

50376
1966
43

50376
1966
43

THÈSES

présentées à la

FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

pour obtenir le grade de Docteur Ès-Sciences Physiques

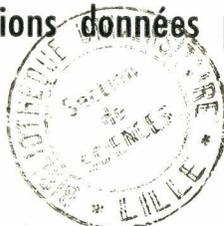
par

Mohand Cherif ABBAR



1^{re} THÈSE : Étude du Spectre de Rotation et de la Structure
du Chlorure de Sulfuryle avec un Spectromètre à
Modulation Stark de haute sensibilité.

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



Soutenues le 16 Décembre 1966, devant la COMMISSION D'EXAMEN

Mr TILLIEU	Président
Mr WERTHEIMER	Examinateur
Mr SCHILTZ	Examinateur
Mr ROIG	Invité

UNIVERSITE DE LILLE

-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-

FACULTE DES SCIENCES

-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-

DOYENS HONORAIRES :

MM. PRUVOST, LEFEBVRE, PARREAU.

PROFESSEURS HONORAIRES :

MM. ARNOULT, BEGHIN, BROCHARD, CAU, CHAPELON, CHAUDRON,
CORDONNIER, DEHEUVELS, DEHORNE, DOLLE, FLEURY,
GERMAIN, KOURGANOFF, LAMOTTE, LELONG, Mme LELONG,
MM. MAZET, MICHEL, NORMANT, PARISELLE, PASCAL,
PAUTHENIER, ROIG, ROSEAU, ROUBINE, WIEMANN,
ZAMANSKI, KAMPE DE FERIET, ROUELLE.

DOYEN :

Monsieur TILLIEU, Professeur de Physique.

ASSESSEURS :

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 Industrielles
BONTE Géologie appliquée
BOUGHON Mathématiques
BOUISSET Physiologie animale
BOURIQUET Botanique
CELET Géologie
CORSIN Paléobotanique
DECUYPER Mathématiques
DEDEKER Professeur associé de Mathématiques
DEFRETIN Biologie maritime
DEHORS Physique industrielle
DELATTRE Géologie
DELEAU Géologie
DELHAYE Chimie minérale

A MA FEMME,

A MES ENFANTS.

INTRODUCTION

La structure des molécules et la nature de leurs liaisons interatomiques peuvent être obtenues par différentes méthodes telles que la diffraction électronique, les mesures de moments dipolaires électriques et la spectroscopie de vibration rotation en infra-rouge ou en Raman. La spectroscopie hertzienne permet cependant de meilleurs résultats grâce à la haute précision des mesures et au fait que ces mesures atteignent directement l'énergie de rotation. C'est ce qui explique le grand usage qui en a été fait, pendant les années qui ont suivi l'expérience de Cleeton et William (1933), pour l'étude de la quasi totalité des molécules linéaires et symétriques polaires. Par contre, son extension aux molécules asymétriques s'est heurtée à la grande complexité des spectres et des calculs. Seules quelques-unes de ces molécules, possédant la particularité d'être presque symétriques ou sphériques, ont été abordées.

Notamment, à l'exception de SOF_2 (63) et de SO_2F_2 "presque sphérique" (52), aucune étude des composés halogénés SOY_2 ou SO_2Y_2 n'a été faite. Ces molécules présentent pourtant un moment dipolaire assez important et sont parmi les rares exemples où le couplage quadripolaire des liaisons SCl et SBr peut être observé en spectroscopie hertzienne. C'est que leur instabilité en phase vapeur rend leur étude encore plus malaisée.

Lorsque cette difficulté expérimentale a été contournée, nous nous sommes intéressés particulièrement à SO_2Cl_2 qui est une molécule fortement asymétrique, mais qui présente l'avantage sur SOCl_2 d'avoir un axe de symétrie d'ordre 2 qui facilite à priori l'interprétation de son spectre, et sur SO_2Br_2 ou SOBr_2 d'être beaucoup moins instable. L'identification complète du spectre observé (plus de 1 000 raies) comprenant les transitions des différentes espèces isotopiques dans de nombreux états de vibration excités, ne peut être évidemment entreprise par un seul expérimentateur; en effet, citons à titre indicatif, qu'une

telle étude sur SO_2 (moins de 250 raies) a fait l'objet, de 1954 à 1965, de plus de 20 publications émanant de plus de 10 équipes différentes. Nous nous sommes donc proposés, au départ, la détermination des moments d'inertie des molécules de $\text{S}^{32}\text{O}_2^{16}\text{Cl}_2^{35}$ et $\text{S}^{32}\text{O}_2^{16}\text{Cl}^{35}\text{Cl}^{37}$ par l'identification de quelques raies seulement, choisies dans les deux types de transitions possibles (R ou P et Q). Par la suite, nous nous sommes rendus compte que la complexité extrême du spectre ne permettait pas de faire confiance à de tels résultats. Nous avons été conduits à une étude beaucoup plus détaillée que prévue, des seules transitions de type (Q) rencontrées en abondance dans la gamme de fréquences où nous sommes le mieux équipés.

Dans la première partie nous rappelons, aussi brièvement que possible, la théorie de l'énergie de rotation et celle du couplage quadripolaire des molécules asymétriques. Nous y justifions, à partir des résultats généraux de Condon et Shortley (34), le calcul des intensités relatives des composantes hyperfines dans l'approximation de J élevé.

Dans la deuxième partie nous décrivons le spectromètre Stark construit, en insistant quelque peu sur les détails qui ont permis : son emploi à l'étude de cette molécule instable et corrosive, et sa haute sensibilité nécessitée par la faible intensité du spectre.

Les résultats expérimentaux qui ont servi de point de départ à l'interprétation du spectre y sont également donnés.

La troisième partie décrit les méthodes d'identification et de contrôle que nous avons mises au point préalablement à cette interprétation.

Enfin, dans la quatrième partie, la correction de la distorsion centrifuge est abordée et permet la confrontation entre la théorie et le spectre identifié. On y verra que la structure qui en est déduite diffère, comme dans SOF_2 et SO_2F_2 , de celle donnée par la diffraction électronique.

PREMIERE PARTIE

I. ENERGIE DE ROTATION

Le problème de l'énergie de rotation de la molécule asymétrique a d'abord été résolu pour la molécule supposée rigide (1). La haute précision des mesures de fréquence en spectroscopie hertzienne a vite montré l'insuffisance de cette approximation. Plusieurs auteurs, dont Wilson (2,3,4,5,6,7), Darling, Dennison (8), plus récemment Strangberg (9,10) et Nielsen (11), se sont attachés à résoudre le problème de la distorsion centrifuge et de l'interaction de rotation vibration. Nous essaierons d'en dégager les éléments nécessaires à la suite de cet exposé, sans entrer dans le détail des calculs.

En première approximation, l'énergie de la molécule peut être décomposée en trois parties : l'énergie électronique, l'énergie de vibration et l'énergie de rotation. Ces énergies sont en général, de l'ordre de grandeur du "quantum" électromagnétique $h\nu$ des domaines du visible pour la première, de l'infra-rouge pour la seconde et du hertzien pour la troisième.

Nous ne nous intéressons qu'à l'énergie de rotation de la molécule que nous supposons dans son état électronique fondamental. Le mouvement électronique se séparant complètement, suivant l'approximation de Born Oppenheimer (12), sera omis. L'énergie de vibration ne sera considérée que pour tenir compte de son interaction avec l'énergie de rotation.

I.A. HAMILTONIEN DE LA MOLECULE

1. Dans ce cas l'énergie cinétique de la molécule rapportée à un système d'axes ($g = x, y, z$) lié à son centre de masse s'écrit (2,14) :

$$2T = \sum_{gg'} \mu_{gg'} (P_g - \pi_g)(P_{g'} - \pi_{g'}) + \sum_k P_k^2 \quad \text{I.1}$$

où, $\vec{\omega}$ étant la vitesse de rotation de l'ensemble par rapport à un repère fixe et Q_k les coordonnées normales,

$$P_g = \frac{\partial T}{\partial \omega_g}, \quad P_k = \frac{\partial T}{\partial Q_k},$$

π_g est la composante du moment cinétique d'origine interne, et $(\mu_{gg'})$ le tenseur inverse du tenseur instantané d'inertie.

2. La molécule étant supposée isolée, son hamiltonien est :

$$H = T + V(Q_k) \quad \text{où } V(Q_k) \text{ est le potentiel de vibration.}$$

En tenant compte du fait que P_g commute avec π_g et que les $\mu_{gg'}$, ne dépendent que des coordonnées de vibration, H est écrit par Allen et Cross (14) d'après Wilson et Howard (2) :

$$\begin{aligned} H = & \frac{1}{2} \sum_{gg'} \mu_{gg'} P_g P_{g'} - \sum_g h_g P_g \\ & + \frac{1}{2} \sum_{gg'} \mu^{1/4} \pi_g \mu_{gg'} \mu^{-1/2} \pi_{g'} \mu^{1/4} + \frac{1}{2} \sum_k \mu^{1/4} P_k \mu^{-1/2} P_k \mu^{1/4} \\ & + V(Q_k) \end{aligned} \quad \text{I.2a}$$

avec :

$$h_g = \frac{1}{2} \sum_{g'} (\mu^{-1/4} \mu_{gg'} \pi_{g'} \mu^{1/4} + \mu^{1/4} \pi_{g'} \mu_{g'g} \mu^{-1/4}) \quad \text{I.2b}$$

et :

$$\mu = \Delta (\mu_{gg'}) \quad \text{I.2c}$$

H n'est pas diagonal dans la représentation $|VR\rangle$. On peut le séparer en deux parties :

$$H = (H_R^0 + H_V^0) + H'$$

où $(H_R^0 + H_V^0)$ représente la partie diagonale et H' la partie non diagonale. H' peut être considéré comme un hamiltonien de perturbation. On l'écrit :

$\lambda H_1 + \lambda^2 H_2 + \dots$. Soit donc :

$$H = (H_R^0 + H_V^0) + \lambda H' + \lambda^2 H_2 + \dots \quad \text{I.3a}$$

Jordh1 (15) montre qu'il est possible de transformer la matrice de H en une autre matrice dont les termes non diagonaux en V sont tous d'ordre supérieur ou égal à λ^2 . En se limitant à l'approximation du deuxième ordre, H peut s'écrire (14) :

$$H = (H_0 + \lambda H_1) + \lambda^2 H_2 \quad \text{I.3b}$$

et ses éléments dans $|VR\rangle$ sont donnés par :

$$\langle VR | H_V^0 + H_R^0 + \lambda H_1 | VR' \rangle + \lambda^2 \sum_{R''V'' \neq V} \frac{\langle VR | H | V''R'' \rangle \langle V''R'' | H | VR' \rangle}{E_V - E_{V''}} \quad \text{I.3c}$$

Dans I.2 les P_g agissent dans l'espace de rotation, les h_g et $\mu_{gg'}$ dans l'espace de vibration. Le premier terme de I.3c se réduit donc, d'après Allen et Cross (14) à :

$$\begin{aligned} (H_0 + \lambda H_1) = E_V + \frac{1}{2} \sum_{gg'} \langle V | \mu_{gg'} | V \rangle \langle R | P_g P_{g'} | R' \rangle \\ - \lambda \sum_g \langle V | h_g | V \rangle \langle R | P_g | R' \rangle \end{aligned} \quad \text{I.4a}$$

et le deuxième terme, où on remplace H par la première ligne de I.2a, donne :

$$\begin{aligned}
 & \frac{1}{4} \sum_{gg'jj'} \langle R | P_g P_{g'} P_j P_{j'} | R' \rangle \sum_{v'' \neq v} \langle v | \mu_{gg'} | v'' \rangle \langle v'' | \mu_{jj'} | v \rangle / E_v - E_{v''} \\
 & - \frac{1}{2} \sum_{jkl} \langle R | P_j P_k P_l | R' \rangle \sum_{v'' \neq v} \langle v | h_l | v'' \rangle \langle v'' | \mu_{jk} | v \rangle / E_v - E_{v''} \\
 & - \frac{1}{2} \sum_{j'k'\ell'} \langle R | P_{j'} P_{k'} P_{\ell'} | R' \rangle \sum_{v'' \neq v} \langle v | \mu_{j'k'} | v'' \rangle \langle v'' | h_{\ell'} | v \rangle / E_v - E_{v''} \\
 & + \sum_{gg'} \langle R | P_g P_{g'} | R' \rangle \sum_{v'' \neq v} \langle v | h_g | v'' \rangle \langle v'' | h_{g'} | v \rangle / E_v - E_{v''} \quad \text{I.5a}
 \end{aligned}$$

3. Dans le cas de vibrations non dégénérées, la correction du premier ordre λH_1 est nulle, puisque dans ce cas $\langle v | h_g | v \rangle = 0$ (14). I.4a se réduit donc à :

$$H_0 + \lambda H_1 = E_v + \frac{1}{2} \sum_{gg'} \langle \mu_{gg'}^{(v)} \rangle P_g P_{g'} \quad \text{I.4b}$$

Dans I.5a les termes cubiques en $P_g P_{g'}$, $P_{g''}$ se réduisent (2 et 14) à des carrés du type $P_g P_{g'}$. Les deuxième et troisième lignes de I.5a se réduisent donc à des termes de la forme :

$$\sigma_{gg'}^{(v)} P_g P_{g'} \quad \text{I.5b}$$

En les groupant avec ceux de la quatrième ligne de I.5a, et en ajoutant la première ligne, nous obtenons la contribution de $\lambda^2 H_2$ à l'énergie de rotation :

$$\frac{1}{2} \sum_{gg'} \sigma_{gg'}^{(v)} P_g P_{g'} + \frac{1}{4} \sum_{gg'jj'} \tau_{gg'jj'}^{(v)} P_g P_{g'} P_j P_{j'} \quad \text{I.5c}$$

Soit au total, en omettant l'énergie de vibration :

$$H_R^{(v)} = \frac{1}{2} \sum (\mu_{gg'}^{(v)} + \sigma_{gg'}^{(v)}) P_g P_{g'} + \frac{1}{4} \sum \tau_{gg'jj'}^{(v)} P_g P_{g'} P_j P_{j'} \quad \text{I.6a}$$

ou encore, puisque les $\mu_{gg'}^{(v)}$ et $\sigma_{gg'}^{(v)}$ sont des constantes pour un état de vibration donné :

$$H = \frac{1}{2} \sum \alpha_{gg'}^{(v)} P_g P_{g'} + \frac{1}{4} \sum \tau_{gg'jj'}^{(v)} P_g P_{g'} P_j P_{j'} \quad \text{I.6b}$$

Les $\alpha_{gg'}^{(v)}$ sont les éléments du tenseur inverse d'inertie de la molécule dans l'état de vibration $|V\rangle$. Si nous choisissons pour g les axes principaux d'inertie de cette molécule, $\alpha_{gg'}^{(v)} = 0$ pour $g \neq g'$ et $H_R^{(v)}$ s'écrit :

$$H_R^{(v)} = (A'_v P_a^2 + B'_v P_b^2 + C'_v P_c^2) + \frac{1}{4} \sum_{gg'jj'} \tau_{gg'jj'}^{(v)} P_g P_{g'} P_j P_{j'} \quad \text{I.7a}$$

$$H_R^{(v)} = H_0^{(v)} + H_1^{(v)}.$$

Les $\tau_{gg'jj'}^{(v)} = \sum_{v'' \neq v} \langle v | \mu_{gg'} | v'' \rangle \langle v'' | \mu_{jj'} | v \rangle / E_v - E_{v''}$ I.7b

sont des constantes pour un $|V\rangle$ donné. Ils sont au nombre de 9 dans le cas de la symétrie C_{2v} .

Comme pour les termes cubiques en $P_g P_{g'} P_j$ non nuls de I.5a, Kivelson et Wilson (7) montrent, par les règles de commutation des moments cinétiques (13) et en se limitant aux éléments diagonaux, que les termes du type $P_g P_j P_g P_j$ se réduisent à des carrés du type P_g^2 . $H_1^{(v)}$ se sépare donc en deux parties :

$$H_1^{(v)} = \sum_g \tau_{gg}''^{(v)} P_g^2 + \frac{1}{4} \sum_{gj} \tau_{ggjj}'^{(v)} P_g^2 P_j^2 \quad \text{I.8a}$$

La première partie de I.8a peut être incluse dans $H_0^{(v)}$ de I.7a; on obtient :

$$H_R^{(v)} = A_v P_a^2 + B_v P_b^2 + C_v P_c^2 + \frac{1}{4} \sum_{gj} \tau_{ggjj}'^{(v)} P_g^2 P_j^2 \quad \text{I.8b}$$

$$H_R^{(v)} = H_0^{(v)} + H_1^{(v)} \quad \text{I.8c}$$

A ce stade des calculs il apparaît une ambiguïté quand au sens physique des quantités A_v, B_v, \dots de I.8b. Les constantes réelles d'inertie de la molécule moyenne, dans l'état de vibration $|V\rangle$, sont-elles les A_v de I.8b ou les

ou les A'_v de I.7a ?

Puisque les $\tau''_{gg}^{(v)}$ ne dépendent aucunement de l'énergie de rotation il est logique de les considérer comme une partie de l'interaction de rotation vibration, au même titre que σ'_{gg} , de I.5b, et non comme une perturbation de distorsion centrifuge. Les A'_v seront donc considérés comme les constantes d'inertie réelles ou "effectives" de la molécule moyenne dans l'état $|V\rangle$, les A'_v de I.7a étant seulement une première approximation de ces constantes "effectives". Cela nous conduit à ne faire qu'une distinction : les constantes d'inertie d'équilibre A_e, B_e, C_e et les constantes d'inertie effectives de la "molécule moyenne" dans l'état de vibration $|V\rangle, A'_v, B'_v, C'_v$.

$H_0^{(v)}$ a la forme de l'hamiltonien d'un rotateur rigide. Comme dans la suite de ce travail nous ne considérons que l'état de vibration fondamental, A'_v sera désigné simplement par A et $H_0^{(v)}$ par H_0 . $H_1^{(v)}$ désigne, par sa forme même, l'effet de distorsion centrifuge, compte tenu de l'interaction de rotation et de vibration au deuxième ordre (dans l'espace de vibration) au sens habituel de la théorie des perturbations. Etant petit devant H_0 , il est considéré comme une perturbation de l'énergie de rotation et est traité comme tel au premier ordre dans l'espace de rotation.

I.B. PROBLEME DES VALEURS PROPRES.

1. Valeur propre de H_0 .

Le problème de la détermination de la valeur propre de H_0 a été résolu par King, Hainer et Cross (1). On en trouvera un exposé complet dans (14) et (16).

En introduisant :

$$\kappa = \frac{2B - A - C}{A - C} \quad \text{le paramètre d'asymétrie,}$$

$$\hbar \sqrt{J(J+1)} \quad \text{le moment cinétique total,}^*$$

* En général le module d'un moment cinétique sera exprimé dans la suite en unité \hbar

Mh sa projection P_z sur un axe fixe de l'espace,
 et Kh sa projection P_z sur l'axe de symétrie de la molécule,
 la matrice représentant H_0 dans la base $|JKM\rangle$ du rotateur symétrique se sépare
 en deux parties :

$$H_0 = \frac{A + C}{2} J(J+1) + \frac{A - C}{2} E_{(\kappa)} \quad \text{I.9}$$

Dans la base $|JKM\rangle$ les éléments non nuls de la matrice $E_{(\kappa)}$ sont :

$$\langle JKM | E_{(\kappa)} | JKM \rangle = F J(J+1) + (G-F) K^2 \quad \text{I.10}$$

$$\langle JKM | E_{(\kappa)} | JK\pm 2, M \rangle = H \left[f(J, K\pm 1) \right]^{1/2}$$

avec :

$$f(J, n) = f(J, -n) = \frac{1}{4} \left[J(J+1) - n(n+1) \right] \left[J(J+1) - n(n-1) \right] \quad \text{I.11a}$$

et :

F	G	H	convention A>B>C
$\frac{1}{2}(\kappa-1)$	1	$-\frac{1}{2}(\kappa+1)$	$P_z = P_a$
0	κ	1	$P_z = P_b$
$\frac{1}{2}(\kappa+1)$	-1	$\frac{1}{2}(\kappa-1)$	$P_z = P_c$

I.11b

Le calcul des valeurs propres de I.9 se réduit à la diagonalisation de $E_{(\kappa)}$. En vue de simplifier cette diagonalisation Wang (17) décompose la matrice $E_{(\kappa)}$, pour un J donné, en sous-matrices rangées suivant la parité de ψ_r par rapport aux opérations de symétrie qui ne modifient pas l'ellipsoïde d'inertie de la molécule. De telles opérations sont au nombre de deux. Il y a donc quatre sous-matrices. Elles se présentent sous la forme :

parité de ψ_r par rapport à la
2ème opération (C_2^z)

		+	-	+	-
parité de ψ_r par rapport à la 1ère opération (C_2^y)	+	E^+			
	+		O^+		
	-			E^-	
	-				O^-
ordre de la sous-matrice	J pair	$\frac{1}{2}(J+2)$	$\frac{1}{2} J$	$\frac{1}{2} J$	$\frac{1}{2} J$
	J impair	$\frac{1}{2}(J+1)$	$\frac{1}{2}(J+1)$	$\frac{1}{2}(J-1)$	$\frac{1}{2}(J+1)$

I.12

Les coefficients* des différentes sous-matrices sont calculés à partir de I.10, I.11a et I.11b. La base des vecteurs propres de H_0 sera notée conformément à la notation introduite par Mulliken (18) $|J_{K-1K_1} M\rangle$.

La méthode de calcul des valeurs propres de $E_{(\kappa)}$ diffère suivant le problème à traiter et les moyens de calcul dont on dispose.

* Leurs expressions complètes sont données dans (14).

- a. Nous avons écarté les méthodes mises au point pour les molécules à très faible asymétrie. Dans notre cas elles conduisent moins rapidement au résultat.
- b. Dans le problème de l'identification des premières raies d'une molécule, en vue d'un calcul approché des constantes A, B et C, on peut utiliser une des tables de valeurs de $E_{(\kappa)}$. Dans le cas de spectres peu denses, celles établies par Erlandson (19) pour $J \leq 40$ et pour κ variant de 0,1 en 0,1 suffisent. Pour des spectres plus denses, la précision des tables établies par T.E. Turner et Al (20) pour κ variant de 0,01 en 0,01 est nécessaire. Malheureusement elles s'arrêtent à $J = 12$ et leur extension, nécessitant un "temps machine" trop important, était hors de nos moyens. Nous avons heureusement bénéficié de la parution de nouvelles tables (21) établies pour $J \leq 20$ et κ variant de 0,001 en 0,001.
- c. Pour affiner les constantes de rotation d'une molécule à partir des fréquences d'un certain nombre de raies identifiées, on ne peut plus se contenter d'une interpolation effectuée sur les tables signalées ci-dessus; une plus grande précision est nécessaire. κ étant fixé, les valeurs propres peuvent être calculées directement à partir des coefficients des matrices I.12 après avoir choisi une des trois représentations de I.11b. Deux méthodes sont utilisées. Dans la première, due à B. Crawford et Cross (14 et 23), la valeur propre λ de $E_{(\kappa)}$ a été exprimée sous forme de fraction continue. Le calcul, qui se fait par approximations successives, est long et peu commode pour un grand nombre de valeurs propres à calculer. La méthode de diagonalisation de Rutishauser (22), plus rapide, est mieux indiquée. Elle a déjà été expérimentée au Laboratoire de Calcul Numérique de la Faculté des Sciences de Lille pour SO_2 (24). Nous l'utiliserons ici, bénéficiant ainsi de la mise au point et des tests de contrôle faits par J. Bellet.

On prend généralement une des représentations de I.11b telle que la valeur propre λ à calculer diffère le moins possible du terme diagonal correspondant afin d'obtenir une convergence plus rapide. Dans cette perspective, la représentation $P_z = P_c$ conviendrait aux valeurs propres de K_{-1} faibles devant J, et $P_z = P_a$ à celles de K_{-1} du même ordre que J. Cependant, comme la méthode de diagonalisation adoptée donne toutes les valeurs propres de la matrice à la fois,

la représentation choisie n'a pas d'importance pour le temps de calcul. Nous avons gardé la représentation $P_z = P_a$ utilisée pour SO_2 (24).

2. Effet de la distorsion centrifuge.

Dans la suite de ce travail nous nous limiterons à la correction du premier ordre introduite par H_1 et calculée par Kivelson et Wilson (7), ce qui revient à ne garder que les éléments diagonaux de H_1 dans la représentation $|J_{K-1} K_1^M\rangle$. Tous calculs faits, cette correction s'exprime sous la forme :

$$H_1 = A_1 E_0^2 + A_2 E_0 J(J+1) + A_3 J^2 (J+1)^2 + A_4 J(J+1) \langle P_z^2 \rangle + A_5 \langle P_z^4 \rangle + A_6 E_0 \langle P_z^2 \rangle \quad I.13$$

où E_0 est l'énergie du rotateur rigide calculée ci-dessus, A_1, A_2, \dots, A_6 des fonctions des A_V et des τ'_{ggjj} de I.8a. Ces fonctions sont données en appendice dans (7).

Calcul de $\langle P_z^2 \rangle$ et $\langle P_z^4 \rangle$ (7) :

A l'opérateur $E_{(\kappa)}$ qui décrit l'énergie réduite $E_{(\kappa)}$ ajoutons l'opérateur $q \pi$ auquel on impose la condition d'être diagonal dans la base $|JKM\rangle$. On a :

$$E'_{(\kappa q)} = E_{(\kappa)} + q \pi$$

où q est une variable arbitraire introduite pour la commodité du calcul. La valeur moyenne de π est :

$$\langle \pi \rangle = \left[\frac{\partial \lambda'(\kappa, q)}{\partial q} \right]_{q=0}$$

où λ' est la valeur propre de l'opérateur E' . λ' peut être calculé de la même façon que λ de $E_{(\kappa)}$, par exemple par la méthode des fractions continues signalée ci-dessus. La dérivée par rapport à q de cette fraction conduit à $\langle \pi \rangle$.

Kivelson et Wilson en donnent l'expression complète (7). Il suffit d'y remplacer $\langle JKM|\pi|JKM\rangle$ par K^2 pour avoir $\langle P_z^2\rangle$ ou par K^4 pour avoir $\langle P_z^4\rangle$ I.14
 Cette expression a été également expérimentée dans le cas de SO_2 (24).

En résumé, quand les constantes A, B, C, A_1, A_2, \dots sont connues avec une précision suffisante, le problème théorique du calcul des valeurs propres de H_R , et par suite des fréquences des transitions, est entièrement résolu. L'énergie est donnée par :

$$E = E_0 + A_1 E_0^2 + A_2 E_0 J(J+1) + A_3 J^2 (J+1)^2$$

$$+ A_4 J(J+1) \langle P_z^2 \rangle + A_5 \langle P_z^4 \rangle + A_6 E_0 \langle P_z^2 \rangle \quad \text{I.15a}$$

$$E_0 = \frac{A+C}{2} J(J+1) + \frac{A-C}{2} E_{J_{K-1}K_1}^{(\kappa)} \quad \text{I.15b}$$

II. INTENSITE DES TRANSITIONS

Dans la théorie de Van Vleck Weisskopf (25) et dans le système us, le coefficient d'absorption d'un gaz est donné par :

$$\gamma = \frac{8\pi^2 N}{3ckT} f_v f_r |\mu_{ij}|^2 \nu^2 \left[\frac{1/2\pi\tau}{(\nu-\nu_0)^2 + (1/2\pi\tau)^2} + \frac{1/2\pi\tau}{(\nu+\nu_0)^2 + (1/2\pi\tau)^2} \right]$$

soit, pour $\nu = \nu_0$ fréquence d'absorption maximum :

$$\gamma_{\max} = \frac{8\pi^2 N}{3ckT} f_v f_r |\mu_{ij}|^2 \frac{\nu_0^2}{\Delta\nu} \quad \text{I.16}$$

où $\Delta\nu = 1/2\pi\tau$, (τ = durée moyenne entre deux chocs).

N = nombre de molécules par cm^3 ,

$$f_v = e^{-W_v/kT} / \sum_v e^{-W_v/kT} \quad \text{I.17a}$$

$$\text{et } f_r = (2J+1) e^{-W_{J, K-1K_1}/kT} / \sum_{J, K-1K_1} (2J'+1) e^{-W_{J', K'-1K'_1}/kT} \quad \text{I.17b}$$

f_v et f_r mesurent le pourcentage de molécules dans l'état de vibration $|V\rangle$ et de rotation $|J, K-1K_1\rangle$ à la température absolue T et à l'équilibre thermodynamique.

Lorsque $kT \gg A$ (A = constante de rotation définie précédemment) (26) :

$$\sum_{J, K-1K_1} (2J'+1) e^{-W_{J', K'-1K'_1}/kT} = \left[\frac{\pi}{ABC} \left(\frac{kT}{h} \right)^3 \right]^{1/2}$$

Dans ce cas on a :

$$\gamma_{\max} = \frac{8\pi h N}{3c(kT)^2} f_v \left[\frac{\pi h ABC}{kT} \right]^{1/2} (e^{-W_{J, K-1K_1}/kT}) (2J+1) |\mu_{ij}|^2 \frac{\nu^2}{\Delta\nu}$$

où $|\mu_{ij}|^2$ représente la probabilité de la transition dipolaire électrique à partir du niveau $(J_{K_{-1}K_1}^M)$ noté i, aux niveaux $(J_{K_{-1}K_1}^{M'})$, de même $J_{K_{-1}K_1}^{M'}$, notés j.

Si μ est dirigé suivant l'axe principal g de la molécule, sa composante suivant un axe fixe de l'espace F est :

$$\mu_F = \phi_{Fg} \mu_g \tag{I.17c}$$

où ϕ_{Fg} est le cosinus directeur de g par rapport à F. Pour un champ non polarisé et dans un espace isotrope, la probabilité de transition $|\mu_{ij}|^2$ est donc donnée par :

$$|\mu_{ij}|^2 = \mu_g^2 \sum_{FM'} |\langle J_{K_{-1}K_1}^M | \phi_{Fg} | J_{K_{-1}K_1}^{M'} \rangle|^2 \tag{I.17d}$$

(en spectroscopie hertzienne où l'onde est polarisée, on en prend 1/3)
Elle est indépendante de M, ce qui permet d'exprimer la probabilité globale des 2J+1 transitions de même $J_{K_{-1}K_1}$ par :

$$\mu_g^2 g_{S_{ij}} = (2J+1) |\mu_{ij}|^2 \tag{I.17e}$$

γ_{\max} s'écrit alors :

$$\gamma_{\max} = \frac{8\pi h N}{3c(kT)^2} f_\nu \left(\frac{\pi h ABC}{kT}\right)^{1/2} \cdot e^{-W_{J_{K_{-1}K_1}}/kT} \cdot \mu_g^2 g_{S_{ij}} \frac{\nu^2}{\Delta\nu} \tag{I.18}$$

Pour un état de vibration et une température donnés, I.18 peut s'écrire en explicitant i et j :

$$\gamma_{\max} = I(\nu) \cdot e^{-W_{J_{K_{-1}K_1}}/kT} \cdot \mu_g^2 \frac{\nu^2}{\Delta\nu} g_S (J_{K_{-1}K_1} ; J'_{K_{-1}K_1}) \tag{I.19a}$$

et le calcul des intensités relatives se réduit à celui de $g_S (J_{K_{-1}K_1} ; J'_{K_{-1}K_1})$ et de $e^{-W_{J_{K_{-1}K_1}}/kT}$.

Cette dernière quantité sera pratiquement égale à l'unité pour toutes les transitions que nous aurons à considérer.

ξ_S , défini (I.17c, I.17d et I.17e) par :

$$\xi_S (J_{K-1}K_1, J'_{K-1}K'_1) = \sum_{MM'F} | \langle J_{K-1}K_1 M | \phi_{FG} | J'_{K-1}K'_1 M' \rangle |^2 \quad \text{I.17b}$$

se ramène (34), par application du théorème de Wigner-Eckart (13) à :

$$\xi_S (J_{K-1}K_1, J'_{K-1}K'_1) = | \langle J_{K-1}K_1 | \phi_{Zg} | J'_{K-1}K'_1 \rangle |^2 (2J+1) \Xi (JJ')$$

où : $\Xi(J, J+1) = (J+1)(2J+3)$; $\Xi(J, J) = J(J+1)$; $\Xi(J, J-1) = J(2J-1)$

Si la matrice T qui diagonalise I.9 est connue, nous avons :

$$\phi_{FG} = T^{-1} \phi_{FG}^S T \quad \text{I.19c}$$

où les ϕ_{FG}^S sont, dans la toupie symétrique, les cosinus directeurs des axes principaux d'inertie (g) par rapport aux axes F; ils sont connus. Le calcul de $S (J_{K-1}K_1, J'_{K-1}K'_1)$ est donc possible, mais long et compliqué. Comme une grande précision sur les quantités S n'est pas nécessaire on se contente, pour les molécules faiblement asymétriques, de l'approximation $\phi_{Zg} = \phi_{Zg}^S$ et pour les molécules fortement asymétriques, de l'interpolation à partir des tables de Schwendeman et Laurie (27). Ces tables s'arrêtant à $J = 12$, nous avons cherché une méthode de calcul approché pour les transitions qui nous intéressent et qui correspondent à des J plus élevés. Cette méthode est donnée en (3.§IV.2).

Rappel des règles de sélection.

Par des considérations de symétrie, les éléments $S(J_{K-1}K_1, J'_{K-1}K'_1)$ non nuls peuvent être déterminés directement. On distingue donc 3 cas : $g = a, b$ ou c , avec $I_a < I_b < I_c$. La discussion et les résultats en sont classiques. Ils sont résumés dans le tableau suivant, extrait de Townes et Schawlow (26).

Tableau I.1

Parité de K_{-1} et K_1	Symétrie de ψ_r par rapport à la rotation de 180° autour de μ_g		
	$g = a$	$g = b$	$g = c$
e e	+	+	+
e o	+	-	-
o o	-	+	-
o e	-	-	+
Transitions permises : $\Delta J = \pm 1$ et 0	$ee \leftrightarrow eo$	$ee \leftrightarrow oo$	$ee \leftrightarrow oe$
	$oo \leftrightarrow oe$	$eo \leftrightarrow oe$	$oo \leftrightarrow eo$



III. INTERACTION QUADRIPOLAIRE

III.A. ENERGIE DE COUPLAGE QUADRIPOLAIRE.

1. En (1.51) nous avons négligé, dans l'hamiltonien de rotation, l'énergie de liaison des électrons aux charges des noyaux. Les électrons étant animés de mouvements stationnaires de très courtes périodes par rapport à celle de la rotation d'ensemble, leur distribution moyenne peut être considérée comme une distribution statique liée au rotateur. L'approximation précédente n'est donc valable que si l'énergie omise est indépendante de l'orientation de chaque noyau par rapport à l'ensemble de la molécule, c'est à dire si la distribution de charges dans le noyau possède la symétrie sphérique*. Dans le cas contraire (noyau à moment quadripolaire non nul) il faut tenir compte, dans l'hamiltonien de rotation, de la partie de l'énergie de liaison qui dépend de l'orientation du noyau. Ce dernier ayant un moment dipolaire nul et des dimensions très faibles devant celles de la molécule, on montre par un calcul élémentaire que le terme correctif se réduit à :

$$\Delta W = -e^2 \sum_{e,p} \frac{3(\vec{r}_e \cdot \vec{r}_p)^2 - |\vec{r}_e|^2 |\vec{r}_p|^2}{2 |\vec{r}_e|^5}$$

où r_e et r_p sont les distances de l'électron e et du proton p au centre de symétrie du noyau qui est pris comme origine du trièdre fixe O, X, Y, Z dans lequel sont repérées les différentes particules. C'est ce qu'on appelle l'énergie d'interaction quadripolaire; elle s'exprime sous forme de produit tensoriel doublement contracté de 2 tenseurs symétriques d'ordre 2 et de trace nulle (9') : le quadripole nucléaire et le gradient du champ électrique créé par toutes les charges extérieures au noyau. En mécanique classique le quadripole s'exprime par sa seule composante Q suivant l'axe de symétrie du noyau (axe portant le moment

* La notion de symétrie s'entend naturellement pour la distribution moyenne des nucléons.

cinétique $\sqrt{I(I+1)}$, et le gradient du champ électrique par ses composantes suivant les axes principaux d'inertie de la molécule :

$$\partial^2 V / \partial a^2, \quad \partial^2 V / \partial b^2 \quad \text{et} \quad \partial^2 V / \partial c^2.$$

En mécanique quantique, pour établir l'hamiltonien de couplage, on les exprime plutôt par leurs composantes sphériques (9') :

$$\text{avec :} \quad \begin{cases} V_m^e = e \sum_e P_m^e \\ P_0^e = \frac{\sqrt{6}}{2} \frac{3Z_e^2 - |\vec{r}_e|^2}{|\vec{r}_e|^5} \\ P_{\pm 1}^e = \frac{3Z_e (X_e \pm iY_e)}{|\vec{r}_e|^5} \\ P_{\pm 2}^e = \frac{3}{2} \frac{(X_e \pm iY_e)^2}{|\vec{r}_e|^5} \end{cases} \quad \text{et} \quad \begin{cases} Q_m^p = e \sum_p P_m^p \\ P_0^p = \frac{\sqrt{6}}{2} (3Z_p^2 - |\vec{r}_p|^2) \\ P_{\pm 1}^p = 3Z_p (X_p \pm iY_p) \\ P_{\pm 2}^p = \frac{3}{2} (X_p \pm iY_p)^2 \end{cases}$$

et l'énergie de couplage s'écrit :

$$W_Q = \frac{1}{6} \sum_{m=-2}^{m=2} V_m Q_{-m}$$

Les éléments de matrice de chacune de ces composantes s'expriment alors, par application du théorème de Wigner-Eckart (13), en fonction de ceux des composantes d'un tenseur de même ordre formé à partir d'un vecteur de type moment cinétique (9'). Pour exprimer ces éléments de matrice on choisit, pour les composantes du quadripole, la base de vecteurs propres $|\alpha I M_I\rangle$ communs à l'ensemble complet d'observables nucléaires compatibles A, $|\vec{I}|^2$ et $|I_Z|$, et pour celles du gradient du champ électrique, la base analogue $|\beta J M_J\rangle$. Lorsque l'énergie d'interaction est faible devant la différence d'énergie de deux niveaux stationnaires de rotation, de sorte que J reste un bon nombre quantique, on montre que, tous calculs faits, l'hamiltonien d'interaction se réduit (9') à :

$$H_Q = \frac{1}{2} \frac{e q_j Q}{J(2J-1) I (2I-1)} \left[3 (\vec{I}\vec{J})^2 + \frac{3}{2} (\vec{I}\vec{J}) - |\vec{I}|^2 |\vec{J}|^2 \right] \quad \text{I.20}$$

où $Q = \langle \alpha, I, I | \sum_p (3Z_p^2 - |\vec{r}_p|^2) | \alpha I I \rangle$

$$q_j = \langle \beta, J, J | \left(\frac{\partial^2 V}{\partial Z^2} \right)_{\text{en } 0} | \beta J J \rangle$$

Comme en présence du couplage quadripolaire c'est le moment cinétique total $\vec{F} = \vec{J} + \vec{I}$ qui précessionne autour d'un axe fixe Z et que M_I et M_J cessent d'être de bons nombres quantiques, on passe de la représentation $(|\alpha I M_I\rangle, |\beta J M\rangle)$ à la représentation $|\alpha, \beta, I, J, F M_F\rangle$ où chacune des matrices de I.20 est diagonale. Ceci pour un seul noyau.

Si 2 noyaux à moment quadripolaire non nul sont présents dans la molécule, l'hamiltonien total est la somme des deux hamiltoniens individuels. Soit d'après Townes et Barden (28) :

$$H_Q = H_{Q_1} + H_{Q_2}$$

où les indices 1 et 2 désignent, comme dans la suite, les noyaux 1 et 2.

$$\begin{aligned} H_Q = & \frac{1}{2} \left[eQ_1 \left\langle \frac{\partial^2 V}{\partial Z^2} \right\rangle_1 / I_1 (2I_1 - 1) J (2J - 1) \right] \\ & \times \left[3 (\vec{I}_1 \cdot \vec{J})^2 + \frac{3}{2} (\vec{I}_1 \cdot \vec{J}) - |\vec{I}_1|^2 |\vec{J}|^2 \right] \\ & + \frac{1}{2} \left[eQ_2 \left\langle \frac{\partial^2 V}{\partial Z^2} \right\rangle_2 / I_2 (2I_2 - 1) J (2J - 1) \right] \\ & \times \left[3 (\vec{I}_2 \cdot \vec{J})^2 + \frac{3}{2} (\vec{I}_2 \cdot \vec{J}) - |\vec{I}_2|^2 |\vec{J}|^2 \right] \end{aligned} \quad \text{I.21}$$

Pour représenter H_Q on peut choisir soit la base $|I_1 J F_1 I_2 F M_F\rangle$ soit la base $|I_1 I_2 I J F M_F\rangle$ où α_1, α_2 et β sont sous-entendus et ne figureront dans la suite qu'avec leur sens particulier, et où :

$$\vec{I}_1 + \vec{J} = \vec{F}_1 ; \vec{F}_1 + \vec{I}_2 = \vec{F} ; \vec{I}_1 + \vec{I}_2 = \vec{I} ; \vec{I} + \vec{J} = \vec{F}.$$

La première est surtout utilisée dans le cas de deux couplages très différents (28). Dans le cas de noyaux identiques la deuxième convient mieux parce que la diagonalisation de H_Q se simplifie par la séparation de l'équation aux valeurs propres en 2 parties, correspondant l'une aux états symétriques et l'autre aux états antisymétriques. La matrice de H_Q s'obtient à partir de (\vec{I}_1, \vec{J}) et (\vec{I}_2, \vec{J}) . Elle n'est pas diagonale.

Foley (29) puis Myers et Gwinn (30) ont calculé les éléments $\langle I | H_Q | I \rangle$ et $\langle I | H_Q | I \pm 2 \rangle$ qui sont proportionnels à :

$$X^+ = \frac{1}{2} eQ_1 \left\langle \frac{\partial^2 V}{\partial Z^2} \right\rangle_1 + \frac{1}{2} eQ_2 \left\langle \frac{\partial^2 V}{\partial Z^2} \right\rangle_2 \quad \text{I.22}$$

Robinson et Cornwell (31) y ont ajouté les éléments $\langle I | H_Q | I \pm 1 \rangle$ qui sont proportionnels à :

$$X^- = \frac{1}{2} eQ_1 \left\langle \frac{\partial^2 V}{\partial Z^2} \right\rangle_1 - \frac{1}{2} eQ_2 \left\langle \frac{\partial^2 V}{\partial Z^2} \right\rangle_2 \quad \text{I.23}$$

Le calcul de l'énergie quadripolaire pose donc 2 problèmes : le calcul de $\langle \partial^2 V / \partial Z^2 \rangle$ et celui des valeurs propres de I.21.

2. Evaluation de $\left\langle \frac{\partial^2 V}{\partial Z^2} \right\rangle$ dans le cas des molécules asymétriques.

$\frac{\partial^2 V}{\partial Z^2}$ peut être exprimé directement en fonction des composantes de $\vec{\nabla} E$ suivant les axes principaux d'inertie de la molécule. Soit :

$$\frac{\partial^2 V}{\partial Z^2} = \sum_{g g'} \phi_{Zg} \phi_{Zg'} \frac{\partial^2 V}{\partial g \partial g'}$$

où les ϕ_{Zg} sont les cosinus directeurs définis par I.19c dans la représentation $|J_{K-1} K_1, M_J\rangle$. Dans cette base, les termes rectangles ont des éléments diagonaux tous nuls, donc :

$$\begin{aligned} & \left\langle J_{K-1} K_1, M_J = J \left| \frac{\partial^2 V}{\partial Z^2} \right| J_{K-1} K_1, M_J = J \right\rangle \\ & = \sum_g \left\langle J_{K-1} K_1, M_J = J \left| \phi_{Zg}^2 \right| J_{K-1} K_1, M_J = J \right\rangle \frac{\partial^2 V}{\partial g^2} \end{aligned} \quad \text{I.24a}$$

où les éléments de ϕ_{Zg}^2 peuvent être remplacés par ceux de P_g^2 car (9') :

$$\langle J_{K-1K_1} M_J = J | \phi_{Zg}^2 | J_{K-1K_1} M_J = J \rangle = \langle J_{K-1K_1} | P_g^2 | J_{K-1K_1} \rangle \frac{2}{(J+1)(2J+3)}$$

En posant $G = \frac{2}{(J+1)(2J+3)} \frac{\partial^2 V}{\partial g^2}$, I.24a s'écrit :

$$\left\langle \frac{\partial^2 V}{\partial Z^2} \right\rangle = \sum_g G \langle P_g^2 \rangle \quad \text{I.24b}$$

Sous cette forme on voit que $\left\langle \frac{\partial^2 V}{\partial Z^2} \right\rangle$ peut être exprimé uniquement en fonction de $E^{(\kappa)}$ et P_Z^2 , puisqu'on dispose de 2 autres relations entre les $\langle P_g^2 \rangle$.

$$\sum_g \langle P_g^2 \rangle = J(J+1) \quad \text{et} \quad E = \sum_g A_g \langle P_g^2 \rangle$$

Ceci est particulièrement commode car ces 2 quantités sont déterminées par ailleurs (1.§I) pour le calcul des fréquences de transitions. On obtient, d'après Bragg et Golden (32),

$$\left\langle \frac{\partial^2 V}{\partial Z^2} \right\rangle = \frac{1}{(J+1)(2J+3)} \left\{ \frac{\partial^2 V}{\partial a^2} \left[J(J+1) + E^{(\kappa)} - (\kappa+1) \frac{\partial E^{(\kappa)}}{\partial \kappa} \right] + \frac{2}{\partial b^2} \frac{\partial^2 V}{\partial \kappa} \frac{\partial E^{(\kappa)}}{\partial \kappa} \right\} \quad \text{I.25}$$

$$\text{avec :} \quad \left\langle P_Z^2 \right\rangle = \left\langle P_a^2 \right\rangle = \frac{1}{2} J(J+1) + \frac{1}{2} E^{(\kappa)} - \frac{\kappa+1}{2} \frac{\partial E^{(\kappa)}}{\partial \kappa} \quad \text{I.26}$$

Dans le cas de plusieurs noyaux, chaque composante $\partial^2 V / \partial g^2$ prend généralement des valeurs différentes suivant l'emplacement du noyau considéré dans la molécule. S'il s'agit de 2 noyaux symétriques le tenseur $\vec{\nabla} E$ prend la même valeur au centre des 2 noyaux et y a les mêmes composantes suivant les axes a, b, et c. Nous avons donc égalité:

$$\left\langle \frac{\partial^2 V}{\partial Z^2} \right\rangle_1 = \left\langle \frac{\partial^2 V}{\partial Z^2} \right\rangle_2 \quad \text{I.27}$$

3. Valeurs propres de H_Q .

Pour $I_1 = I_2 = 3/2$, la matrice H_Q dans $|IJF\rangle$, exprimée en fonction de I.22 et I.23, est formée de 7 sous-matrices (2 d'ordre 1, 2 et 3 et une d'ordre 4). Les valeurs propres $\lambda^{\epsilon JF}$ sont donc les racines de 7 équations caractéristiques de degré 1, 2, 3 et 4. La nouvelle base est notée par Robinson et Cornwell (31) $|\epsilon J F\rangle$ (où ϵ , qui n'est pas un bon nombre quantique, repère seulement les valeurs 3, 2, 1 et 0 de I), et l'énergie de couplage est donnée par :

$$W_Q = X^+ \lambda^{\epsilon JF} \quad \text{I.28}$$

a. Lorsqu'il s'agit de 2 noyaux identiques (cas de $SO_2Cl_2^{35}$ ou $SO_2Cl_2^{37}$) il est clair que $X^- = 0$; la résolution des 7 équations séculaires en est simplifiée. Robinson et Cornwell (31) en donnent les solutions en fonction de J, ϵ et F; nous les reproduisons dans le Tableau I.2.

Si l'égalité $X^- = 0$ résulte d'un axe de symétrie d'ordre 2, il faut tenir compte du principe d'exclusion de Pauli. Car la rotation de π autour de cet axe échange 2 noyaux identiques et revient, d'après Landau et Lifchitz (33), à multiplier la fonction d'onde de spin ψ_i par $(-1)^{2i-I}$ (où I est la valeur propre de $\vec{I} = \vec{I}_1 + \vec{I}_2$). Dans le cas de $S^{32}O_2^{16}Cl_2^{35}$ (ou 37) 2 paires de noyaux identiques sont échangés par une telle rotation, nous devons donc considérer la fonction d'onde de spin globale :

$$\psi_i = \psi_i^O \psi_i^{Cl}$$

et la relation précédente doit être appliquée simultanément à ψ_i^O et ψ_i^{Cl} . Comme $\psi_i^O = 1$, il suffit de l'appliquer à ψ_i^{Cl} . Il en résulte que les 10 sous-états de spin, repérés par $\epsilon = 3$ et $\epsilon = 1$ sont symétriques et les 6 autres, repérés par $\epsilon = 2$ et $\epsilon = 0$, sont antisymétriques.

La fonction d'onde totale devant être antisymétrique, puisque les 2 chlores sont des fermions, et les fonctions ψ_e et ψ_v étant toutes deux symétriques pour les états fondamentaux électronique et vibrationnel, les états symétriques de spin doivent être associés à des états de rotation antisymétriques (pour ...)

l'opération de rotation autour du même axe), alors que les états antisymétriques de spin doivent être associés aux états symétriques de rotation. Les valeurs propres $\lambda^{\epsilon J F}$ sont donc séparables comme dans le Tableau I.2.

b. Dans le cas de $\text{SO}_2\text{Cl}^{35}\text{Cl}^{37}$, eQ_1 et eQ_2 sont différents pour les 2 isotopes; il en est de même de $\langle \partial^2 V / \partial Z^2 \rangle_1$ et $\langle \partial^2 V / \partial Z^2 \rangle_2$ puisque les composantes $\partial^2 V / \partial g^2$ sont différentes du fait que l'axe de symétrie géométrique n'est plus axe principal d'inertie de la molécule. La quantité X^- définie par I.23 est donc différente de 0 et il en est de même des éléments $\langle I | H_Q | I \pm 1 \rangle$. Il s'ensuit que les racines des équations séculaires de chacune des 7 sous-matrices définies plus haut dépendent de la quantité X^- par $R = X^- / X^+$. Ces équations sont de la forme :

$$\sum_{j=0}^n \lambda^{n-j} (a_{n-j}^F + b_{n-j}^F R^2) = 0 \quad \text{I.28'}$$

où : $n = 1, 2, 3$ ou 4 ; $a_n^F = 1$; $b_n^F = 0$ et où les autres coefficients (31) sont des fonctions de J . La résolution complète ne peut se faire que numériquement et pour chaque valeur particulière de R et de J , sauf pour $n = 1$ et 2 . Cependant, pour les valeurs élevées de J , qui sont celles qui nous intéressent le plus pour le spectre de SO_2Cl_2 , les coefficients a_{n-j}^F et b_{n-j}^F peuvent être développés en fonction de $1/J$; ce qui permet de faire apparaître des valeurs limites aux racines λ lorsque $J \rightarrow \infty$. Notons les λ_0 et supposons que λ soit de la forme $\lambda = \lambda_0 + A/J + B/J^2 \dots$. En portant cette égalité dans I.28', nous obtenons A, B, \dots par identification. Dans le Tableau I.3 nous nous sommes limités aux termes en $1/J$ pour les racines des équations du 4ème et 3ème degré, alors que celles des équations du 2ème et 1er degré calculées par Robinson et Cornwell (31) sont reportées intégralement.

Dans ce cas où le principe d'exclusion ne s'applique plus, les 16 sous-niveaux de spin existent pour chacun des niveaux de rotation.

$\psi_v \psi_r$	ψ_i	ϵ	F	λ	limite de $\lambda_J \rightarrow \infty$
S	A	2	J	$+\left[\frac{(J+1)(2J+3)}{4J(2J-1)} \right]^{1/2}$	0
		2	J-2	0	
		2	J-1	0	
		2	J+1	0	
		2	J+2	0	
		0	J	$-\left[\frac{(J+1)(2J+3)}{4J(2J-1)} \right]^{1/2}$	$-\frac{1}{2}$
A	S	3	J-3	$\frac{(2J+3)(J+1)}{2J(2J-1)}$	0
		1	J	$\left\{ 6 + \left[36 + (2J-1)(2J+3)(J+3)(J-2) \right]^{1/2} \right\} / 2J(2J-1)$	
		3	J+3	1/2	
		3	J-2	$\frac{3(2J+3)}{2J(2J-1)}$	0
		3	J-1	$\frac{\left\{ -(2J^2-J-12) + \left[(2J^2-J-12)^2 + 24(2J+3)(J+1) \right]^{1/2} \right\}}{4J(2J-1)}$	
		1	J+1	$\frac{\left\{ -(2J^2+5J-9) + \left[(2J^2+5J-9)^2 + 24J(2J-1) \right]^{1/2} \right\}}{4J(2J-1)}$	
		3	J+2	- 3/2J	
		1	J-1	$\frac{\left\{ -(2J^2-J-12) - \left[(2J^2-J-12)^2 + 24(2J+3)(J+1) \right]^{1/2} \right\}}{4J(2J-1)}$	- 1/2
		3	J	$\frac{\left\{ 6 - \left[36 + (2J-1)(2J+3)(J+3)(J-2) \right]^{1/2} \right\}}{2J(2J-1)}$	
		3	J+1	$\frac{\left\{ -(2J^2+5J-9) - \left[(2J^2+5J-9)^2 + 24J(2J-1) \right]^{1/2} \right\}}{4J(2J-1)}$	



Tableau I.3

ϵ	F	$\lambda^{\epsilon J F}$	limite de $\lambda_J = \infty$
3	J+3	+1/2	} $\frac{1}{2}$
3	J-3	$(2J+3)(J+1) / 2J(2J-1)$	
2	J	$+1/2 + 3(1+R) / 4J$	
1	J	$1/2 + 3(1-R) / 4J$	
3	J-1	$R/2 + 3R/2J$	} $\frac{R}{2}$
3	J-2	$(2J+3) \left\{ 3 + \left[9+4(J+1)(J-2)R^2 \right]^{1/2} \right\} / 4J(2J-1)$	
2	J+2	$\left\{ -3 + \left[9+4J(J+3)R^2 \right]^{1/2} \right\} / 4J$	
1	J+1	$R/2$	
3	J+2	$\left\{ -3 - \left[9+4J(J+3)R^2 \right]^{1/2} \right\} / 4J$	} $-\frac{R}{2}$
2	J+1	$-R/2$	
2	J-1	$-R/2 - 3R/2J$	
2	J-2	$(2J+3) \left\{ 3 - \left[9+4(J+1)(J-2)R^2 \right]^{1/2} \right\} / 4J(2J-1)$	
3	J+1	$-1/2$	} $-\frac{1}{2}$
3	J	$-1/2 - 3(1-R) / 4J$	
1	J-1	$-1/2$	
0	J	$-1/2 - 3(1+R) / 4J$	



III.B. INTENSITES DES TRANSITIONS PERTURBEES.

Le terme prépondérant de l'interaction entre une molécule et le rayonnement électromagnétique dépend du moment dipolaire électrique. Pour une molécule possédant des noyaux qui lui confèrent une structure quadripolaire nous devons simplement remplacer, dans I.18, la probabilité de la transition dipolaire électrique :

$$\mu_g^2 \mathcal{G}_S (J_{K_{-1}K_1}; J'_{K'_{-1}K'_1}) = (2J+1) \sum_{M'} |\langle J_{K_{-1}K_1}^M | \mu_g | J'_{K'_{-1}K'_1} M' \rangle|^2$$

par :

$$\begin{aligned} \mu_g^2 \mathcal{G}_S (\epsilon, J_{K_{-1}K_1} F; \epsilon' J'_{K'_{-1}K'_1} F') \\ = (2F+1) \sum_{M'} |\langle \epsilon J_{K_{-1}K_1} F, M | \mu_g | \epsilon' J'_{K'_{-1}K'_1} F', M' \rangle|^2 \end{aligned}$$

Cette quantité peut être calculée, à partir de son expression dans la base initiale $|I, J_{K_{-1}K_1}, F\rangle$ et de la transformation $\langle \epsilon J_{K_{-1}K_1} F | I J_{K_{-1}K_1} F \rangle$ (31) qui diagonalise H_Q ci-dessus, par :

$$\begin{aligned} \mathcal{G}_S^{1/2} (\epsilon J_{K_{-1}K_1} F; \epsilon' J'_{K'_{-1}K'_1} F') \\ = \sum_I \langle \epsilon J_{K_{-1}K_1} F | I J_{K_{-1}K_1} F \rangle \left[\mathcal{G}_S^{1/2} (I J_{K_{-1}K_1} F; I' J'_{K'_{-1}K'_1} F') \right] \\ \times \langle I J'_{K'_{-1}K'_1} F' | \epsilon' J'_{K'_{-1}K'_1} F' \rangle \end{aligned} \quad \text{I.29}$$

Après cela il faut calculer :

$$\begin{aligned} \mu_g^2 \mathcal{G}_S (I J_{K_{-1}K_1} F; I' J'_{K'_{-1}K'_1} F') \\ = (2F+1) \sum_{M'} |\langle I J_{K_{-1}K_1} F M | \mu_g | I' J'_{K'_{-1}K'_1} F' M' \rangle|^2 \end{aligned} \quad \text{I.30}$$

Pour cela précisons que \vec{I} et \vec{J} commutent entre eux, que $\vec{\mu}$ qui commute avec \vec{I} (puisque'il n'agit que sur les coordonnées de rotation d'ensemble) satisfait les propriétés de commutation du type moment cinétique avec \vec{J} et $\vec{F} = \vec{I} + \vec{J}$; en particulier :

$$\langle I J_{K-1K_1} F M | \mu_g | I' J'_{K'-1K'_1} F' M' \rangle = 0 \text{ pour } I' \neq I.$$

Dans la représentation $|\dots FM\rangle$ les éléments de matrice (μ_g) peuvent être réduits, suivant le théorème de Wigner-Eckart (13)* comme en I.19d, à :

$$\langle I J_{K-1K_1} F | \mu_g | I J'_{K'-1K'_1} F' \rangle \sqrt{\epsilon(F F')} \quad \text{I.31}$$

puisque c'est la somme globale, sur M' et les 3 composantes de μ_g sur X, Y et Z, qui nous intéresse. Ces éléments de la matrice ainsi réduite peuvent être encore transformés grâce à la propriété $[\vec{I}, \vec{\mu}] = 0$ (34) pour être finalement ramenés aux éléments $\langle I, J_{K-1K_1} | \mu_g | I, J'_{K'-1K'_1} \rangle$ indépendants de F. On obtient (34)

$$\begin{aligned} & \mu_g^2 \epsilon_S (I J_{K-1K_1} F ; I J'_{K'-1K'_1} F') \\ & = f (I J_{K-1K_1} F ; I J'_{K'-1K'_1} F') | \langle I J_{K-1K_1} | \mu_g | I J'_{K'-1K'_1} \rangle |^2 \end{aligned} \quad \text{I.32}$$

$\vec{\mu}$ étant indépendant de \vec{I} , $| \langle I J_{K-1K_1} | \mu_g | I J'_{K'-1K'_1} \rangle |^2$ n'est autre que $| \langle J_{K-1K_1} | \mu_g | J'_{K'-1K'_1} \rangle |^2$, ou

$$\frac{\sum_{M'} | \langle J_{K-1K_1} M | \mu_g | J'_{K'-1K'_1} M' \rangle |^2}{\epsilon(J J')} = \frac{\mu_g^2 \epsilon_S (J_{K-1K_1} ; J'_{K'-1K'_1})}{(2J+1) \epsilon(J J')} \quad \text{I.33}$$

Nous avons donc :

$$\begin{aligned} & \mu_g^2 \epsilon_S (I J_{K-1K_1} F ; I J'_{K'-1K'_1} F') \\ & = \frac{f (I J F ; I J' F')}{(2J+1) \epsilon(J J')} \mu_g^2 \epsilon_S (J_{K-1K_1} ; J'_{K'-1K'_1}) \end{aligned}$$

* Les notations utilisées ici sont celles de Condon et Schortley, car nous n'avons fait qu'appliquer à notre cas les calculs qu'ils ont développés dans le cas général du couplage $\vec{J}_1 + \vec{J}_2 = \vec{J}$.

$\mu_g^2 S (J_{K-1K_1} ; J'_{K-1K_1})$ est la probabilité de transition en absence de structure hyperfine, elle est la même pour toutes les composantes du multiplet issues du même niveau de rotation J_{K-1K_1} . L'intensité relative à l'intérieur du multiplet est donc donnée par :

$$L (I J F ; I J' F') = \frac{f (I J F ; I J' F')}{(2J+1) \Xi (JJ')} \quad I.34$$

la transformation ($\langle \epsilon J_{K-1K_1} F | I J_{K-1K_1} F \rangle$) n'affecte pas la quantité $S (J_{K-1K_1}, J'_{K-1K_1})$, et si on ne s'intéresse qu'aux intensités relatives I.29 peut être ramené à :

$$\begin{aligned} & L^{1/2} (\epsilon J F ; \epsilon' J' F') \\ &= \sum_I \langle \epsilon J F | I J F \rangle \left[L^{1/2} (I J F ; I J' F') \right] \langle I J' F' | \epsilon' J' F' \rangle \quad I.35 \end{aligned}$$

Pour J grand les éléments non diagonaux de H_Q dans la représentation initiale $| I J F \rangle$ tendent vers 0, et les éléments diagonaux vers $\lambda^{\epsilon J F}$. La matrice $(\langle \epsilon J F | I J F \rangle)$ tend donc vers la matrice unité et on peut confondre $L(\epsilon J F ; \epsilon' J' F')$ avec $L (I J F ; I J' F')$; tous calculs faits, on obtient pour cette quantité :

$$L (I J F ; I' J' F') = 0 \quad \text{pour } I' \neq I$$

$$L (I J F ; I, J, F \pm 1) \rightarrow 0 \quad \text{rapidement quand } J \text{ augmente.}$$

$$L (I J F ; I, J \pm 1, F \pm 1) \rightarrow 0 \quad \text{" " " " } \quad I.36a$$

$$L (I J F ; I, J \pm 1, F) \rightarrow 0 \quad \text{" " " " }$$

et :

$$L (I J F ; I J F) = \frac{2F+1}{4F (F+1)} \frac{[F(F+1) - I(I+1) + J(J+1)]^2}{(2J+1) (J+1) J} \quad I.36b$$

$$L (I J F ; I, J-1, F-1) = \frac{(J+F-I-1) (F+J-I) (I+J+F+1) (I+J+F)}{4F(2J+1) J(2J-1)}$$

Pour des valeurs élevées de J, on peut donc négliger les transitions

$$\Delta\epsilon \neq 0, \quad \Delta F \neq \Delta J$$

et ne considérer que les transitions

$$\Delta\epsilon = 0 \quad \Delta J = \Delta F \quad \text{I.36c}$$

Dans le cas du spin 3/2; l'approximation

$$L(\epsilon J F; \epsilon' J' F') \neq L(I, J F; I' J' F')$$

a été vérifiée numériquement par Robinson et Cornwell (31). Elle est déjà valable pour $J = 6$ dans les cas où $X^- = 0$.

Dans le cas de noyaux isotopiques de masses et de moments quadripolaires peu différents ($R = X^-/X^+$ voisin de 0) ces auteurs considèrent que cette approximation est également valable. Nous l'admettrons comme hypothèse de travail pour $\text{SO}_2\text{Cl}^{35}\text{Cl}^{37}$ et nous verrons qu'elle est vérifiée par la suite.

III.C. APPLICATION : ASPECT DE LA STRUCTURE QUADRIPOLAIRE DU SPECTRE DE SO_2Cl_2 .

Dans l'hypothèse où $\text{SO}_2\text{Cl}_2^{35}$ appartient au groupe C_{2v} et pour J assez élevé on déduit facilement des Tableaux I.2 et I.3 que les raies se présentent sous l'aspect d'un triplet dont l'intensité relative, calculée d'après I.36b, est donnée par le Tableau I.4 pour $\text{SO}_2\text{Cl}_2^{35}$ et $\text{SO}_2\text{Cl}_2^{37}$ et par le Tableau I.5 pour $\text{SO}_2\text{Cl}^{35}\text{Cl}^{37}$.

Tableau I.4

parité des niv. de rot. de la trans.	intensités relatives des composantes confondues	$\Delta\varepsilon=0$ $\Delta F=0$	$\Delta\varepsilon=0$ $\Delta F=\pm 1$
		$\Delta J = 0$	$\Delta J = \pm 1$
symétriques	$L(2,J) \approx$	$1 - \frac{6}{J^2} + \frac{6}{J^3}$	$1 - \frac{10}{4J^2} + \frac{1}{4J^3}$
	$L(2,J-2)+L(2,J-1)$	$\left. \begin{array}{l} \\ \\ \\ \end{array} \right\} \approx$	$\left. \begin{array}{l} \\ \\ \\ \end{array} \right\} \approx$
	$+L(2,J+1)+L(2,J+2)$		
	$L(0,J) \approx$		
antisym.	$L(3,J-3)+L(1,J)+L(3J+3) \approx$	$3 - \frac{8}{J^2} + \frac{26}{J^3}$	$3 - \frac{4}{J^2} + \frac{12}{8J^3}$
	$L(3,J-2)+L(3,J-1)$	$\left. \begin{array}{l} \\ \\ \\ \end{array} \right\} \approx$	$\left. \begin{array}{l} \\ \\ \\ \end{array} \right\} \approx$
	$+L(1,J+1)+L(3,J+2)$		
	$L(3,J+1)+L(3,J)+L(1,J-1) \approx$		



Tableau I.5

Intensités relatives des composantes confondues
pour $R \neq 0$

$\Delta\varepsilon=0, \Delta F=0, \Delta J=0$ et $\Delta\varepsilon=0, \Delta F=\pm 1, \Delta J=\pm 1$

$L(3, J+3) + L(3, J-3)$	}	≈ 4	}	$= 8$
$+L(2, J) + L(1, J)$				
$L(3, J-1) + L(3, J-2)$	}	≈ 4		
$+L(2, J+2) + L(1, J+1)$				
$L(3, J+2) + L(2, J+1)$	}	≈ 4		
$+L(2, J-1) + L(2, J-2)$				
$L(3, J+1) + L(3, J)$	}	≈ 4		
$+L(1, J-1) + L(0, J)$				

Nous pouvons résumer les Tableaux (I.2, I.4) et (I.3, I.5) par les figures ci-dessous. Elles représentent l'aspect des multiplets dont les structures ne sont ni complètement résolues, ni complètement confondues.

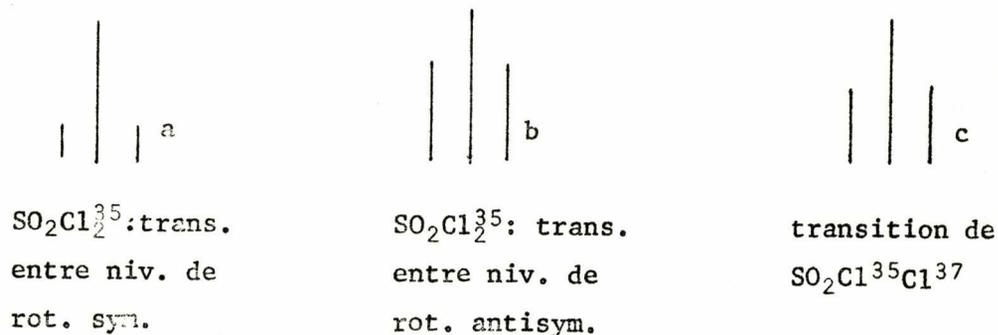


Fig. I.1



DEUXIEME PARTIE

I . APPAREILLAGE

L'appareillage construit est d'un type tout à fait classique. Notre préoccupation principale a été d'atteindre la plus grande sensibilité compatible avec un appareillage aussi simple que possible; nous rappellerons les considérations qui nous ont guidés dans ce sens.

Les avantages et les inconvénients du spectromètre à "modulation Stark" sont trop connus pour qu'il soit nécessaire de justifier son choix ici. Nous ne donnerons pas son principe de fonctionnement complet, qui est exposé en détail dans "Microwave Spectroscopy" (26', 26'' et 35) par exemple. Rappelons seulement qu'on y met en évidence l'absorption d'une onde électromagnétique de fréquence f_0 par un gaz, dont on module le coefficient d'absorption à la fréquence f_s par un champ Stark auxiliaire E_s de fréquence f_s . En présence du champ Stark l'absorption se fait généralement sur une ou plusieurs fréquences correspondant aux différentes composantes du multiplet Stark $f_0 + \Delta f_M$. Δf_M est une fonction de E_s , et peut être rendu plus grand que la largeur de la raie d'absorption.

La Fig. II.1 représente l'ensemble de l'installation.

I.A. APPAREILLAGE DE DETECTION.

1. Sources.

L'installation peut fonctionner de 7 à 73 GHz environ, mais nous n'avons utilisé que les gammes couvertes par les klystrons réflexes disponibles au laboratoire, soient les gammes de 7 à 25 GHz, de 27 à 36 GHz et de 65 à 73 GHz. Pour alimenter ces tubes nous avons utilisé les alimentations disponibles dans le commerce, et le balayage de la "tension réflecteur" est assuré par un générateur de

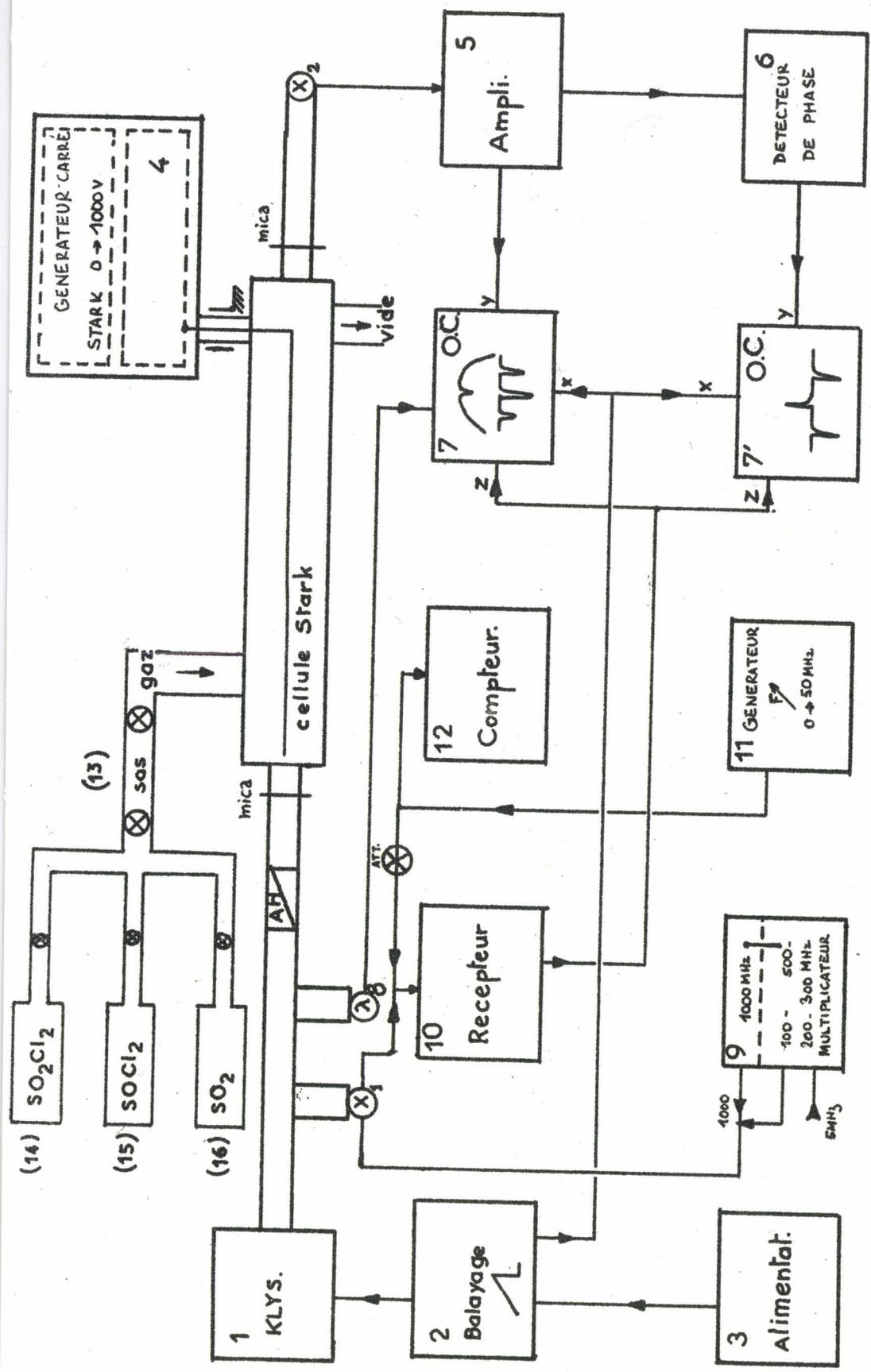


Fig.II-1 VUE D'ENSEMBLE DE L'APPAREILLAGE



dents de scie linéaires, de fréquence variable entre 50 Hz et 0,002 Hz.

2. Cellules.

Deux cellules ont été construites en guide de cuivre WR(42) et WR(90) de longueurs respectives 2 et 3 mètres; elles comportent des "électrodes Stark" à terminaisons carrées qui se sont révélées nettement meilleures que les terminaisons en biseau initialement utilisées. Ces dernières nous semblaient propices aux réflexions et au couplage de modes parasites par leur structure dissymétrique.

Toutes les parties des cellules en contact avec le gaz sont recouvertes d'une couche de nickel de 25 μ environ. Ce revêtement n'est pas attaqué par le gaz SO_2Cl_2 et semble sans influence trop gênante sur sa décomposition. Bien que la conductivité du nickel soit inférieure à celle du cuivre, l'atténuation supplémentaire ainsi introduite reste négligeable devant les autres causes d'atténuation propres aux cellules Stark; et le coefficient de transmission des cellules ainsi revêtues varie beaucoup moins en fonction de la fréquence que celui des cellules de cuivre, qui se comportent comme de véritables cavités résonnantes pour certaines fréquences. A titre indicatif, l'atténuation mesurée à 3 cm est inférieure à 3 db.

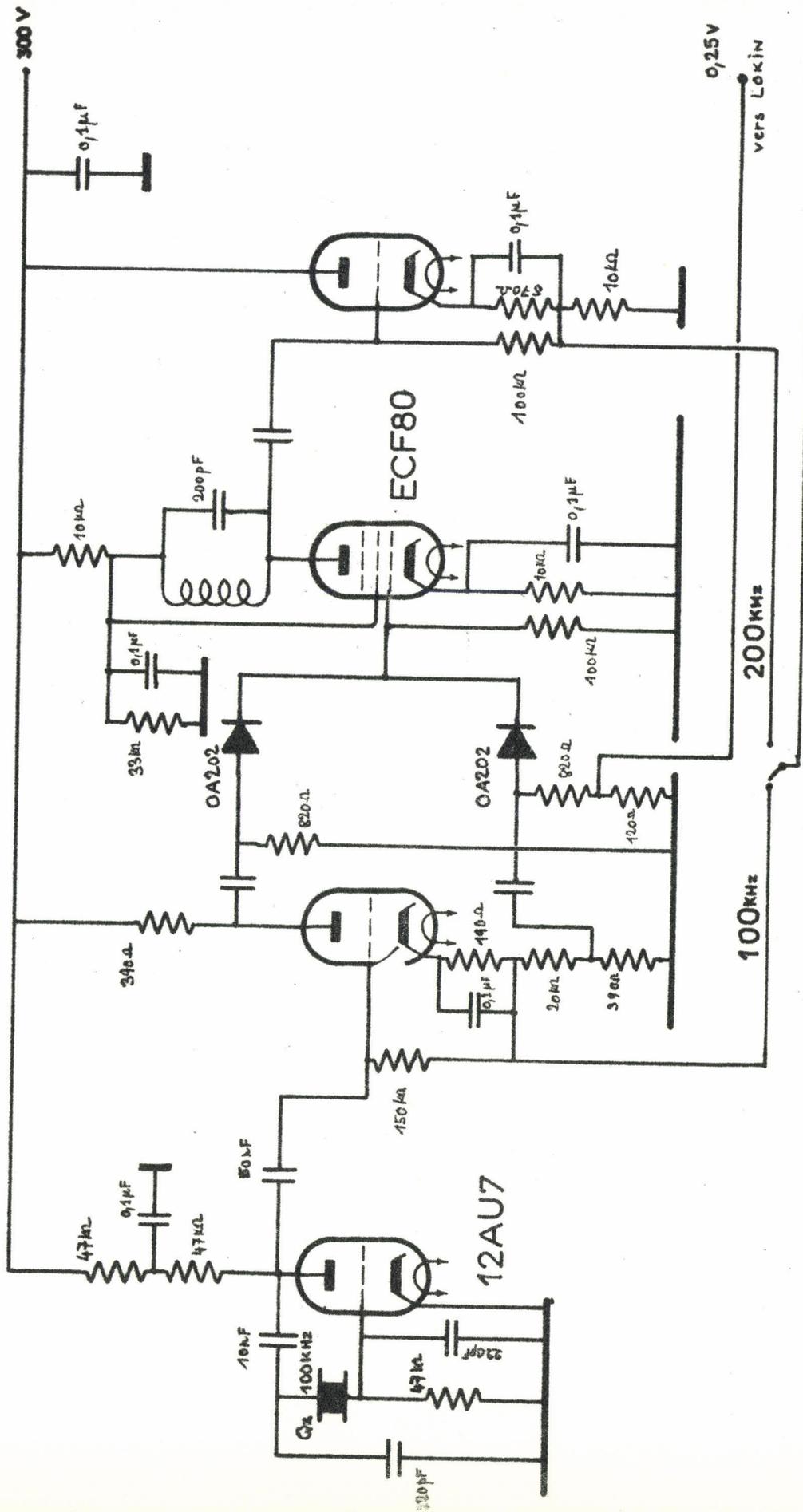
3. Générateur Stark.

Le choix de la fréquence Stark est déterminé par des considérations sur le bruit de fond au niveau du cristal (bruit en $1/f_g$), et sur l'élargissement du spectre du signal en présence de toute modulation de la porteuse ou de l'information (26',36) : la sensibilité augmente avec la fréquence f_g et la résolution décroît.

L'expérience montre que l'étude de certains spectres nécessite à la fois une bonne sensibilité et une bonne résolution. Une installation convenable doit comporter plusieurs fréquences de modulation Stark afin de réaliser un compromis optimum entre la résolution et la sensibilité pour chaque raie étudiée. Le générateur représenté par l'ensemble des schémas formant les Fig. II.2a à II.2c fonctionne à 100 KHz et 50 KHz. En effet, compte tenu de la sensibilité atteinte et de la limite de résolution permise par le reste de l'installation (surtout par l'instabilité des sources), nous n'avons pas jugé utile d'ajouter d'autres fréquences.

G. STARK

PILOTE 100 & 200 KHz ~



commutateur frontal

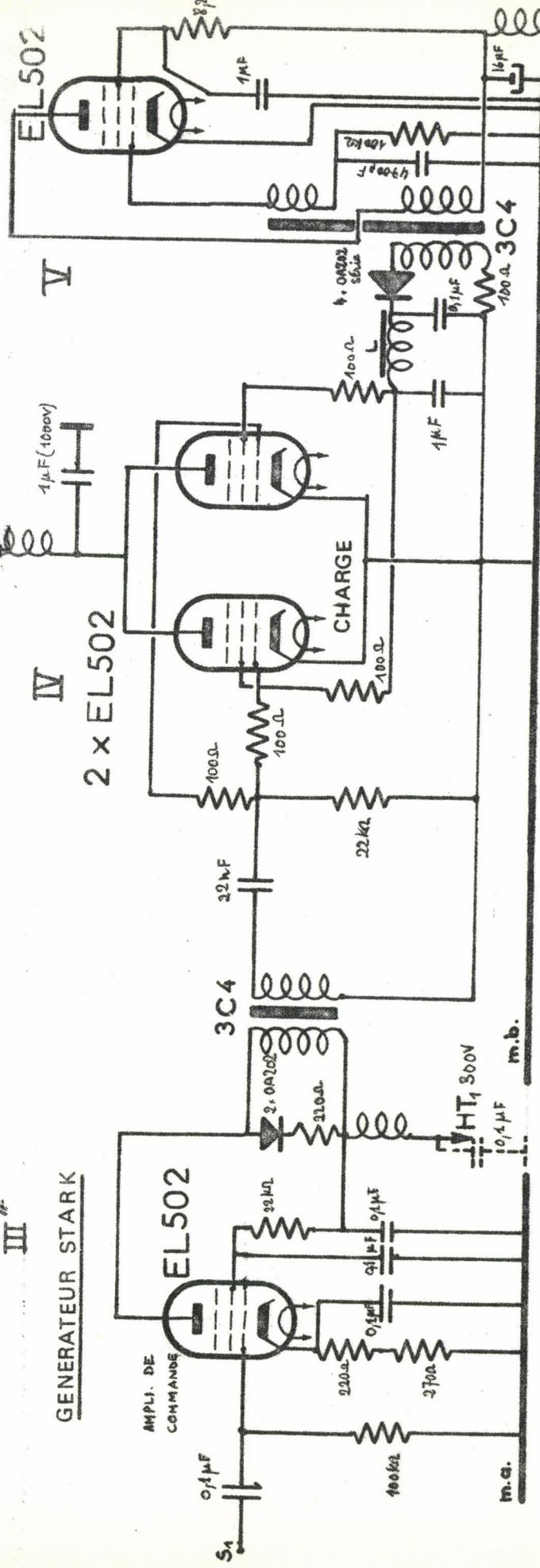
vers TRIGGER

Fig. II.2a : Générateur de signaux sinusoïdaux de fréquences 100 KHz pour la tension Stark 50 KHz et 200 KHz pour la tension Stark 100 KHz. La tension de référence du Lookin lors du fonctionnement à 50 KHz est produite par un diviseur de fréquence (100 KHz) incorporé au Lookin.



III

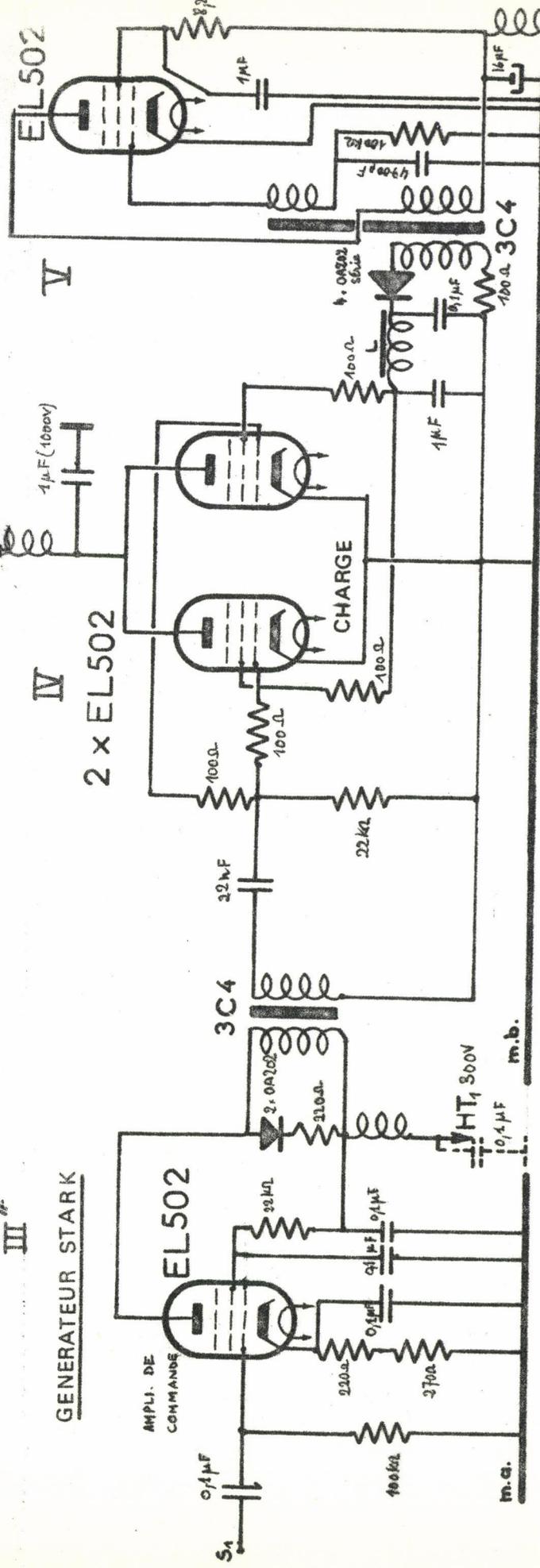
GENERATEUR STARK



V

IV

2 x EL502



2 x EL502

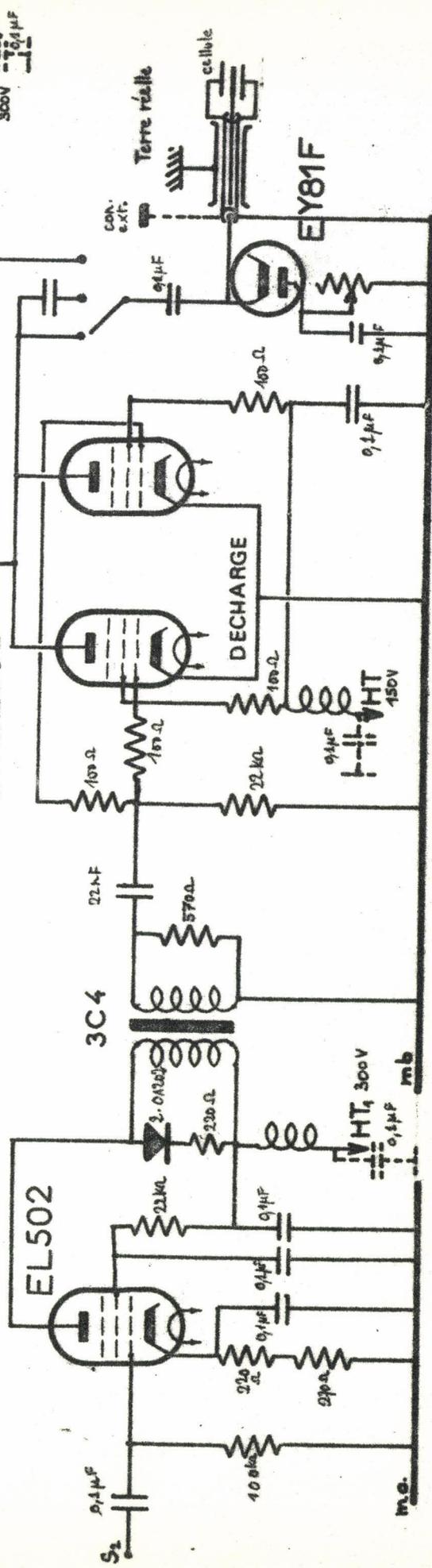


Fig. II.20 : même remarque que pour la fig. II.20. L'étage V fournit la tension d'écran flottante de IV.



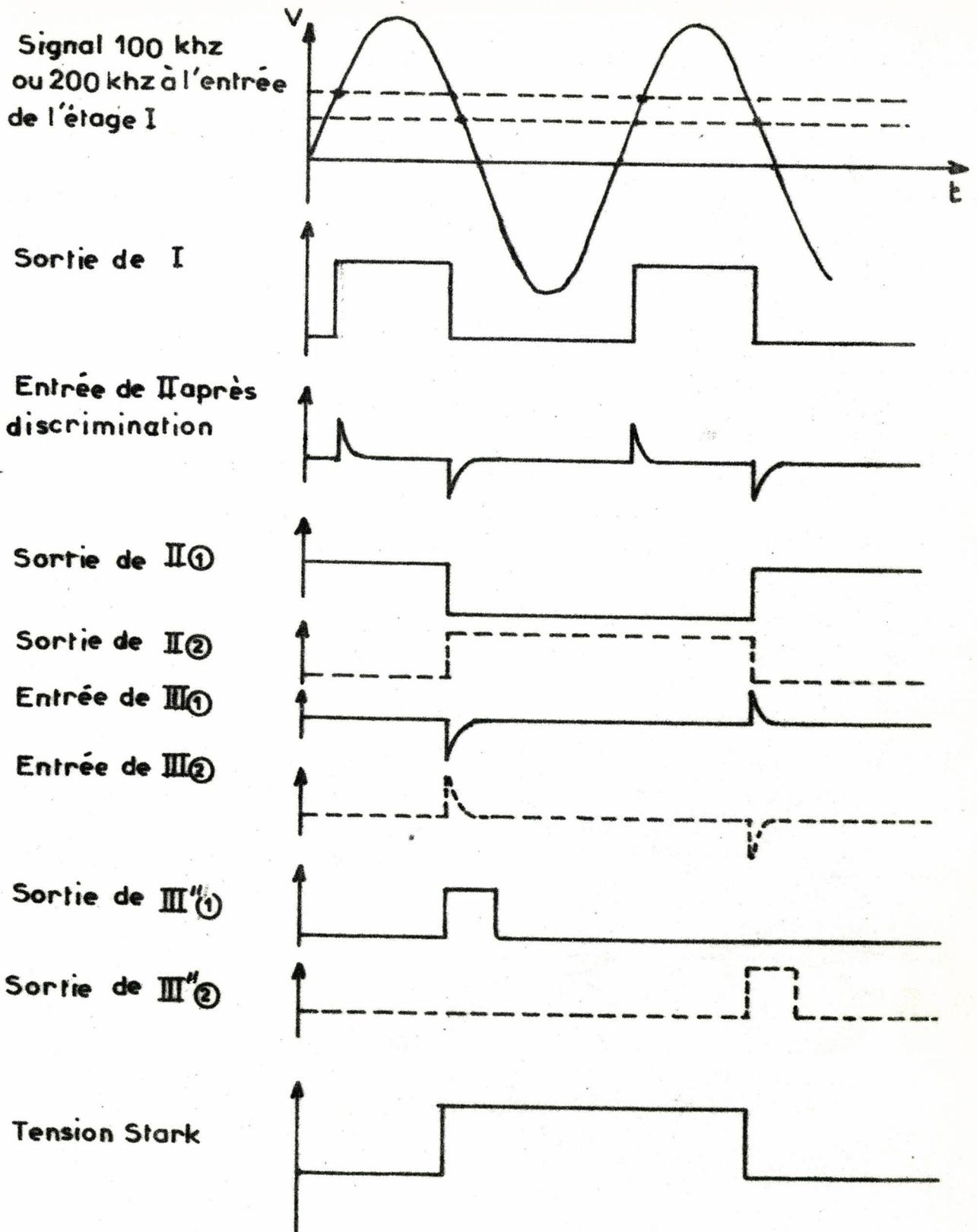


Fig. II2d



La tension "Stark" qui introduit l'élargissement minimum pour une fréquence f_s donnée, est évidemment celle qui réalise une modulation d'amplitude plutôt qu'une modulation de la fréquence de l'absorption. C'est le cas d'une tension Stark en "créneaux" qui, pour une durée égale à la demi-période, donne en plus la meilleure sensibilité. En effet, si $\gamma(t)$ décrit l'absorption en fonction de la fréquence donc du temps (puisque la fréquence est balayée linéairement), et si la tension Stark $E_s(t)$ ($=0$ pour $0 < t < \theta$ et $=E_s$ pour $\theta < t < T$) est telle que $(\Delta f_M)_{E_s} > \Delta\nu$ de la raie, le signal au niveau du cristal sera sensiblement décrit par :

$$i(t) \approx \gamma(t) \frac{E_s(t)}{E_s} \approx \gamma(t) \frac{\theta}{T_s} + \frac{2\gamma(t)}{\pi} \sin \pi \frac{\theta}{T_s} \cos 2\pi \frac{t}{T_s} + \dots$$

et le signal utile

$$\frac{2}{\pi} \sin \frac{\pi\theta}{T_s} \cdot \gamma(t) \cos 2\pi \frac{t}{T_s}$$

est bien maximum pour $\theta/T_s = 1/2$. Cette condition est réalisée ici par l'identité absolue des voies (1) et (2) de la Fig. II.2b.

Une autre condition essentielle, aussi bien pour la résolution que pour la sensibilité, est que le palier inférieur du "créneau" soit nul. Dans le cas contraire la raie observée serait le multiplet Stark correspondant à la tension résiduelle E_r , et comme les fréquences de ses différentes composantes ne sont pas confondues il s'ensuivrait un élargissement, donc une diminution d'intensité, et un déplacement de fréquence de la raie apparente. C'est pour cette raison que la diode de restitution (EY81F de la Fig. II.2c) est polarisée afin de compenser le seuil de décharge. On peut noter par contre que le maximum du "créneau" n'a pas besoin d'être stabilisé, il suffit que toutes les raies du multiplet Stark soient suffisamment décalées pour ne plus interférer avec la raie correspondant au champ Stark nul.

La tension du générateur est réglable entre 0 et 1000v. Le niveau maximum étant le plus fréquemment utilisé, il s'ensuit que tout léger couplage du générateur Stark avec l'amplificateur et l'alimentation du klystron est nuisible à la sensibilité comme à la résolution du spectromètre. Le blindage du générateur par

rapport au reste de l'installation doit donc être particulièrement soigné. En particulier la masse de la cellule, qui est aussi celle du générateur Stark, est séparée de celle du klystron et du détecteur par des fenêtres de mica représentées sur la Fig.II.1.

4. Amplificateur.

Le facteur de bruit de l'installation (35)

$$F = F_X + L (F_A - 1)$$

(où L est la perte de conversion du cristal, F_X le facteur de bruit du cristal et F_A le facteur de bruit de l'amplificateur) dépend surtout de F_X pour un courant détecté de quelques dixièmes de mA (valeur du courant qui correspond approximativement à la zone de sensibilité optimum).

Cependant, ignorant totalement le rapport entre le champ réel en interaction avec le gaz et le champ transmis au cristal, nous sommes amenés à travailler systématiquement avec des courants détectés aussi faibles que possible pour éviter le phénomène de saturation (26" et 37). Dans ce cas l'expérience montre que la contribution de F_A au facteur de bruit global peut devenir importante. Le facteur de bruit de l'amplificateur se réduit pratiquement à celui de son premier étage qui doit être particulièrement soigné sous ce rapport. Le couplage généralement utilisé (26" et 35) entre le cristal et l'amplificateur est un circuit résonnant série. Après essai de cette solution, nous avons employé un auto-transformateur d'entrée dont les performances nous ont paru meilleures.

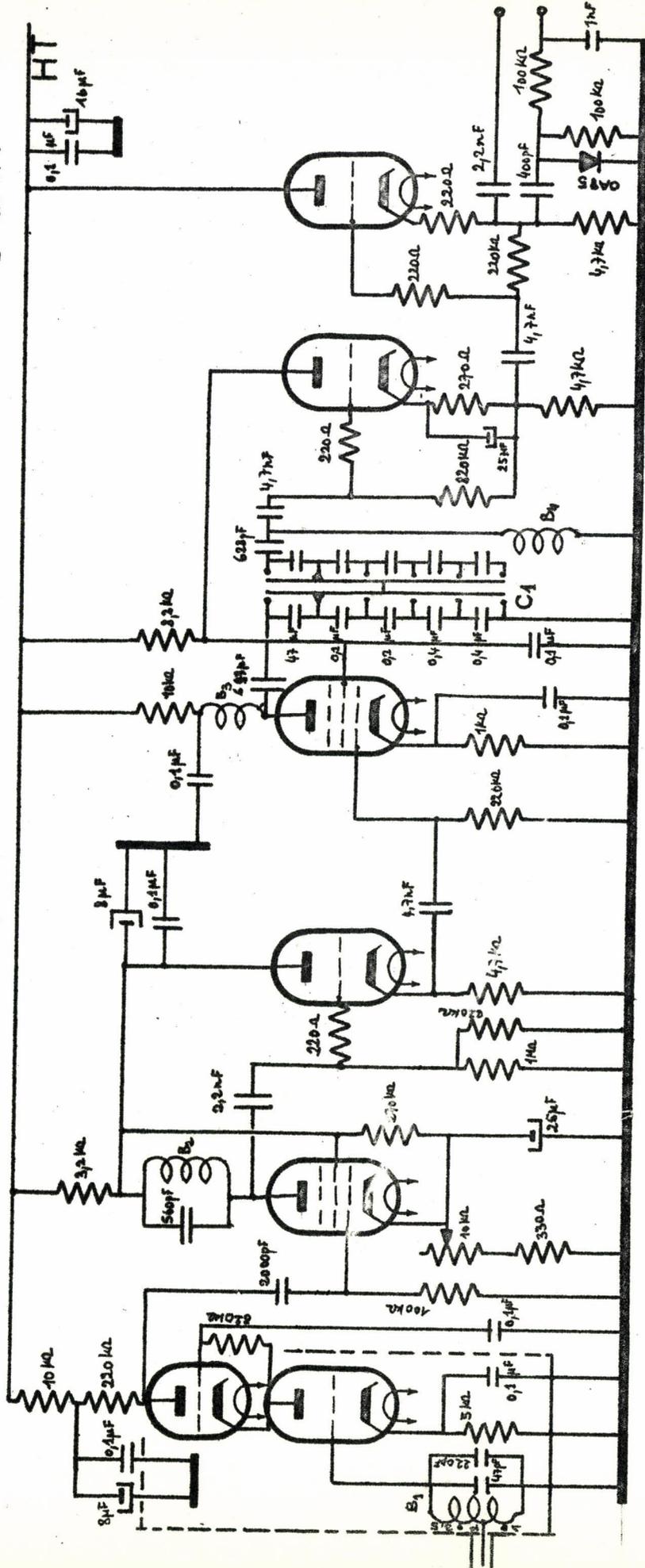
La Fig. II.3 représente les schémas de l'amplificateur 100 KHz qui est en tout point identique à l'amplificateur 50 KHz. Son gain est de l'ordre de 120 db et sa bande passante de 300 Hz. Le bruit ramené à l'entrée fermée sur 1 K Ω est de l'ordre de 0,1 μ v. C'est à peu de choses près le bruit thermique de cette résistance d'entrée. Il est suivi du détecteur synchrone décrit dans (39) et dont la constante de temps variable atteint 0,5 seconde. Elle détermine seule la bande passante de toute l'installation; en outre, ce mode de détection améliore (38) le rapport signal sur bruit de $\sqrt{2}$ par rapport à la détection linéaire ordinaire.

12AT7

ECF80

ECF80

12AT7



AMPLI 100 KHz

Fig. II.3 1. Le choix du condensateur C1 permet de faire varier la bande passante de l'amplificateur lorsque la sortie directe est utilisée sans lookin
 2. S1 sortie directe connectée au lookin ; S2 sortie après détection ordinaire.



I.B. ALIMENTATION EN GAZ.

Le gaz SO_2Cl_2 se décompose facilement en donnant du chlore qui attaque très rapidement les graisses à vide, l'huile des pompes et le mercure. Pour les rodages nous avons utilisé la graisse "Voltalef" qui est la moins attaquée, et la protection des pompes (côté vide de Fig. II.1) est assurée par une série de pièges à azote liquide.

Par suite de la décomposition du gaz, nous ne pouvons opérer avec une cellule fermée après réglage optimum de la pression; nous utilisons donc un régime dynamique qui repose sur l'observation suivante : la vidange du "sas" (13 de Fig. II.1) donne à la cellule en pompage permanent une pression variable mais suffisamment commode pour l'observation des raies; quand le régime de dégazage du "sas" est atteint la pression reste assez stable autour de quelques μHg pendant des heures. C'est ce dernier régime qui est utilisé pour la mesure des fréquences et l'étude de la structure quadripolaire, comme nous le verrons plus loin.

Bien que d'origines différentes tous les échantillons de SO_2Cl_2 utilisés contiennent, même après distillation, du SO_2 et du SOCl_2 . Aussi pour différencier les raies de SO_2Cl_2 de celles de SO_2 et de SOCl_2 , la cellule comporte trois alimentations (14,15 et 16 de la Fig. II.1); la différence d'intensité de la raie, lors des remplissages successifs de la cellule par les trois gaz, détermine son appartenance.

I.C. APPAREILLAGE DE MESURES DES FREQUENCES.

Pour la mesure approximative de la fréquence, nous disposons d'ondemètres de type courant. L'erreur absolue sur de telles mesures peut atteindre quelques dizaines de MHz. C'est cette imprécision qui, jointe à des considérations de commodité, détermine le choix des fréquences étalons pour la mesure précise. Cette opération s'effectue de la façon suivante. Dans le cristal mélangeur (X_1 de Fig. II.1) on fait battre les harmoniques d'un signal de fréquence étalon f_e , avec une faible part de l'onde émise par la source. Lorsque la fréquence de la source varie

il en est de même de celle du battement $|n f_e - f| = F$; le récepteur (10 de la Fig. II.1) étant calé sur la fréquence f_r si f_r se trouve dans la bande décrite par F un transitoire prend naissance dans le récepteur à chaque coïncidence de F avec f_r . Ce transitoire est envoyé sur la voie Z de l'oscillographe 7' de la Fig. II.1 et son image visualise la fréquence f de la source. En réglant f_r on amène facilement le point lumineux, qui correspond au transitoire, sur le maximum de l'absorption dont la fréquence f_o est donnée par :

$$f_o = n f_e \pm f_r.$$

Lorsqu'on connaît n et le signe qui précède f_r , la mesure de f_o se réduit à celle de f_r , qui se fait grâce à un générateur (11. Fig. II.1) variable dont la fréquence est mesurée au compteur (12. Fig. II.1). Le signe précédant f_r est facile à déterminer en observant le sens de déplacement du transitoire lorsqu'on fait varier f_r , alors que la détermination de n nécessite que f_e soit supérieur à l'erreur de mesure faite à l'ondemètre. Pour que toutes les raies soient mesurables, quelle que soit leur fréquence, f_e doit être inférieur à deux fois la fréquence maximum couverte par le récepteur (≈ 100 MHz).

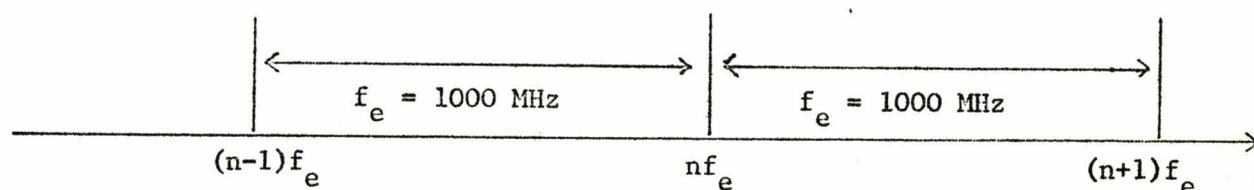
Afin de rendre les mesures rapides et sans ambiguïté, il est nécessaire que l'amplitude des harmoniques soit suffisante, et leur intervalle grand tout en restant inférieur à la gamme couverte par le récepteur. La première condition oblige à prendre pour f_e une valeur plus élevée que celle permise par la deuxième condition. Dans ce cas, pour couvrir l'intervalle entre deux harmoniques deux techniques sont habituellement utilisées : on fait varier f_e ou on module le signal de fréquence f_e en amplitude pour avoir les harmoniques $n(f_e \pm \Delta f_c)$. Ces deux techniques nécessitent, pour chaque raie, une mesure fine supplémentaire : celle de la fréquence du pilote ou de Δf_e . Nous avons résolu le problème d'une autre manière en transposant la fréquence f_o de la source à $(f_o \pm f_a)$, la fréquence f_a pouvant prendre des valeurs discrètes distantes de deux fois la gamme du récepteur.

Nous avons pris $f_e = 1000$ MHz obtenu par multiplication de 5 MHz connu à 10^{-8} (40), et pour f_a : 100 MHz, 300 MHz et 500 MHz obtenus de la même façon. Les niveaux des deux signaux sont réglables séparément.

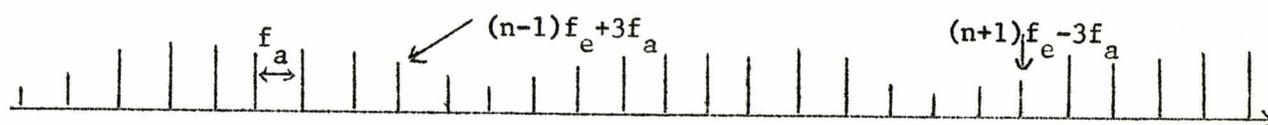
Les trois fréquences f_e , f_a et f_o sont mélangées dans un cristal unique (X_1 de la Fig. II.1). Les battements basses fréquences possibles sont alors $(nf_e - f_o)$ et $(nf_e - f_o \pm lf_a)$.

Par un dosage convenable de la puissance des divers signaux, il est possible de n'obtenir que les battements correspondant à $l = 1$. Ces battements sont alors aussi confortables que ceux de fréquence $(nf_e - f_o)$. Et dans ce cas les harmoniques sont étagés suivant la Fig.c ci-dessous.

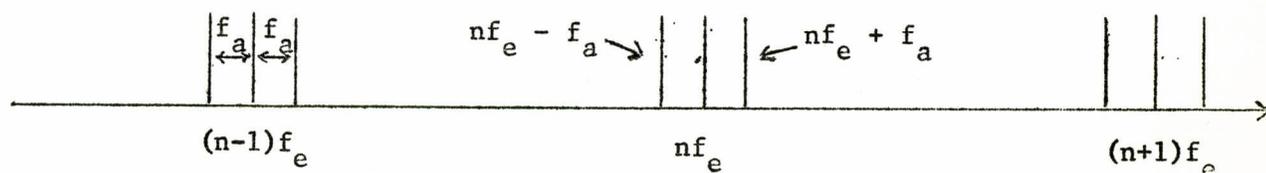
a. Absence du signal f_a .



b. Présence du signal f_a .



c. Après réglage des puissances de f_e et f_a .



Dans le cas de la dernière figure l'intervalle entre les différents groupes étant de 1000 MHz aucune ambiguïté n'est possible sur le rang n, même pour une erreur de mesure à l'ondemètre de 500 MHz.

La Fig.II.4 représente les schémas des générateurs 1000 MHz, 100 MHz, 300 MHz et 500 MHz. Les circuits de refection y sont destinés à éliminer dans les signaux de sortie tous les harmoniques du 5 MHz de rang inférieur à 20, afin d'éviter des battements parasites qui risquent de compliquer les mesures.

ECF80

ECF80

ECF80

ECF80

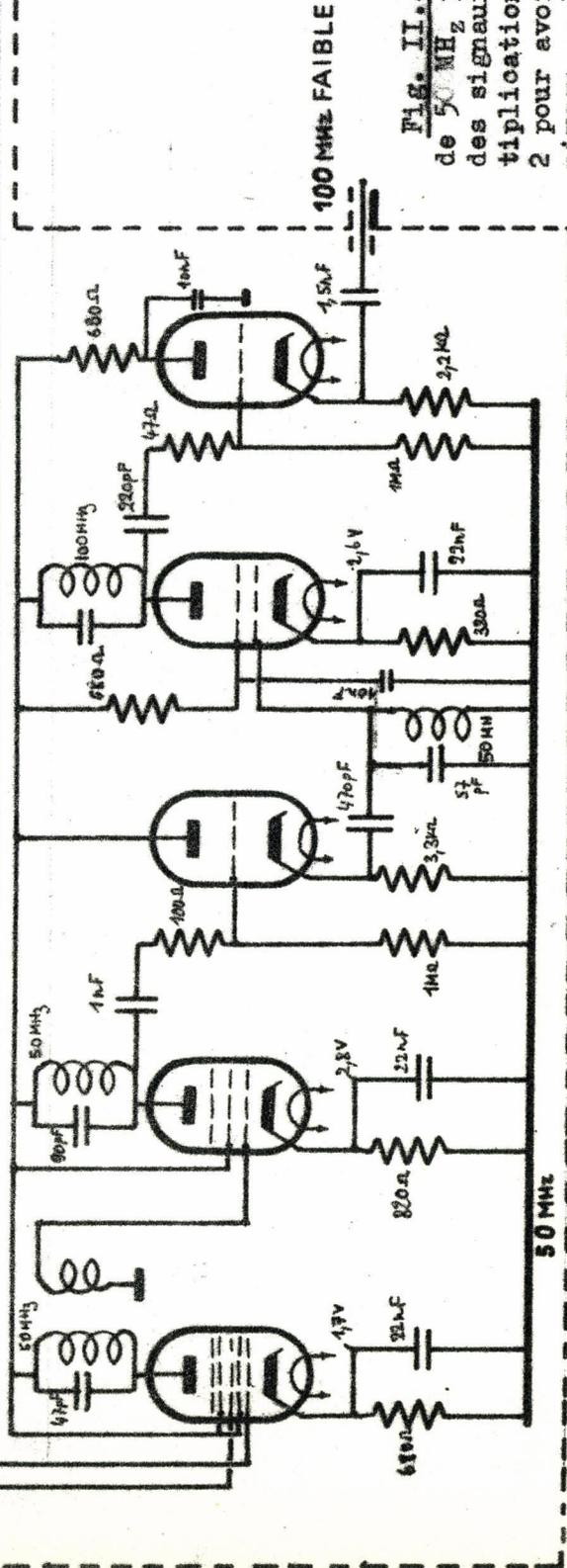
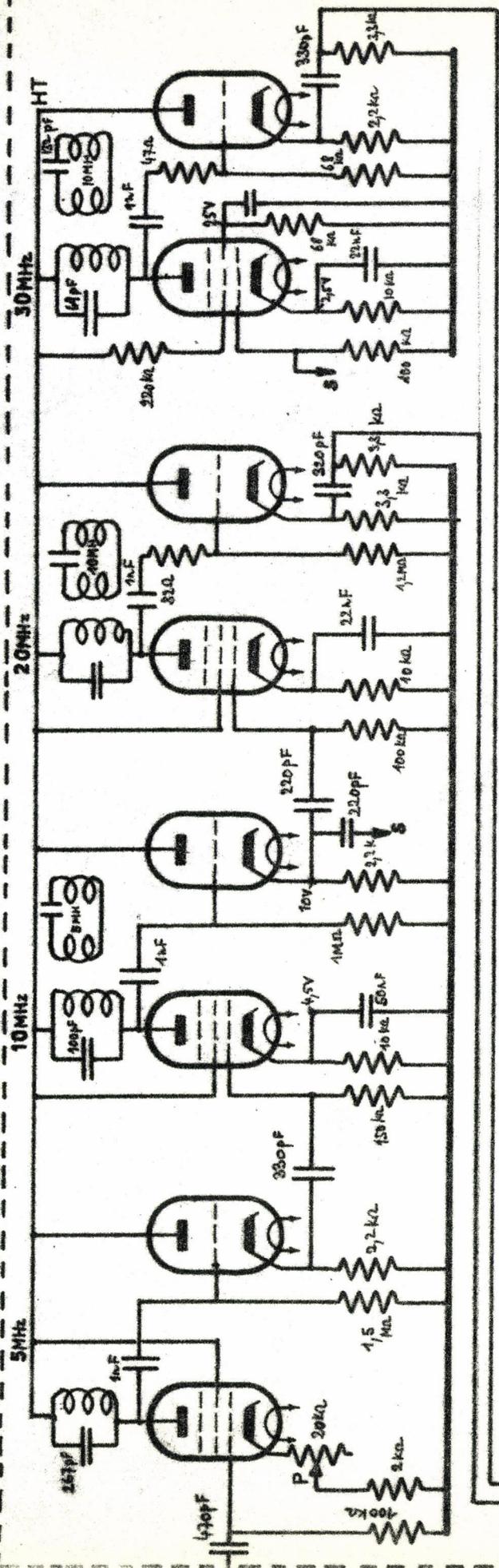


Fig. II.4a : Multiplication de 50 MHz par 4 et 6 ; addition des signaux 20 et 30 MHz et multiplication du 50 MHz obtenu par 2 pour avoir 100 MHz sous faible niveau. - Fig. II.4b : Ce signal est ensuite amplifié avant multiplication par 3 et 5. L'harmonique 2 du 500 MHz obtenu dans un détecteur à cristal IN21B est amplifié par le tube 2C43.

est ensuite amplifié avant multiplication par 3 et 5. L'harmonique 2 du 500 MHz obtenu dans un détecteur à cristal IN21B est amplifié par le tube 2C43.



II . CARACTERISTIQUES DE L'INSTALLATION

II.A. SENSIBILITE.

Le Tableau II.1 donne trois raies de H₂O avec les intensités absolues fournies par (41) et le rapport signal sur bruit observé avec la constante de temps maximum du détecteur synchrone.

Tableau II.1.

f	Intensité absolue	S/B
10278,9 MHz	$8,6 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$	≈ 40
20460 MHz	$1,3 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$	≈ 40
22307 MHz	$1,0 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$	≈ 45

On en déduit que la sensibilité est de l'ordre de $5 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^{-1}$, jusqu'à 25 GHz. Et bien qu'aucune mesure de sensibilité n'ait été faite au-delà de cette fréquence, nous pensons qu'elle reste du même ordre tant que la puissance de la source et le coefficient de transmission de la cellule restent suffisants.

II.B. POUVOIR DE RESOLUTION.

Pour des raies fortes, visibles à très basse pression, le pouvoir de résolution de l'installation devrait être déterminé uniquement par la fréquence de modulation Stark et l'élargissement Doppler. Nous avons constaté au contraire que ces deux élargissements sont souvent négligeables devant celui introduit par l'instabilité en fréquence des klystrons, qui est particulièrement gênante lorsqu'on opère à faible vitesse de balayage avec des klystrons émettant à des fréquences élevées. Par exemple; pour une fréquence Stark de 100 KHz une pression et une vitesse de balayage données, on obtient 3 MHz environ pour des raies de SO_2 examinées dans la gamme de 65 à 70 GHz alors que celles examinées de 7 à 13 GHz présentent des largeurs de l'ordre de 400 KHz; une même raie de SO_2 (autour de 8900 MHz) présente, à la fréquence de balayage de 0,02 Hz, une largeur de 400KHz, et seulement de 300KHz à la fréquence 5 Hz, toutes choses étant égales par ailleurs.

Par suite de l'instabilité des sources le pouvoir de résolution reste donc bien au-dessous de sa valeur théorique. Il est d'autant plus médiocre que l'on est obligé, pour des raies aussi faibles que celles de SO_2Cl_2 , de balayer plus lentement pour avoir un bon rapport signal sur bruit. Dans ce cas pour atteindre en même temps une bonne résolution il faut recourir à la stabilisation en fréquence des sources.

III . RESULTATS EXPERIMENTAUX.

Après la construction de la première version du spectromètre nous nous sommes tout naturellement orientés vers la recherche de raies Stark résolues afin d'en connaître le nombre quantique J qui caractérise le moment cinétique de l'état d'énergie inférieur de chaque transition. Très vite nous nous sommes rendus compte que pour SO_2Cl_2 cette méthode ne pouvait absolument pas aboutir. La densité du spectre (plus de 700 raies ont été observées de 16 à 36 GHz) est telle que toute recherche systématique de raies ayant une structure Stark résolue, en supposant qu'il en existe, est pratiquement impossible. Nous avons ensuite essayé de dégager des séquences régulières dans le spectre, et près de 300 raies ont été mesurées sans que cette méthode aboutisse. Mais elle nous a permis cependant de constater que le spectre étudié est caractérisé par une densité qui croît avec la fréquence. Une tentative d'identification (42) nous a conduits, pour en vérifier le bien fondé, à étendre la gamme du spectromètre vers les basses fréquences. Cette première tentative s'est trouvée infirmée par le relevé du spectre entre 7 et 13 GHz.

Ce spectre, qui a servi de point de départ à toute l'interprétation théorique décrite dans la troisième partie, est donné intégralement ci-dessous, alors que toutes les mesures faites après les premiers résultats d'identification ne seront données qu'en (4.§I).

III.A. CARACTERISTIQUES GENERALES DU SPECTRE.

1. Densité du spectre.

Avant de passer à la gamme (7 à 13 GHz) donnons une vue d'ensemble du spectre. Le Tableau II.2 donne le spectre observé autour de 7,5 GHz, 17,5 GHz et 33,5 GHz.

Seules les raies permettant une mesure correcte ont été relevées; la proportion de raies très faibles omises est sensiblement la même dans chaque intervalle. La Fig.II.5 représente l'aspect d'un oscillogramme à 33,255 GHz montrant une densité exceptionnellement élevée en haute fréquence.

Notons encore un fait qui aidera à l'interprétation ultérieure du spectre : contrairement à SO_2Cl_2 , la densité du spectre de SOCl_2 en raies assez intenses semble décroître en fonction de la fréquence dans la gamme (7 à 36 GHz) où ces spectres ont été observés simultanément par suite de la nécessité d'éliminer dans le spectre de SO_2Cl_2 les raies de SOCl_2 (2.§I.B).

Tableau II.2.

7 à 8 GHz	17 à 18 GHz		33,3 GHz à 34 GHz		
7 252	17 040	17 720	33 356	33 595	33 861
7 373	17 057	17 742	33 363	33 608	33 869
7 400	17 064	17 790	33 406	33 629	33 878
7 435	17 161	17 829	33 445	33 656	33 888
7 460	17 197	17 844	33 456	33 662	33 895
7 560	17 300	17 868	33 463	33 669	33 906
7 805	17 377	17 887	33 475	33 693	33 920
7 809	17 394	17 901	33 487	33 746	33 928
7 866	17 450	17 906	33 500	33 760	33 934
	17 563	17 927	33 509	33 768	33 943
	17 620	17 932	33 516	33 786	33 958
	17 639	17 962	33 525	33 802	33 977
	17 655		33 544	33 811	33 994
	17 679		33 568	33 811	33 998
	17 681		33 578	33 838	
			33 584	33 859	



Fig. II.5. - Les signaux positifs (en haut) correspondent aux raies d'absorption et les signaux négatifs à leurs composantes Stark. La photographie étant prise à pression relativement forte, toute irrégularité du signal représente une ou plusieurs raies non résolues. La largeur du spectrogramme est de l'ordre de 50 MHz.

2. Intensités.

Dans l'ensemble, les raies de SO_2Cl_2 sont très faibles comparées à celles de molécules de même moment dipolaire, SO_2 par exemple.

Pour fixer les idées, indiquons que nous n'avons jamais pu observer des raies de SO_2Cl_2 en spectroscopie vidéo. Il faut dire cependant que nos tentatives dans cette voie ont été très limitées et ne constituent en aucune manière une preuve absolue, mais seulement une indication sur l'ordre de grandeur des intensités.

Enfin la dispersion des intensités, en moyenne, est faible comparativement à celle d'autres spectres tels que SO_2 ou SOCl_2 pour ne citer que les spectres observés par nous-mêmes, en même temps que celui de SO_2Cl_2 .

3. Largeur des raies.

La largeur des raies, dans l'ensemble, est très importante (en moyenne de 500 KHz à 1 MHz et quelquefois beaucoup plus). Elle ne peut être attribuée uniquement à l'élargissement par l'appareillage, signalé dans (2.§II.B); nous pensons qu'elle provient aussi de la richesse du spectre (plusieurs raies peuvent être accidentellement très voisines) et du fait que la structure quadripolaire de la plupart des raies n'est pas résolue.

III.B. SPECTRE DE 7 A 13 GHz.

De 7 à 13 GHz, la densité des raies étant relativement faible, nous avons mesuré systématiquement leurs fréquences et leurs intensités. Les résultats sont reportés dans le Tableau II.3 dont la première colonne donne la fréquence, la deuxième la précision en fréquence et la troisième un ordre de grandeur de l'intensité relative.

1. Précision des fréquences.

La mesure de fréquence est toujours faite à pression très basse quand l'intensité de la raie le permet. Le balayage est lent, de l'ordre de 5 MHz par minute. De ce fait chaque mesure est très longue.

La précision des fréquences est limitée par la faible intensité des raies (mauvaises conditions de mesure) et par leur largeur importante surtout lorsque leurs composantes quadripolaires, trop nombreuses et peu intenses, ne peuvent être résolues. Il arrive enfin que des composantes Stark de raies voisines viennent interférer avec la raie que l'on souhaite mesurer. Dans le cas de raies larges, le centre de la raie peut être déplacé par une variation rapide (en fonction de la fréquence) de la puissance reçue par le cristal. Ce phénomène d'onde stationnaire est difficilement décelable en spectroscopie Stark où l'amplificateur ne réagit qu'aux variations de l'absorption du gaz.

Pour des raies isolées suffisamment intenses et dont les composantes quadripolaires sont complètement confondues, ou, bien séparées la précision est de l'ordre de 200 KHz. Pour des raies situées dans une région de grande densité spectrale et pour les raies faibles l'imprécision peut atteindre 1 à 2 MHz par suite du manque de résolution de l'installation ou de la gêne introduite par les composantes Stark.

Tableau II.3.

f MHz (1)	Δf MHz (2)	I_r (3)	f MHz (1)	Δf MHz (2)	I_r (3)	f MHz (1)	Δf MHz (2)	I_r (3)
7228.46	± 1	2	8716.45	$\pm 0,3$	7	9826.78	$\pm 0,5$	10
7252.08	$\pm 0,5$	7	8735.01	$\pm 0,5$	30	9830.21	$\pm 0,5$	3
7314.	± 1	1	8762.87	± 1	10	9852.00	$\pm 0,5$	5
7373,67	$\pm 0,5$	7	8784.56	$\pm 0,5$	2	9877.	± 1	5
7429.82	$\pm 0,5$	1	8801.20	$\pm 0,2$	30	9905.26	$\pm 0,5$	10
7435.65	$\pm 0,2$	3	8815.60	$\pm 0,2$	15	9922.72	$\pm 0,5$	5
7460.14		2	8833.71	± 1	2	9942.15	$\pm 0,5$	5
7546.45		2	8853.	± 1	3	9966.94	$\pm 0,5$	15
7805.08	$\pm 0,5$		8880.	± 1	3	9973.02	$\pm 0,3$	5
7809.08	$\pm 0,2$	3	8918.		3	9979.82	$\pm 0,2$	10
7865.74	$\pm 0,2$	10	8941.84	$\pm 0,2$	6	9986.68	$\pm 0,3$	30
8018.20	$\pm 0,5$	2	8951.	± 1	5	10040.	± 2	2
8077.46	$\pm 0,5$	5	8976.20	$\pm 0,2$	2	10051.68	$\pm 0,5$	1
8100.38	$\pm 0,5$	1	9093.50	$\pm 0,5$	7	10106.05	$\pm 0,2$	5
8175.28	$\pm 0,2$	7	9215.5	$\pm 0,5$	1	10161.27	$\pm 0,1$	30
8179.53	$\pm 0,2$	30	9211.06		1	10146.38	$\pm 0,5$	5
8224.85	$\pm 0,2$	25	9308.	± 1	2	10214.16	$\pm 0,2$	10
8237.77	$\pm 0,5$	5	9380.	± 1		10273.30	$\pm 0,5$	20
8251.07	$\pm 0,5$	5	9587.66	$\pm 0,2$	5	10290.1	$\pm 0,2$	10
8265.66	$\pm 0,3$	15	9606.07	$\pm 0,5$	5	10295.25	$\pm 0,5$	
8297.46			9627.		2	10299.24	$\pm 0,5$	
8300.8	$\pm 0,2$	10	9635.05	$\pm 0,5$	3	10328.43	$\pm 0,5$	5
8427.50	$\pm 0,2$	10	9657.90	$\pm 0,2$	9	10354.67	$\pm 0,2$	20
8441.05	$\pm 0,5$	10	9645.80	$\pm 0,5$	5	10399.80	$\pm 0,2$	70
8521.50	$\pm 0,2$	5	9699.08	$\pm 0,5$	2	10409.98	± 2	5
8523.60	$\pm 0,3$	5	9680.26	$\pm 0,2$	25	10486.87	± 1	2
8538.38	$\pm 0,5$	5	9713.02	$\pm 0,2$	65	10490.	± 1	2
8635.99	$\pm 0,5$	5	9745.25	$\pm 0,3$	15	10491.	± 1	2
8668.26		5	9773.89	$\pm 0,5$	25	10512.98	$\pm 0,3$	40
8672.94	$\pm 0,3$	2	9810.72	$\pm 0,5$	5	10599.40	$\pm 0,3$	7

BUS
LILLE

(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)
10619.92	±0,3	3	11625.14	± 0,2	5	12386.57	± 0,2	10
10637.74	±0,3	7	11634.80	± 0,3	7	12397.46	± 0,2	20
10646.76		10	11654.38	± 0,3	7	12483.		10
10740.18	±0,5	20	11700.85	± 0,3	15	12488.14	± 1	10
10796.54	±0,5	10	11754.70	± 0,3		12550.97	± 0,2	20
11112.35	±0,3	15	11764.34	± 0,5	15	12570.52	± 0,2	60
11155.25	±0,2	60	11779.		7	12612.25	± 0,2	50
11158.29	±0,2	50	11786.20	± 0,3	25	12683.94	± 0,2	50
11171.73	±0,2	15	11816.3	± 0,2	5	12745.	± 1	7
11193.80	±0,2	5	11822.52	± 0,2	8	12700.63	± 0,2	50
11224.9	±0,2	50	11844.48	± 0,2	50	12771.83		15
11249.90	±0,3	35	11879.04	± 0,2	20	12949.47	± 0,2	50
11263.	±2	7	11889.06		2	12955.20		45
11273.95	±0,3	7	11923.65	± 0,2	5			
11291.07	±0,3	10	11992.18	± 0,3	10			
11299.34	±0,3	10	11970.58	± 0,2	50			
11318.90	±0,2	7	12003.86		2			
11314.97	±0,5	2	12006.4	± 0,5	10			
11345.16	±0,2	45	12008.5					
11387.5		5	12010.46					
11392.86	±0,2		12012.77		8			
11416.30	±0,5	5	12023.26	± 1	5			
11463.77	±0,5	10	12084.88	± 0,2	10			
11461.	±1	10						
11488.53	±0,3	25	12100.24	± 0,2	25			
11508.38	±0,3	10	12140.30					
11530.15	±1	20	12148.49	± 0,2	10			
11532.11	±1	10	12150.52					
11568.42	±1	5	12329.00		25			
11585.		5	12355.26	± 0,2	15			
11621.64	±1	5	12380.80	± 0,2	10			



2. Mesures des intensités.

Puisque la cellule ne peut être fermée sur une pression optimum constante (1. §I.B) la mesure de l'intensité relative d'une raie se fait en observant le niveau de son signal pendant le pompage de la cellule. Au passage sur la pression optimum le signal est maximum. Le niveau correspondant S_M est mesuré ainsi que le courant I_x dans le cristal détecteur; nous prenons comme intensité relative de la raie le rapport S_M/I_x . Cette mesure est évidemment grossière pour deux raisons :

- la perte de conversion du détecteur à cristal varie avec la fréquence et le courant détecté;
- si plusieurs raies sont voisines le maximum d'intensité observé n'est pas forcément la somme des maximums relatifs à la pression optimum, à cause de la variation de la largeur des raies en fonction de la pression.

Aussi ces mesures, bien que longues et délicates, ne donnent qu'un ordre de grandeur. Elles constituent cependant une indication précieuse pour l'interprétation d'un spectre aussi dense.

3. Structure quadripolaire de quelques raies particulières.

Dans le spectre observé plusieurs raies se présentent sous forme de paquets faibles et très étalés; certains pourraient même être résolus. Parmi ces groupements de raies on peut penser à priori qu'il existe des multiplets dus à la structure quadripolaire, qui est intéressante à étudier pour l'identification des transitions correspondantes. Cependant une observation expérimentale un peu plus approfondie montre que ces multiplets interfèrent avec d'autres raies appartenant à des transitions différentes. Si bien qu'il est impossible de reconnaître en ces groupements de raies les différentes composantes d'un même multiplet, sauf si la transition correspondante est préalablement identifiée (dans ce cas, le problème serait déjà résolu).

Nous nous sommes donc particulièrement intéressés à des raies assez larges et intenses, car à basse pression elles donnent des multiplets facilement reconnaissables que l'on peut classer en trois catégories :

- a. 3 raies suffisamment fines, dont les intensités relatives sont, en gros, comme les nombres 1/4, 1, 1/4, et qui restent stables avec la pression.
- b. 3 raies plus larges que les précédentes, dont les intensités relatives sont approximativement comme les nombres 3/4, 1, 3/4, et qui sont instables avec la pression.
- c. Un triplet dont la composante centrale est nettement plus large, et dont les intensités relatives (1/2, 1, 1/2) sont également instables avec la pression.

Le Tableau II.4 donne les raies dont l'appartenance à l'un de ces trois groupes nous semble à peu près certaine (voir Fig. I.1a, b, c).

Les Fig. II.6, II.7, et II.8 sont les photographies de chaque type de raies.

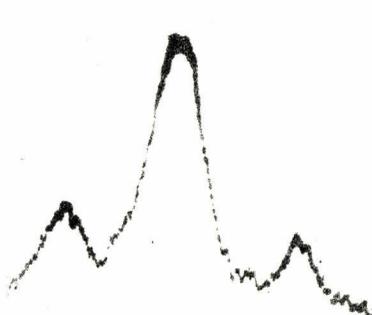


Fig. II.6 : Type a.
Raie 9680,26 MHz.
 $\Delta\nu = 0,95$ MHz

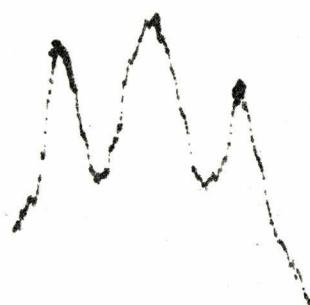


Fig. II.7 : Type b.
Raie 10399,80 MHz.
 $\Delta\nu = 1,70$ MHz.



Fig. II.8 : Type c.
Raie 9773,89 MHz.
 $\Delta\nu = 0,53$ MHz.

Le groupe c appartient certainement à $\text{SO}_2\text{Cl}^{35}\text{Cl}^{37}$ et les groupes a et b à $\text{SO}_2\text{Cl}^{35}\text{Cl}^{35}$.

Notre appareillage ne nous permettant pas de pousser la résolution des raies du type b, qui sont particulièrement intéressantes, nous avons dû recourir à la stabilisation évoquée au (2.§II.B).

Tableau II.4.

type a			type b		
f_o MHz	$\Delta\nu$ (MHz) des composantes latérales		f_o MHz	$\Delta\nu$ (MHz) des composantes latérales	
8427,50	-3,22	+3,22	8179,53	-1	+1,27
8815,60	-1,95	+1,95	10161,27	-2,70	+2,8
8941,84	-5,45	+5,45	10214,16	-3,44	+3,84
9680,26	-0,95	+0,95	10290,10	-4,90	+5,14
11822,52	-2,55	+2,55	10399,80	-1,70	+1,75
11879,04	-2,45	+2,45	11155,25	-0,8	+0,8
11970,58	-1,65	+1,65	type c		
12100,26	-3,12	+3,12			
12355,28	-3,90	+3,90	8735,01	-1,5	+1,5
12386,57	-2,55	+2,55	9773,89	-0,53	+0,53
12397,46	-4,60	+4,60	10273,30	-1,33	+1,33
12550,97	-3,65	+3,65	11786,20	-1,13	+1,31
			12148,49	-2,19	+2,03

4. Expérience de résolution complète de la structure quadripolaire

Lorsque la nécessité de résoudre des raies du type b s'est imposée, (3.§II. A2c), nous avons tenté l'expérience sur les 2 raies 10161,27 et 10399,80 MHz qui sont les plus larges parmi les plus intenses.

a. Stabilisation de la source et de la pression, marquage de fréquences.

La source est stabilisée en phase par un synchronisateur Schomandl FDS 30 dont le principe de fonctionnement est classique (43). Un signal de fréquence f_e , connue et très stable (10^{-8}), est mélangé dans un cristal avec une partie du signal de la source de fréquence f_o . La phase du battement, de fréquence $|f_o - nf_e| = F_i$ et , recueilli aux bornes du cristal, est comparée dans le synchronisateur à la phase d'un pilote à quartz de fréquence F_i (stable à 10^{-6}). Toute

fluctuation de phase de f_o est corrigée par le signal d'erreur sortant du synchronisateur. Il s'ensuit que la fréquence de la source est verrouillée sur $f_o = nf_e \pm F_i$.

f_e et F_i étant fixes f_o l'est également. Pour balayer f_o nous avons ajouté comme dans (2.§I.C) un troisième signal, mais ici de fréquence f_b variable. La fréquence du battement utilisé est alors $(nf_e - f_o \pm f_b) = \pm F_i$, et la fréquence de la source est cette fois verrouillée sur $f_o = nf_e \pm f_b \pm F_i$.

La variation continue de f_b (par couplage mécanique avec un moteur) entraîne la variation continue de f_o . Une partie du signal de fréquence f_b est comparée avec les harmoniques d'un signal 100 KHz dans un mesureur de fréquence (Général Radio 1213D) qui donne un signal transitoire chaque fois que la fréquence f_b est multiple de 100 KHz. Ces marqueurs de fréquence apparaissent sur la deuxième voie d'un enregistreur SEFRAM à deux voies. Pour la raie 10161,27 MHz par exemple nous avons utilisé $nf_e = 10100$ MHz; f_b est balayée entre 27 et 34 MHz. F_i étant de 30 MHz, $f_o = 10130 + f_b$ est balayée entre 10157 et 10164 MHz.

La source donnant f_b est un générateur haute fréquence, sa stabilité à court terme est de l'ordre de $5 \cdot 10^{-4}$, ce qui donne pour f_o une stabilité de $1,5 \cdot 10^{-6}$ que l'on contrôle par la régularité des intervalles de temps entre les marqueurs de fréquence successifs.

Dans cette expérience le courant détecté du cristal est de l'ordre de 5 à 10 μ A, la pression dans la cellule est celle de l'équilibre décrit au (2.§I.B). Cette pression très faible a permis d'atteindre une largeur de raie de l'ordre de 250 KHz, valeur raisonnable pour une "modulation Stark 100 KHz". La stabilité est telle que des enregistrements de plusieurs heures ont été possibles. La bande passante de l'installation a pu être ainsi réduite à 0,2 Hz, ce qui a permis de sortir du bruit de fond le signal très faible de chaque composante hyperfine, en effet, dans les conditions de cette expérience, le signal est environ 100 fois plus faible que celui observé (Fig. II.6, II.7 et II.8) dans les conditions habituelles (pressions et courants détectés plus élevés, composantes confondues).

b. Résultats.

- Raie 10161,27 : trois enregistrements ont été effectués. La Fig. II.9 donne l'un d'eux. La moyenne des distances entre les différentes composantes, prise sur les trois enregistrements, est donnée dans le Tableau II.5 (43).

Tableau II.5.

$0\epsilon = 3,00 \pm 0,05$ MHz	$\left(\frac{0\gamma+0\beta}{2}\right) = 2,60$
$0\tau = 2,75 \pm 0,05$ MHz	$0\alpha = 3,05 \pm 0,05$ MHz
$0\theta = 2,48 \pm 0,05$ MHz	$\alpha\theta = 5,53 \pm 0,05$ MHz
$0\lambda = 0,55 \pm 0,05$ MHz	$\delta\lambda = 1,07 \pm 0,05$ MHz
$0\delta = 0,52 \pm 0,05$ MHz	

- Raie 10399,80 : Cette raie n'a pu être résolue aussi bien que la précédente. Cependant elle présente le même aspect. Les moyennes des distances relevées sont :

Tableau II.6.

$\left(\frac{0\epsilon + 0\tau + 0\theta}{3}\right) = 1,70$ MHz	$0\lambda = 0,25$ MHz
$\left(\frac{0\gamma + 0\beta + 0\alpha}{3}\right) = 1,75$ MHz	$0\delta = 0,30$ MHz

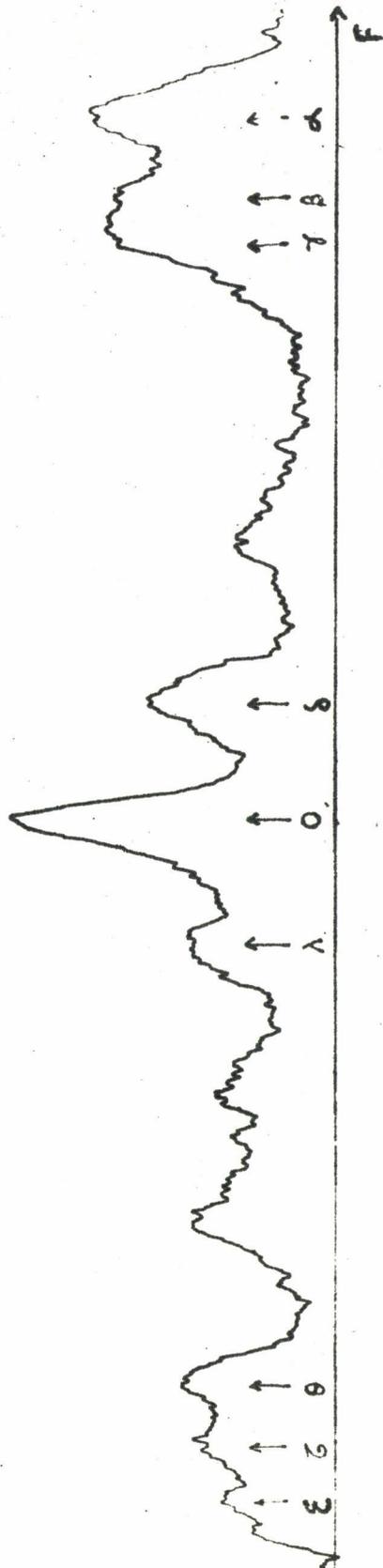


Fig. II-2 : Enregistrement de la raie 10161,23 MHz. Le sens positif des ΔN est indiqué par la flèche.
 Les marqueurs sont distants de 100 MHz.

TROISIEME PARTIE

Nous avons montré dans l'étude théorique de la molécule asymétrique que le calcul des fréquences des transitions est relativement aisé quand les constantes de rotation sont connues. Inversement, ces constantes peuvent être déduites des fréquences mesurées si les niveaux d'énergie entre lesquels s'effectuent les transitions sont identifiés.

Le problème est donc d'identifier les raies. S'il s'agit de préciser des constantes de rotation déjà bien connues, il suffit généralement de comparer le spectre mesuré au spectre calculé. Si au contraire les constantes de rotation de départ sont très mal connues, toute la difficulté réside dans l'identification. Il faut d'abord, si possible, déterminer le type des transitions de la molécule, puis choisir une méthode d'identification efficace.

Ceci constitue l'objet de cette partie dans laquelle nous rappellerons d'abord les résultats des études antérieures sur SO_2Cl_2 .

I . RESULTATS D'ETUDES ANTERIEURES SUR SO_2Cl_2 et
 INTERPRETATION DES CARACTERISTIQUES GENERALES DU
 SPECTRE OBSERVE.

I.A. RESULTATS D'ETUDES ANTERIEURES.

1. Palmer (45), se basant sur des résultats d'expériences de diffraction électro-
 nique, donne pour la molécule de SO_2Cl_2 la structure suivante (Fig.III.1 et
 Tableau III.1) :

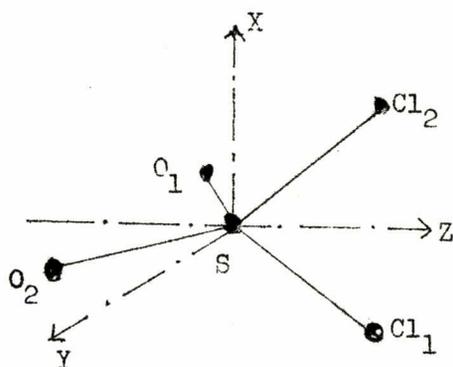


Fig.III.1.

Tableau III.1

Groupe de symétrie	=	C_{2v}
SO	=	$1,43 \pm 0,02 \text{ \AA}$
ClCl	=	$3,28 \pm 0,10 \text{ \AA}$
SCL	=	$1,99 \pm 0,02 \text{ \AA}$
ClO	=	$2,76 \pm 0,03 \text{ \AA}$
$\widehat{\text{OSO}}$	=	$119^{\circ}48' \pm 5^{\circ}$
$\widehat{\text{ClSCl}}$	=	$111^{\circ}12' \pm 2^{\circ}$

Pour calculer les constantes de force dans SO_2Cl_2 , D.Koch (46) prend les mêmes
 valeurs que ci-dessus, sauf pour l'angle $\widehat{\text{ClSCl}}$ pour lequel il donne $110^{\circ}12'$ sans
 en indiquer l'origine.

2. L'étude de la molécule de SO_2Cl_2 en spectroscopie Raman et infrarouge a été
 faite par de nombreux auteurs qui en donnent des fréquences de vibrations légè-
 rement différentes. Nous reproduisons celles de Gillespie et Robinson (47) dans
 le tableau III.2, où elles sont rangées dans l'ordre croissant en 2 groupes :
 les premières appartiennent au groupement SCL_2 et les secondes à SO_2 .

Tableau III.2.

$\nu_1 = 218 \text{ cm}^{-1}$	$\nu_6 = 560 \text{ cm}^{-1}$
$\nu_2 = 282 \text{ cm}^{-1}$	$\nu_7 = 580 \text{ cm}^{-1}$
$\nu_3 = 362 \text{ cm}^{-1}$	$\nu_8 = 1182 \text{ cm}^{-1}$
$\nu_4 = 388 \text{ cm}^{-1}$	$\nu_9 = 1414 \text{ cm}^{-1}$
$\nu_5 = 405 \text{ cm}^{-1}$	

3. Le moment dipolaire électrique a été mesuré en phase vapeur par Smith (48) Coop et Sutton (49) ; ils donnent respectivement $\mu = 1,86$ et $1,81 \text{ IO}^{-18}$ ues. Dans l'hypothèse du groupe de symétrie C_{2v} il est nécessairement porté par l'axe d'ordre 2 (axe Z de Fig.III.1).

Deux fréquences de résonance quadripolaire ont été mises en évidence par J.P.Bray (50) pour l'état solide à la température de 77°K , (37,613 et 37,822 MHz), on en déduit :

$$eQ \left(\frac{\partial^2 V}{\partial Z^2} \right) \# 75 \text{ MHz}$$

I.B. CARACTERISTIQUES GENERALES DU SPECTRE. TYPE DE TRANSITIONS DE SO_2Cl_2 .

1. Vérification de la symétrie C_{2v} .

La structure quadripolaire des raies relevées dans le tableau II.4 et représentées par les Fig.II.6 et II.7 est en parfait accord avec les prévisions théoriques établies en (1.§III). La présence de ces raies dans le spectre de SO_2Cl_2 confirme bien l'hypothèse de la symétrie C_{2v} avancée par Palmer (45).

2. Constantes de rotation approximatives et densité du spectre observé. Type de transitions de la molécule.

A partir du Tableau III.1, on calcule

$$\begin{aligned} \frac{A+C}{2} &\approx 2,96 \text{ GHz} \\ \frac{A-C}{2} &\approx 1,00 \text{ GHz} \\ \kappa &\approx -0,74 \end{aligned}$$

Nous pouvons en déduire que le spectre, jusqu'à 60 GHz environ, est surtout dû aux branches Q. Ces branches ne dépendant pas directement de $(A+C)/2$, mais seulement de $(A-C)/2$ et κ , il est intéressant d'évaluer, même approximativement, le domaine d'incertitude de ce couple à partir des marges d'erreurs données dans le Tableau III.1.

$$\begin{aligned} \text{Posons : } \Delta l_1 &= \Delta(SO) \overset{\circ}{\text{Å}}, \\ \Delta l_2 &= \Delta(SCl) \overset{\circ}{\text{Å}}, \\ \Delta\alpha &= \Delta\left(\frac{\widehat{OSO}}{2}\right) \text{ rd}, \\ \Delta\beta &= \Delta\left(\frac{\widehat{ClSCl}}{2}\right) \text{ rd}, \end{aligned}$$

nous avons, avec $\Delta l_1 = \Delta l_2 = 0,02 \overset{\circ}{\text{Å}}$,

$$\Delta\left(\frac{A-C}{2}\right)_{\text{GHz}} \approx 0,18 \Delta\alpha + 2,8 \Delta\beta \pm 0,03$$

III.1

$$\Delta\kappa \approx -1,20 \Delta\alpha - 2,32 \Delta\beta \pm 0,002$$

En prenant pour $\Delta\alpha$ et $\Delta\beta$ les valeurs données dans le Tableau III.1 nous obtenons le domaine d'incertitude D_1 de la Figure III.2. Nous verrons plus loin (3.§II.A2c) que ce domaine ne peut rendre compte du spectre observé. Nous l'abandonnerons et prendrons pour $\Delta\alpha$ et $\Delta\beta$ la valeur $\pm 5^\circ$ qui donne approximativement le domaine D_2 de la même figure. Cette valeur arbitraire de 5° nous a été suggérée par la comparaison des structures de SO_2F_2 fournies par la diffraction électronique et par la spectroscopie hertzienne (51 et 52). De telles marges sur les angles entraînent malheureusement une incertitude sur la direction du moment dipolaire par rapport à la direction de l'axe intermédiaire d'inertie : l'axe Z (Fig. III.1) qui porte μ peut être soit l'axe b, partie gauche de D_2 , soit l'axe c, partie droite de D_2 (avec $A > B > C$).

Les branches Q étant prépondérantes, il suffit de tracer le réseau de courbes

$$f = \frac{A-C}{2} \left(E_{J, K'_{-1}, K'_1}(\kappa) - E_{J, K'_{-1}, K'_1}(\kappa) \right)$$

en fonction de J, dans les hypothèses d'un dipole μ_c (Fig. III.3) et d'un dipole μ_b (Fig. III.4), pour voir clairement que la densité moyenne du spectre décroît en fonction de la fréquence ou tout au plus reste constante pour μ_c , alors qu'elle

$\frac{A-C}{2}$ GHz

Fig. III.2 : Ce domaine est approximatif car les équations III.1 dont il est obtenu ne sont valables qu'au voisinage du centre de D1.

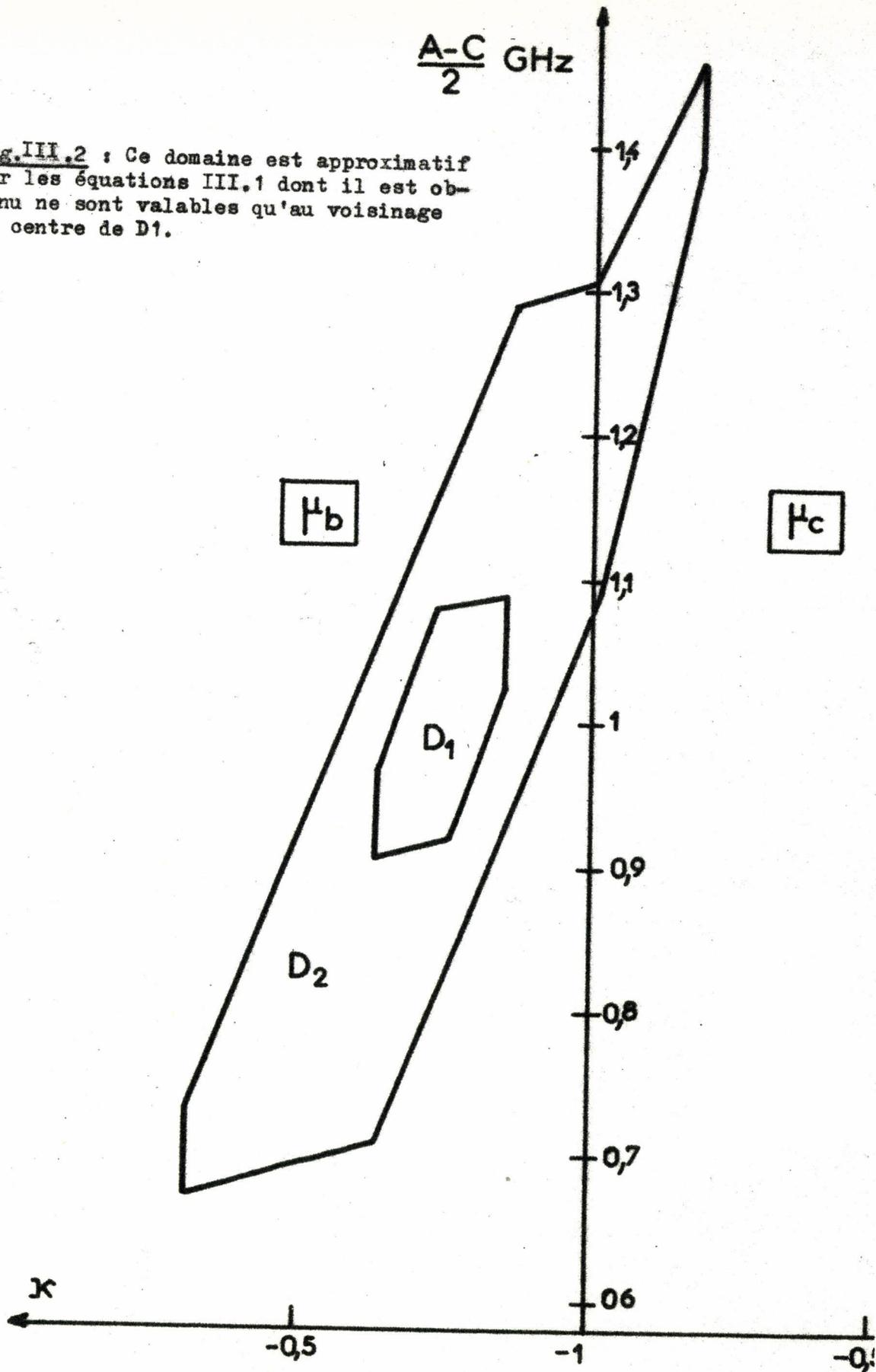


Fig. III-3 : Courbes de fréquences des transitions Q^c en fonction de J avec K_{-1} comme paramètre. Elles sont tracées pour $\kappa = -0,9$ et $(A-C)/2 = 1,3 \text{ GHz}$ centre du domaine D_2 pour ν_0 .

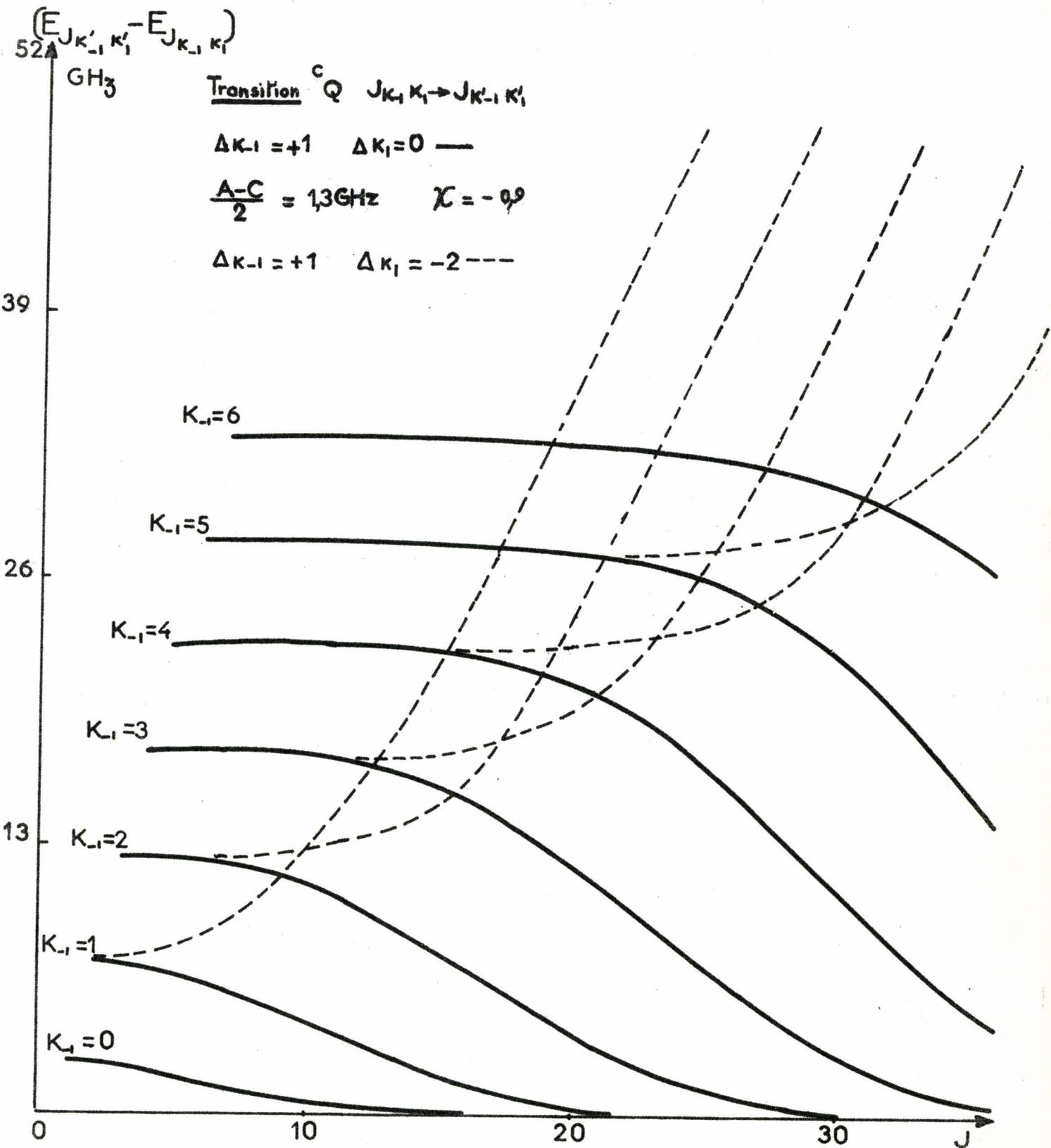
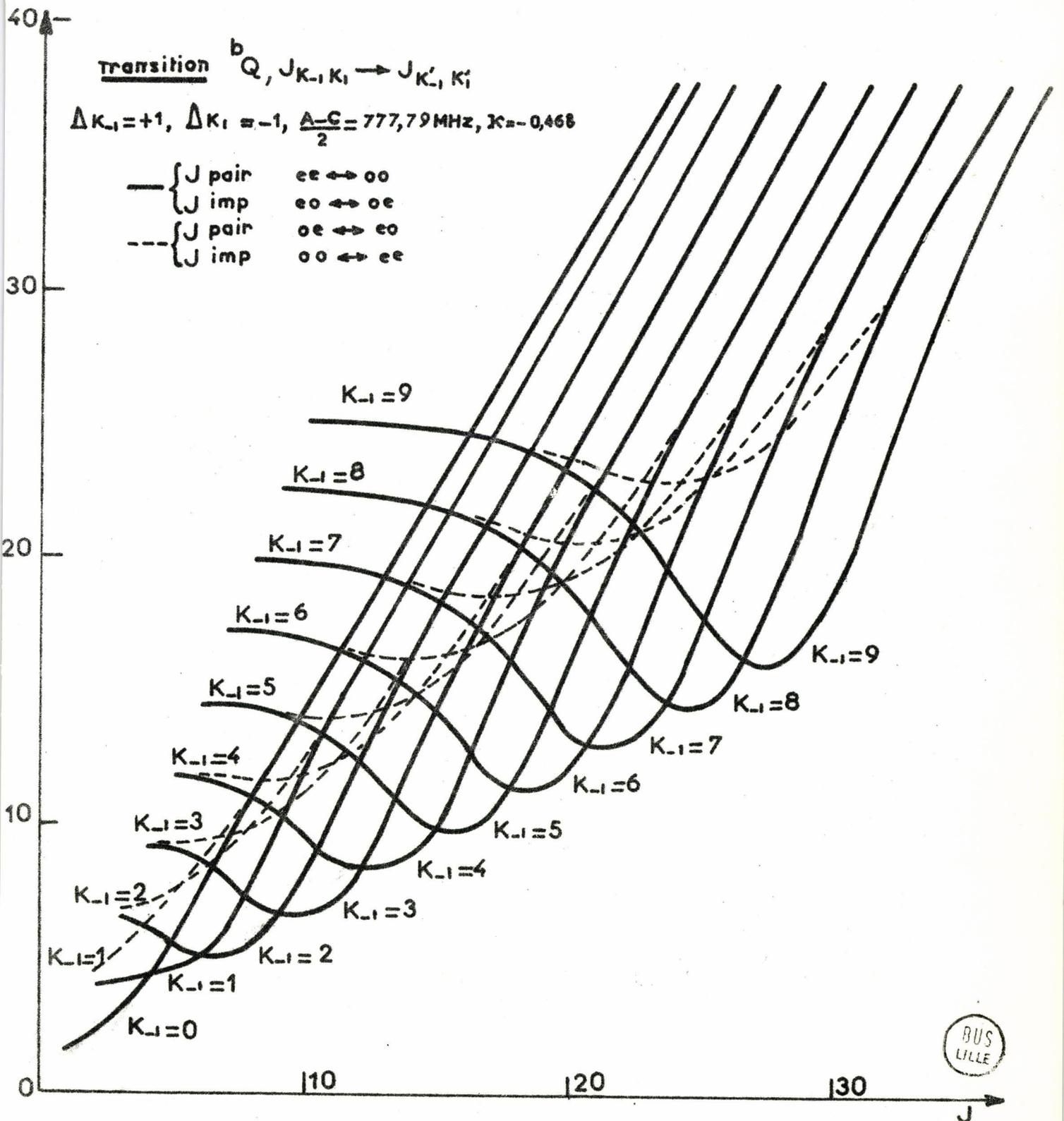


Fig. III.4 : Les paramètres utilisés pour cette figure sont ceux retenus pour SO_2 Cl_2^{35} et non ceux qui correspondent au centre du domaine D_2 (μ_b). Dans cette figure comme dans les suivantes les transitions sont repérées par $J_{K_{-1}}$ du niveau le plus bas.



croît pour μ_b . La densité observée pour SO_2Cl_2 étant nettement croissante (2.§III.A1), c'est cette dernière hypothèse que nous retenons. Cette conclusion est appuyée par l'observation simultanée du spectre de SOCl_2 (2.§III.A) dont le caractère sensiblement décroissant de la densité en raies assez fortes indique, comme il est prévisible à priori, la présence de transitions de nature cQ ou aQ .

3. Explication des faibles intensités observées.

Pour une molécule à moment dipolaire aussi important les raies observées semblent vraiment trop faibles. La mesure, comme d'ailleurs le calcul, des intensités absolues étant très difficile, sinon impossible dans le cas de raies non identifiées, il convient de comparer l'intensité moyenne du spectre observé à celle d'un spectre bien connu. La comparaison avec SO_2 s'impose tout naturellement puisque cette molécule présente l'avantage d'être présente dans SO_2Cl_2 et d'avoir pratiquement le même moment dipolaire. Nous avons constaté qu'en moyenne le rapport des intensités des raies de SO_2 et de SO_2Cl_2 est de l'ordre de 100. Nous allons voir que cette différence est explicable. Pour cela comparons les facteurs d'intensité indépendants des niveaux de la transition pour l'état fondamental de vibration de $\text{S}^{32}\text{O}_2^{16}$ et $\text{S}^{32}\text{O}_2^{16}\text{Cl}_2^{35}$.

I.18 donne l'intensité maximum d'une transition :

$$Y_{\max} = \left[\frac{8\pi^{3/2} h^{3/2} \mu^2}{3c (kT)^{5/2}} N \cdot f_v(ABC)^{1/2} \right] e^{-W_{J_{K-1}K_1}/kT} S (J_{K-1}K_1; J'_{K-1}K'_1) \frac{\nu^2}{\Delta\nu}$$

$$= k S \frac{\nu^2}{\Delta\nu}$$

Le terme entre crochets, k , est indépendant de $J_{K-1}K_1$ et nous avons :

$$\frac{k \text{ de } \text{SO}_2}{k \text{ de } \text{SO}_2\text{Cl}_2} = \frac{N_1}{N_2} \cdot \frac{f_{v_1}}{f_{v_2}} \cdot \frac{(ABC)_1^{1/2}}{(ABC)_2^{1/2}} \quad \text{III.2}$$

où d'après (53) et le Tableau III.2

$$\frac{f_{v_1}}{f_{v_2}} = \left[\frac{6}{i} (1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}) \right]^{-1}$$

S^{32} et O^{16} seront écrits S et O simplement puisque seules les molécules de $\text{S}^{32}\text{O}_2^{16}\text{Cl}_2$ sont étudiées.

En évaluant séparément les 3 facteurs du second membre et en tenant compte du fait que pour SO_2 il n'y a que la moitié des niveaux de rotation qui soit peuplée on obtient :

$$\frac{k_1}{k_2} \approx 200$$

ce qui explique bien l'ordre de grandeur rencontré expérimentalement.

4. La densité fort élevée du spectre est due :

- à la présence de molécules isotopiques à forte concentration ; en effet :

$$\frac{N(\text{SO}_2\text{Cl}_2^{35}\text{Cl}^{37})}{N(\text{SO}_2\text{Cl}_2^{35})} = \frac{2}{3} \quad \text{et} \quad \frac{N(\text{SO}_2\text{Cl}_2^{37})}{N(\text{SO}_2\text{Cl}_2^{35})} = \frac{1}{9}$$

- et à la présence d'états de vibration excités très peuplés pour chacune des molécules isotopiques ; car d'après le Tableau III.2 et l'équation I.17a les populations des états ν_1 , ν_2 , ν_3 , ν_4 , ν_5 et $2\nu_1$, pour ne citer que les plus importants, sont respectivement de 33%, 25%, 16%, 13%, 13% et 13% de celle de l'état fondamental de vibration.

A l'exception des 4 derniers états de $\text{SO}_2\text{Cl}_2^{37}$, tous ces états excités contribuent certainement au spectre observé pour les trois molécules.

II . METHODE D'IDENTIFICATION DES RAIES D'UN
SPECTRE DENSE DANS LE CAS DE CONSTANTES DE
ROTATION INCONNUES.

II.A. METHODES HABITUELLES.

1. Description de ces méthodes.

Bien que les méthodes d'identification utilisées dépendent de chaque cas d'espèce, on peut les regrouper en quelques catégories. Nous ne considérerons pas le cas de molécules presque sphériques ou presque symétriques. L'identification des premières raies en vue d'un calcul approché des constantes de rotation dans l'approximation du rotateur rigide n'y pose pas de problème. Les molécules très asymétriques sont très peu étudiées quand elles ne sont pas presque sphériques (A-C très petit devant A+C). Nous ne considérerons donc que les méthodes utilisées pour les molécules suffisamment asymétriques ($0,8 < |\kappa| < 0,95$ environ), et il est logique de penser que ces méthodes peuvent être étendues aux cas où l'asymétrie est plus forte. Dans cette catégorie il y a lieu de distinguer les molécules dont les constantes de rotation obtenues par la diffraction électronique ou la spectroscopie Raman et infra-rouge sont suffisamment précises, ou non, compte tenu de la densité de leur spectre hertzien.

Pour les premières, la comparaison du spectre observé avec le spectre calculé donne la solution ; l'effet Stark ou le couplage quadripolaire, quand il existe, facilite la vérification des hypothèses avancées.

Pour les secondes on peut envisager l'étude rapide de la structure Stark, ou quadripolaire, de toutes les raies et reprendre avec soin celles qui semblent pouvoir être résolues. Trois ou quatre raies suffisent pour définir la molécule dans l'approximation du rotateur rigide (1.§I.B). Ceci n'est évidemment possible que s'il existe des régions du spectre où la densité des raies est suffisamment faible. On peut également envisager la solution graphique utilisée par Cunningham et Al (54) et Jenkins et Sugden (55) dont nous allons rappeler le principe : les équations I.15a et I.15b donnent pour une transition bQ ($\Delta J=0$, $\Delta K_{-1} = \pm 1$, et $\Delta K_1 = \pm 1$) entre les 2 niveaux $J_{K_{-1}K_1}$ et $J_{K'_{-1}K'_1}$:

$$f = \frac{A-C}{2} \left(E_{J_{K'_{-1}K'_1}}^{(\kappa)} - E_{J_{K_{-1}K_1}}^{(\kappa)} \right) + A_1 \left\{ \left(\frac{A-C}{2} \right)^2 \left[\left(E_{J_{K'_{-1}K'_1}}^{(\kappa)} \right)^2 - \left(E_{J_{K_{-1}K_1}}^{(\kappa)} \right)^2 \right] \right\}$$

$$\begin{aligned}
 & + \left[A_1(A+C) + A_2 \right] \left\{ J(J+1) \frac{A-C}{2} \left[E_{J_{K'_{-1}K'_1}}^{(\kappa)} - E_{J_{K_{-1}K_1}}^{(\kappa)} \right] \right\} \\
 & + \left[A_4 + A_6 \frac{A+C}{2} \right] \left\{ J(J+1) \left[\langle P_z^2 \rangle_{J_{K'_{-1}K'_1}} - \langle P_z^2 \rangle_{J_{K_{-1}K_1}} \right] \right\} \\
 & + A_5 \left\{ \langle P_z^4 \rangle_{J_{K'_{-1}K'_1}} - \langle P_z^4 \rangle_{J_{K_{-1}K_1}} \right\} \\
 & + A_6 \left\{ \frac{A-C}{2} \left[(E^{(\kappa)} \langle P_z^2 \rangle)_{J_{K'_{-1}K'_1}} - (E^{(\kappa)} \langle P_z^2 \rangle)_{J_{K_{-1}K_1}} \right] \right\}
 \end{aligned}$$

III.3a

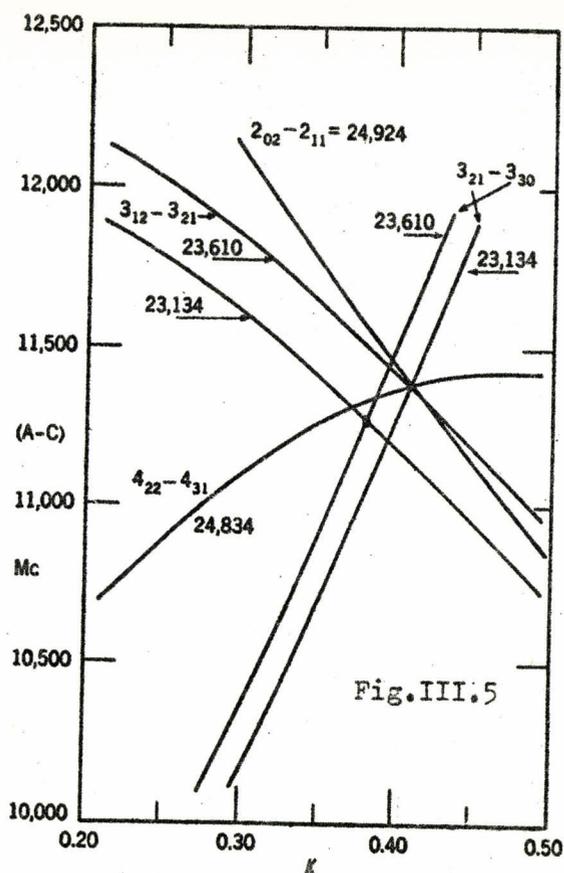
où $(A-C)/2$, κ et $A+C$ sont les constantes du rotateur rigide, A_1, A_2, \dots, A_6 les constantes de distorsion centrifuge et les autres termes des fonctions de $J_{K_{-1}K_1}$ et de κ (1.§I.B). Identifier un certain nombre de raies mesurées aux transitions entre les niveaux $J_{K_{-1}K_1}$ et $J_{K'_{-1}K'_1}$ par l'usage de III.3a dont on ne connaît aucune des constantes est naturellement plus facile si les constantes réellement en jeu sont peu nombreuses. Il faut donc se placer dans des conditions telles que la perturbation de distorsion centrifuge soit faible. Cela revient à dire qu'il faut chercher à identifier des raies correspondant à des valeurs de J faibles. Dans ce cas, III.3a se réduit à :

$$f \neq \frac{A-C}{2} (E_{J_{K'_{-1}K'_1}}^{(\kappa)} - E_{J_{K_{-1}K_1}}^{(\kappa)}) \tag{III.3b}$$

et on bénéficie (1.§I.B et §II) de tables de $E^{(\kappa)}$ et de S . On peut donc choisir n transitions $(J_{K_{-1}K_1} \rightarrow J_{K'_{-1}K'_1})_\alpha$ d'intensités calculées suffisantes, et dont les fréquences, calculées avec $(A-C)/2 \pm \Delta(A-C)/2$ et $\kappa \pm \Delta\kappa$, sont $f_\alpha \pm \Delta f_\alpha$, puis chercher les raies mesurées qui s'y identifient. Pour cela on considère chaque raie f_α^i mesurée dans $f_\alpha \pm \Delta f_\alpha$ comme la transition $(J_{K_{-1}K_1} \rightarrow J_{K'_{-1}K'_1})_\alpha$ et il lui correspond, dans le système d'axes $((A-C)/2, \kappa)$, la courbe

$$\frac{A-C}{2} = \frac{f_\alpha^i}{(E_{J_{K'_{-1}K'_1}}^{(\kappa)} - E_{J_{K_{-1}K_1}}^{(\kappa)})_\alpha} \tag{III.3c}$$

On répète l'opération pour toutes les valeurs de α et le point $((A-C)/2, \kappa)$ commun aux n courbes ($\alpha=1, 2, \dots, n$) donne les constantes $(A-C)/2$ et κ de la molécule en même



temps que l'identification des n raies dont les courbes III.3c passent par ce point.

La Fig.III.5 représente la solution graphique utilisée par Cunningham (54) pour la molécule $C_2^{12}H_4O^{16}$. Cette méthode suppose que dans chacun des intervalles le nombre de raies observées est faible. Sinon le nombre de "points communs" fortuits devient prohibitif. Dans le cas de molécules lourdes à effet de distorsion centrifuge faible, et si le spectre bien que dense ne présente que peu de raies fortes, il peut être intéressant de choisir des raies d'intensité les plus élevées possible (J assez grand) que de sélectionner des transitions à J faible.

2. Application à SO_2Cl_2 . Elimination du domaine d'erreur proposé par la diffraction électronique.

Compte tenu de l'imprécision des constantes de rotation fournies par la diffraction électronique, ces méthodes ne peuvent être appliquées ici par suite de la densité du spectre :

a. Méthode de l'effet Stark.

Les raies d'une certaine importance appartiennent à des J élevés, ou sont la réunion accidentelle de 2 ou 3 raies dont la structure Stark n'est pas résolue.

b. Méthode graphique.

La méthode graphique exposée ci-dessus a été appliquée au spectre relevé entre 16 et 36 GHz avec les paramètres $(A-C)/2$ et κ correspondant au domaine D_1 (Fig.III.2). C'est la solution que nous avons retenue pour une première identification (42). Pour la vérifier nous avons étendu la gamme de notre installation vers les basses fréquences ; le spectre relevé entre 7 et 13 GHz (Tableau II.3) l'a infirmée. Nous nous sommes rendus compte qu'il s'agissait d'une solution purement accidentelle, et que si nous voulions reprendre cette méthode, il faudrait travailler avec des transitions de J assez élevé .

Or pour de telles transitions, au domaine d'erreur D_1 (Fig.III.2) correspondent des

intervalles d'incertitude Δf_α , de l'ordre de 4 GHz. Comme dans de tels intervalles de fréquences nous relevons expérimentalement près de 100 raies, chaque valeur de α donnerait, dans le système d'axes $((A-C)/2, \kappa)$, autant de courbes

$$\frac{A-C}{2} = \frac{f_\alpha^i}{(E_{J_{K'_{-1}K'_1}}(\kappa) - E_{J_{K_{-1}K_1}}(\kappa))_\alpha}$$

Dans ces conditions le nombre de "points communs" serait pléthorique, ce qui rend en définitive cette méthode inutilisable pour un spectre comme celui de SO_2Cl_2 .

c. Méthode d'identification par la structure quadripolaire.

Dans le spectre relevé entre 7 et 13 GHz on peut distinguer trois sortes de multiplets :

- Les multiplets très largement résolus appartenant aux transitions peu intenses entre états de rotations antisymétriques ; leurs composantes sont très faibles et interfèrent avec d'autres raies faibles du spectre, ce qui ne permet pas de les identifier.
- Les triplets complètement résolus (Fig.II.6) appartenant aux transitions intenses entre états de rotation symétriques ; leur identification nécessite le calcul préalable des quantités X^+ de I.22, ce qui est impossible tant que le problème n'est pas résolu.
- Enfin les multiplets incomplètement résolus (Fig.II.7) appartenant aux transitions intenses entre niveaux de rotation antisymétriques ; leur résolution complète conduirait à la détermination de la valeur de J des 2 niveaux entre lesquels s'effectue la transition. Malheureusement le pouvoir de résolution de notre appareillage (2.§II.B) ne permettait pas d'envisager, dès le début, la résolution de tels multiplets. Elle n'a été entreprise dans les conditions décrites dans (2.§III.B4) que lorsque la première tentative, mentionnée dans le paragraphe qui suit, n'a pu conclure sur l'exactitude des marges d'erreur données dans le Tableau III.1.

Avant d'analyser les résultats de (2.§III.B4), rappelons que les seules transitions quadripolaires $\epsilon JF \rightarrow \epsilon' J'F'$ à considérer sont telles que $\Delta \epsilon = 0$ et $\Delta F = \Delta J$ (1.§III.B). Dans ces conditions et pour une raie de branches Q, le déplacement Δv d'une composante quadripolaire par rapport à la fréquence de la transition non perturbée s'écrit, d'après I.22, I.27 et I.28 :

$$\Delta v^{\epsilon JF} = \lambda^{\epsilon JF} e_Q \left[\left\langle \frac{\partial^2 v}{\partial Z^2} \right\rangle_{J_{K'_{-1}K'_1}} - \left\langle \frac{\partial^2 v}{\partial Z^2} \right\rangle_{J_{K_{-1}K_1}} \right]$$

ou encore :

$$\Delta v^{\epsilon J F} = \lambda^{\epsilon J F} \left[X_{J_{K_{-1}K_1}}^+ - X_{J_{K'_{-1}K'_1}}^+ \right] \quad \text{III.4}$$

La quantité entre crochets ne dépend que des 2 états de rotation $J_{K_{-1}K_1}$ et $J_{K'_{-1}K'_1}$. Le rapport de deux $\Delta v^{\epsilon J F}$ quelconques d'une même transition est donc fonction des $\lambda^{\epsilon J F}$ correspondants, donc seulement du J de la transition (Tableau I.2). La fig.III.6 tracée dans l'hypothèse

$$eQ \left[\left\langle \frac{\partial^2 V}{\partial Z^2} \right\rangle_{J_{K'_{-1}K'_1}} - \left\langle \frac{\partial^2 V}{\partial Z^2} \right\rangle_{J_{K_{-1}K_1}} \right] > 0$$

et dans une échelle de fréquences arbitraire, représente une transition de ce type.

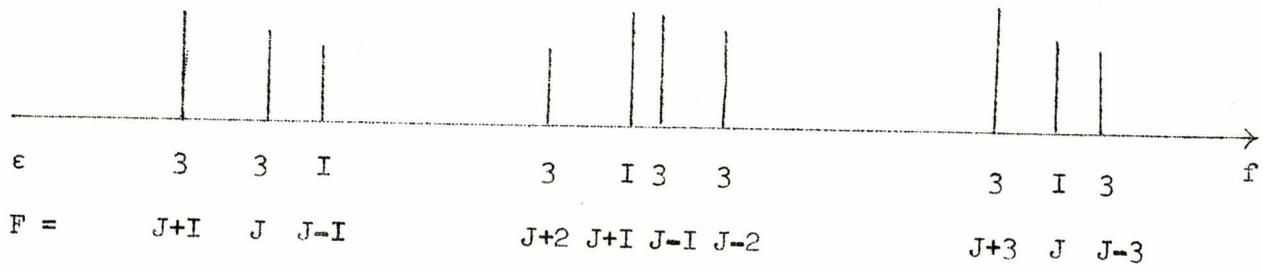


Fig.III.6.

Les mesures les plus commodes sont :

$$\Delta f_1 \text{ entre } (3, J+2) \text{ et } (3, J-2) \quad \Delta f_2 \text{ entre } (3, J+1) \text{ et } (3, J+3).$$

Les rapports $\frac{\Delta f_2}{\Delta f_1}$ déduits des mesures et du Tableau I.2 donnent J.

$$\frac{\Delta f_2}{\Delta f_1} = \rho_1 = \left\{ 1/2 + (2J^2 + 5J - 9) + \left[(2J^2 + 5J - 9)^2 + 24J(2J - 1) \right]^{1/2} \right. \\ \left. \cdot \left[4J(2J - 1) \right]^{-1} \right\} \cdot 1 / \left\{ 3(2J + 3) \cdot \left[2J(2J - 1) \right]^{-1} + 3/2J \right\} \quad \text{III.5}$$

Appliquons-les aux transitions enregistrées suivant la méthode décrite en (2.§III.B4)

- Pour la raie 10161,27 MHz on obtient, d'après le Tableau II.5 :

$$\Delta f_1 / \Delta f_2 = 5,16 \pm 0,25.$$

- et pour la raie 10399,80, d'après le Tableau II.6 : $\Delta f_1 / \Delta f_2 = 6,3 \pm 1,4$.

Or III.5 donne :

$\rho_1 = 4,43$	pour $J = 13$	$\rho_1 = 5,73$	pour $J = 17$
$\rho_1 = 4,80$	pour $J = 14$	
$\rho_1 = 5,13$	pour $J = 15$	$\rho_1 = 7,70$	pour $J = 23$
$\rho_1 = 5,43$	pour $J = 16$	$\rho_1 = 8$	pour $J = 24$

Nous voyons donc que le J de la raie 10161,2 MHz est égal à 15 et que celui de la raie 10399,80 MHz est compris entre 15 et 23 ; en outre la comparaison des Fig. III.6 et II.9 permet d'écrire pour la raie 10161,27 MHz :

$$eQ \left(\left\langle \frac{\partial^2 V}{\partial Z^2} \right\rangle_{15_{K'_{-1}K'_1}} - \left\langle \frac{\partial^2 V}{\partial Z^2} \right\rangle_{15_{K_{-1}K_1}} \right) < 0 \quad \text{III.6}$$

Ces résultats sont insuffisants pour identifier à coup sûr ces deux transitions, mais pour $(A-C)/2$ et κ localisés dans le domaine D_1 de la Fig. III.2 ils restreignent considérablement le nombre d'hypothèses à envisager, et la vérification de celles qui restent devient possible comme nous allons le voir. La Fig. III.7 représente

$$(E_{J_{K'_{-1}K'_1}}^{(\kappa)} - E_{J_{K_{-1}K_1}}^{(\kappa)}),$$

en fonction de κ , des transitions ($\Delta J=0$) entre niveaux de rotation antisymétriques correspondant à $J = 15, 16 \dots 23$ et à $K_{-1} = 0, 1, \dots 4$. Nous avons ajouté les deux domaines d'incertitude obtenus en transformant D_1 (Fig.III.2) de la façon suivante :

$$\left| \begin{array}{l} \kappa = \kappa \\ (E_2 - E_1) = \frac{10161,27}{(A-C)/2} \end{array} \right. \quad \text{et} \quad \left| \begin{array}{l} \kappa = \kappa \\ (E_2 - E_1) = \frac{10399,80}{(A-C)/2} \end{array} \right.$$

Nous cherchons deux transitions ($J_{K_{-1}K_1}^1 \rightarrow J_{K'_{-1}K'_1}^1$) et ($J_{K_{-1}K_1}^2 \rightarrow J_{K'_{-1}K'_1}^2$) pouvant être les deux raies 10161,27 et 10399,80 MHz. Elles doivent satisfaire, pour la même valeur de κ et de $(A-C)/2$,

$$(E_{J_{K'_{-1}K'_1}^1}^{(\kappa)} - E_{J_{K_{-1}K_1}^1}^{(\kappa)}) = \frac{10161,27}{(A-C)/2}$$

et

$$(E_{J_{K'_{-1}K'_1}^2}^{(\kappa)} - E_{J_{K_{-1}K_1}^2}^{(\kappa)}) = \frac{10399,80}{(A-C)/2}$$

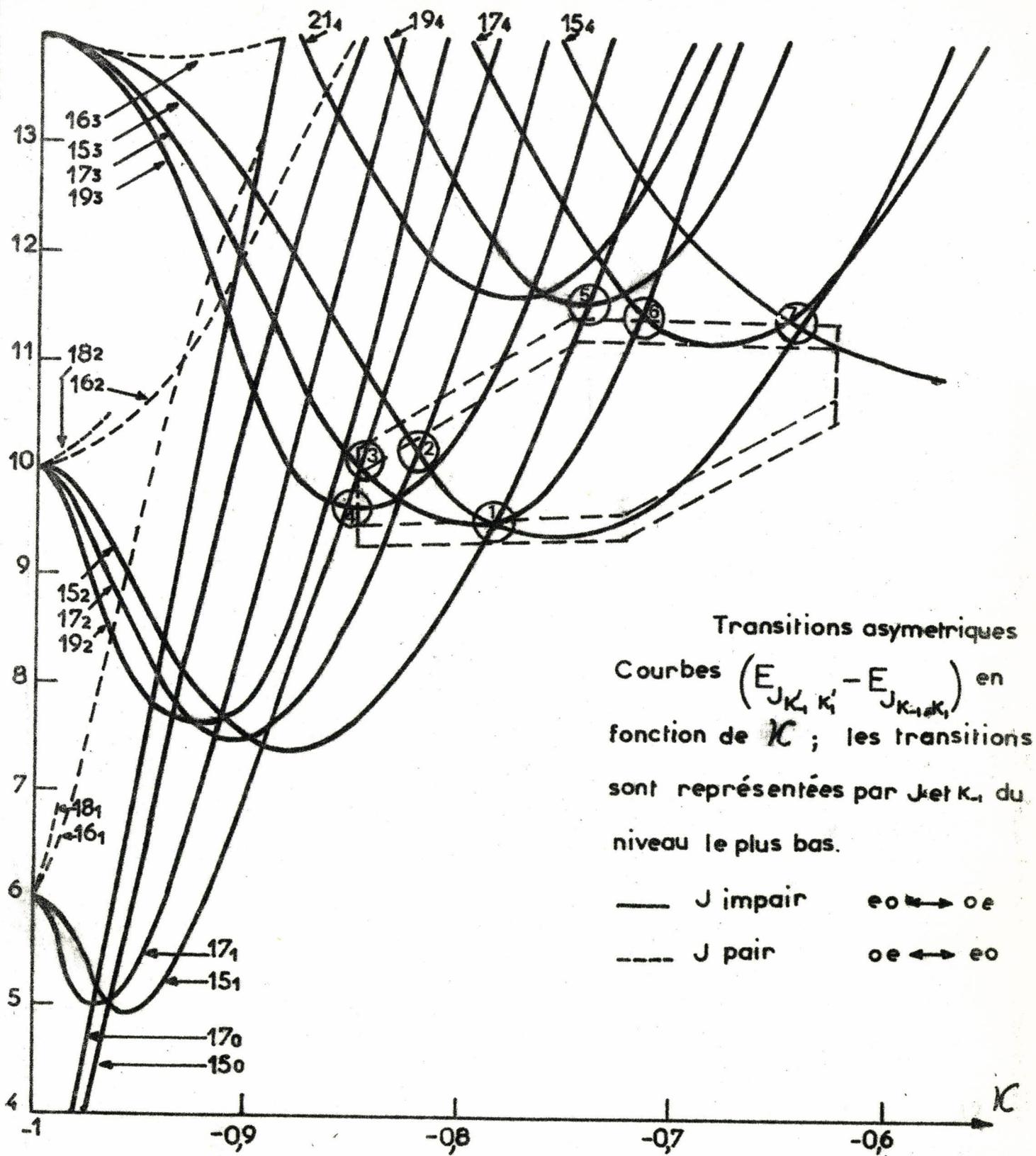


Fig. III 7

Comme les deux fréquences sont peu différentes, ces deux quantités doivent avoir sensiblement la même valeur. Les deux courbes correspondantes doivent donc passer très près l'une de l'autre dans les domaines d'incertitude. Dans ces conditions il est clair que seules les hypothèses représentées par les "points" (1), (2) ... (7), sur la Fig.III.7 méritent d'être envisagées. Le "point" (1) par exemple représente les hypothèses suivantes :

	$\frac{A - C}{2}$	κ	Transitions pouvant être les raies	
			10161,27 MHz	10399,80 MHz
1°	$\approx 1,05$ GHz	$\approx -0,775$	$15_{3,12} \rightarrow 15_{4,11}$	$17_{3,14} \rightarrow 17_{4,13}$
2°			$15_{3,12} \rightarrow 15_{4,11}$	$15_{2,13} \rightarrow 15_{3,12}$
3°			$15_{2,13} \rightarrow 15_{3,12}$	$17_{3,14} \rightarrow 17_{4,13}$
4°			$15_{2,13} \rightarrow 15_{3,12}$	$15_{3,12} \rightarrow 15_{4,11}$

Or chacune de ces hypothèses conduit à des valeurs de $eQ \frac{\partial^2 V}{\partial Z^2}$ aberrantes et aucune ne rend compte du spectre observé (les critères de vérification d'une hypothèse sont exposés dans (3.§IV). Comme il en est de même des hypothèses représentées par les "points" (2) ... (7), le domaine D_1 ne peut pas contenir le point $((A-C)/2, \kappa)$ et l'une au moins des marges d'erreurs (Tableau III.1) admises par la diffraction électronique nous semble insuffisante.

II.B. METHODE GRAPHIQUE POUR SPECTRES TRES DENSES.

1. Principe.

La méthode graphique décrite en (3.§II.A) permet de déterminer quelles sont les raies, réparties dans des domaines disjoints du spectre expérimental, qui s'identifient à quelques transitions choisies à priori. Ici nous allons chercher au contraire à faire correspondre à chacune de toutes les "transitions possibles",

(quelle que soit la valeur de leur J) une raie mesurée dans un domaine exploré expérimentalement sans "trous" et limité par les fréquences f_m et f_M . Puisque dans ce domaine expérimental seules les raies dont l'intensité est plus grande ou égale à un certain niveau I_0 ont été mises en évidence, les "transitions possibles" sont celles dont l'intensité calculée I est supérieure ou égale à I_0 , et dont naturellement la fréquence calculée, compte tenu de l'incertitude sur $(A-C)/2$ et κ , peut tomber dans l'intervalle (f_m, f_M) . Ainsi les données expérimentales I_0 , f_m et f_M d'une part, les limites d'incertitude $((A-C)/2)_m$, $((A-C)/2)_M$, κ_m et κ_M des constantes de rotation de la molécule d'autre part, définissent les transitions à considérer par :

$$\frac{2f_m}{(A-C)_M} \leq (E_{J_{K'_1 K'_1}}^{(\kappa)} - E_{J_{K_{-1} K_1}}^{(\kappa)}) (\kappa_m < \kappa < \kappa_M) \leq \frac{2f_M}{(A-C)_m} \quad \text{III.7a}$$

$$I \geq I_0 \quad \text{III.7b}$$

Le problème à résoudre est maintenant de savoir comment déterminer l'unique couple de valeurs $((A-C)/2)_0$, κ_0 qui fait correspondre à chacune d'elles, sans exception, une raie de fréquence mesurée f_i par :

$$f_i = (E_{J_{K'_1 K'_1}}^{(\kappa_0)} - E_{J_{K_{-1} K_1}}^{(\kappa_0)}) \frac{(A-C)_0}{2}$$

Pour cela traçons le réseau de courbes expérimentales B :

$$\frac{f_i}{(A-C)/2} = \Delta E_i$$

en fonction de $(A-C)/2$, et le réseau de courbes théoriques A :

$$(E_{J_{K'_1 K'_1}}^{(\kappa)} - E_{J_{K_{-1} K_1}}^{(\kappa)}) = \Delta E_{J_{K_{-1} K_1}}^{(\kappa)}$$

en fonction de κ , avec la même échelle et la même origine pour les axes ΔE_i et $\Delta E_{J_{K_{-1} K_1}}^{(\kappa)}$.

En faisant glisser (A) sur (B), par exemple, on doit trouver un couple unique de valeurs de $(A-C)/2$ et de κ qui fait correspondre à chaque courbe de (A) une courbe de (B) par l'égalité :

$$\Delta E_i \left(\frac{A-C}{2} \right)_0 = \Delta E_{J_{K_{-1}^{(\kappa)}}}^{(\kappa)}_0$$

III.7c

Sur l'exemple de la figure ci-dessous, ce couple est $\left(\left(\frac{A-C}{2} \right)_0, \kappa_0 \right)$; la raie de fréquence f_1 est la transition $(J_{K_{-1}^{(1)}}^1 \rightarrow J_{K_{-1}^{(1)}}^1)$ et celle de fréquence f_2 est la transition $(J_{K_{-1}^{(2)}}^2 \rightarrow J_{K_{-1}^{(2)}}^2)$ etc...

2. Conditions d'application.

a. En réalité si le réseau B d'origine expérimentale tient automatiquement compte d'une condition d'intensité qu'il est difficile de préciser en valeur absolue (I_0), le réseau A est tracé théoriquement sans égard pour la condition III.7b puisque I_0 ne peut être chiffré. La solution telle que nous l'avons définie précédemment n'existe pas : la solution réelle comportera toujours des courbes du réseau (A) sans

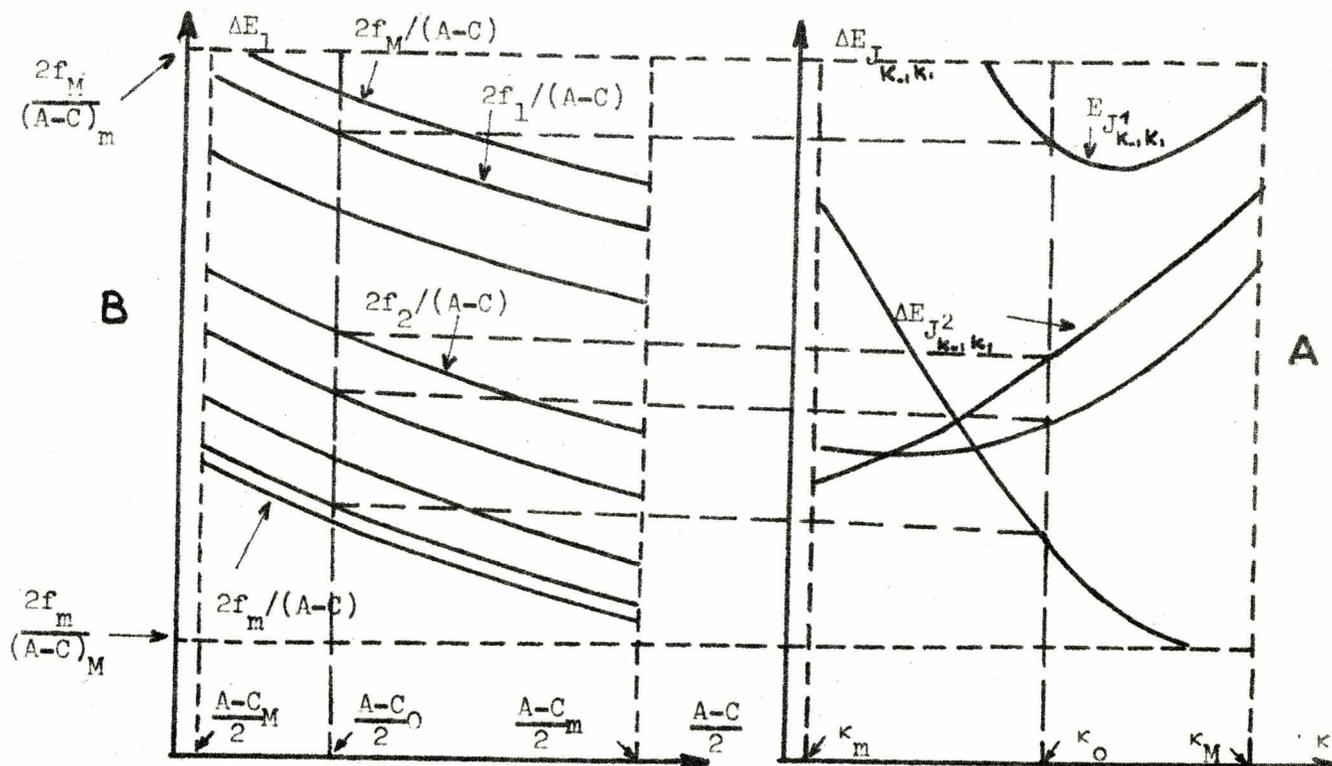


Schéma de principe : on suppose que toutes les transitions du rotateur sont effectivement mesurées ; les raies de B sans homologues dans A n'appartiennent évidemment pas au même rotateur.

homologues dans (B). Cela n'est pas gênant; il suffit de vérifier que ces courbes correspondent à des transitions dont les intensités relatives calculées sont inférieures à celle de la transition identifiée la plus faible du spectre expérimental.*

b. La construction du réseau (A) suppose implicitement valable l'approximation du rotateur rigide, ce qui n'est certainement pas vrai pour les transitions appartenant à des J élevés (et qui sont néanmoins représentées dans (A)). Par conséquent les égalités III.7c ne sont pas rigoureusement vérifiées, et l'importance de la dispersion y est directement liée à celle de l'effet de distorsion centrifuge. C'est le défaut le plus gênant de la méthode, car il peut conduire à des erreurs grossières pour des spectres très denses par suite de l'existence de solutions accidentelles qu'il est impossible de discriminer tant qu'on ne peut pas calculer les corrections de distorsion centrifuge. C'est la raison pour laquelle nous avons mis au point une méthode (58) permettant de tenir compte, très rapidement, de l'effet de distorsion centrifuge pour éliminer, sans calculs longs et compliqués, les solutions accidentelles. Cette méthode est décrite en (3.§III.3).

c. Il est évident que la précision de construction du réseau (A) doit être d'autant plus grande que la densité du spectre est plus élevée, ce qui nécessite l'usage de tables de $E^{(\kappa)}$ suffisamment précises même pour des valeurs de J élevées.

d. La méthode doit donner autant de solutions qu'il y a de rotateurs présents dans le gaz (substitutions isotopiques ou états de vibration différents) à condition, naturellement, que ces rotateurs possèdent un spectre suffisamment intense. En se basant sur des considérations d'intensités ou sur les différences de structure quadripolaire, quand elle existe, on cherchera à séparer les spectres des différents rotateurs.

3. Application au spectre de SO_2Cl_2 .

Pour construire le réseau (A) nous avons commencé par utiliser, pour $J < 12$, les énergies réduites $E^{(\kappa)}$ des tables de Turner et Al (16) où κ varie de 0,01 en 0,01 ; pour $12 < J < 40$, nous avons été obligés de prendre celles d'Erlanson (15) où κ varie de 0,1 en 0,1 seulement. Les courbes tracées avec les premières tables

* Ce qui entraîne la nécessité du calcul des quantités ${}^b S_{(J_{K-1}K_1; J_{K'-1}K'_1)}$ de I.19b. Ce problème est résolu en (3.§IV.2).

étaient suffisamment précises, il n'en était malheureusement pas de même des secondes ; pour avoir une précision partout suffisante dans (A) il aurait fallu calculer les énergies réduites $E^{(\kappa)}$ qui manquent dans les tables d'Erlandson, ce qui nécessitait un "temps de calcul machine" beaucoup trop important pour être envisagé ici. Aussi lorsque les premières tentatives, effectuées avec $((A-C)/2, \kappa)$ dans D_1 , n'ont pu mettre en évidence une solution satisfaisante, nous avons tout naturellement attribué cette impossibilité au manque de précision du réseau (A) ; mais l'expérience (2.§III.B4) a montré (3.§II.A2c) qu'il fallait aussi reconsidérer le domaine d'erreur D_1 résultant des expériences de diffraction électronique. Dès que nous avons pu disposer des tables de Sidran (17) nous avons retracé le réseau (A) avec plus de précision et nous avons étendu D_1 au domaine D_2 défini en (3.§I.B2). Deux solutions ont été rapidement mises en évidence. Il s'agit, comme nous allons le voir, des états fondamentaux de vibration des deux substitutions isotopiques $SO_2Cl_2^{35}$ et $SO_2Cl^{35}Cl^{37}$. Nous nous limiterons dans la suite à l'étude de ces deux solutions.

La Fig. III.8 représente la partie utile des réseaux (A) et (B) construits.

III . RESULTATS DE LA METHODE PRECEDENTE

DANS L'APPROXIMATION DU ROTATEUR RIGIDE.

III.A. MOLECULE $SO_2Cl_2^{35}$

1. Identification proposée par la solution graphique.

Les raies identifiées par cette méthode sont données dans le Tableau III.3. La première colonne donne les transitions, la troisième colonne les fréquences mesurées f_m , et la deuxième colonne les fréquences calculées f_o dans l'approximation du rotateur rigide ayant les constantes de rotation ci-dessous.

Le rôle des graphiques précédents n'est pas de donner $((A-C)/2$ et κ) avec précision, mais seulement d'en fixer un ordre de grandeur suffisant à l'identification des transitions. Pour préciser ces valeurs nous avons utilisé les trois raies 10161,27 MHz, 10399,80 MHz et 9680,26 MHz dont l'identification est la plus sûre grâce à leur intensité et à leur structure quadripolaire. Elles donnent :

$$\left(\frac{A-C}{2}\right)_o = 777,77 \text{ MHz}$$

$$(\kappa)_o = -0,4678$$

III.8

Pour calculer les fréquences de la deuxième colonne du Tableau III.3 nous avons arrondi $(\kappa)_o$ à $-0,468$.

2. Coefficient du couplage quadripolaire.

D'après I.22, I.25, I.27 et I.28, l'écart d'énergie $W_Q^{\epsilon J F}$ entre le sous-niveau $(\epsilon J_{K_{-1}K_1} F)$ et le niveau de rotation non perturbé $(J_{K_{-1}K_1})$ est, pour $SO_2^{16}Cl_2^{35}$:

$$W_Q^{\epsilon J F} = \lambda^{\epsilon J F} \cdot \left[\frac{eQ}{(J+1)(2J+3)} \right] \cdot \left\{ \frac{\partial^2 V}{\partial a^2} \left[J(J+1) + E_{J_{K_{-1}K_1}}^{(\kappa)} - (\kappa+1) \frac{\partial E^{(\kappa)}}{\partial \kappa} J_{K_{-1}K_1} \right] \right. \\ \left. + \frac{\partial^2 V}{\partial b^2} \left[2 \frac{\partial E^{(\kappa)}}{\partial \kappa} J_{K_{-1}K_1} \right] + \frac{\partial^2 V}{\partial c^2} \left[J(J+1) - E_{J_{K_{-1}K_1}}^{(\kappa)} + (\kappa-1) \frac{\partial E^{(\kappa)}}{\partial \kappa} J_{K_{-1}K_1} \right] \right\}$$

III.9a

Posons :

$$Y = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial a^2} - \frac{\partial^2 V}{\partial c^2} \right) eQ, \quad Z = \left(\frac{3\partial^2 V}{\partial b^2} - \kappa Y \right) eQ \quad \text{et} \quad X = - \frac{\partial^2 V}{\partial b^2} eQ. \quad \text{III.9b}$$

compte tenu de $\frac{\partial^2 V}{\partial a^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial b^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial c^2} = 0$, III.9a peut s'écrire :

$$W_Q^{\epsilon J F} = \frac{\lambda^{\epsilon J F}}{(J+1)(2J+3)} \left\{ + J(J+1)X + Y E_{J, K_{-1} K_1}^{(\kappa)} + Z \frac{\partial E^{(\kappa)}}{\partial \kappa} J_{K_{-1} K_1} \right\} \quad \text{III.10}$$

Pour les transitions ($\epsilon J_{K_{-1} K_1} \rightarrow \epsilon J_{K'_{-1} K'_1}$) correspondant à $\Delta \epsilon = 0$, $\Delta J = 0$, $\Delta F = 0$, la correction de fréquence due à l'effet quadripolaire est donnée par :

III.11

$$\Delta v^{\epsilon J F} = \frac{\lambda^{\epsilon J F}}{(J+1)(2J+3)} \left\{ Y \left(E_{J, K'_{-1} K'_1}^{(\kappa)} - E_{J, K_{-1} K_1}^{(\kappa)} \right) + Z \left(\frac{\partial E^{(\kappa)}}{\partial \kappa} J_{K'_{-1} K'_1} - \frac{\partial E^{(\kappa)}}{\partial \kappa} J_{K_{-1} K_1} \right) \right\}$$

où les $E^{(\kappa)}$ et les $\partial E / \partial \kappa$ peuvent être calculés puisque les transitions sont identifiées. Pour $\partial E / \partial \kappa$ on pourra utiliser I.14 et I.26 ou plus simplement, pour $J \leq 20$, on tirera des tables de Sidran et Al (17) $(E^{(\kappa')} - E^{(\kappa)}) / (\kappa' - \kappa)$ avec $\kappa' - \kappa = 0,001$. C'est ce que nous avons fait pour calculer Y et Z par la méthode des moindres carrés appliquée aux 10 raies repérées par * dans le Tableau III.3. On remarquera que ces 10 raies sont toutes des transitions entre niveaux de rotation symétriques parce qu'elles sont les seules complètement résolues. Comme ce type de raies ne permet pas de déterminer le signe de Y et Z, puisque les deux valeurs de $\lambda^{\epsilon J F}$ (Tableau I.2, 1ère et 6ème lignes) sont symétriques, nous avons utilisé en plus la remarque III.6 qui donne, lorsqu'elle est explicitée numériquement, $Y < 0$ et $Z < 0$. Les résultats obtenus sont :

$$Y = - 74,70 \text{ MHz} \quad \text{III.12a}$$

$$Z = - 53,62 \text{ MHz}$$

On en déduit (44), suivant III.9b :

$$eQ \frac{\partial^2 V}{\partial a^2} = - 34,(24) \text{ MHz}$$

$$eQ \frac{\partial^2 V}{\partial b^2} = - 6,(22) \text{ MHz} \quad \text{III.12b}$$

$$eQ \frac{\partial^2 V}{\partial c^2} = +40,(46) \text{ MHz}$$

Bien que la précision des résultats ci-dessus ne soit pas très bonne, en raison des erreurs qui affectent les déterminations de Δv et de $\partial E / \partial \kappa$, ils sont largement suffisants pour rendre compte de toutes les structures quadripolaires que nous avons mesurées jusqu'ici.

Conclusion.

Les valeurs de $((A-C)/2)_0$ et κ_0 obtenues sont totalement en dehors de la plage prévue par la diffraction électronique. En supposant, ce qui est raisonnable, que le tenseur $\vec{V}\vec{E}$ est presque symétrique autour de la liaison \overline{SCl} , on déduit de III.12b que la valeur de l'angle \widehat{ClSCl} est de l'ordre de 103° . III.12c

Elle est bien différente de celle donnée dans le Tableau III.1.

Nous reviendrons sur cette question quand nous aurons déterminé κ avec plus de précision. Nous utiliserons alors une méthode graphique au lieu de la méthode des moindres carrés et nous évaluerons la précision que l'on peut accorder à notre détermination des paramètres.

III.B. MOLECULE DE $SO_2Cl^{35}Cl^{37}$.

Les identifications proposées par la deuxième solution sont données dans le Tableau III.4 qui est pour cette molécule l'analogue du Tableau III.3. Les constantes de rotation, déterminées comme précédemment en utilisant les raies 9773,89 MHz, 10273,30 MHz et 8735,01 MHz, sont :

$$\left(\frac{A-C}{2}\right)_0 = 785,60 \text{ MHz}$$

$$\kappa_0 = -0,4837$$

III.13

Le spectre qui leur correspond peut appartenir, par son intensité, soit à $SO_2Cl^{35}Cl^{37}$, soit à $SO_2Cl_2^{35}$ dans l'état de vibration excité v_1 ; mais la structure quadripolaire des raies du Tableau II.4c, incluses dans le Tableau III.4, étant conforme aux conclusions des Tableaux I.3 et I.5, l'attribue plutôt à $SO_2Cl^{35}Cl^{37}$. C'est ce que nous allons vérifier par un calcul approché des constantes III.13 à partir de celles de $SO_2Cl_2^{35}$ et des paramètres de structure géométrique obtenus par diffraction électronique.

Considérons la Fig. III.1 et prenons comme paramètres indépendants de structure géométrique de la molécule Y_{O_1} , Z_{O_1} , X_{Cl_1} et Z_{Cl_2} et notons les η_i . Ils sont inconnus mais nous pouvons en calculer des valeurs approchées η_i^0 grâce au Tableau III.1

où nous remplaçons la valeur de l'angle ClSCl par 103° (3. § III.A2). Soit GXYZ et G'X'Y'Z' les trièdres d'inertie principaux de $\text{SO}_2\text{Cl}_2^{35}$ et $\text{SO}_2\text{Cl}_2^{35}\text{Cl}^{37}$, la substitution portant par exemple sur Cl_1 . Le plan SXZ reste plan de symétrie pour les deux molécules, GY et G'Y' sont parallèles à SY et G'X'Z' se déduit de GXZ par une translation et une rotation, fonctions toutes deux des η_i et de la masse de Cl_1 . Notons les masses m_ℓ (avec m_1+dm celle de Cl^{37}) et les coordonnées des 5 noyaux, dans GXYZ et G'X'Y'Z', respectivement α_j et α'_j . Elles s'expriment en fonction des η_i et des m_ℓ .

$$\left. \begin{aligned} \alpha_j &= \alpha_j(\eta_i, m_\ell) &= \alpha_j^0 \text{ pour } \eta_i = \eta_i^0 \dots \\ \alpha'_j &= \alpha'_j(\eta_i, m_\ell, dm) &= \alpha'_j{}^0 \text{ pour } \eta_i = \eta_i^0 \dots \end{aligned} \right\} \text{avec } \alpha'_j = \alpha_j \text{ pour } dm = 0$$

Les constantes A et C sont des fonctions inverses des moments d'inertie principaux. Nous pouvons écrire :

$$\left(\frac{A-C}{2}\right)^{35,35} = f(\alpha_j, m_\ell) \quad \text{et} \quad \left(\frac{A-C}{2}\right)^{35,37} = f(\alpha'_j, m_\ell, dm)$$

et les développements au premier ordre par rapport aux $d\eta_i = \eta_i - \eta_i^0$:

$$\begin{aligned} \left(\frac{A-C}{2}\right)^{35,35} &= f(\alpha_j, m_\ell)(\eta_i^0) + \sum_{ji} \left[\frac{\partial}{\partial \alpha_j} f(\alpha_j, m_\ell) \frac{\partial \alpha_j}{\partial \eta_i} \right] (\eta_i^0) d\eta_i \\ \left(\frac{A-C}{2}\right)^{35,37} &= f(\alpha'_j, m_\ell, dm)(\eta_i^0) + \sum_{ji} \left[\frac{\partial}{\partial \alpha'_j} f(\alpha'_j, m_\ell, dm) \frac{\partial \alpha'_j}{\partial \eta_i} \right] (\eta_i^0) d\eta_i \end{aligned}$$

Le deuxième terme de $\left(\frac{A-C}{2}\right)^{35,37}$ peut être également développé au premier ordre par rapport à dm que nous considérerons comme infiniment petit du même ordre que $d\eta_i$. Nous avons alors au deuxième ordre près :

$$\sum_{ji} \left[\frac{\partial}{\partial \alpha'_j} f(\alpha'_j, m_\ell, dm) \frac{\partial \alpha'_j}{\partial \eta_i} \right] (\eta_i^0) d\eta_i \neq \sum_{ji} \left[\frac{\partial}{\partial \alpha_j} f(\alpha_j, m_\ell) \frac{\partial \alpha_j}{\partial \eta_i} \right] (\eta_i^0) d\eta_i$$

Autrement dit la correction sur les constantes caractéristiques de rotation due à l'imprécision sur la position des noyaux ne dépend pas des isotopes lorsqu'on se limite au premier ordre :

$$\left(\frac{A-C}{2}\right)^{35,37} \neq \left(\frac{A-C}{2}\right)^{35,37}(\eta_i^0) + \left[\left(\frac{A-C}{2}\right)^{35,35} - \left(\frac{A-C}{2}\right)^{35,35}(\eta_i^0) \right]$$

et de la même façon :

$$(\kappa)^{35,37} \neq (\kappa)^{35,37}_{(\eta_i^0)} + \left[(\kappa)^{35,35} - (\kappa)^{35,35}_{(\eta_i^0)} \right]$$

Nous obtenons d'après III.8 et III.12c :

	calcul approché à partir de III.8 et III.12c	Valeurs de III.13
$\frac{(A-C)^{35,37}}{2} (Z')$	785,60 MHz	785,60 MHz
$(\kappa)^{35,37} (Z')$	- 0,4819	- 0,4837

Compte tenu des approximations faites, les valeurs calculées et celles mesurées nous semblent en bon accord, et nous attribuerons désormais ces constantes de rotation à $SO_2Cl^{35}Cl^{37}$ dans l'état de vibration fondamental.



IV . VERIFICATION DES SOLUTIONS PRECEDENTES

Les identifications proposées par notre méthode graphique sont basées, par principe même, sur la concordance entre les fréquences mesurées et celles calculées dans l'approximation du rotateur rigide. Cette concordance, que nous savons à l'avance forcément imparfaite pour n'importe quel spectre, est absolument insuffisante dans le cas de spectres aussi denses que celui de SO_2Cl_2 . Il est donc nécessaire de les soumettre à tout autre critère pouvant être vérifié, si possible, jusqu'aux erreurs de mesure près. Pour cela nous ferons la comparaison systématique entre le calcul et la mesure des structures quadripolaires, des intensités et des fréquences, ces dernières englobant cette fois la perturbation de distorsion centrifuge.

1. La structure quadripolaire ne sera utilisée que pour $\text{SO}_2\text{Cl}_2^{35}$ puisque les constantes de couplage quadripolaire ne sont déterminées que pour cette molécule. Pour chaque raie résolue, les $\Delta\nu^{\epsilon J^F}$ sont calculés et mesurés, ce qui nous a permis d'observer et d'identifier quelques composantes hyperfines supplémentaires qui nous avaient échappé dans le relevé du Tableau II.3 (fait avant la détermination des paramètres de la molécule). Pour les raies non résolues, de loin les plus nombreuses, il suffit de vérifier que l'ensemble des $\Delta\nu$ calculés est bien compris dans la largeur des raies. On trouvera dans le Tableau III.3 la comparaison entre les structures quadripolaires calculées et celles mesurées, dans les cas où la mesure à un sens.

2. Bien qu'il soit hasardeux de s'appuyer sur des mesures d'intensité en raison des nombreuses difficultés expérimentales qui s'accroissent avec la densité du spectre, on peut s'en servir pour éviter des erreurs grossières dans le cas d'identifications ne pouvant être contrôlées ni par la structure quadripolaire, ni par la correction de distorsion centrifuge. Cette raison, jointe à celle évoquée en (3.§II.B2a) et à la nécessité de déterminer les transitions intenses pour étendre le spectre en haute fréquence (4.§I.A2), nous a conduit, par suite des difficultés signalées en (1.§II), à mettre au point une méthode d'évaluation approchée, mais rapide, des probabilités de transitions.

Nous avons remarqué que les courbes $b^S = f(J)$, tracées par Gora (56) à partir de valeurs rigoureuses, jusqu'à $J = 40$, dans le cas d'une asymétrie faible, se

déduisaient graphiquement les unes des autres. Pour nous assurer de cette propriété, quelle que soit la valeur de κ , nous avons tracé des courbes analogues en étendant le paramètre d'asymétrie κ à $-0,5$, $-0,3$ et 0 et en nous limitant aux valeurs de bS données jusqu'à $J = 12$ dans (27). Ces courbes montrent, tout en confirmant notre hypothèse, que le palier qui apparaît sur celles de Cora pour la branche $K_{-1} = 0$ à partir de $J \approx 30$, se manifeste déjà pour $J < 12$ pour les branches $K_{-1} = 0, 1, 2$ et 3 . Ces paliers, atteints asymptotiquement, apparaissent à partir d'une valeur de J telle que $(K_{-1})/J$, qui est sensiblement constant pour les différentes valeurs de K_{-1} , est d'autant plus faible que $|\kappa|$ est plus élevé. Ils sont en outre sensiblement équidistants et dépendent naturellement de κ . Il faut maintenant nous assurer que ces paliers subsistent, quelle que soit la valeur de K_{-1} , pour J tendant vers l'infini.

Pour cela nous allons établir d'abord une expression approchée de bS valable pour $(K_{-1})/J$ faible. En rapprochant les deux expressions données par Bragg dans (32 et 57) on obtient la relation :

$$\frac{2J+1}{J(J+1)} \frac{\partial E^{(\kappa)}}{\partial \kappa} J_{K_{-1}K_1} = \sum_{K'_{-1}K'_1} {}^bS (J_{K_{-1}K_1} ; J_{K'_{-1}K'_1}) \quad \text{III.14}$$

où le second membre est la somme des probabilités de toutes les transitions entre le niveau $J_{K_{-1}K_1}$ et tous les autres niveaux de même J . Cette somme se réduit en réalité à :

$${}^bS (J_{K_{-1}K_1} ; J_{K_{-1}-1, K_1+1}) + {}^bS (J_{K_{-1}K_1} ; J_{K_{-1}+1, K_1-1})$$

les autres transitions étant négligeables devant ces deux dernières. Les "paliers" étant équidistants nous déduisons, pour les transitions telles que $(K_{-1})/J$ est faible :

$${}^bS (J_{K_{-1}K_1} ; J_{K_{-1}+1, K_1-1}) = \frac{2J+1}{4J(J+1)} \left(\frac{\partial E^{(\kappa)}}{\partial \kappa} J_{K_{-1}K_1} + \frac{\partial E^{(\kappa)}}{\partial \kappa} J_{K_{-1}+1, K_1-1} \right) \quad \text{III.15}$$

Montrons que, quand J tend vers l'infini, cette quantité tend, pour K_{-1} donné, vers une limite qui ne dépend que de κ et de K_{-1} . Quand $(K_{-1})/J$ tend vers 0 les énergies de rotation des niveaux $J_{K_{-1}K_1}$ et $J_{K_{-1}+1, K_1}$ tendent asymptotiquement vers

la même valeur*. A la limite on peut dire qu'il y a dégénérescence en $K = K_1$, ou encore que $P_z = P_c$ est une constante de mouvement. Dans ces conditions on peut utiliser, pour expliciter III.15, l'approximation du principe de correspondance ou celle de l'oscillateur harmonique qui donne, d'après Bragg (32), pour $E_{J_{K_{-1}K_1}}^{(\kappa)}$

$$E_{J_{K_{-1}K_1}}^{(\kappa)} \neq F J (J+1) + (G-F) E'_{J_{K_{-1}K_1}}(\kappa)$$

où

$$E'_{J_{K_{-1}K_1}}(\kappa) \neq \left(J + \frac{1}{2}\right)^2 + \left(m + \frac{1}{2}\right)^2 - 2J \left(m + \frac{1}{2}\right) \left(1 + \frac{1}{2J}\right) \left(1 - \frac{a^2}{2}\right) + \frac{6 a^2 (m^2 + m + 1/2)}{64 J^2 (1 + 1/2J)^2 (1 - a^2/2)^2}$$

avec : $a = (1 - \kappa)/(\kappa + 3)$ $F = (1/2) (\kappa + 1)$ $G = - 1$

$m = K_{-1}$ pour J pair, K_{-1} et K_1 de même parité ; ou J impair, K_{-1} et K_1 de parité différente ;

$m = K_{-1}-1$ pour J pair, K_{-1} et K_1 de parité différente ; ou J impair, K_{-1} et K_1 de même parité.

(voir I.11b, représentation $P_z = P_c$).

On en déduit $(\partial E^{(\kappa)}/\partial \kappa)_{J_{K_{-1}K_1}}$ en fonction de J , κ et K_{-1} (ou m), qui reporté

dans III.15 donne, tous calculs faits :

$${}^b_S (J_{K_{-1}K_1} ; J_{K_{-1}+1, K_1-1}) \neq \frac{(2J+1)^2}{16J(J+1)} \sum_{m=K_{-1}}^{K_{-1}+1} \left(m + \frac{1}{2}\right) \frac{\kappa^2 + 6\kappa + 25}{(\kappa + 3)^2} - \frac{2J + 1}{16J(J+1)} \left\{ 1 + \sum_{m=K_{-1}}^{K_{-1}+1} 2\left(m + \frac{1}{2}\right)^2 \right\} \quad \text{III.16}$$

$$- \frac{3}{16J(J+1)(2J+1)} \sum_{m=K_{-1}}^{K_{-1}+1} \left(m^2 + m + \frac{1}{2}\right) \left[\frac{a^2}{4(1-a^2/2)^2} - \frac{(\kappa-1) \partial a/\partial \kappa}{2(1-a^2)^2} \right]$$

* Ce qui se traduit en particulier sur la Fig. III.4 et sur la Fig. III.9 par la confusion, pour J grand, des branches K_{-1} et $K_{-1}+1$ de même K_1 .

Cette expression tend bien vers une limite qui ne dépend que de κ et de m lorsque J croît de telle manière que m/J tende vers zéro.

Cette limite donne la valeur du palier qu'il est préférable cependant d'évaluer directement par les $\partial E/\partial \kappa$ de III.15, en utilisant par exemple les tables de Sidran (21). On obtient de cette manière des valeurs plus précises que par III.16 qui est surtout utilisable pour $|\kappa|$ voisin de zéro. La Fig. III.9 donne les courbes représentatives de ${}^b S$ en fonction de J pour différentes valeurs de K_{-1} et pour $\kappa \neq -0,5$. Elles sont déduites graphiquement des premiers tronçons de courbes tracées avec précision jusqu'à $J = 12$ grâce aux tables de Schwendeman et Laurie (27).

Le calcul de l'intensité relative globale d'une transition ($= v^2 {}^b S$ pour les transitions qui nous intéressent) est ainsi résolu avec une précision meilleure que 5% pour $(K_{-1})/J$ faible, et de l'ordre de 10% pour $(K_{-1})/J$ élevé. Par contre la précision de l'évaluation du poids statistique $g = n/16$ (où n est le nombre de composantes hyperfines confondues formant la raie mesurée) varie beaucoup suivant le type de la transition. En effet, si l'évaluation de n ne pose aucun problème pour les raies complètement confondues ou complètement résolues, elle n'est que très approximative pour le type de raies intermédiaire.

Pour $\text{SO}_2\text{Cl}_2^{35}$ les intensités relatives $I_r = g v^2 {}^b S$ calculées par ce procédé sont reportées dans la colonne 6 du Tableau III.3 et celles qui résultent des mesures dans la colonne 7. Pour $\text{SO}_2\text{Cl}_2^{35}\text{Cl}^{37}$ ces mêmes quantités figurent dans les colonnes 4 et 5 du Tableau III.4.

On notera que la concordance entre valeurs calculées et valeurs mesurées est peu satisfaisante, mais il faut tenir compte des approximations faites dans le calcul de g et des difficultés de mesure. Malgré ces imprécisions nous avons pu nous appuyer sur ces résultats pour éliminer des erreurs d'identifications dans les solutions proposées par la méthode graphique décrite en (3. § II.B).

3. Effet de distorsion centrifuge.

Pour une transition Q , la fréquence est donnée par l'équation III.3a où le premier terme représente la fréquence d'un rotateur rigide, de constantes $(A-C)/2$ et κ , que l'on désignera par f_0 , et où les autres termes représentent l'effet de distorsion centrifuge. Comme on sait calculer $E_{J, K_{-1}, K_1}^{(\kappa)}$, $\langle P_z^2 \rangle$ et $\langle P_z^4 \rangle$, il est théoriquement possible de déterminer les 5 constantes de distorsion centrifuge figurant dans l'équation III.3a et de préciser les 2 constantes $(A-C)/2$ et κ . Il suffit pour cela de 7 raies identifiées. Malheureusement les

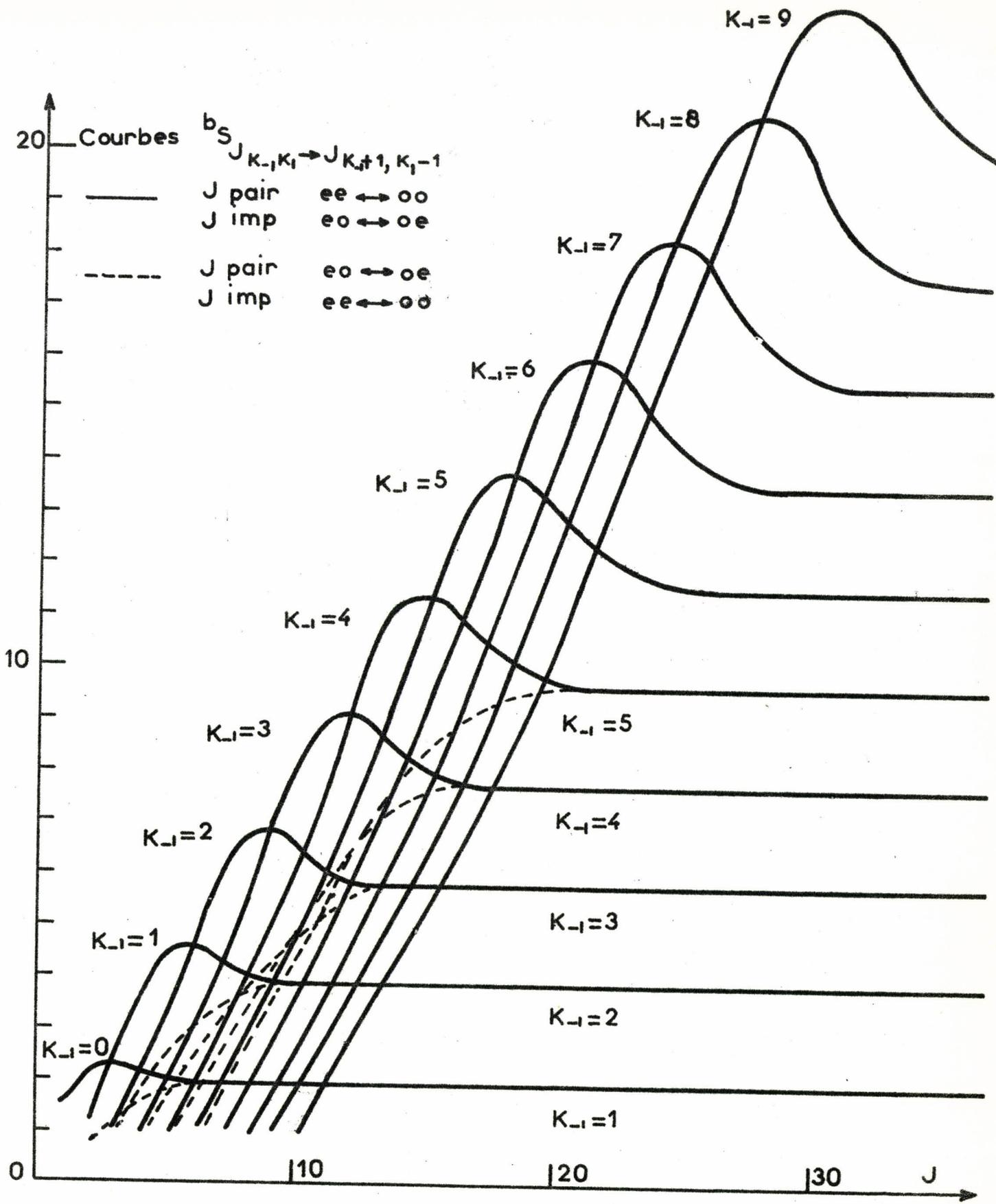


Fig. III.9



fréquences mesurées sont connues avec des erreurs qui cessent d'être négligeables par rapport aux corrections de distorsion centrifuge. Les constantes ainsi déterminées seraient encore trop peu précises, compte tenu de la densité du spectre, pour être utilisées à la vérification des identifications proposées par les solutions III.8 et III.13. Puisque nous ne sommes préoccupés que par cette vérification (3. §II.2b) : nous avons cherché un procédé beaucoup plus rapide et plus sûr : si $\Delta (A-C)/2$ et $\Delta\kappa$ sont les écarts des solutions III.8 ou III.13 par rapport à leurs vraies valeurs, III.3 peut s'écrire, en désignant $J_{K_{-1}K_1}$ par l'indice 1, $J_{K'_{-1}K'_1}$ par 2 et les 5 constantes de distorsion centrifuge par x_1, x_2, \dots, x_5 :

$$\begin{aligned}
 f_m - f_o &= x_1 \left\{ \left(\frac{A-C}{2}\right)^2 \left[(E_2^{(\kappa)})^2 - (E_1^{(\kappa)})^2 \right] \right\} \\
 &+ x_2 \left\{ J(J+1) \left(\frac{A-C}{2}\right) (E_2^{(\kappa)} - E_1^{(\kappa)}) \right\} \\
 &+ x_3 \left\{ J(J+1) \left[\langle P_z^2 \rangle_2 - \langle P_z^2 \rangle_1 \right] \right\} \\
 &+ x_4 \left\{ \langle P_z^4 \rangle_2 - \langle P_z^4 \rangle_1 \right\} + x_5 \left\{ \left(\frac{A-C}{2}\right) (E_2^{(\kappa)} \langle P_z^2 \rangle_2 - E_1^{(\kappa)} \langle P_z^2 \rangle_1) \right\} \\
 &+ \left\{ E_2^{(\kappa)} - E_1^{(\kappa)} \right\} \Delta \left(\frac{A-C}{2}\right) + \left\{ \left(\frac{\partial E_2^{(\kappa)}}{\partial \kappa} - \frac{\partial E_1^{(\kappa)}}{\partial \kappa}\right) \left(\frac{A-C}{2}\right) \right\} \Delta\kappa
 \end{aligned} \tag{III.17}$$

Lorsqu'on se fixe la valeur de K_{-1} des niveaux inférieurs $J_{K_{-1}K_1}$, tous les termes du deuxième membre de III.17 sont des fonctions continues et régulières de J . Il doit en être de même de leur somme qui représente pour chaque transition la différence entre la fréquence mesurée f_m et la fréquence calculée $f_o = ((A-C)/2)_o (E_2^{(\kappa)}_o - E_1^{(\kappa)}_o)$. Donc, si on porte sur un graphique, en ordonnée la différence ($f_m - f_o$) et en abscisse le nombre J , valeurs qui caractérisent chacune des transitions de même K_{-1} , on obtient une courbe continue et régulière si toutes les raies de la famille sont correctement identifiées.

Les Fig. III.10 et III.11 (58) donnent les courbes correspondant à $SO_2Cl^{35}_2$ et $SO_2Cl^{35}Cl^{37}$ pour les branches K_{-1} dont nous avons mesuré suffisamment de raies.

La précision de cette méthode étant évidemment celle de la mesure des fréquences f_m , elle constitue le critère le plus puissant parmi ceux décrits ici. En effet ce procédé permet d'éliminer sans hésitation toute raie dont le point représentatif est écarté de la courbe moyenne d'une valeur supérieure à l'erreur de mesure

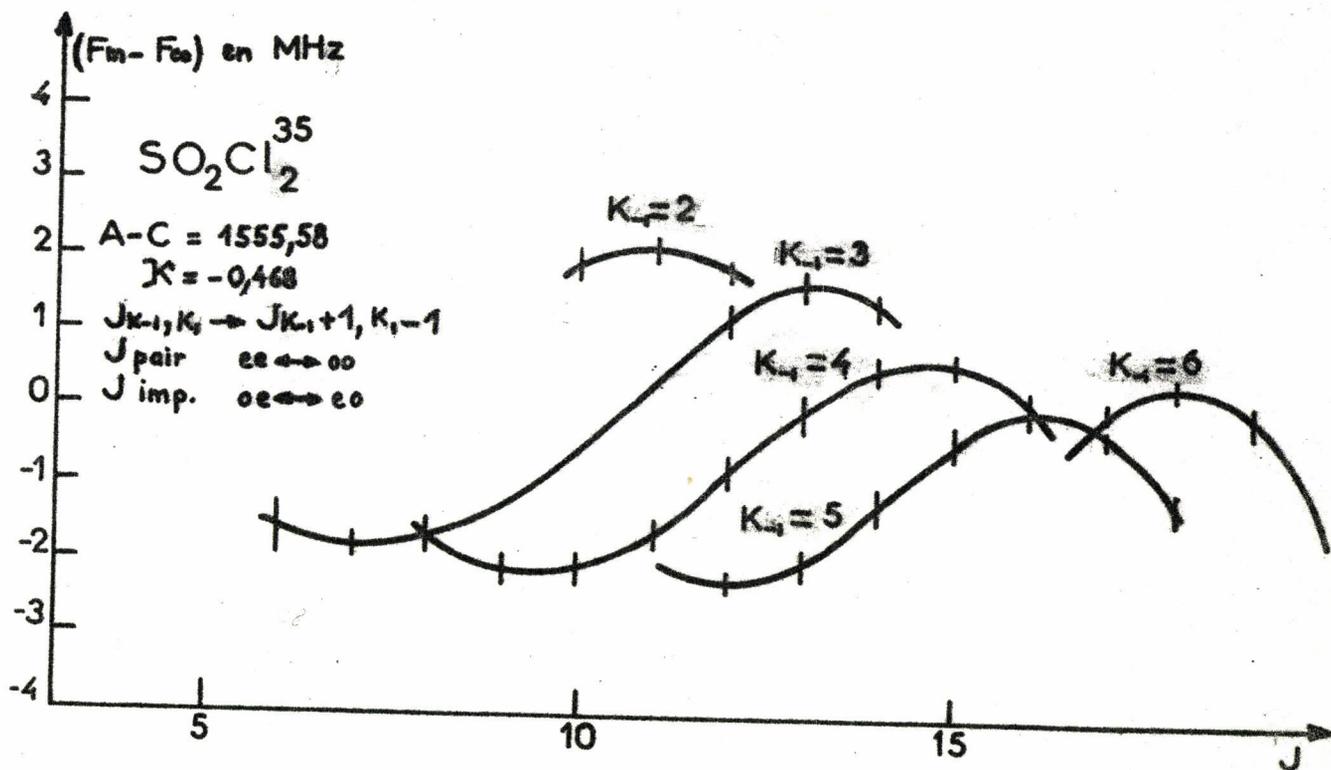


Fig. III.10

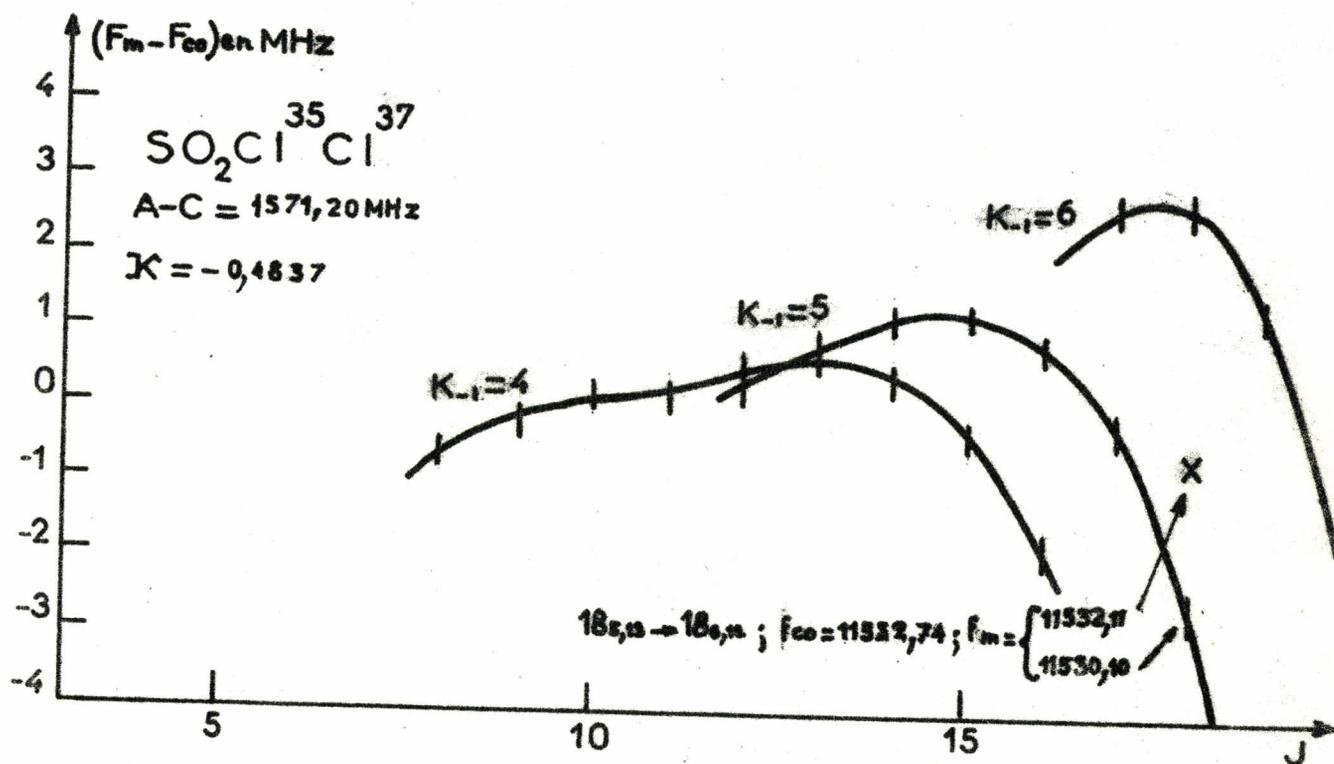


Fig. III.11.

Δf_n . Nous en donnons comme exemple l'identification de la transition $18_{5,13} \rightarrow 18_{6,12}$ de $\text{SO}_2\text{Cl}^{35}\text{Cl}^{37}$ pour laquelle f_0 est égale à 11532,74 MHz ; le spectre relevé donne deux raies dans le voisinage, 11532,11 MHz et 11530,15 MHz ; d'après la courbe $K_{-1} = 5$ de la Fig. III.11 on constate facilement que c'est cette dernière qui convient le mieux, contrairement à ce que l'on serait tenté de penser en négligeant complètement la distorsion centrifuge.

Transitions $J_{K_1} \rightarrow J_{K_1'}$ (I)	f_o MHz (2)	f_m MHz (3)	Δv cal. MHz (4)	Δv obs. MHz (5)	I_r cal. (6)	I_r obs. (7)
$5_{2,4} \rightarrow 5_{3,3}$	7435,92	7435,65			2	3
$6_{0,6} \rightarrow 6_{1,5}$	7807,53	7809,08			2	3
$7_{3,4} \rightarrow 7_{4,3}$	7867,53	7865,74			10	10
$8_{1,7} \rightarrow 8_{2,6}$	8173,32	8175,28			5	7
$13_{4,9} \rightarrow 13_{5,8}$	8179,59	8179,53	$\approx 1,10$	$\begin{cases} +1,27 \\ -1,0 \end{cases}$	35	30
$12_{4,8} \rightarrow 12_{5,7}$	8225,67	8224,85			17	25
$10_{2,8} \rightarrow 10_{3,7}$	8298,63	8300,80			10	10
$12_{3,9} \rightarrow 12_{4,8}$	8426,14	8427,5	$\pm 3,19$	$\pm 3,22$	12	10
$6_{3,3} \rightarrow 6_{4,2}$	8523,14	8521,50	$\pm 2,27$	$\pm 2,3(?)$	4	5
$11_{4,7} \rightarrow 11_{5,6}$	8802,98	8801,2			25	30
* $14_{4,10} \rightarrow 14_{5,9}$	8815,06	8815,60	$\pm 1,98$	$\pm 1,95$	16	15
* $7_{2,6} \rightarrow 7_{3,5}$	8941,17	9841,84	$\pm 5,44$	$\pm 5,45$	5	6
$4_{3,1} \rightarrow 4_{4,0}$	9217,19	9215,5			2	1
$5_{3,3} \rightarrow 5_{4,2}$	9309,86	9308			2	2
$7_{3,5} \rightarrow 7_{4,4}$	9588,17	9587,66			5	5
$7_{0,7} \rightarrow 7_{1,6}$	9633,41	9635,05			2	3
$10_{4,6} \rightarrow 10_{5,5}$	9659,96	9657,9			15	9
* $16_{5,11} \rightarrow 16_{6,10}$	9680,03	9680,26	$\pm 0,98$	$\pm 0,95$	22	25
$15_{5,10} \rightarrow 15_{6,9}$	9713,43	9713,02			55	65



(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)
$8_{3,6} \rightarrow 8_{4,5}$	9980,16	9979,82			6	10
$7_{1,7} \rightarrow 7_{2,6}$	10104,6	10106,05			3,5	5
$9_{1,8} \rightarrow 9_{2,7}$	10144,35	10146,38			4	5
<u>$15_{4,11} \rightarrow 15_{5,10}$</u>	10160,53	10161,27		voir T.III.3'	25	30
$13_{3,10} \rightarrow 13_{4,9}$	10212,52	10214,16	$\approx 3,70$	$\left. \begin{matrix} +3,84(?) \\ -3,44 \end{matrix} \right\}$	20	10
$11_{2,9} \rightarrow 11_{3,8}$	10288,11	10290,10	$\approx 5,1$	$\left. \begin{matrix} -4,19 \\ +5,14 \end{matrix} \right\}$	6	10
$14_{5,9} \rightarrow 14_{6,8}$	10355,76	10354,67			30	20
<u>$17_{5,12} \rightarrow 17_{6,11}$</u>	10399,92	10399,80		voir T.III.3'	70	70
$9_{4,5} \rightarrow 9_{5,4}$	10515,14	10512,98			30	40
$9_{3,7} \rightarrow 9_{4,8}$	10599,11	10599,4			10	7
<u>$19_{6,13} \rightarrow 19_{7,12}$</u>	11155,13	11155,25	$\approx 0,82$	$\left. \begin{matrix} +0,84 \\ -0,80 \end{matrix} \right\}$	90	60
<u>$18_{6,12} \rightarrow 18_{7,11}$</u>	11157,81	11158,29			45	50
$8_{4,4} \rightarrow 8_{5,3}$	11173,44	11171,73			10	15
$9_{2,8} \rightarrow 9_{3,7}$	11317,64	11318,90			10	7
<u>$13_{5,8} \rightarrow 13_{6,7}$</u>	11347,20	11345,16			50	45
$8_{0,8} \rightarrow 8_{1,7}$	11391,32	11392,86			5	?
$10_{3,8} \rightarrow 10_{4,7}$	11459,80	11461	$\approx 2,8$	$\left. \begin{matrix} +3,0 \\ -2,7 \end{matrix} \right\}$	12	10
$7_{4,3} \rightarrow 7_{5,2}$	11588,52	11585,1			7	5
$8_{1,8} \rightarrow 8_{2,7}$	11623,57	11625,14			3	5
$8_{4,5} \rightarrow 8_{5,4}$	11780,65	11779			7	7
$7_{4,4} \rightarrow 7_{5,3}$	11817,98	11816,30			6	5
* $9_{4,6} \rightarrow 9_{5,5}$	11823,58	11822,52	$\approx 2,58$	$\pm 2,55$	10	8



(I)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)
$17_{6,11} \rightarrow 17_{7,10}$	11844,44	11844,48			75	50
* $18_{5,13} \rightarrow 18_{6,12}$	11880,16	11879,04	$\pm 2,40$	$\pm 2,45$	30	20
* $20_{6,14} \rightarrow 20_{7,13}$	11972,05	11970,58	$\pm 1,58$	$\pm 1,65$	40	40
$10_{4,7} \rightarrow 10_{5,6}$	12006,96	12006,4			15	10
$10_{1,9} \rightarrow 10_{2,8}$	12082,92	12084,88	$\pm 5,77$	$\pm 5,61$	12	10
* $16_{4,12} \rightarrow 16_{5,11}$	12100,11	12100,24	$\pm 3,18$	$\pm 3,12$	34	25
$14_{3,11} \rightarrow 14_{4,10}$	12353,70	12355,26	$\pm 3,89$	$\pm 3,90$	24	15
$12_{5,7} \rightarrow 12_{6,6}$	12383,01	12380,80			15	10
* $11_{4,8} \rightarrow 11_{5,7}$	12386,75	12386,57	$\pm 2,48$	$\pm 2,55$	17	10
* $12_{2,10} \rightarrow 12_{3,9}$	12395,58	12397,46	$\pm 4,58$	$\pm 4,60$	18	20
* $11_{3,9} \rightarrow 11_{4,8}$	12550,04	12550,97	$\pm 3,68$	$\pm 3,65$	15	20
$10_{2,9} \rightarrow 10_{3,8}$	12742,67	12745			6	7
$16_{6,10} \rightarrow 16_{7,9}$	12950,50	12949,47			40	50
$12_{4,9} \rightarrow 12_{5,8}$	13001,14	13002,14	$\simeq 2,2$	$\begin{cases} +2,0 \\ -2,4 \end{cases}$		
$21_{7,14} \rightarrow 21_{8,13}$	calculées grossièrement identifiées par intensité	12570,52			forte	60
$22_{7,15} \rightarrow 22_{8,14}$		12612,25			forte	50

Notes.

1. Dans ce tableau les identifications proposées par la solution graphique (3.§II.B) et infirmées par les vérifications faites en (3.§IV.) ne sont pas reproduites.

2. Les intensités calculées et mesurées sont approximatives.

3. Les structures quadripolaires des transitions entre niveaux de rotations antisymétriques sont calculées en supposant les moyennes des composantes latérales



confondues symétriques, sauf pour les 2 raies reproduites dans le Tableau III.3'.

4. Pour les transitions entre niveaux de rotation antisymétriques la perturbation quadripolaire des composantes centrales est corrigée dans f_0 quand elle dépasse 0,2 MHz.

Tableau III.3'.

Δv des composantes hyperfines $\Delta e = 0, \Delta F = 0, \Delta J = 0$, calculées : ligne 1
observées : ligne 2

$e =$	3	1	3	3	1	3	3	1	3	3
$F = J$	-3	0	+3	-2	+1	-1	+2	-1	0	+1
Transition $15_{4,11} - 15_{5,10}$										
1 :	-2,96	-2,68	-2,43	-0,53	+0,01	-0,01	+0,52	+2,47	+2,70	+2,98
2 :	-3,00	-2,75	-2,48	-0,55	0,00		+0,52	+2,60	+3,05	
Transition $17_{5,12} - 17_{6,11}$										
1 :	-1,88	-1,73	-1,59	-0,30	0,00	0,00	+0,30	+1,61	+1,73	+1,90
2 :		-1,70		-0,25	0,00		+0,30		+1,75	



Transitions $J_{K-1}K_1 \rightarrow J_{K'-1}K'_1$ (1)	f_o MHz (2)	f_m MHz (3)	I_r cal. (4)	I_r obs. (5)
$8_{3,5} \rightarrow 8_{4,4}$	7373,56	7373,67	8	7
$7_{3,4} \rightarrow 7_{4,3}$	8077,98	8077,46	6	5
$12_{3,9} \rightarrow 12_{4,8}$	8250,39	8251,07	8	5
$13_{4,9} \rightarrow 13_{5,8}$	8265,08	8265,66	20	15
$12_{4,8} \rightarrow 12_{5,7}$	8440,40	8441,05	15	10
$14_{4,10} \rightarrow 14_{5,9}$	8734,72	8735,01	25	30
$7_{2,6} \rightarrow 7_{3,5}$	8951,02	8951	5	5
$11_{4,7} \rightarrow 11_{5,6}$	9093,44	9093,50	11	7
$16_{5,11} \rightarrow 16_{6,10}$	9773,01	9773,89	22	25
$13_{3,10} \rightarrow 13_{4,9}$	9923,39	9922,72	7	5
$10_{4,6} \rightarrow 10_{5,5}$	9966,77	9966,94	15	15
$15_{5,10} \rightarrow 15_{6,9}$	9985,31	9986,68	25	30
$15_{4,11} \rightarrow 15_{5,10}$	9905,54	9905,26	10	10
$11_{2,9} \rightarrow 11_{3,8}$	10038,70	10040	3	2
$17_{5,12} \rightarrow 17_{6,11}$	10273,56	10273,30	25	20
$9_{3,7} \rightarrow 9_{4,8}$	10646,35	10646,76	10	10
$14_{5,9} \rightarrow 14_{6,8}$	10739,14	10740,18	24	20
$9_{4,5} \rightarrow 9_{5,4}$	10796,94	10796,54	13	10
$19_{6,13} \rightarrow 19_{7,12}$	11248,66	11249,90	40	35



(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
$^9_{2,8} \rightarrow ^9_{3,7}$	11262,89	11263	10	7
$^8_{4,4} \rightarrow ^8_{5,3}$	11416,91	11416,30	10	5
$^{10}_{3,8} \rightarrow ^{10}_{4,7}$	11463,35	11463,77	6	10
$^{18}_{6,12} \rightarrow ^{18}_{7,11}$	11485,77	11488,53	35	25
$^{18}_{5,13} \rightarrow ^{18}_{6,12}$	11532,74	11530,15	30	20
$^{16}_{4,12} \rightarrow ^{16}_{5,11}$	11702,57	11700,85	25	15
$^{13}_{5,8} \rightarrow ^{13}_{6,7}$	11763,40	11764,34	25	15
$^{20}_{6,14} \rightarrow ^{20}_{7,13}$	11787,82	11786,20	35	25
$^9_{4,6} \rightarrow ^9_{5,5}$	11991,95	11992,18	10	10
$^{10}_{4,7} \rightarrow ^{10}_{5,6}$	12148,04	12148,49	15	10
$^{17}_{6,11} \rightarrow ^{17}_{7,10}$	12326,35	12329,00	30	25
$^{11}_{4,8} \rightarrow ^{11}_{5,7}$	12487,76	12488,14	15	10
$^{12}_{5,7} \rightarrow ^{12}_{6,6}$	12771,49	12771,83	15	15
$^{22}_{7,15} \rightarrow ^{22}_{8,14}$	non cal. ident. par	12700,63	forte	50
$^{21}_{7,14} \rightarrow ^{21}_{8,13}$	intensité	12955,20	forte	45
$^*_{6,4,2} \rightarrow ^6_{5,1}$	12013,44	12012,77	2	8
$^*_{18,5,13} \rightarrow ^{18}_{6,12}$	11532,74	11532,11	30	10

Notes.

1. Les deux raies notées* sont données en exemple d'identifications infirmées par les vérifications. (3.§IV).
2. Les intensités calculées et mesurées sont approximatives.
3. Aucune correction de la perturbation quadripolaire n'est effectuée sur f_0 .



QUATRIEME PARTIE

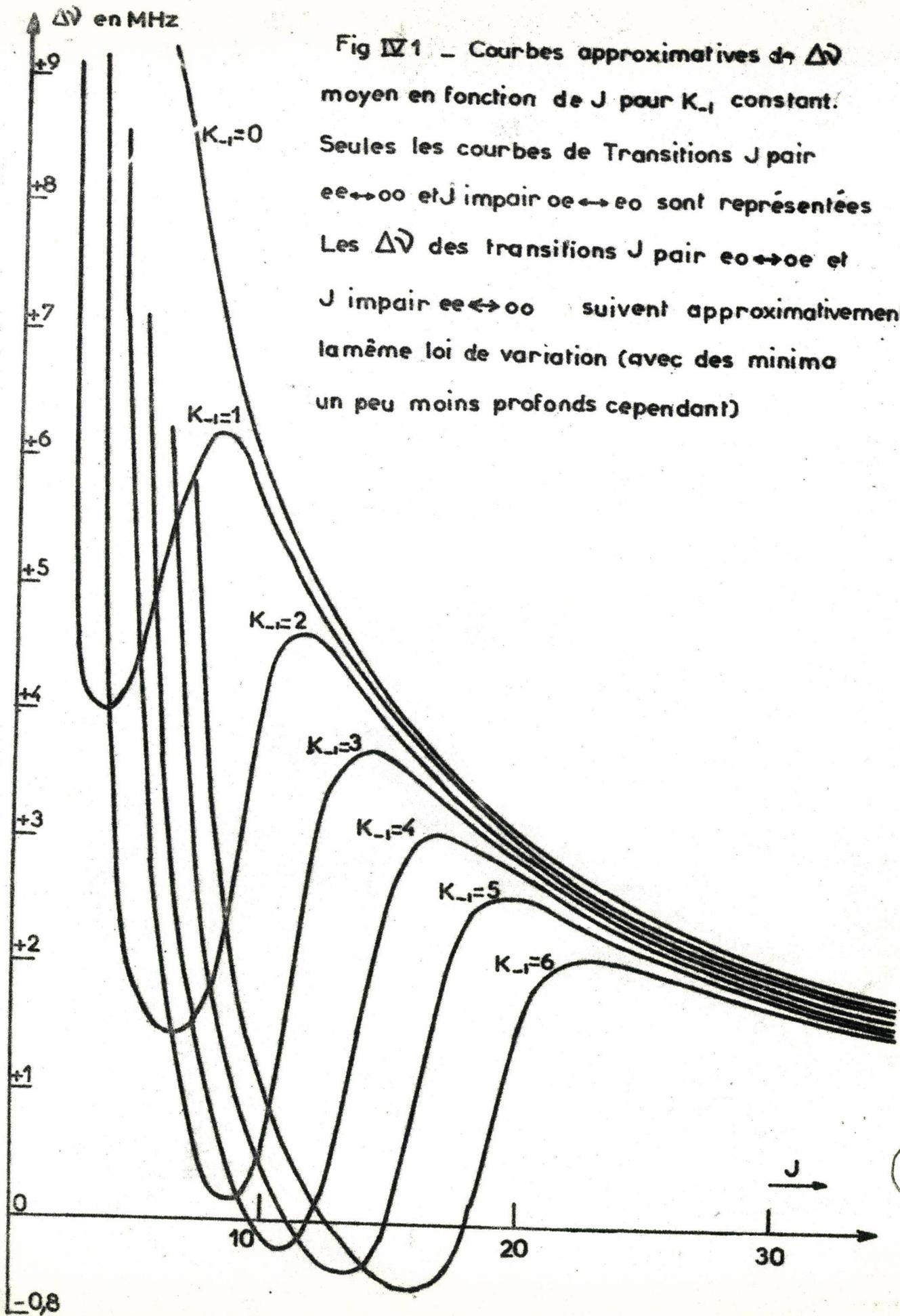
I. EXTENSION DU SPECTRE ENTRE 13 ET 36 GHz.
DETERMINATION PLUS PRECISE DES CONSTANTES DE LA
MOLECULE.

Les raies identifiées jusqu'ici accusent des écarts dépassant rarement 2 MHz entre les fréquences mesurées et celles calculées dans l'approximation du rotateur rigide, ce qui nous fait penser qu'elles sont très faiblement perturbées par la distorsion centrifuge. Or pour calculer les constantes de distorsion centrifuge, et améliorer en même temps $(A-C)/2$ et κ , il est nécessaire d'utiliser des transitions diversement perturbées, ce qui se traduit, pour SO_2Cl_2 , par la nécessité d'étendre le spectre à des J et des fréquences plus élevés.

L'identification des raies ne peut plus être faite, comme en basses fréquences, par l'étude systématique de toutes les raies (fréquences, intensités et structures quadripolaires (2.§III)) ; la densité, très rapidement croissante avec la fréquence, rendrait cette étude très longue, sinon impossible. Par contre la méthode d'identification par l'usage des courbes $(f_m - f_o)$, décrite en (3.§IV.3), ne nécessite que la mesure de la fréquence de la transition étudiée, ou au pire, celle de deux ou trois raies très voisines de la fréquence calculée. Cette méthode oriente nécessairement, comme nous le verrons, le choix préalable des transitions que nous voulons étudier dans le but: de préciser les constantes de couplage quadripolaire, de calculer les constantes de rotation et de distorsion centrifuge, et enfin de vérifier l'accord entre la théorie et l'expérience sur un assez grand nombre de raies.

I.A. SELECTION DES TRANSITIONS A ETUDIER.

1. La précision sur les constantes de couplage quadripolaire étant limitée par l'erreur relative très importante $\Delta f_m / \Delta v^{\epsilon JF}$, qui est en moyenne de 10%, nous devons soit améliorer les mesures, soit choisir les transitions à structures quadripolaires les plus larges. Ces dernières appartiennent à des transitions, de J et d'intensités les plus faibles (cf. Fig. IV.1 et Fig. III.9), qui constituent le début des courbes de la Fig. III.4 et qui sont situées, de ce fait, dans les régions du spectre les plus denses. Leur étude est très malaisée. Nous nous



contenterons donc de mesurer, au mieux, les structures des raies les plus intenses et les plus isolées que nous rencontrerons au cours de l'étude des transitions sélectionnées pour la détermination des constantes de rotation.

2. Ces dernières transitions doivent être choisies parmi celles qui constituent les branches les plus intenses et autant que possible celles dont le tracé des courbes $(f_m - f_o)_{K_{-1}}$ est déjà amorcé en basses fréquences. Ce qui facilite non seulement leur identification, mais aussi la conclusion à tirer des écarts $(f_m - f_c)$ entre la mesure et le calcul. Nous mesurerons donc, à l'exception de quelques autres raies supplémentaires, les transitions des branches suivantes :

Tableau IV.1.

Parité des 2 niveaux de la transition	K_{-1} du niveau le plus bas. $SO_2Cl_2^{35}$	K_{-1} du niveau le plus bas. $SO_2Cl_2^{35}Cl^{37}$
J p. $eo \leftrightarrow oe$	6 et 7	
J imp. $ee \leftrightarrow oo$		
J p. $ee \leftarrow oo$	5, 6, 7, 8, 9 et 10	6, 7, 8, 9 et 10
J imp. $eo \leftrightarrow oe$		

Pour alléger encore le nombre des mesures, sans restreindre la portée des renseignements à tirer de cette étude, une transition sur deux, le plus souvent, sera mesurée pour $SO_2Cl_2^{35}$; et pour $SO_2Cl_2^{35}Cl^{37}$ les branches seront abandonnées au fur et à mesure que leur intensité cesse de prédominer devant l'intensité des branches qui suivent. Enfin le début des branches non déjà relevées dans la gamme 7 à 13 GHz n'est pas considéré, et les mesures sont arrêtées à 36 GHz environ, parce que ces branches ne peuvent être suivies entre 36 et 65 GHz (2.§I.A), et que la précision des mesures entre 65 et 73 GHz est mauvaise par suite de l'instabilité du klystron (2.§II.B).

I.B. METHODE DE CALCUL DES CONSTANTES DE ROTATION.

Lorsque les raies sont identifiées et leurs fréquences mesurées les constantes de rotation et de distorsion centrifuge peuvent être atteintes par les équations III.3, ou mieux par III.I7 puisque les constantes $(A-C)/2$ et κ sont déjà estimées dans la troisième partie par $((A-C)/2)_0$ et κ_0 . Si on pose dans III.I7 $s = f_m - f_0$, $x_6 = \Delta(A-C)/2$ et $x_7 = \Delta\kappa$, cette équation peut être écrite pour la raie i , avec le sens évident des notations :

$$s_i = \sum_{j=1}^7 a_{ij} x_j \quad \text{IV.1a}$$

(i pouvant être 1, 2, ..., N)

ou encore, en désignant par A la matrice formée par les a_{ij} des N raies, par S le vecteur des s_i et par X celui des x_j :

$$S = A X \quad \text{IV.1b}$$

Les éléments de A ne sont pas constants mais dépendent de x_6 et x_7 (comme on peut le voir dans III.I7) par des relations qu'on ne sait pas exprimer sous forme analytique. On ne peut donc résoudre IV.1 que par itérations successives : au cours d'une itération, A est approchée par $A^{(0)}$ calculée avec $(A-C)/2$ et κ résultant de l'itération qui précède. Il en est de même de S et la résolution sera atteinte après l'itération qui annule x_6 et x_7 .

Pour effectuer cette résolution on peut songer à prendre $N = 7$; la solution $X = A^{-1}S$ serait, comme nous l'avons déjà dit, affectée de l'erreur $A^{-1}\Delta S$ considérable, puisque pour SO_2Cl_2 le vecteur des erreurs ΔS est loin d'être négligeable devant S lui-même. Dans ce cas la solution est mieux estimée en résolvant un système surabondant par la méthode des moindres carrés (59) à condition, toutefois, que les erreurs de mesures soient entièrement aléatoires, ce qui nous semble être le cas ici, si nous prenons bien soin de travailler avec des raies sûres. La valeur la plus probable \bar{X} de X est alors donnée par la condition :

$$\sum_i^n (s_i - \sum_j^7 a_{ij} \bar{x}_j)^2 = \text{minimum.} \quad \text{IV.2a}$$

condition équivalente à : (59')

$$A^T A \bar{X} = A^T S. \quad \text{IV.2b}$$

$$\text{ou : } \bar{X} = C^{-1} B \quad \text{avec} \quad C = A^T A \quad \text{et} \quad B = A^T S. \quad \text{IV.3}$$

L'écart de \bar{X} par rapport à la vraie solution X dépend naturellement du minimum de IV.2a dont l'importance est uniquement liée aux erreurs de mesures si le second ordre de la distorsion centrifuge, qui ne figure pas dans III.I7, est parfaitement négligeable devant ces erreurs. Nous évaluerons cet écart par la méthode des intervalles de confiance ; suivant Linnik (59), l'intervalle $(x_j - dx_j ; x_j + dx_j)$ est donné avec le seuil de confiance p_0 (que nous prenons égal à 0,99) par :

$$dx_j = \left\{ (1 - p_0)^{-2/(n-2)} - 1 \right\} \left[(C^{-1})_{jj} \sum_i^N (s_i - \sum_j^7 a_{ij} \bar{x}_j)^2 / n \right]^{1/2} \quad \text{IV.4}$$

où n est la différence entre le nombre d'équations dans IV.1 et le nombre d'inconnues x_j , soit ici $n = N - 7$.

Le schéma de calcul peut être résumé comme suit :

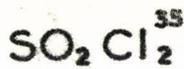
Pour chaque raie i , les coefficients a_{ij} , f_0^i et s_i sont calculés à partir des éléments des matrices I.I2 et d'après I.I4, I.I5 et III.I7 avec $((A-C)/2)_0$ et κ_0 . On en déduit C , B et C^{-1} d'où $x_1, x_2 \dots x_7$, puis $(A-C)/2 = ((A-C)/2)_0 + x_6$ et $\kappa = \kappa_0 + x_7$. On recommence avec ces nouvelles valeurs de $(A-C)/2$ et κ et ainsi de suite jusqu'à ce que x_6 et x_7 soient nuls ou presque. La matrice C^{-1} de la dernière itération est utilisée pour calculer les Δx_j par IV.4. La programmation et les calculs sont faits au Laboratoire de Calcul Numérique de la Faculté des Sciences de Lille, sur machine Bul F E T.

I.C. EXTENSION DU SPECTRE ET DETERMINATION DES CONSTANTES DE ROTATION.

1. $\text{SO}_2\text{Cl}_2^{35}$

Dans le but de faciliter l'identification des raies et de minimiser les calculs, l'étude du spectre de $\text{SO}_2\text{Cl}_2^{35}$ est faite en deux étapes.

- Les constantes de rotation et de distorsion centrifuge sont déterminées approximativement par deux itérations seulement, effectuées sur le système IV.1 constitué des I2 raies soulignées dans le tableau III.3. Puis à l'aide de ces constantes, et pour toutes les transitions comprises entre 7 et 20 GHz, f_0 , f_c et $(f_c - f_0)$ sont déterminées par III.3. Nous en déduisons les courbes $(f_c - f_0) = f(J)$ tracées sur la Fig. IV.2 (en traits pleins) et sur lesquelles nous avons



Localisation de raies de fréquence
supérieure à 13 GHz

$(f_c - f_0)$ —

$(f_m - f_0)$ approximatives - - -

• raies de fréquences inférieures à 13 GHz

X fréquences mesurées des raies localisées

par $(f_m - f_0)$ approximatives $f_m > 13 \text{ GHz}$

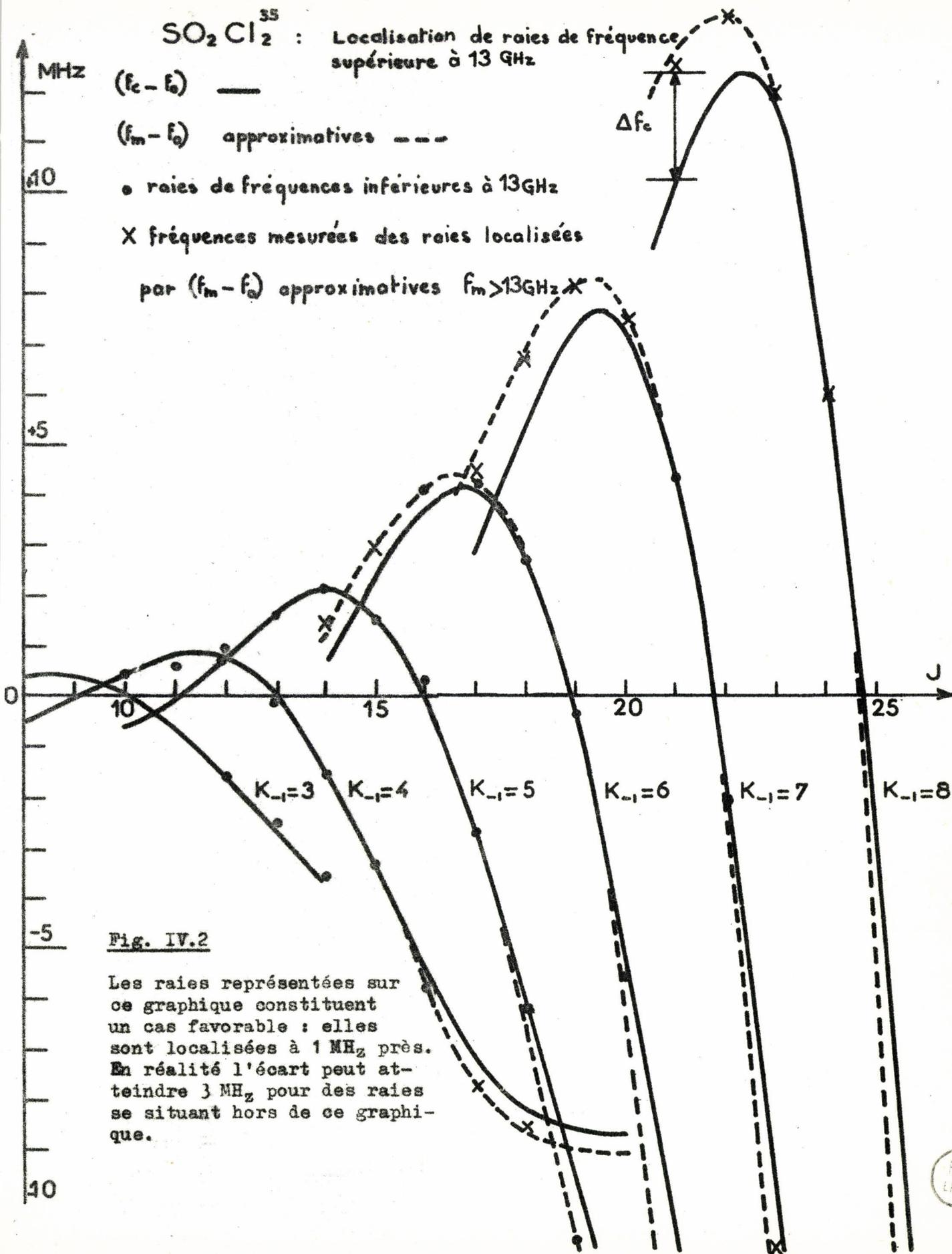


Fig. IV.2

Les raies représentées sur ce graphique constituent un cas favorable : elles sont localisées à 1 MHz près. En réalité l'écart peut atteindre 3 MHz pour des raies se situant hors de ce graphique.

reporté ($f_m - f_o$) des transitions déjà mesurées (entre 7 et 13 GHz). Ceci nous permet de déduire graphiquement l'ordre de grandeur et le sens des erreurs Δf_c qui sont représentées par l'écart entre les courbes "pleines" et "discontinues" de la Fig.IV.2. L'estimation de Δf_c achève de localiser, à mieux que 3 MHz, toutes les raies à mesurer (entre 13 et 20 GHz) ; d'où leur identification immédiate lors de la mesure.

- Aux 12 raies précédentes nous avons ajouté 22 raies du nouveau spectre et le système ainsi formé est cette fois résolu complètement après 12 itérations successives. Le Tableau IV.2 en donne les résultats et le Tableau IV.3, les fréquences mesurées et calculées avec ces valeurs. Dans le tableau IV.3 la première colonne donne la transition, la deuxième la fréquence mesurée, la troisième la fréquence calculée, la quatrième l'écart $f_m - f_c$ et enfin la cinquième, la distorsion centrifuge calculée ($f_c - f_o$). La fig.IV.3 représente, en fonction de J, les courbes $(f_c - f_o)_{K-1}$ et les points expérimentaux $(f_m - f_o)$. Nous verrons les conclusions à en tirer.

Tableau IV.2 : Constantes de rotation et de distorsion centrifuge de la molécule de $SO_2Cl_2^{35}$.

A_1	$= -1,908 \cdot 10^{-9} \text{MHz}^{-1}$	A_6	$= 1,068 \cdot 10^{-6}$
$A_1(A+C) + A_2$	$= -3,388 \cdot 10^{-7}$	$\frac{A-C}{2}$	$= 777,762008 \pm 0,004 \text{ MHz}$
$A_4 + A_6 \cdot \frac{A+C}{2}$	$= 8,186 \cdot 10^{-3} \text{MHz}$	κ	$= -0,467796272 \pm 0,000006$
A_5	$= -1,2516 \cdot 10^{-3} \text{MHz}$		

Tableau IV.3

Transitions $J_{K-1}K_1 \rightarrow J_{K-1}K_1$ (1)	f_m MHz (2)	f_c MHz (3)	$f_m - f_c$ MHz (4)	$f_c - f_o$ MHz (5)
$5_{2,4} \rightarrow 5_{3,3}$	7435,65	7435,72	-0,07	-0,04
$6_{0,6} \rightarrow 6_{1,5}$	7809,08	7809,25	-0,17	-0,26
$7_{3,4} \rightarrow 7_{4,3}$	7865,74	7864,82	-0,08	+0,21
* $8_{1,7} \rightarrow 8_{2,6}$	8175,28	8175,43	-0,15	-0,68
* $13_{4,9} \rightarrow 13_{5,8}$	8179,53	8179,58	-0,05	+0,11

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
12 _{4,8} → 12 _{5,7}	8224,85	8224,77	+0,08	+0,94
10 _{2,8} → 10 _{3,7}	8300,80	8300,71	+0,09	-1,24
12 _{3,9} → 12 _{4,8}	8427,50	8427,65	-0,15	-1,66
6 _{3,3} → 6 _{4,2}	8521,50	8521,50	0	+0,02
11 _{4,7} → 11 _{5,6}	8801,20	8801,28	-0,08	+1,13
14 _{4,10} → 14 _{5,9}	8815,60	8815,72	-0,12	-1,44
7 _{2,6} → 7 _{3,5}	8941,84	8941,74	+0,10	-0,15
4 _{3,1} → 4 _{4,0}	9215,50	9215,27	+0,23	-0,83
5 _{3,3} → 5 _{4,2}	9308	9307,28		-1,64
*7 _{3,5} → 7 _{4,4}	9587,66	9587,56	+0,10	-0,05
7 _{0,7} → 7 _{1,6}	9635,05	9635,19	-0,14	-0,39
10 _{4,6} → 10 _{5,5}	9657,90	9657,81	+0,09	+0,88
*16 _{5,11} → 16 _{6,10}	9680,26	9680,08	+0,18	+0,03
*15 _{5,10} → 15 _{6,9}	9713,02	9712,98	+0,04	+1,79
8 _{3,6} → 8 _{4,5}	9979,82	9979,94	-0,12	-0,08
*7 _{1,7} → 7 _{2,6}	10106,05	10105,94	+0,11	-0,28
9 _{1,8} → 9 _{2,7}	10146,38	10146,48	-0,10	-0,97
*15 _{4,11} → 15 _{5,10}	10161,27	10161,34	-0,07	-3,62
13 _{3,10} → 13 _{4,9}	10214,16	10214,29	-0,13	-2,97
11 _{2,9} → 11 _{3,8}	10290,10	10290,36	-0,26	-1,90
14 _{5,9} → 14 _{6,8}	10354,67	10354,51	+0,16	+2,57



(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
* ¹⁷ _{5,12} → ¹⁷ _{6,11}	10399,80	10399,86	-0,06	-3,03
⁹ _{4,5} → ⁹ _{5,4}	10512,98	10512,97	+0,01	+0,46
⁹ _{3,7} → ⁹ _{4,8}	10599,40	10599,32	+0,08	-0,19
* ¹⁹ _{6,13} → ¹⁹ _{7,12}	11155,25	11155,16	+0,09	-0,34
* ¹⁸ _{6,12} → ¹⁸ _{7,11}	11158,29	11158,30	-0,01	+3,26
⁸ _{4,4} → ⁸ _{5,3}	11171,73	11171,41	+0,32	+0,09
* ⁹ _{2,8} → ⁹ _{3,7}	11318,90	11318,85	+0,05	-0,46
* ¹³ _{5,8} → ¹³ _{6,7}	11345,16	11345,22	-0,06	+2,70
⁸ _{0,8} → ⁸ _{1,7}	11392,86	11393,08	-0,22	-0,54
¹⁰ _{3,8} → ¹⁰ _{4,7}	11461	11460,41		-0,44
⁷ _{4,3} → ⁷ _{5,2}	11585	11586,66		-0,17
⁸ _{1,8} → ⁸ _{2,7}	11625,14	11625,08	+0,06	-0,44
⁸ _{4,5} → ⁸ _{5,4}	11779	11779,29		-0,10
⁷ _{4,4} → ⁷ _{5,3}	11816,3	11816,43	-0,13	-0,22
⁹ _{4,6} → ⁹ _{5,5}	11822,52	11822,52	0	-0,01
* ¹⁷ _{6,11} → ¹⁷ _{7,10}	11844,48	11844,49	-0,01	+4,91
¹⁸ _{5,13} → ¹⁸ _{6,12}	11879,04	11879,16	-0,12	-6,90
* ²⁰ _{6,14} → ²⁰ _{7,13}	11970,58	11970,38	+0,20	-5,71
¹⁰ _{4,7} → ¹⁰ _{5,6}	12006,4	12006,29	+0,10	-0,01
¹⁰ _{1,9} → ¹⁰ _{2,8}	12084,88	12084,92	-0,04	-1,24
¹⁶ _{4,12} → ¹⁶ _{5,11}	12100,24	12100,47	-0,23	-5,99



(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
* ¹⁷ _{5,12} → ¹⁷ _{6,11}	10399,80	10399,86	-0,06	-3,03
⁹ _{4,5} → ⁹ _{5,4}	10512,98	10512,97	+0,01	+0,46
⁹ _{3,7} → ⁹ _{4,8}	10599,40	10599,32	+0,08	-0,19
* ¹⁹ _{6,13} → ¹⁹ _{7,12}	11155,25	11155,16	+0,09	-0,34
* ¹⁸ _{6,12} → ¹⁸ _{7,11}	11158,29	11158,30	-0,01	+3,26
⁸ _{4,4} → ⁸ _{5,3}	11171,73	11171,41	+0,32	+0,09
* ⁹ _{2,8} → ⁹ _{3,7}	11318,90	11318,85	+0,05	-0,46
* ¹³ _{5,8} → ¹³ _{6,7}	11345,16	11345,22	-0,06	+2,70
⁸ _{0,8} → ⁸ _{1,7}	11392,86	11393,08	-0,22	-0,54
¹⁰ _{3,8} → ¹⁰ _{4,7}	11461	11460,41		-0,44
⁷ _{4,3} → ⁷ _{5,2}	11585	11586,66		-0,17
⁸ _{1,8} → ⁸ _{2,7}	11625,14	11625,08	+0,06	-0,44
⁸ _{4,5} → ⁸ _{5,4}	11779	11779,29		-0,10
⁷ _{4,4} → ⁷ _{5,3}	11816,3	11816,43	-0,13	-0,22
⁹ _{4,6} → ⁹ _{5,5}	11822,52	11822,52	0	-0,01
* ¹⁷ _{6,11} → ¹⁷ _{7,10}	11844,48	11844,49	-0,01	+4,91
¹⁸ _{5,13} → ¹⁸ _{6,12}	11879,04	11879,16	-0,12	-6,90
* ²⁰ _{6,14} → ²⁰ _{7,13}	11970,58	11970,38	+0,20	-5,71
¹⁰ _{4,7} → ¹⁰ _{5,6}	12006,4	12006,29	+0,10	-0,01
¹⁰ _{1,9} → ¹⁰ _{2,8}	12084,88	12084,92	-0,04	-1,24
¹⁶ _{4,12} → ¹⁶ _{5,11}	12100,24	12100,47	-0,23	-5,99

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
14 _{3,11} → 14 _{4,10}	12355,26	12355,20	+0,06	-4,19
12 _{5,7} → 12 _{6,6}	12380,80	12380,69	+0,11	+1,55
11 _{4,8} → 11 _{5,7}	12386,57	12386,51	+0,06	-0,14
12 _{2,10} → 12 _{3,9}	12397,46	12397,59	-0,13	-2,46
11 _{3,9} → 11 _{4,8}	12550,97	12550,95	+0,02	-0,81
10 _{2,9} → 10 _{3,8}	12745	12744,07		-0,84
*16 _{6,10} → 16 _{7,9}	12949,47	12949,47	0,00	+4,98
*21 _{7,14} → 21 _{8,13}	12570,52	12570,51	-0,01	+5,04
*22 _{7,15} → 22 _{8,14}	12612,25	12612,26	-0,01	-1,25
12 _{5,8} → 12 _{4,9}	13002,14	13001,98	+0,16	-0,45
*20 _{7,13} → 20 _{8,12}	13283,59	13283,59	0,00	+8,35
23 _{7,16} → 23 _{8,15}	13532,76	13532,95	-0,19	-9,92
*21 _{6,15} → 21 _{7,14}	13587,91	13587,98	-0,07	-12,01
*24 _{8,16} → 24 _{9,15}	13956,85	13956,93	-0,08	+7,16
*19 _{5,14} → 19 _{6,13}	13969,42	13969,53	-0,11	-10,78
25 _{8,17} → 25 _{9,16}	14056,87	14056,91	-0,04	-3,00
11 _{5,7} → 11 _{6,6}	14140,39	14140,24	+0,15	+0,11
15 _{6,9} → 15 _{7,8}	14149,08	14149,02	+0,06	+3,67
17 _{4,13} → 17 _{5,12}	14386,82	14387,09	-0,27	-7,96
*19 _{7,12} → 19 _{8,11}	14485,24	14485,42	-0,18	+8,79
*23 _{8,15} → 23 _{9,14}	14680,87	14680,98	-0,11	+13,07

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
* 26 _{8,18} → 26 _{9,17}	15091,42	15091,57	-0,15	-16,20
* 14 _{6,8} → 14 _{7,7}	15181,62	15181,71	-0,09	+2,25
* 24 _{7,17} → 24 _{8,16}	15292,62	15292,39	+0,23	-19,51
* 27 _{9,18} → 27 _{10,17}	15323,20	15323,23	-0,03	+9,46
* 28 _{9,19} → 28 _{10,18}	15493,30	15493,29	+0,01	-6,04
* 22 _{6,16} → 22 _{7,15}	15827,80	15827,88	-0,08	-17,88
* 18 _{7,11} → 18 _{8,10}	15834,86	15834,68	+0,18	+7,22
* 22 _{8,14} → 22 _{9,13}	15963,85	15963,80	+0,05	+14,56
* 26 _{9,17} → 26 _{10,16}	16043,97	16043,82	+0,15	+19,20
* 20 _{5,15} → 20 _{6,14}	16396,20	16396,18	+0,02	-13,80
14 _{6,9} → 14 _{7,8}	16414,35	16414,65	-0,30	+0,57
16 _{6,11} → 16 _{7,10}	16560,80	16560,62	+0,18	+0,32
29 _{9,20} → 29 _{10,19}	16649,25	16649,23	+0,02	-25,17
30 _{10,20} → 30 _{11,19}	16673,70	16674,00	-0,30	+11,69
12 _{6,7} → 12 _{7,6}	16691	16689,10		-0,015
* 18 _{4,14} → 18 _{5,13}	16745,60	16745,54	+0,06	-9,18
31 _{10,21} → 31 _{11,20}	16924,70	16924,71	-0,01	-10,88
17 _{6,12} → 17 _{7,11}	16935,10	16934,92	+0,18	-0,39
27 _{8,19} → 27 _{9,18}	16995,22	16995,48	-0,26	-30,03
17 _{7,10} → 17 _{8,9}	17040,30	17040,22	+0,08	+4,92
17 _{5,13} → 17 _{6,12}	17305,60	17305,63	-0,03	-3,12



(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
29 _{10,19} → 29 _{11,18}	17377,78	17377,96	-0,18	+26,52
25 _{9,16} → 25 _{10,15}	17394	17393,11		+22,52
21 _{8,13} → 21 _{9,12}	17450,18	17449,90	+0,28	+12,68
18 _{6,13} → 18 _{7,12}	17563,01	17562,99	+0,02	-1,59
25 _{7,18} → 25 _{8,17}	17679,40	17679,61	-0,21	-27,81
32 _{10,22} → 32 _{11,21}	18207,78	18208,03	-0,25	-37,54
19 _{6,14} → 19 _{7,13}	18453,56	18453,60	-0,04	-3,24
17 _{7,11} → 17 _{8,10}	18619,52	18619,12	+0,40	± 1,38
19 _{7,13} → 19 _{8,12}	18737,90	18737,66	+0,23	+0,63
15 _{7,9} → 15 _{8,8}	18969,20	18968,98	+0,22	+0,64
24 _{9,15} → 24 _{10,14}	19003,80	19003,94	-0,14	+20,55
20 _{7,14} → 20 _{8,13}	19116	19115,93		-0,68
28 _{8,20} → 28 _{9,19}	19526,97	19527,40	-0,43	-41,27
20 _{6,15} → 20 _{7,14}	19588,72	19588,68	+0,04	-5,22
21 _{7,15} → 21 _{8,14}	19757,01	19757,04	-0,03	-2,65
26 _{7,19} → 26 _{8,18}	20369,00	20369,38	-0,38	-32,99
33 _{10,23} → 33 _{11,22}	20406	20405,25		-62,99
22 _{5,17} → 22 _{6,16}	21204,22	21204,41	-0,19	-15,82
31 _{9,22} → 31 _{10,21}	21372,11 ± 0,05	21372,95	-0,77	-58,92
23 _{7,17} → 23 _{8,16}	21825,30	21825,60	-0,30	-8,17
29 _{8,21} → 29 _{9,20}	22339,74	22340,44	-0,70	-47,66

BUS
LILLE

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
22 _{6,13} → 22 _{7,12}	22424,2	22424,43	-0,23	-9,62
27 _{7,20} → 27 _{8,19}	23052,50 ±0,10	23052,95	-0,45	-34,85
34 _{10,24} → 34 _{11,23}	23216,09 ±0,05	23217,37	-1,28	-81,43
25 _{6,19} → 25 _{7,18}	23389,30	23389,36	-0,06	-24,00
32 _{9,23} → 32 _{10,22}	24302,80	24303,88	-1,08	-66,44
25 _{7,19} → 25 _{8,18}	24712,85	24713,06	-0,21	-14,42
26 _{6,20} → 26 _{7,19}	25599,14	25599,19	-0,05	-24,04
23 _{4,19} → 23 _{5,18}	26578,40	26578,28	+0,12	-12,79
33 _{9,24} → 33 _{10,23}	27172,64 ±0,10	27173,70	-1,06	-67,59
25 _{5,20} → 25 _{6,19}	27198,75 ±0,10	27198,79	-0,04	-17,62
25 _{6,20} → 25 _{7,19}	27378,30	27378,31	-0,01	-15,91
27 _{6,21} → 27 _{7,20}	27632,6 ±0,05	27632,93	-0,33	-24,41
31 _{8,23} → 31 _{9,22}	27690,24 ±0,10	27690,84	-0,60	-48,45
29 _{7,22} → 29 _{8,21}	27821,30 ±0,1	27821,66	-0,36	-34,27
27 _{7,21} → 27 _{8,20}	28026,50	28026,93	-0,43	-20,13
26 _{5,21} → 26 _{6,20}	28993,23	28993,33	-0,10	-18,89
26 _{6,21} → 26 _{7,20}	29081,30	29081,18	+0,12	-17,90
36 _{10,26} → 36 _{11,25}	29214,21 ±0,10	29215,86	-1,65	-90,08
34 _{9,25} → 34 _{10,24}	29814	29813,53		-65,52
29 _{6,23} → 29 _{7,22}	31370,52	31370,74	-0,22	-26,76
29 _{7,23} → 29 _{8,22}	31470,76	31471,02	-0,36	-25,27



(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
$37_{10,27} \rightarrow 37_{11,26}$	31919,26	31920,31	-1,05	-86,37
$33_{8,25} \rightarrow 33_{9,24}$	32148,84	32149,65	-0,81	-46,72
$28_{5,23} \rightarrow 28_{6,22}$	32459,67	32459,71	-0,04	-22,31
$28_{6,23} \rightarrow 28_{7,22}$	32479,26	32479,21	+0,05	-22,01
$31_{6,25} \rightarrow 31_{7,24}$	34888,74	34889,09	-0,35	-30,80
$31_{7,25} \rightarrow 31_{8,24}$	34911,87	34912,08	-0,21	-30,35
$30_{5,25} \rightarrow 30_{6,24}$	35841,75	35842,01	-0,26	-26,60
$30_{6,25} \rightarrow 30_{7,24}$	35845,90	35845,97	-0,07	-26,53

Notes :

1. Quelques raies sont données sans décimales. Leur mesure s'est révélée très difficile parce qu'elles sont, soit faibles et situées à côté de raies fortes, soit très fortement déformées par d'autres composantes Stark.
2. Pour certaines raies, l'écart entre f_m et f_e s'est révélé important. Chaque fois que cela a été possible, leur mesure a été reprise avec le plus grand soin. La dispersion sur 5 à 6 mesures, donnée à côté des f_m , montre que cet écart n'est absolument pas dû à une erreur de mesure.
3. La correction de la perturbation quadripolaire, quand elle dépasse 200 KHz, est effectuée sur f_c .
4. L'étoile devant la transition indique que cette dernière a participé aux itérations.

2. $\text{SO}_2\text{Cl}^{35}\text{Cl}^{37}$.

Nous avons procédé de la même façon que précédemment et les résultats obtenus sont reportés dans les Tableaux IV.4 et IV.5 et la Fig.IV.4.

Tableau IV.4 Constantes de rotation et de distorsion centrifuge de la molécule $\text{SO}_2\text{Cl}^{35}\text{Cl}^{37}$.

A_1	$= +0,89995 \cdot 10^{-8} \text{MHz}^{-1}$	A_6	$= -5,12854 \cdot 10^{-5}$
$A_1(A+C) + A_2$	$= 0,94297 \cdot 10^{-6}$	$\frac{A-C}{2}$	$= 785,6389 \pm 0,03 \text{ MHz}$
$A_4 + A_6\left(\frac{A+C}{2}\right)$	$= -2,5968 \cdot 10^{-2} \text{ MHz}$	κ	$= -0,48357565 \pm 0,00006$
A_5	$= 4,99475 \cdot 10^{-2} \text{ MHz}$		

Tableau IV.5

Transitions $J_{K-1, K_1} \rightarrow J_{K'_1, K'_1}$ (1)	f_m MHz (2)	f_c MHz (3)	$f_m - f_c$ MHz (4)	$f_c - f_o$ MHz (5)
* $8_{3,5} \rightarrow 8_{4,4}$	7373,67	7373,32	0,35	+0,47
* $7_{3,4} \rightarrow 7_{4,3}$	8077,46	8077,62	-0,16	+0,28
$12_{3,9} \rightarrow 12_{4,8}$	8251,07	8251,03	0,04	-1,74
* $13_{4,9} \rightarrow 13_{5,8}$	8265,66	8265,64	0,02	+0,34
* $12_{4,8} \rightarrow 12_{5,7}$	8441,05	8441,15	-0,10	+1,16
* $14_{4,10} \rightarrow 14_{5,9}$	8735,01	8735,07	-0,06	-1,27
$7_{2,6} \rightarrow 7_{3,5}$	8951	8951,87		-0,12
$11_{4,7} \rightarrow 11_{5,6}$	9093,50	9093,56	0,06	+1,31
* $16_{5,11} \rightarrow 16_{6,10}$	9773,89	9773,89	0,00	+0,60

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
* 15 _{4,11} → 15 _{5,10}	9905,26	9905,46	-0,20	-3,54
13 _{3,10} → 13 _{4,9}	9922,72	9923,77	-1,05	-3,17
10 _{4,6} → 10 _{5,5}	9966,94	9966,95	-0,01	+1,00
* 15 _{5,10} → 15 _{6,9}	9986,68	9986,69	-0,01	+2,38
11 _{2,19} → 11 _{3,8}	10040	10039,84		-2,15
* 17 _{5,12} → 17 _{6,11}	10273,30	10273,20	+0,10	-2,43
9 _{3,7} → 9 _{4,8}	10646,76	10646,77	-0,01	-0,25
* 14 _{5,9} → 14 _{6,8}	10740,18	10740,28	-0,10	+2,90
9 _{4,5} → 9 _{5,4}	10796,54	10796,63	0,09	+0,53
* 19 _{6,13} → 19 _{7,12}	11249,90	11249,94	-0,04	+0,94
9 _{2,8} → 9 _{3,7}	11263	11264,16		-0,62
8 _{4,4} → 8 _{5,3}	11416,30	11416,56	-0,26	+0,10
10 _{3,8} → 10 _{4,7}	11463,77	11464,27	-0,50	-0,51
* 18 _{6,12} → 18 _{7,11}	11488,53	11488,63	-0,10	+4,26
18 _{5,13} → 18 _{6,12}	11530,15	11530,31	-0,16	-6,46
16 _{4,12} → 16 _{5,11}	11700,85	11701,00	-0,15	-6,11
13 _{5,8} → 13 _{6,7}	11764,34	11764,52	-0,18	+2,48
20 _{6,14} → 20 _{7,13}	11786,20	11786,28	-0,08	-4,33
9 _{4,6} → 9 _{5,5}	11992,18	11992,09	+0,09	-0,05
* 10 _{4,7} → 10 _{5,6}	12148,49	12148,43	+0,06	-0,03
17 _{6,11} → 17 _{7,10}	12329,00	12329,47	-0,47	+5,54



(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
11 _{4,8} → 11 _{5,7}	12488,14	12488,35	-0,21	-0,20
* 22 _{7,15} → 22 _{8,14}	12700,63	12700,15	+0,48	+1,27
12 _{5,7} → 12 _{6,6}	12771,83	12771,84	0,01	+1,62
* 21 _{7,14} → 21 _{8,13}	12955,20	12955,33	-0,13	+6,98
21 _{6,15} → 21 _{7,14}	13132,35	13132,58	-0,23	-10,88
* 23 _{7,16} → 23 _{8,15}	13279,48	13279,48	0,00	-7,20
19 _{5,14} → 19 _{6,13}	13447	13447,39		-10,70
* 20 _{7,13} → 20 _{8,12}	13871,73	13871,88	-0,15	+9,51
25 _{8,17} → 25 _{9,16}	14128,92	14129,15	-0,23	+1,50
* 24 _{8,16} → 24 _{9,15}	14392,83	14392,84	-0,01	+10,65
24 _{7,17} → 24 _{8,16}	14716,56	14716,92	-0,36	-17,27
* 26 _{8,18} → 26 _{9,17}	14756,65	14756,45	-0,20	-11,40
* 19 _{7,12} → 19 _{8,11}	15156,96	15156,94	+0,02	+9,21
* 23 _{8,15} → 23 _{9,14}	15375,20	15375,32	-0,12	+15,16
* 28 _{9,19} → 28 _{10,18}	15540,32	15540,40	-0,08	+1,51
* 27 _{9,18} → 27 _{10,17}	15805,75	15805,74	-0,01	+15,39
* 29 _{9,20} → 29 _{10,19}	16219,60	16219,85	-0,25	-17,30
27 _{8,19} → 27 _{9,18}	16287,15	16286,58	+0,57	-26,11
* 18 _{7,11} → 18 _{8,10}	16482,69	16482,63	+0,06	+7,17
* 22 _{8,14} → 22 _{9,13}	16774,88	16774,68	+0,20	+15,30
* 26 _{9,17} → 26 _{10,16}	16845,78	16845,66	+0,12	+22,81



(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
* ³¹ _{10,21} → ³¹ _{11,20}	16936,59	16936,54	+0,05	+1,09
* ³⁰ _{10,20} → ³⁰ _{11,19}	17197,53	17197,65	-0,12	+21,30
* ³² _{10,22} → ³² _{11,21}	17671,76	17671,67	+0,09	-25,32
* ³⁰ _{9,21} → ³⁰ _{10,20}	17843,73	17843,79	-0,06	-37,97
²⁹ _{10,19} → ²⁹ _{11,18}	18287,96	18287,59	+0,37	+32,79
* ³³ _{10,23} → ³³ _{11,22}	19390,30	19390,22	+0,08	-53,48
²⁰ _{8,12} → ²⁰ _{9,11}	19522,56	19522,40	+0,16	+8,75
²⁸ _{10,18} → ²⁸ _{11,17}	19889,88	19890,21	-0,33	+35,23
* ²⁴ _{9,15} → ²⁴ _{10,14}	19957,80	19957,89	-0,09	+20,21
³¹ _{9,22} → ³¹ _{10,21}	20234,04	20232,58	+1,46	-56,16
²⁹ _{8,21} → ²⁹ _{9,20}	21274,20	21274,12	+0,08	-48,64
³⁴ _{10,24} → ³⁴ _{11,23}	21894,63	21893,23	+1,40	-77,42
³² _{9,23} → ³² _{10,22}	23066,20	23064,84	+1,36	-67,90
³⁰ _{8,22} → ³⁰ _{9,21}	24095,36	24093,95	+1,41	-52,37
³⁵ _{10,25} → ³⁵ _{11,24}	24840	24840,31		-92,12
³⁴ _{9,25} → ³⁴ _{10,24}	28765,28	28763,92	+1,36	-70,93



I.D. CONCLUSION

Les constantes de distorsion centrifuge que nous avons utilisées n'ont pas de sens physique évident comme les $\tau_{g_j g' j'}$ de I.7a. De toute façon notre but n'est pas tant de les atteindre individuellement que de préciser au mieux $(A-C)/2$ et κ en effectuant la correction de distorsion centrifuge globale sur les raies, et par la même occasion, de vérifier que le spectre identifié satisfait bien les équations I.15a et I.15b.

C'est à ce double point de vue que nous nous plaçons pour analyser les résultats précédents, en tenant compte en plus du fait que le spectre de $\text{SO}_2\text{Cl}_2^{35}\text{Cl}^{37}$ comparé à celui de $\text{SO}_2\text{Cl}_2^{35}$ est beaucoup moins précis, parce que son intensité est plus faible et que la perturbation quadripolaire n'y est pas corrigée. La comparaison entre le spectre mesuré et le spectre calculé aura donc plus de sens dans le cas de la molécule de $\text{SO}_2\text{Cl}_2^{35}$. Dans ce cas on peut constater sur le Tableau IV.3 que les écarts $(f_m - f_c)$ sont du même ordre de grandeur que les erreurs de mesures partout, sauf pour les transitions dont la distorsion centrifuge est assez élevée (colonnes 4 et 5 soulignées). Ces écarts croissent régulièrement avec la distorsion centrifuge et ne peuvent être attribués à des erreurs de mesures (inférieures, pour certaines raies, à 0,1 MHz alors que l'écart, lui, atteint 1 MHz). Par contre, la distorsion centrifuge de ces transitions étant nettement plus élevée que celle des "transitions itérées" (notées * dans le Tableau IV.3), ils peuvent être attribués, raisonnablement, aux erreurs de calcul sur f_c , erreurs indirectement liées aux erreurs relatives $\Delta f_m / (f_c - f_0)$ des "raies itérées". Dans cette hypothèse il est facile de les réduire, tout en améliorant les écarts des autres raies, en ajoutant au groupe des 34 "raies itérées" des transitions dont la distorsion centrifuge est assez élevée (par exemple les 6 transitions soulignées dans le Tab.IV.3). Cette opération que nous avons effectivement faite ramène bien les écarts soulignés (Tab.IV.3) à 0,2 MHz environ mais en même temps au lieu de minimiser tous les autres écarts elle en augmente certains considérablement.

A titre indicatif, ces nouveaux écarts sont représentés sur la Fig.IV.3 par la distance des petits cercles à la courbe correspondante ; on peut noter qu'ils sont systématiquement de sens contraire aux précédents et de même sens que ceux qui apparaissent dans le spectre $\text{SO}_2\text{Cl}_2^{35}\text{Cl}^{37}$ où les distorsions centrifuges de certaines "raies itérées" sont assez élevées. Il est donc évident que l'origine de ces écarts est le second ordre de la perturbation de distorsion centrifuge.

Avec ces restrictions, l'accord entre les spectres calculés et les spectres mesurés semble très bon pour $\text{SO}_2\text{Cl}_2^{35}$ et raisonnable pour $\text{SO}_2\text{Cl}_2^{35}\text{Cl}^{37}$; et si le second ordre n'intervient pas dans la fréquence mesurée des "raies itérées", la précision calculée de $(A-C)/2$ et κ est celle donnée dans les Tableaux IV.2 et

IV.4. La précision, calculée, des constantes de distorsion centrifuge est de l'ordre de 10% à 20% pour $\text{SO}_2\text{Cl}_2^{35}$ et de 20% à 30% pour $\text{SO}_2\text{Cl}_2^{35}\text{Cl}^{37}$; il est difficile à notre avis de leur attribuer un sens physique quelconque, bien que la correction de distorsion centrifuge globale nous semble excellente.

I.E. COUPLAGE QUADRIPOLAIRE.

Au cours du relevé du spectre précédent nous avons pu mesurer les structures quadripolaires de 3 nouvelles raies à ± 30 KHz en utilisant la fréquence Stark 50 KHz, mais sans stabilisation de fréquence. Ces raies sont :

$^{26}_{5,21} \rightarrow ^{26}_{6,20}$	à	28993,23 MHz	avec	$\Delta\nu = 2,02 \pm 0,03$ MHz
$^{36}_{10,26} \rightarrow ^{36}_{11,25}$	à	29214,21 MHz	avec	$\Delta\nu = 1,829 \pm 0,03$ MHz
$^{29}_{7,23} \rightarrow ^{29}_{8,22}$	à	31470,76 MHz	avec	$\Delta\nu = 1,730 \pm 0,03$ MHz

Pour déterminer par une méthode graphique les constantes de couplage quadripolaire nous utiliserons, en plus de ces trois raies, l'écart $\alpha\theta = 3,05 \pm 0,05$ MHz (Tableau II.5) de la raie $^{15}_{4,11} \rightarrow ^{15}_{5,10}$ de fréquence 10161,27 MHz. L'équation III.11 peut être écrite, pour chacune de ces $\Delta\nu$:

$$Y = \frac{\Delta\nu^{\epsilon_{JF}}(J+1)(2J+3)}{\lambda(E_2^{(\kappa)} - E_1^{(\kappa)})} - \frac{Z}{(E_2^{(\kappa)} - E_1^{(\kappa)})} \left(\frac{\partial E_2^{(\kappa)}}{\partial \kappa} - \frac{\partial E_1^{(\kappa)}}{\partial \kappa} \right) + \frac{(J+1)(2J+3)}{\lambda(E_2^{(\kappa)} - E_1^{(\kappa)})} \Delta(\Delta\nu^{\epsilon_{JF}})$$

Chaque raie détermine ainsi dans le plan Y Z un domaine de valeurs possibles pour Y et Z et nous prendrons le domaine commun aux quatre raies. La Fig. IV.5, tracée pour $\kappa = -0,46779$, donne :

$$Y = -69,75 \pm 3,5 \text{ MHz} \quad \text{et} \quad Z = -56,50 \pm 1,75 \text{ MHz}$$

Nous en déduisons :

$$eQ \frac{\partial^2 V}{\partial a^2} = -30,90 \pm 2,30 \text{ MHz}$$

$$eQ \frac{\partial^2 V}{\partial c^2} = +38,85 \pm 1,20 \text{ MHz}$$

$$eQ \frac{\partial^2 V}{\partial b^2} = -7,95 \pm 1,1 \text{ MHz}$$

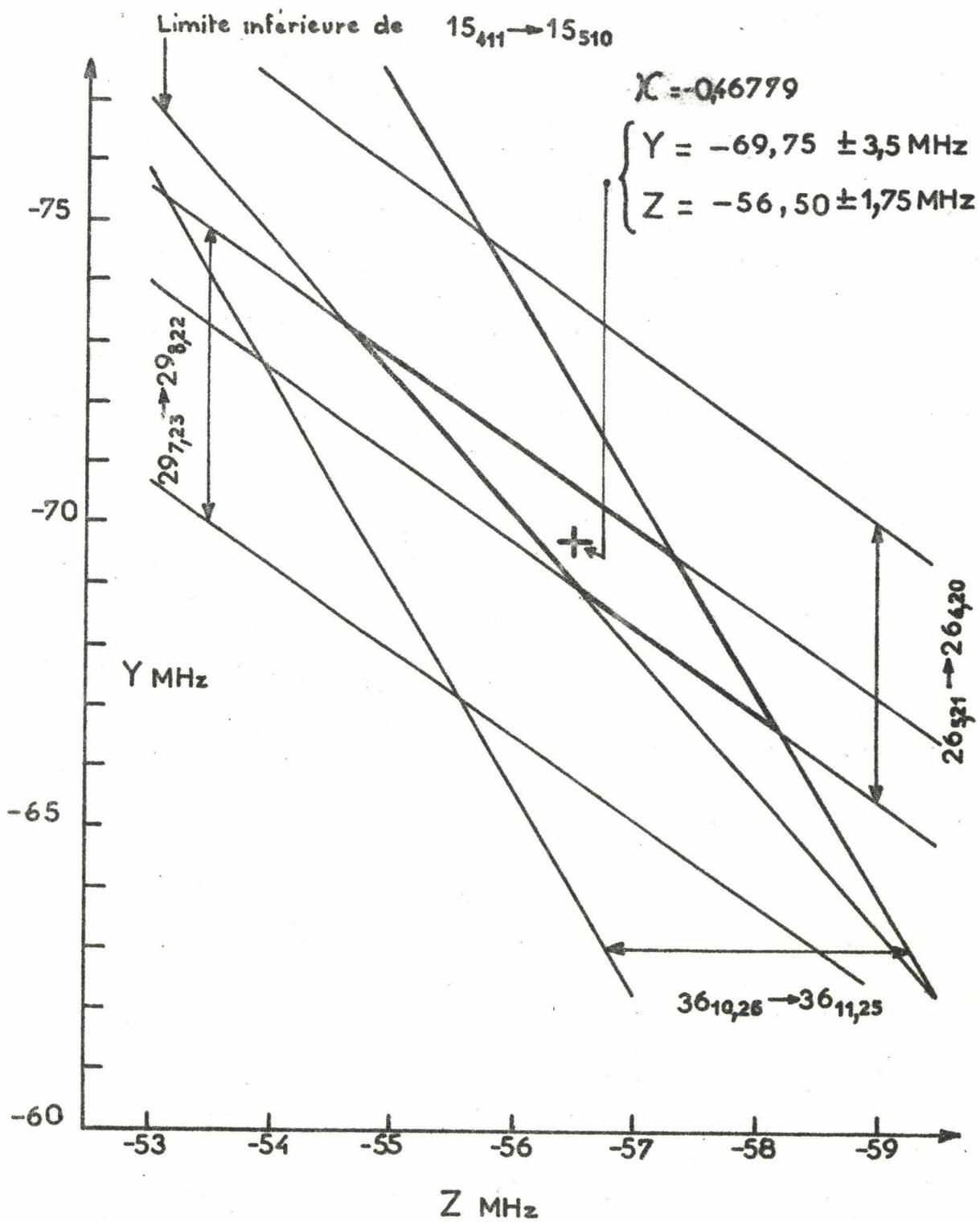


Fig. IV 5



Si on admet la symétrie de \vec{VE} autour de SCl, ces résultats conduisent à prendre la valeur de $101^{\circ}20' \pm 1^{\circ}20'$ pour l'angle ClSCl et pour eQ ($\partial^2V/\partial Z^2$) la valeur de $- 77,70 \pm 2,40$ MHz.

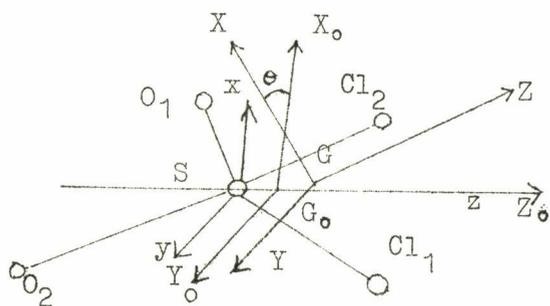
On notera que cette dernière valeur est voisine de celle déduite des mesures de Bray (50) en résonance quadripolaire (3.§I.A3). Cependant l'écart entre les deux valeurs ne doit pas surprendre puisque les mesures en résonance quadripolaire, bien que beaucoup plus précises que les nôtres, ne donnent malheureusement qu'un ordre de grandeur de la constante de couplage dans la molécule isolée.

Il est par contre plus significatif de la comparer à la valeur de eQq dans CH_2Cl_2 ($= - 78,4 \pm 2$ MHz), car le carbone a la même électronégativité que le soufre (60') et les liaisons SCl et CCl sont de même nature.

II. STRUCTURE DE LA MOLECULE DE SO_2Cl_2 .

Les constantes de rotation d'une molécule sont inversement proportionnelles à ses moments principaux d'inertie ; il est donc possible d'en déduire sa structure. La méthode généralement utilisée est due à Kraichman (61) et Costain (62). Elle permet d'atteindre directement la distance d'un atome au centre de masse de la molécule lorsqu'on connaît les constantes de rotation de deux molécules où l'atome est substitué. Dans le cas de molécules à deux atomes identiques, comme SO_2Cl_2 , les équations de Kraichman conduisent à des calculs encore plus simples. Cette méthode est tentante, malheureusement elle nécessite la connaissance des trois constantes de rotation A, B, C des molécules substituées. Elle ne peut être appliquée ici puisque nous ne connaissons que deux combinaisons de ces constantes pour $\text{SO}_2\text{Cl}_2^{35}$ et $\text{SO}_2\text{Cl}^{35}\text{Cl}^{37}$, soient A-C et $\kappa = (2B-A-C)/(A-C)$.

Cependant on peut écrire avec ces deux combinaisons quatre équations à partir des expressions générales des moments d'inertie ; ces équations sont en principe suffisantes pour déterminer la structure de la molécule puisque les renseignements fournis par la diffraction électronique, confirmés en ce qui concerne la symétrie C_{2v} par la structure quadripolaire, réduisent le nombre de paramètres indépendants à quatre. En réalité les constantes de rotation atteintes par l'expérience en spectroscopie hertzienne étant différentes des constantes d'équilibre (puisque'elles englobent l'interaction de rotation et de vibration (1. §I.A3)), nous ne pouvons atteindre la structure d'équilibre de la molécule, ni même en toute rigueur la structure de la molécule moyenne dans



l'état fondamental de vibrations ; mais en général l'erreur introduite par l'approximation $1/\langle x^{-2} \rangle \neq |\langle x \rangle|^2$ est faible, surtout quand la substitution isotopique porte sur un atome assez éloigné du centre de masse.

Soit S x y z le trièdre d'origine S, $X_0 Y_0 Z_0$ le trièdre principal d'inertie de $\text{SO}_2\text{Cl}_2^{35}$ et GXYZ celui de $\text{SO}_2\text{Cl}_2^{35}\text{Cl}^{37}$. Ils sont disposés dans la molécule comme l'indique la Figure ci-contre. Nous prendrons comme paramètres inconnus y_{O_1} , z_{O_1} , x_{Cl_1} et z_{Cl_1} que nous noterons de

façon générale η_i . Les moments d'inertie sont de la forme :

$$I_{XX} = \sum_i m_i (y_i^2 + z_i^2) - \frac{(\sum_i m_i y_i)^2}{\sum_i m_i} - \frac{(\sum_i m_i z_i)^2}{\sum_i m_i} \quad \text{IV.5a}$$

$$I_{YY} = - \sum_i m_i x_i y_i + \frac{(\sum_i m_i y_i)(\sum_i m_i x_i)}{\sum_i m_i} = 0 \quad \text{IV.5b}$$

où les axes x, y, z sont parallèles aux axes X, Y, Z et passent par S .

Nous allons les écrire pour $\text{SO}_2\text{Cl}^{35}\text{Cl}^{37}$ en posant :

$$m_{O_1} = m_{O_2} = m_O \quad \text{et} \quad m_{\text{Cl}_2} = m_{\text{Cl}_1} + \Delta m = m_{\text{Cl}} + \Delta m$$

pour avoir ceux de $\text{SO}_2\text{Cl}^{35}_2$ il suffit de faire $\Delta m = 0$.

Comme le plan $[\text{SClCl}]$ est toujours élément de symétrie, GY reste parallèle à $G_O Y_O$ et l'angle θ est donné par :

$$I_{XZ} = I_{ZX} = - \sum m_i z_i x_i + \frac{(\sum_i m_i z_i)(\sum_i m_i x_i)}{\sum_i m_i} = 0$$

Soit :

$$\begin{aligned} \text{tg } 2\theta = & -2 \frac{\Delta m}{M} (2m_O z_O - (2m_O + m_S) z_{\text{Cl}}) \\ & \cdot x_{\text{Cl}} / \left\{ -2m_O \left(1 - \frac{2m_O}{M}\right) z_O^2 + (2m_{\text{Cl}} + \Delta m - \frac{\Delta m^2}{M}) x_{\text{Cl}}^2 \right. \\ & \left. - (2m_{\text{Cl}} + \Delta m) \left(1 - \frac{2m_{\text{Cl}} + \Delta m}{M}\right) z_{\text{Cl}}^2 + \frac{4m_O}{M} (2m_{\text{Cl}} + \Delta m) z_O z_{\text{Cl}} \right\} \quad \text{IV.6} \end{aligned}$$

$$\text{où } M = \sum_i m_i$$

Pour les moments d'inertie on obtient :

$$\begin{aligned} I_X = & 2m_O y_O^2 + 2m_O \left(1 - \frac{2m_O}{M}\right) \cos^2 \theta z_O^2 + (2m_{\text{Cl}} + \Delta m - \frac{\Delta m^2}{M}) \sin^2 \theta x_{\text{Cl}}^2 \\ & + (2m_{\text{Cl}} + \Delta m) \left(1 - \frac{2m_{\text{Cl}} + \Delta m}{M}\right) \cos^2 \theta z_{\text{Cl}}^2 - \frac{4m_O (2m_{\text{Cl}} + \Delta m)}{M} \cos^2 \theta z_O z_{\text{Cl}} \\ & + \frac{4m_O \Delta m}{M} \cos \theta \sin \theta z_O x_{\text{Cl}} - 2 \Delta m \left(1 - \frac{2m_{\text{Cl}} + \Delta m}{M}\right) \cos \theta \sin \theta x_{\text{Cl}} z_{\text{Cl}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 I_Z = & 2m_o y_o^2 + 2m_o \left(1 - \frac{2m_o}{M}\right) \sin^2 \theta z_o^2 + \left(2m_{Cl} + \Delta m - \frac{\Delta m^2}{M}\right) \cos^2 \theta x_{Cl}^2 \\
 & + (2m_{Cl} + \Delta m) \left(1 - \frac{2m_{Cl} + \Delta m}{M}\right) \sin^2 \theta z_{Cl}^2 - \frac{4m_o \Delta m}{M} \cos \theta \sin \theta x_{Cl} z_o \quad \text{IV.7} \\
 & - \frac{4m_o (2m_{Cl} + \Delta m)}{M} \sin^2 \theta z_o z_{Cl} + 2 \Delta m \left(1 - \frac{2m_{Cl} + \Delta m}{M}\right) \cos \theta \sin \theta x_{Cl} z_{Cl}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 I_Y = & 2m_o \left(1 - \frac{2m_o}{M}\right) z_o^2 + \left(2m_{Cl} + \Delta m - \frac{\Delta m^2}{M}\right) x_{Cl}^2 \\
 & + (2m_{Cl} + \Delta m) \left(1 - \frac{2m_{Cl} + \Delta m}{M}\right) z_{Cl}^2 - \frac{4m_o (2m_{Cl} + \Delta m)}{M} z_o z_{Cl}
 \end{aligned}$$

dont on déduit :

$$A = \frac{h}{8 n^2 I_X} = \frac{H}{I_X} \qquad B = \frac{H}{I_Z} \qquad C = \frac{H}{I_Y}$$

puis

$$A - C = H \left(\frac{1}{I_X} - \frac{1}{I_Y} \right)$$

$$\kappa = \frac{2B - A - C}{A - C} = \frac{2/I_Z - 1/I_X - 1/I_Y}{1/I_X - 1/I_Y}$$

soit 2 équations pour $SO_2Cl_2^{35}$ et 2 pour $SO_2Cl^{35}Cl^{37}$. Elles ne peuvent pas être ramenées à une forme linéaire en fonction des $|\eta_i|^2$ comme dans les équations de Kraichman ; mais nous pouvons les linéariser par développement limité au premier ordre en $d\eta_i = \eta_i - \eta_i^o$, où les η_i^o sont par exemple les valeurs proposées par la diffraction électronique ; si ces dernières sont trop loin des vraies valeurs nous procéderons par approximations successives. Tous calculs faits, le système à résoudre se présente alors sous la forme :

$$\left[(A-C)_m - (A-C)_{\eta_i^o} \right]^{35,35} = \sum_i \left[\frac{-A}{I_X} \frac{\partial I_X}{\partial \eta_i} + \frac{C}{I_Y} \frac{\partial I_Y}{\partial \eta_i} \right]_{\eta_i^o}^{35,35} d\eta_i$$

$$\left[(A-C)_{\eta_i^o} (\kappa_m - \kappa_{\eta_i^o}) \right]^{35,35} = \sum_i \left\{ \frac{A}{I_X} (1+\kappa) \frac{\partial I_X}{\partial \eta_i} + \frac{C}{I_Y} \frac{\partial I_Y}{\partial \eta_i} (1-\kappa) - \frac{2B}{I_Z} \frac{\partial I_Z}{\partial \eta_i} \right\}_{\eta_i^o}^{35,35} d\eta_i$$

$$\left[(A-C)_m - (A-C)_{\eta_i^0} \right]^{35,37} = \sum_i \left[-\frac{A}{I_X} \frac{\partial I_X}{\partial \eta_i} + \frac{C}{I_Y} \frac{\partial I_Y}{\partial \eta_i} \right]_{\eta_i^0}^{35,37} d\eta_i \quad \text{IV.8}$$

$$\left[(A-C)_{\eta_i^0} (\kappa_m - \kappa_{\eta_i^0}) \right]^{35,37} = \sum_i \left\{ \frac{A}{I_X} (I+\kappa) \frac{\partial I_X}{\partial \eta_i} + \frac{C}{I_Y} (1-\kappa) \frac{\partial I_Y}{\partial \eta_i} - \frac{2B}{I_Z} \frac{\partial I_Z}{\partial \eta_i} \right\}_{\eta_i^0}^{35,37} d\eta_i$$

où l'indice m désigne les valeurs déduites de l'expérience, l'indice η_i^0 celles calculées avec $\eta_i = \eta_i^0$, et où les éléments $(\partial I_g)/(\partial \eta_i)$ sont déduits de IV.7.

En exprimant les masses atomiques ci-dessous en atomes-grammes, A, B, C en MHz, les distances en Å, et en prenant (60) :

$$m_{O16} = 16,000000 \quad m_{Cl35} = 34,979930 \quad H = 5,05531 \cdot 10^5$$

$$m_{O32} = 31,982236 \quad m_{Cl37} = 36,977540$$

on obtient, avec les résultats donnés dans les Tableaux IV.2 et IV.4 :

$$\begin{aligned} |y_o| &= 1,24242 \text{ \AA} & |x_{Cl}| &= 1,53950 \text{ \AA} \\ |z_o| &= 0,65619 \text{ \AA} & |z_{Cl}| &= 1,29952 \text{ \AA} \end{aligned}$$

D'où les distances et les angles de liaisons de la troisième colonne du Tableau IV.6 où la deuxième colonne rappelle les résultats de la diffraction électronique.

Tableau IV.6

Angles et distances (1)	Diffraction électronique (2)	Spectroscopie hertzienne (3)
SO	1,43 ± 0,02 Å	1,4051 ± 0,009 Å
SCl	1,99 ± 0,02 Å	2,0147 ± 0,008 Å
ClCl	3,28 ± 0,1 Å	3,0790 ± 0,007 Å
OO	2,48 ± 0,1 Å	2,4848 ± 0,0002 Å
ClO	2,76 ± 0,03 Å	2,7820 ± 0,005 Å
\widehat{OSO}	119°48' ± 5°	124°18' ± 1°15'
\widehat{ClSCl}	111°12' ± 2°	99°42' ± 40'

Si l'approximation $\langle x^{-2} \rangle \neq |\langle x \rangle|^{-2}$ est bonne, on peut en déduire, à ± 8 MHz environ, les constantes de rotation individuelles A, B, C suivantes :

Tableau IV.7

	$\text{SO}_2\text{Cl}^{35}$	$\text{SO}_2\text{Cl}^{35}\text{Cl}^{37}$	$\text{SO}_2\text{Cl}_2^{37}$	
A	3490,66	3464,01	3435,03	MHz
B	2349,06	2298,44	2250,06	MHz
C	1935,13	1892,72	1851,40	MHz
A-C	voir Tab.IV.2	voir Tab.IV.4	1583,64	± 1 MHz
κ	"	"	-0,4965	$\pm 0,0005$



CONCLUSION

Le spectromètre construit au fur et à mesure de l'expérience acquise, bien que de conception simple et classique, possède de bonnes performances dans les domaines suivants :

- très bonne sensibilité ,
- possibilité de l'utiliser à l'étude de molécules corrosives et instables,
- gamme de fréquences couverte assez large (7 à 70 GHz au moins),
- marquage des fréquences simple et commode.

Le pouvoir de résolution est malheureusement limité par l'instabilité en fréquence des klystrons. Nous avons montré que cette lacune peut être comblée par l'adjonction d'un dispositif de stabilisation tel que, par exemple, le synchronisateur Schomandl qui a été mis provisoirement à notre disposition pour la résolution des raies 10161,27 et 10399,80 MHz.

Un tel dispositif permettrait d'augmenter encore la sensibilité, de profiter d'une fréquence de modulation Stark plus basse et d'atteindre, à notre avis, une précision de mesure de fréquence de l'ordre de 20 KHz pour les raies, et d'environ 10 KHz pour les écarts $\Delta\nu_0$ des multiplets symétriques.

L'appareillage décrit nous a permis de mettre en évidence et de mesurer, pour la première fois, le spectre de rotation de SO_2Cl_2 qui est une molécule instable en phase vapeur et dont les raies, très faibles et nombreuses, appartiennent en majorité aux transitions b_0 .

Après avoir rappelé les éléments essentiels de la théorie générale de l'énergie de rotation et du couplage quadripolaire des molécules asymétriques, nous avons entrepris de les appliquer à l'interprétation de ce spectre.

La faible intensité des raies, qui nécessite dès le début l'étude des transitions de J élevés, et leur forte densité, jointes à des constantes de rotation très faibles et dont l'ordre de grandeur est pratiquement inconnu, confèrent au spectre un caractère particulier qui fait que nous n'avons pu profiter d'aucun

renseignement ou exemple pouvant nous guider dans l'identification des premières raies. Nous avons donc été amenés à mettre au point une méthode d'identification adaptée à ce type de spectre ; et afin d'en contrôler les résultats, ce qui était indispensable, nous avons également mis au point :

- les courbes des différences entre fréquences mesurées et calculées dans l'approximation du rotateur rigide, $(f_m - f_o)$, permettant d'éliminer toute ambiguïté résultant de la distorsion centrifuge,
- et une méthode d'évaluation approchée des probabilités des transitions ${}^bS(Q)$ rapide et précise.

Nous avons réussi ainsi à déterminer les constantes du rotateur rigide et à identifier 90 raies parmi 170, réparties entre 7 et 13 GHz, sans le concours d'aucun renseignement sur les paramètres de l'effet de distorsion centrifuge.

Dans une seconde étape ces raies ont permis, avec le concours des courbes $(f_m - f_o)$ et les informations fournies par les courbes bS , d'étendre les spectres de $S^{32}_{O_2}Cl^{16}_2Cl^{35}$ et $S^{32}_{O_2}Cl^{16}_2Cl^{35}Cl^{37}$ jusqu'à 36 GHz ; ce qui aurait été impossible autrement, la densité des raies augmentant très rapidement avec la fréquence.

Les paramètres de la correction de distorsion centrifuge ont pu être alors déterminés, et celle-ci a été effectuée sur les fréquences des transitions entre 7 et 36 GHz ; ce qui nous a permis de déterminer avec précision les constantes de rotation effectives accessibles par les branches Q, soient A-C et κ . Les fréquences de plus de 200 raies mesurées ont été calculées avec ces constantes : l'accord obtenu est très satisfaisant à de très rares exceptions près.

Nous avons montré que ces exceptions, dont il est impossible de rendre compte par des erreurs de mesures ou d'identification, ou par des imprécisions de calcul, s'expliquent très bien par les ordres supérieurs négligés dans la correction de distorsion centrifuge.

Les constantes A-C et κ , déterminées pour les deux substitutions isotopiques $SO_2Cl^{35}_2$ et $SO_2Cl^{35}Cl^{37}$, sont utilisées pour calculer les paramètres de structure géométrique de la molécule. Nos résultats diffèrent notablement de ceux obtenus par diffraction électronique ; mais la valeur que nous avons obtenue pour l'angle \widehat{ClSCl} , pour lequel le désaccord est le plus profond, concorde bien avec la valeur déduite des coefficients du couplage quadripolaire, compte tenu de l'imprécision avec laquelle nous avons déterminé ces derniers. D'autre part, nous constatons que le même désaccord entre les résultats de la spectroscopie hertzienne et ceux de la diffraction électronique a été rencontré par Fristrom pour SO_2F_2 et Fergusson pour SOF_2 .

L'imprécision sur les constantes de couplage quadripolaire, étant due au faible pouvoir de résolution de notre appareillage, peut être considérablement amélioré par la stabilisation en fréquence signalée ci-dessus. Cette amélioration serait, à notre avis, très intéressante pour étudier avec précision l'hypothèse généralement avancée que le tenseur $\vec{V}\vec{E}$ peut être symétrique autour de la liaison dans ce type de molécule.

$\text{SO}_2\text{Cl}_2^{35}$, dont beaucoup de branches peuvent être suivies expérimentalement sans discontinuité jusqu'à des J très élevés, offre des possibilités intéressantes pour l'étude systématique des termes d'ordres supérieurs de l'interaction de rotation vibration.

Beaucoup d'autres points, que nous nous proposons de reprendre dans l'avenir, restent encore à étudier, notamment les paramètres accessibles seulement par les branches R et P ou les états de vibration excités.

Nous pensons que le présent travail, tout en apportant des éléments qui nous paraissent importants pour la connaissance de la molécule de SO_2Cl_2 , peut, plus généralement, contribuer à l'interprétation si complexe des spectres très denses.

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 à qui je tiens à exprimer ma très grande gratitude.

J'ai été accueilli au Laboratoire de Physique et orienté dans cette direction de recherche par Monsieur le Professeur Roig, alors directeur de l'Institut de Physique. Qu'il veuille bien trouver, ici, l'expression de ma profonde et respectueuse reconnaissance.

Je remercie Monsieur le Doyen Tillieu qui a bien voulu me faire l'honneur de présider le jury, et Monsieur le Professeur Schiltz qui a accepté de juger mon travail.

Les calculs de la quatrième partie ont été réalisés au Laboratoire de Calcul Numérique de la Faculté des Sciences de Lille. Je remercie Monsieur le Professeur Pouzet qui s'est intéressé à ce travail, Madame Rémy et Monsieur Leguy qui ont réalisé la programmation et l'exploitation.

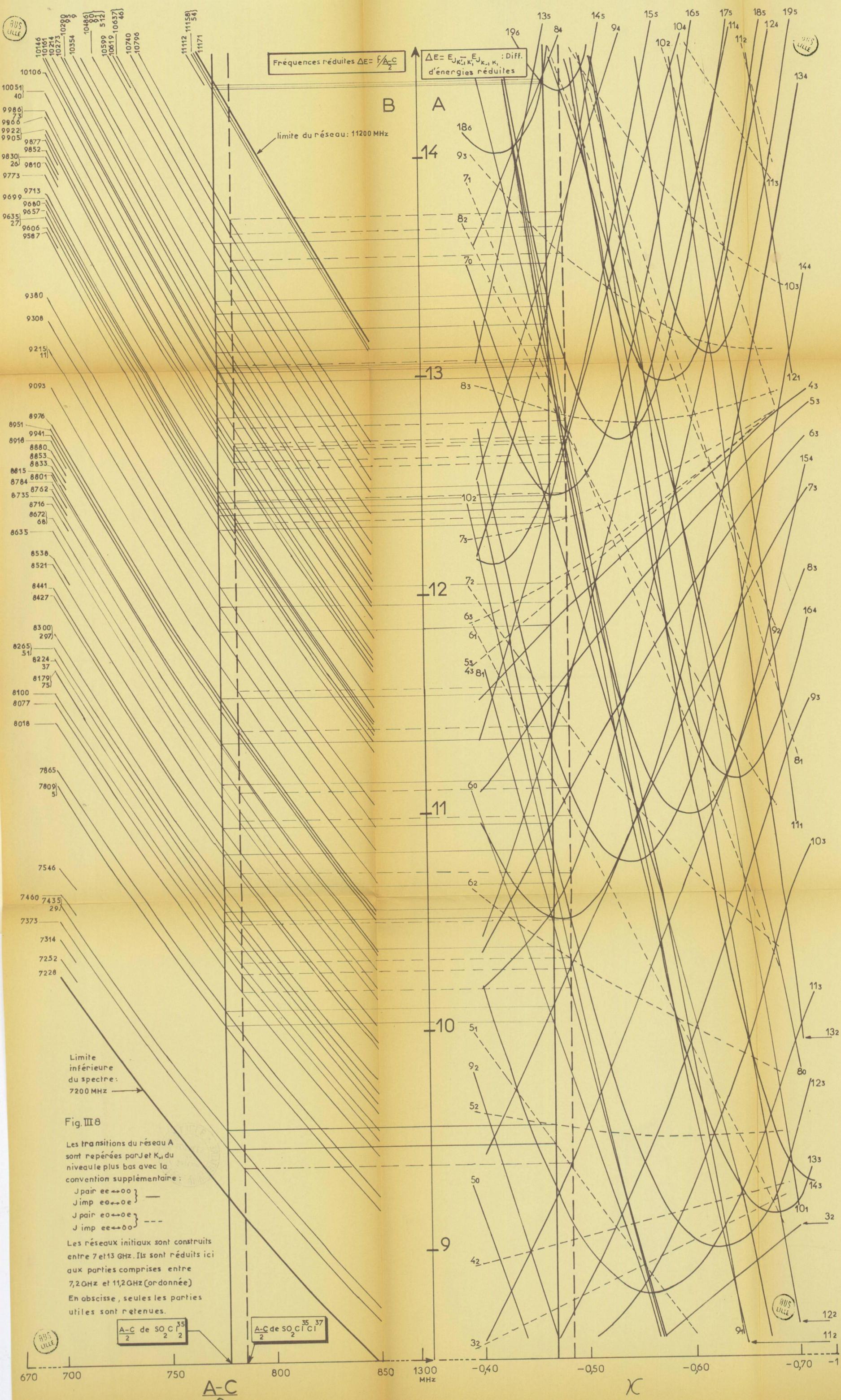
Je remercie également Madame Sidran, Monsieur Nolan et Monsieur Blacker du "Grumman Research Department" (Bethpage, Long Island, New-York) à qui je dois les Tables des Energies Réduites utilisées.

Ma reconnaissance va à toute l'équipe du Laboratoire, au personnel technique de l'atelier d'électronique, tout particulièrement à Monsieur Rosseels dont l'aide m'a été précieuse, et au personnel de l'atelier de mécanique.



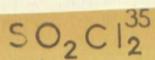
BUS LILLE

BUS LILLE



BUS LILLE

BUS LILLE



$(f_c - f_0) \rightarrow 0$ voir (4 § I D)

$(f_c - f_0)$ en MHz ----- : calculée avec résultat du tableau IV 2
 $(f'_c - f'_0)$ en MHz \circ : voir (4 § I D)
 $(f_m - f_0)$ en MHz \times : f_0 calculée avec résultat du tableau IV 2

+20 Les Transitions sont repérées par K_{-1} du niveau le plus bas

J pair $ee \leftrightarrow oo$ } -----
 J imp. $eo \leftrightarrow oe$ } -----
 J pair $eo \leftrightarrow oe$ } -----
 J imp. $ee \leftrightarrow oo$ } -----

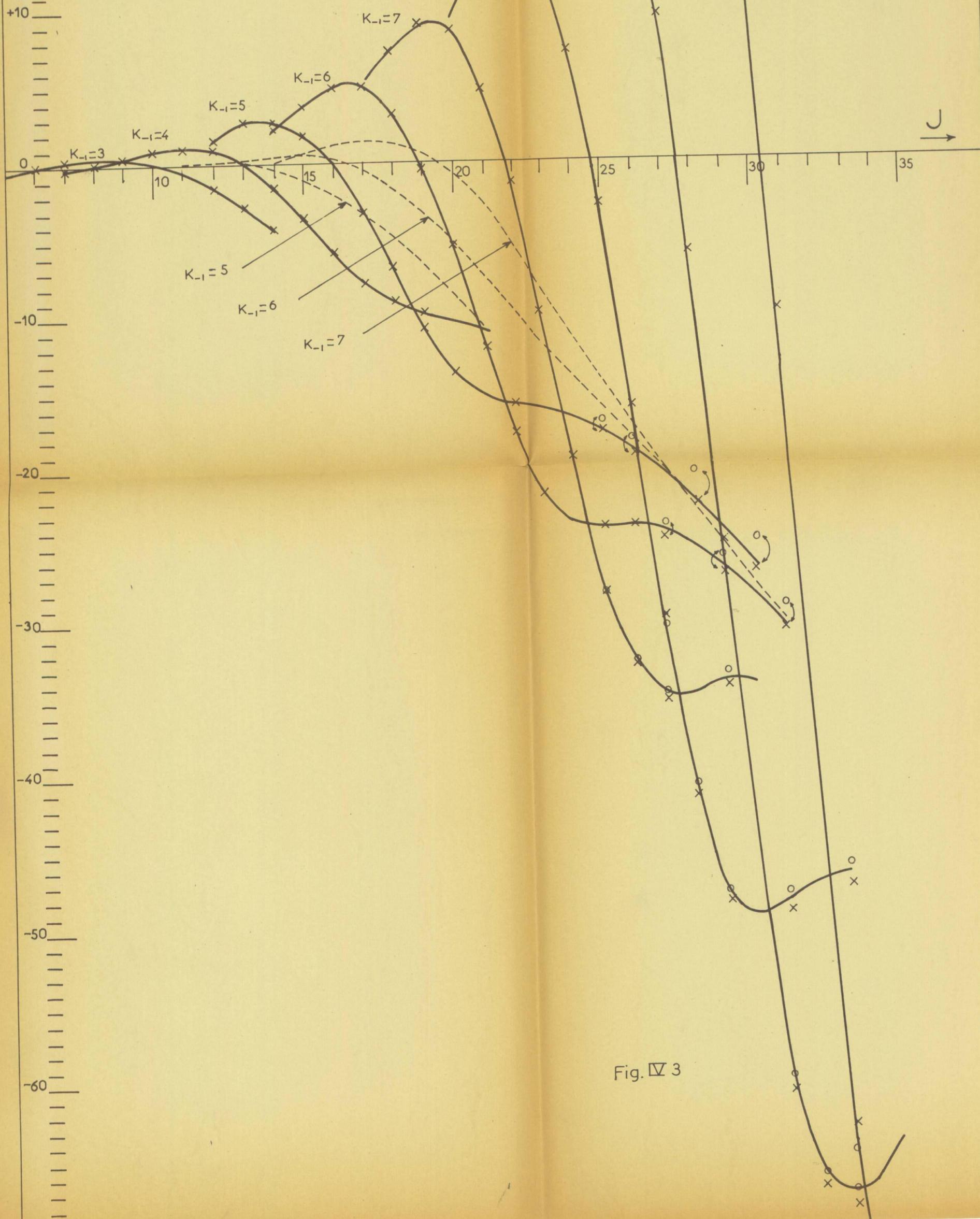


Fig. IV 3

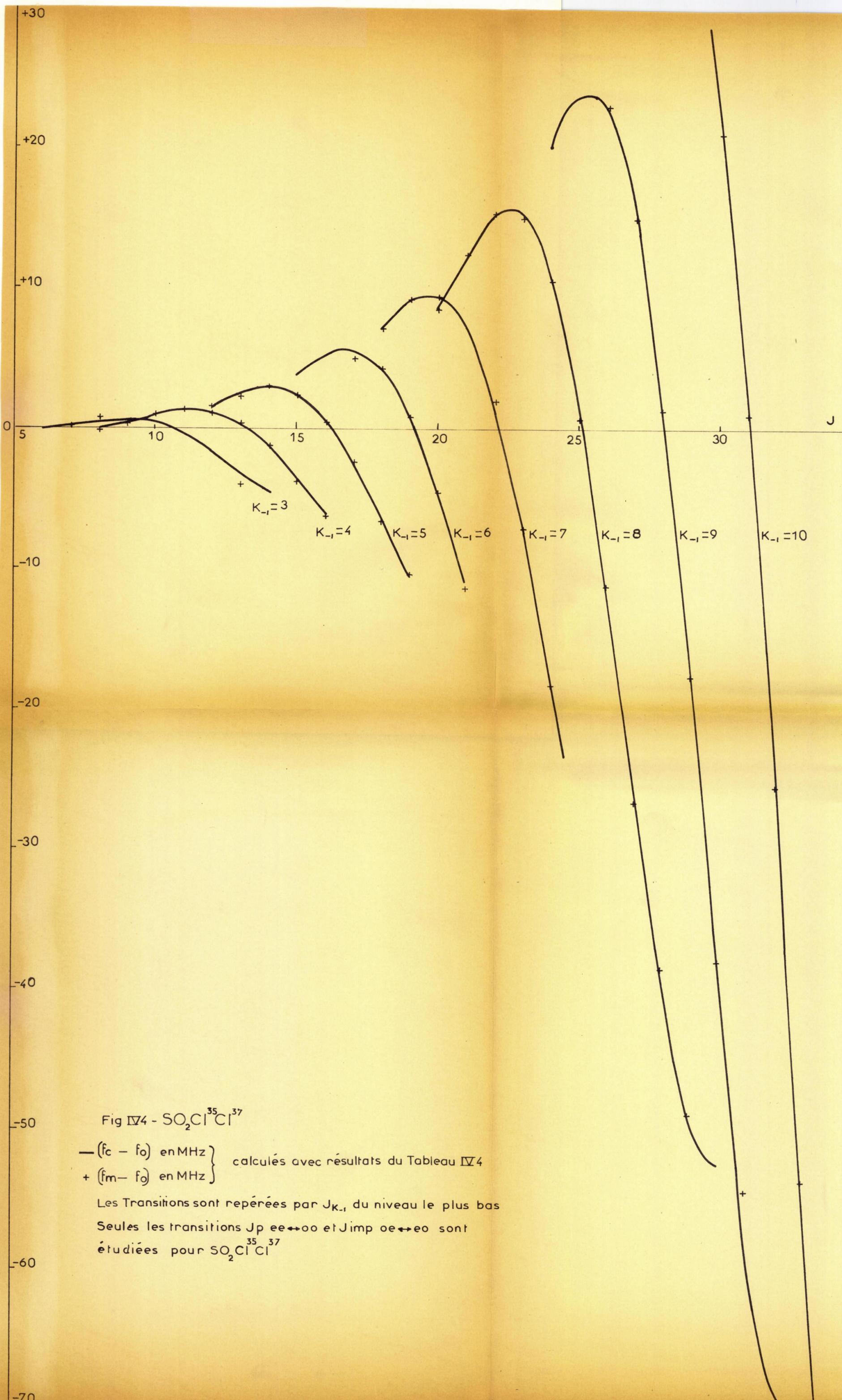


Fig IV4 - $\text{SO}_2\text{Cl}^{35}\text{Cl}^{37}$

$- (f_c - f_0)$ en MHz } calculés avec résultats du Tableau IV4
 $+ (f_m - f_0)$ en MHz }

Les Transitions sont repérées par $J_{K_{-1}}$ du niveau le plus bas
 Seules les transitions $J_p \text{ ee} \leftrightarrow \text{oo}$ et $J_{\text{imp}} \text{ oe} \leftrightarrow \text{eo}$ sont
 étudiées pour $\text{SO}_2\text{Cl}^{35}\text{Cl}^{37}$

BIBLIOGRAPHIE.

- I . KING G.W., HAINER B.M. et CROSS P.C. - J.Ch.Phys.II-27 (1943)
- 2 . WILSON E.B. et HOWARD J.B. - J.Ch.Phys.4-260 (1936)
- 3 . WILSON E.B. - J.Ch.Phys.520-617 (1937)
- 4 . KIVELSON D. et WILSON E.B. - J.Ch.Phys.2I-I236 (1953)
- 5 . KIVELSON D. et WILSON E.B. - J.Ch.Phys.2I-I229 (1953)
- 6 . WILSON E.B. - J.Ch.Phys.7.I047 (1939)
- 7 . KIVELSON D. et WILSON E.B. - J.Ch.Phys.20-I575 (1952)
- 8 . DARLING B.T. et DENNISON B.M. - Phys.Rev.57-I28 (1940)
- 9 . STRANDBERG M.W.P. - Microwave Spectroscopy. Chap.3 (Methuen's Monograph on Phys. Sub. 1954)
- 9' . STRANDBERG M.W.P. - Microwave Spectroscopy. Chap.4
- 10 . LAWRENCE R.B. et STRANDBERG M.W.P. - Phys.Rev.83-363 (1951)
- 11 . NIELSEN H.H. - Rev. of Mod.Phys. 23-90 (1951)
- 12 . MESSIAH A. - Mécanique Quantique - Tome II, Chap.I8 (Dunod Paris.1960)
- 13 . MESSIAH A. - Mécanique Quantique - Tome II, Chap.I3
- 14 . ALLEN H.C. et CROSS P.C. - Molecular vibrator - Chap.3 (John Wiley and sons inc. New York)
- 15 . JOHRAHL O.M. - Phys.Rev.45-87 (1934)
- 16 . WERTHEIMER R. - Cours de 3ème Cycle-Faculté des Sciences de Lille.
- 17 . WANG S.C. - Phys.Rev.34-243 (1929)
- 18 . MULIKAN R.S. - Phys.Rev.59-873 (1941)
- 19 . ERLANDSON G. - Arkiv. Fisik IO-65 (1955)
- 20 . TURNER T.E., HICHS B.L. et REITWIESNER. - Ballistics Researchs Laboratories. Report N°878 (Sept.1953)
- 21 . SIDRAN M., NOLAN F. et BLAKER J. - Rotational Energy Levels. Grumman Research Department. Report I55 (1963), I72 (Mars 1964), I78 (Juin 1964), I89 (Oct. 1964) et I96 (Déc. 1964)

- 22 . DURAND F. - Solutions Numériques des Equations Algébriques. Tome II, Chap.8 (Masson)
- 23 . CRAWFORD B.L. et CROSS P.C. - J.Ch.Phys.5-62I (1937)
- 24 . BELLET J. - Thèses. Faculté des Sciences de l'Université de Lille (1965)
- 25 . VAN VLECK WEISSKOPF. - Rev. of Mod.Phys.I7-227 (1945)
- 26 . TOWNES C.H. et SCHAWLOW A.L. - Microwave Spectroscopy. Chap.4 (Mc.Graw-Hill Book Co.inc. New York 1955)
- 26'. Idem. Chap.I0
- 26". Idem. Chap.I3
- 26'''. Idem. Chap.I5
- 27 . SCHWENDEMAN R.H. et LAURIE V.W. - Tables of Lines Stranghs for Rotational Transitions of Asym. Rotor (Pergamon Press)
- 28 . TOWNES C.H. et BARDEN J. - Phys.Rev.73-97 (1948)
- 29 . FOLEY H.M. - Phys.Rev.7I-747 (1947)
- 30 . MEYERS R.J. et GWINN W.D. - J.Ch.Phys.20-I420 (1952)
- 3I . ROBINSON G.W. et CORNEWELL C.D. - J.Ch.Phys.2I-I436 (1953)
- 32 . BRAGG J.R. et GOLDEN S.J. - Phys.Rev.73-97 (1948)
- 33 . LANDAU L. et LIFCHITZ E. - Quantum Mecanics (Pergaman Press)
- 34 . CONDON E.U. et SHORTLEY G.H. - The Theory of Atomic Spectra. Chap.3 (Cambridge University Press)
- 35 . GORDY W., SMITH A.G. et TRANBARULO R. - Microwave Spectroscopy Chap.I et 3. (Wiley and sons inc. New York 1953)
- 36 . KARPLUS R. et SCHWINGER J. - Phys. Rev.73-I020 (1948)
- 37 . KARPULS R. - Phys.Rev.73-I027 (1948)
- 38 . GRIVET P. et BLAQUIERE A. - Le Bruit de Fond. Chap.8 (Masson 1958)
- 39 . ABBAR C. - D.E.S. Faculté des Sciences de Lille. (1959)
- 40 . WERTHEIMER R., BELLET J., CAILLE F., MESSELYN J. et A. SPECQ. J.Phys. (Phys.Appliquée) 24-9A (1963)
- 4I . Molecular Microwave Spectra Tables NBS. Circular 5I8.

- 42 . ABBAR C. - C.R. Acad.Sc. Paris 257-2222 (1963)
- 43 . MEYER G. - Zeitschrift für angewandte Physik. 16-466 (1964)
- 44 . ABBAR C. - C.R. Acad.Sc. Paris 261-365 (1965)
- 45 . PALMER K.J. - J.Amer.Chem.Soc. 60-2360 (1938)
- 46 . KOCH D. - J.Phys.Chem.Bd. 225-P 354 (1963)
- 47 . GILLESPIE R.J. et ROBINSON A. - Can.J.Chem. 39 (1861)
- 48 . SMITH J.W. - Proc. Roy.Soc. A 136-256 (1932)
- 49 . COOP I.E. et SUTTON L.E. - Trans.Faraday Soc. 35-505 (1939)
- 50 . BRAY J.P. - J.Chem.Phys. 23-703 (1955)
- 51 . STEVENSON D.P. et RUSSEL H. - J.Amer.Chem.Soc. 61-3264 (1939)
- 52 . FRISTROM R. - J.Chem.Phys. 20-I (1952)
- 53 . HERZBERG G. - Infrared and Raman Spectra. - Chap.5 (D.V. and Nostrand Company inc. New York)
- 54 . CUNNINGHAM G.L., BAYD A.W., MYERS R.S., GWINN W.D. et LE VAN W.I. - J.Ch.Phys. 19-676 (1951)
- 55 . JENKINS D.R. et SUGDEN T.M. - Trans.Farad.Soc. 55-I473 (1959)
- 56 . GORA E.K. - J. of Mol. Spectroscopy. 3-78 (1959)
- 57 . BRAGG J.K. - Phys. Rev. 74-533 (1948)
- 58 . ABBAR C., JOURNEL G. et MOISES A. - C.R. Acad.Sc. Paris 261-5047 (1965)
- 59 . LINNIK Y.V. - Méthode des Moindres Carrés. Chap.6 (Dunod)
- 59'. Idem. Chap.6. §2.
- 60 . Voir 26. Appendice 7.
- 60'. Idem. Chap.9.
- 61 . KRAICHMAN J. - Amer.J.Phys. 21-I7 (1953)
- 62 . COSTAIN C.C. - J.Chem.Phys. 29-864 (1958)
- 63 . FERGUSON R.C. - J.Amer.Chem.Soc. 76-850 (1954)

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION.	1
PREMIERE PARTIE -- RAPPEL DE LA THEORIE.	
I . <u>Energie de rotation.</u>	
I.A. Hamiltonien de la molécule	
1. Energie cinétique.	4
2. Hamiltonien H de rotation vibration.	5
3. Cas de vibrations non dégénérées.	7
I.B. Problème des valeurs propres.	
1. Valeurs propres de H_0 du rotateur rigide	9
2. Effet de distorsion centrifuge.	13
II . <u>Intensité des transitions.</u>	15
Règles de sélection.	17
III . <u>Interaction quadripolaire.</u>	
III.A. Energie de couplage quadripolaire	
1. Hamiltonien du couplage H_Q .	19
2. Valeur moyenne du gradient du champ électrique $\langle \partial^2 V / \partial z^2 \rangle$ dans le cas de la molécule asymétrique.	22
3. Valeurs propres de H_Q .	24
a. Cas de deux noyaux identiques.	24
b. Cas de deux noyaux non identiques.	25
III.B. Intensité des transitions perturbées.	28
III.C. Application : aspect de la structure quadripolaire du spectre de SO_2Cl_2 .	31

DEUXIEME PARTIE - APPAREILLAGE ET RESULTATS EXPERIMENTAUX.

I . <u>Appareillage.</u>	
I.A. Appareillage de détection.	35
1. Sources.	35
2. Cellules.	36
3. Générateur Stark.	36
4. Amplificateur.	38
II.B. Alimentation en gaz.	39
I.C. Appareillage de mesure de fréquences.	39
II . <u>Caractéristiques de l'installation.</u>	
II.A. Sensibilité.	42
II.B. Pouvoir de résolution.	43
III . <u>Résultats expérimentaux.</u>	
III.A. Caractéristiques générales du spectre.	44
1. Densité du spectre.	44
2. Intensité.	46
3. Largeur des raies.	46
III.B. Spectres de 7 à 13 GHz.	46
1. Précision des mesures de fréquence.	47
2. Mesures d'intensités.	50
3. Structure quadripolaires de raies particulières.	50
4. Expérience de haute résolution : résolution des raies IO161,27 MHz et IO399,80 MHz.	52

TROISIEME PARTIE - INTERPRETATION DU SPECTRE, RELEVÉ ENTRE 7 ET 13 GHz,
DANS L'APPROXIMATION DU ROTATEUR RIGIDE.

I. <u>Résultats d'études antérieures. Interprétation des caractéristiques générales du spectre observé.</u>	
I.A. Résultats d'études antérieures.	
1. Diffraction électronique.	57
2. Infra-rouge et Raman.	57
3. Moments dipolaire et quadripolaire.	58
I.B. Caractéristiques générales du spectre. Type de transitions de SO_2Cl_2 .	
1. Vérification de la symétrie C_{2v} .	58
2. Constantes de rotation approximatives et densité du spectre. Type de transitions.	58
3. Explication des faibles intensités observées.	60
4. Explication de la densité fort élevée.	61
II. <u>Méthode d'identification des raies d'un spectre dense dans le cas de constantes de rotation inconnues.</u>	
II.A. Méthodes habituelles.	62
1. Description de ces méthodes.	62
2. Application à SO_2Cl_2 . Elimination du domaine d'erreur proposée par la diffraction électronique.	64
II.B. Méthode graphique pour spectres très denses.	
1. Principe.	68
2. Conditions d'application.	70
3. Application à SO_2Cl_2 .	71
III. <u>Résultats.</u>	
III.A. Molécule $\text{SO}_2\text{Cl}_2^{35}$	73
1. Identification des raies et constantes de rotation.	73
2. Coefficients du couplage quadripolaire.	73
III.B. Molécule de $\text{SO}_2\text{Cl}^{35}\text{Cl}^{37}$: identification des raies et constantes de rotation.	75

IV . <u>Vérification des solutions précédentes.</u>	
1. Par la structure quadripolaire.	78
2. Par les intensités. Méthode d'évaluation des probabilités de transitions.	78
3. Effet de distorsion centrifuge.	81

QUATRIEME PARTIE -- EXTENSION DU SPECTRE JUSQU'A 36 GHz.
CORRECTION DE DISTORSION CENTRIFUGE ET STRUCTURE GEOMETRIQUE.

I . <u>Extension du spectre . Correction de distorsion centrifuge.</u>	
I.A. Sélection des transitions à étudier.	91
I.B. Méthode de calcul des constantes de rotation plus précises.	93
I.C. Extension du spectre et détermination des constantes de rotation.	94
1. $\text{SO}_2\text{Cl}_2^{35}$	94
2. $\text{SO}_2\text{Cl}^{35}\text{Cl}^{37}$.	103
I.D. Conclusion.	107
I.E. Retour sur le couplage quadripolaire.	108
II . <u>Structure de la molécule de SO_2Cl_2.</u>	113
CONCLUSION.	115
BIBLIOGRAPHIE.	119

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

Propositions données par la Faculté

L ' H O L O G R A P H I E

Vu et approuvé

Lille, le 29 Novembre 1966

Le Doyen de la Faculté des Sciences de Lille,

Pour le Doyen empêché
L'Assesseur

J. HEUBEL

Vu et permis d'imprimer

Lille, le 1er Décembre 1966

Le Recteur de l'Académie de Lille,

G. DEBEYRE