rightarrow 6_{2,4}$	135 737,70	- 0,16	- 5,04
$5_{1,4} \rightarrow 6_{1,5}$	139 481,72	- 0,12	- 9,02
$8_{0,8} \rightarrow 9_{0,9}$	198 755,21	0,00	- 24,51
$8_{2,7} \rightarrow 9_{2,8}$	201 673,72	0,04	- 21,73
$8_7 \rightarrow 9_7$	202 409,17	0,74	44,48
$8_8 \rightarrow 8_8$	202 413,65	1,32	66,82
$8_6 \rightarrow 9_6$	202 418,61	0,94	25,24
$8_5 \rightarrow 9_5$	202 450,01	0,50	8,64
$8_{4,5} \rightarrow 9_{4,6}$	202 528,30	0,87	- 4,50
$8_{4,4} \rightarrow 9_{4,5}$	202 530,00	0,40	- 5,01
$8_{3,6} \rightarrow 9_{3,7}$	202 654,46	0,30	- 15,64
$8_{3,5} \rightarrow 9_{3,6}$	202 815,16	- 0,08	- 15,97
$8_{2,6} \rightarrow 9_{2,7}$	205 127,82	0,02	- 26,43

* Raies mesurées par R. Wertheimer (7)

BIBLIOGRAPHIE

=====

1. - A. Bauer, J. Bellet, P. Pouzet et A. Rémy
Comptes rendus 259, 1964, p. 761
2. - J. Bellet - Thèse Annales Phys. 10, 1965, p. 827
3. - J. Bellet, C. Samson et R. Van Riet Bull. Acad. Roy. Belg.
8, 1965, p. 893
4. - A.G. Smith, W. Gordy, J.W. Simmons et W.V. Smith.
Phys. Rev. 75, 1949, p. 260
5. - W.C. King et W. Gordy Phys. Rev. 93, 1954, P. 407
6. - G. Jones et W. Gordy Phys. Rev. 135, 1964, A295
7. - R. Wertheimer Thèse Faculté des Sciences de Paris 1956
8. - H. Forest Thèse de 3ème Cycle Faculté des Sciences de Lille 1962
9. - J. Lemaire DEA Faculté des Sciences de Lille (à paraître)
10. - R. Wertheimer, J. Bellet, F. Caille, J. Carlier, J. Messelyn,
A. Specq. J. Phys. Rad. 24, Suppl. au N° 3, 1963, p. 9A
11. - Ch. Abbar Thèse Faculté des Sciences de Lille (à paraître)
12. - A. Bauer Thèse 3ème Cycle Faculté des Sciences de Lille 1964
13. - J. Carlier D.E.S. Faculté des Sciences de Lille 1961
14. - J.C. Vanhoutte Mémoire CNAM Lille (à paraître)
15. - R.G. Lerner, J.P. Friend, et B.P. Dailey J. Chem. Phys. 23, 1955
p. 210
16. - R. Trombarulo, A. Clark et C. Hearn J. Chem. Phys. 28, 1958,
p. 736
17. - H. Kim, R. Keller et W.D. Gwin J. Chem. Phys. 37, 1962, p; 2748
18. - G. Erlandson J. Chem. Phys. 25, 1956, p. 379
19. - G. Erlandson J. Chem; Phys. 28, 1958, p. 71
20. - R. Wertheimer Arc Sci. 10, 1957, p; 184
21. - D. Kivelson et E.B. Wilson J; Chem. Phys. 20, 1952, p; 1575
22. - D. Kivelson J. Chem. Phys. 22, 1954, p. 904
23. - R. Wertheimer Cours de D.E.A. Faculté des Sciences de Lille
24. - C.H. Townes et A.l. Schawlow Microwave spectroscopie Mc Graw Hill
25. - J. Bellet, C. Samson et R. WERTHEIMER C.R. Acad. Sci. 262, 1966
p. 1333
26. - R. Sohl, P.P. Budenstein et C.A. Burrus Rev. Sci. Inst. 30, 1959
p; 765

27. - R.G. Lerner, B.P. Dailey et J.P. Friend J. Chem. Phys. 26, 1957
p. 680
28. - L. Bonner et R. Hofstadter J. Chem. Phys. 6, 1938, p. 531
29. - G. Herzberg Infrared and Raman Spectra of Polyatomic molecules
p. 321

-;-;-;-;-



S E C O N D E T H E S E

Propositions données par la Faculté

Techniques optiques et quasi-optiques en ondes centimétriques
et millimétriques. Application à la spectroscopie Hertziennne.

Vu et approuvé

Lille, le 24 Juin 1966

Le Doyen de la Faculté des Sciences de
Lille,

Vu et permis d'imprimer

Pour le Doyen empêché

Le Recteur de l'Académie de Lille,

l'Assesseur,

G. DEBEYRE

J. HEUBEL