

UNIVERSITÉ DE LILLE

FACULTÉ DES SCIENCES

---

CENTRE DE 3<sup>e</sup> CYCLE D'OPTIQUE

**THÈSE DE 3<sup>e</sup> CYCLE**

---

Contribution à l'étude  
des Spectres de Rotation des Molécules  
de  $\text{CH}_3 \text{CN}^{14}$ ,  $\text{CH}_3 \text{CN}^{15}$   
en Spectroscopie Hertziennne

---

Membres du Jury : M. WERTHEIMER    Président  
                          M. SCHILTZ            Examineur  
                          M. MAES                Examineur

Présentée à Lille, le 20 Juillet 1967

par

**Alain MOÏSES**

UNIVERSITE DE LILLE - FACULTE DES SCIENCES

=====

DOYENS HONORAIRES :

MM. PRUVOST, LEFEBVRE, PARREAU.

PROFESSEURS HONORAIRES :

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

DOYEN :

Monsieur TILLIEU, Professeur de Physique.

ASSEESSEURS :

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 Indust.
BONTE	Géologie appliquée
BOUGHON	Mathématiques
BOUISSET	Physiologie animale
BOURIQUET	Botanique
CELET	Géologie
CORSIN	Paléobotanique
DECUYPER	Mathématiques
DEDEKER	Professeur associé de Mathématiques
DEFRETIN	Biologie marine
DEHORS	Physique industrielle
DELATRE	Géologie
DELEAU	Géologie
DELHAYE	Chimie minérale
DESCOMBES	Calcul différentiel & intégral

MM.	FOURET	Physique
	GABILLARD	Radioélectricité & Electronique
	GIACET	Chimie
	GONTIER	Mécaniques des Fluides
	HEIM DE BALZAC	Zoologie
	HOCQUETTE	Botanique générale & appliquée
	LEBEGUE	Botanique
Mme	LEBEGUE	Physique
MM.	LEBRUN	Radioélectricité & Electronique
Mlle	LENOBIÉ	Physique
MM.	LIEBAERT	Radioélectricité
	LINDER	Botanique
	LUCQUIN	Chimie minérale
	MARION	Chimie
Mlle	MARQUET	Mathématiques
MM.	MARTINOT-LAGARDE	Mécanique des Fluides
	MENESSIER	Géologie
	MONTARIOI	Chimie minérale appliquée
	MONTREUIL	Chimie biologique
	MORIAMEZ	Physique
	PARREAU	Mathématiques
	PEREZ	Physique expérimentale
	PHAM MAU QUAN	Mécanique rationnelle et exp.
	POUZET	Calcul numérique
	PROUVOST	Géologie
	SAVARD	Chimie générale
	SCHALLER	Zoologie
	SCHILTZ	Physique
Mme	SCHWARTZ	Analyse supérieure
MM.	TRIDOT	Chimie
	VIVIER	Biologie animale
	WATERLOT	Géologie et Minéralogie
	WERTHEIMER	Physique

MAITRES DE CONFERENCES :

MM.	ATTEIA	Mathématiques
	BEAUFILS	Chimie générale
	BELLET	Physique
	BLANCHARD	Chimie organique
	BOILLET	Physique
	BUI TRONG LIEU	Mathématiques
	CHASTRETTE	Chimie générale Amiens
	CHERRUAULT	Mathématiques
	COMBET	Mathématiques
	CONSTANT	Radioélectricité & Electronique
	DERCOURT	Géologie et Minéralogie
	DEVRAINNE	Chimie minérale
Mme	DRAN	Chimie appliquée
MM.	GOUDMAND	Chimie physique

MM. GUILLAUME	Botanique
HENRY	Physique Amiens
HERZ	Calcul numérique
HUARD DE LA MARRE	Calcul numérique
JOLY	Zoologie Amiens
LACOSTE	Botanique
LAMBERT	Physique Saint-Quentin
MAES	Physique
METTETAL	Zoologie Amiens
MOUVIER	Chimie Saint-Quentin
NGUYEN PHONG CHAU	Mathématiques Saint-Quentin
PANET	Electronécanique
PARSY	Mathématiques Amiens
RAUSY	Mathématiques
SAADA	Physique
SEGARD	Chimie biologique
TUDO	Chimie Amiens
VAILLANT	Mathématiques
VAZART	Botanique Amiens
VIDAL	Physique industrielle

SECRETARE GENERAL, ATTACHE PRINCIPAL : Monsieur LEGROS.

=====

Ce travail a été effectué au laboratoire de Spectroscopie Hertzienne du Département de Physique de la Faculté des Sciences de l'Université de Lille, sous la direction de Messieurs les Professeurs WERTHEIMER et MAES, à qui je tiens à exprimer ma gratitude pour l'aide et les conseils qu'ils m'ont prodigués

Je remercie Monsieur le Professeur SCHILTZ qui a accepté d'être membre du jury.

J'adresse également mes remerciements, à ma collègue A. BAUER pour sa collaboration amicale, ainsi qu'à tous mes camarades du laboratoire qui m'ont permis de mener à bien ce travail.

Mes remerciements vont encore au personnel technique d'électronique, et en particulier à Monsieur ROSSEELS pour les conseils qu'il m'a donnés, et aussi au personnel de l'atelier pour les réalisations mécaniques de ce travail.

L'étude du spectre d'absorption de la molécule d'acétonitrile a été entreprise en spectrométrie à effet stark, afin d'effectuer un certain nombre de mesures relatives à des raies non observables par la technique de la spectrométrie "vidéo".

Ces dernières devaient compléter celles déjà effectuées au Laboratoire, et permettre de vérifier de façon plus précise les théories émises jusqu'à présent sur les transitions de rotation entre niveaux excités de vibration des molécules symétriques du type  $C_{3v}$ .

Notre travail s'est très rapidement orienté vers un problème différent posé par l'apparition d'un nouveau phénomène qui est venu perturber notre projet initial.

### Matériel utilisé

Les observations ont été faites à l'aide d'un spectromètre du type Hughes et Wilson (1). La cellule utilisée est en guide RG 52 U ; elle possède une électrode centrale placée parallèlement au grand côté du guide et sur toute sa longueur. La construction de ce spectromètre a été décrite dans un travail antérieur (2).

La tension de modulation a été fournie par un générateur à thyrons construit au laboratoire (3). Ce générateur fournit un signal en créneau de base fixe et d'amplitude pouvant varier de façon continue entre 30 v et 1 500 v, à une fréquence de 8,8 KHz. Une modification a été apportée à ce générateur, de façon à pouvoir appliquer une tension continue positive ou négative à la base du créneau.

Pour de faibles champs, nous avons utilisé un générateur Tektronix du type 160 A - 165 piloté par le générateur précédent.

Un klystron Varian V 40 B a été utilisé pour l'observation des transitions entre les niveaux  $J = 0$  et  $J = 1$ , un autre du type Raythéon QK 291 pour les transitions de  $J = 1$  à  $J = 2$  ; les raies à 26 et 27 GHz ont été observées à l'aide d'un klystron EMI 9674.

Le signal d'absorption est détecté en bout de cellule par un cristal Sylvania 1 N 26, puis envoyé à un amplificateur à bande étroite (0,9 KHz) centré sur la fréquence du générateur de tension, repris à la sortie de cet amplificateur par un détecteur de phase, et envoyé sur les plaques horizontales d'un oscilloscope (fig 1). La tension réflecteur du klystron est balayée par une dent de scie d'amplitude et de fréquence variable. L'oscilloscope est balayé par une dent de scie synchrone dont l'amplitude est réglable indépendamment.

Coupe de la cellule

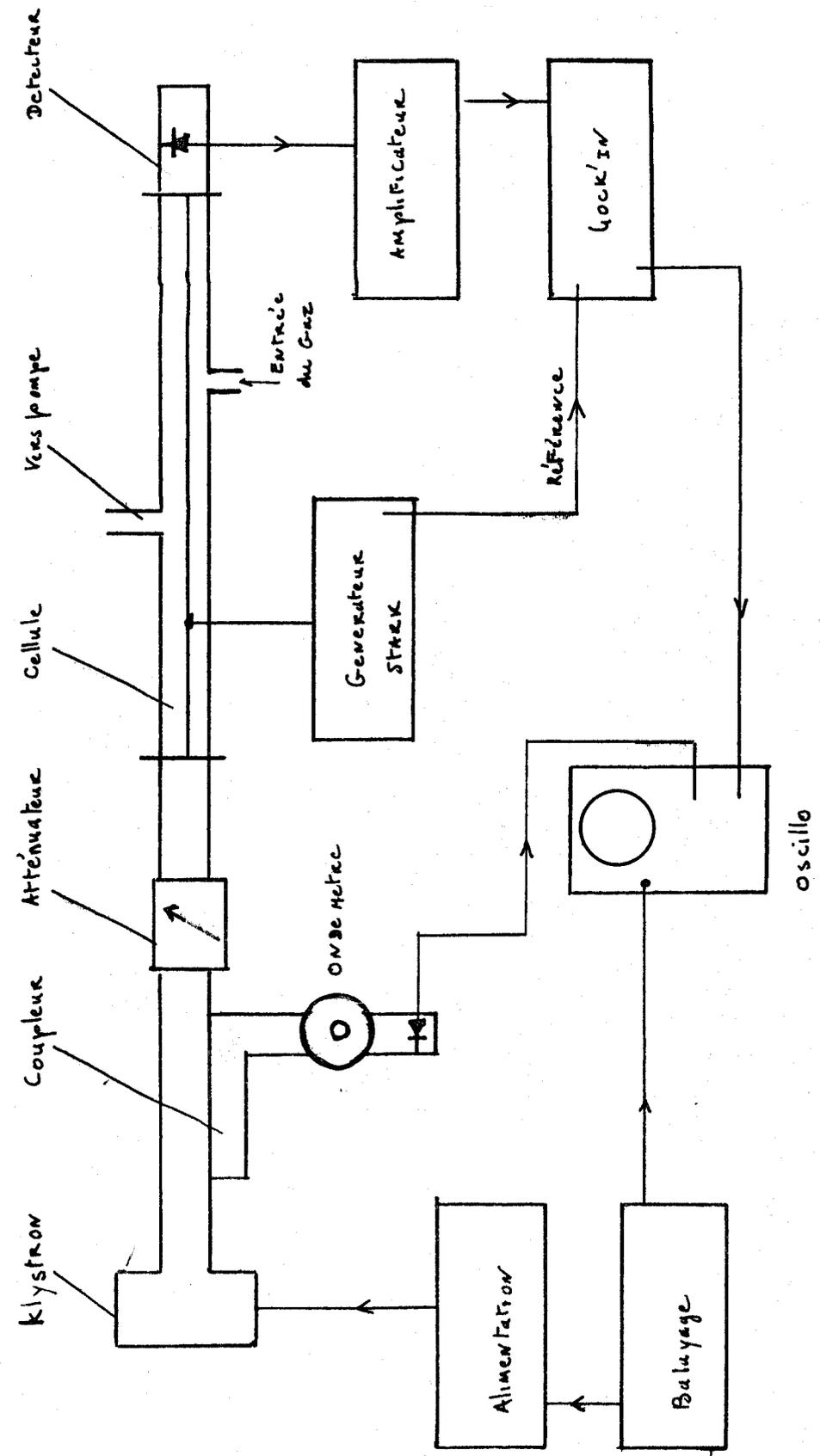
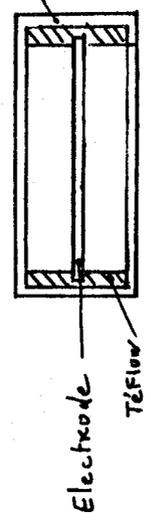


Figure 1

On remarquera que la bande passante  $B = \pi/RC$  du détecteur de phase doit être liée à la durée du signal, donc à la vitesse du balayage. En général, on prend  $RC$  de vingt à cinquante fois plus faible que le temps de passage sur la raie à mi-hauteur (4).

Les fréquences des raies d'absorption ont été mesurées à l'aide de l'appareillage et selon les procédés qui sont couramment utilisés au laboratoire (5).

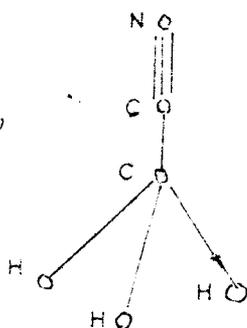
La vapeur saturante de l'acétonitrile, qui se présente sous la forme liquide à la température de travail ( $20^\circ$ ), est introduite dans la cellule après décompression dans un sas. Pour le  $\text{CH}_3\text{CN}^{14}$ , le gaz est pompé par une installation classique à pompe primaire "Baudouin" et à pompe secondaire à mercure. Le  $\text{CH}_3\text{CN}^{15}$  est amené à la pression de travail par cryo-pompage, à l'aide d'un piège à azote liquide placé entre le sas et la cellule. Ce procédé est imposé par le coût élevé de ce produit.

DETERMINATION PAR LE CALCUL DES FREQUENCES DES RAIES  
D'ABSORPTION

Avant d'étudier expérimentalement le spectre de  $\text{CH}_3\text{CN}^{14}$  on a pu déterminer par le calcul l'allure du spectre qui devait être observé. Pour ce travail, on a utilisé un certain nombre de constantes (Tableau n° 5) qui nous ont été fournies par les recherches effectuées en vidéo pour des transitions  $J \rightarrow J + 1$  avec  $J > 1$ .

La molécule de  $\text{CH}_3\text{CN}^{14}$  (représentée fig 1') possède un axe de

Fig: 1'



symétrie d'ordre 3 et trois plans de symétrie verticaux, c'est donc une molécule appartenant au groupe ponctuel  $C_{3v}$ . Puisque les seuls noyaux hors de l'axe d'ordre 3 sont des protons, le rotateur rigide correspondant est généralement du type toupie symétrique allongée  $I_z < I_x = I_y$ .

Transition de rotation pour des états de vibration non excités.

Compte tenu des corrections classiques de distorsion centrifuge, les valeurs stationnaires de l'énergie de rotation sont données par (6)

$$W(J,K) = B_0^{xx} J(J+1) + (B_0^{zz} - B_0^{xx}) K^2 - D_J J^2 (J+1)^2 - D_{JK} J(J+1) K^2 - D_K K^4$$

où :

J est un entier, supérieur ou égal à zéro, qui caractérise l'amplitude du moment cinétique par la relation

$$|\vec{P}| = h \sqrt{J(J+1)}$$

K est un entier vérifiant la condition  $-J < K < J$  et caractérisant la projection du moment cinétique sur un axe d'ordre trois lié à la molécule. Cette projection  $P_z$  qui est une constante du mouvement dans l'approximation de Born-Oppenheimer, est égale à  $hK$ .

- Les constantes

$$B_o^{ii} = B_e^{ii} - \sum_s \alpha_s \frac{d_s}{2} \quad \text{avec} \quad B_e^{ii} = \frac{h}{8 \pi^2 I_e^{ii}}$$

dépendent :

des moments principaux d'inertie à l'équilibre suivant l'axe de symétrie ( $I_{zz}$ ) où les axes qui lui sont perpendiculaires ( $I_{xx} = I_{yy}$ ) ; et de la somme  $\sum_s \alpha_s \frac{d_s}{2}$  étendue à toutes les vibrations dégénérées d'ordre  $d_s$ .

Terme correctif dû au moment quadripolaire électrique.

Les différents noyaux des atomes susceptibles de former la molécule de  $CH_3CN$  ont pour valeur de spin :

H	C <sup>12</sup>	C <sup>13</sup>	N <sup>14</sup>	N <sup>15</sup>
1/2	0	1/2	1	1/2

Dans certains cas on doit apporter aux niveaux d'énergie étudiés précédemment un terme correctif (7)

$$W_Q = \frac{e q Q \left[ 3 \frac{K^2}{J(J+1)} - 1 \right]}{2 I (2 I - 1)(2 J - 1)(2 J + 3)} \left[ \frac{3}{4} C(C+1) - I(I+1) J(J+1) \right]$$

avec :

$C = F(F+1) - I(I+1) - J(J+1)$  où  $F$  est le nombre qui caractérise le moment cinétique total résultant de la composition du vecteur  $\vec{J}$  et du vecteur  $\vec{I}$  représentant le moment cinétique de spin.  $F$  peut prendre les valeurs :

$(J + I), (J + I - 1) \dots (J - I)$  avec si  $J = 0, F = I$ .

$W_Q$  peut se noter :

$$W_Q = e q Q P(J, K) f(I, J, K)$$

en remarquant que

$$f(I, J, K) = \frac{3/4 C(C+1) - I(I+1) J(J+1)}{2 I (2 I - 1) (2 J - 1) (2 J + 3)}$$

est la fonction de Casimir dont il existe des tables (8) et en définissant

$$P(J, K) \text{ tel que } P(J, K) = \frac{3K^2}{J(J+1)} - 1.$$

Cette énergie est nulle lorsque le moment quadripolaire est égal à zéro, ce qui se produit pour  $I < 1$  (9). La molécule de  $\text{CH}_3\text{CN}^{14}$  présente donc une structure hyperfine, il n'en est pas de même pour la molécule de  $\text{CH}_3\text{CN}^{15}$ . Ceci nous a conduit à étudier cette dernière molécule dont le spectre d'absorption est plus simple de celui de  $\text{CH}_3\text{CN}^{14}$ .

La correction à apporter aux valeurs stationnaires de l'énergie de rotation de  $\text{CH}_3\text{CN}^{14}$  est donnée par le tableau I, il correspond à la partie B de la fig. 2. La connaissance de la valeur des niveaux d'énergie et des règles de sélection :

$$\Delta J = +1 \quad \Delta K = 0 \quad \Delta F = 0, \pm 1 \quad \Delta I = 0$$

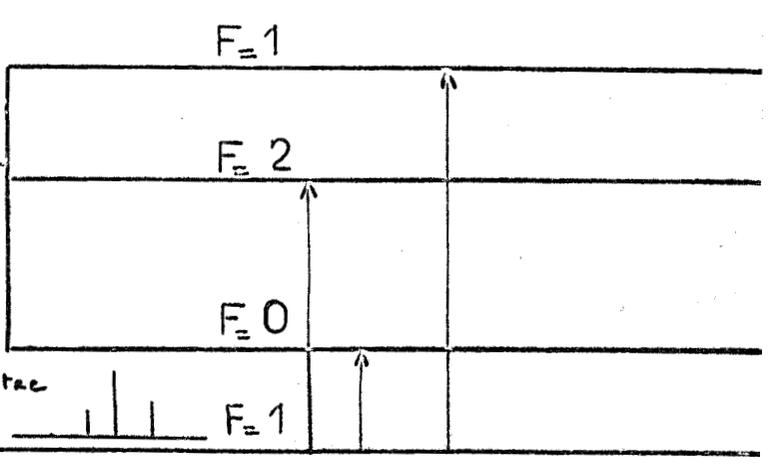
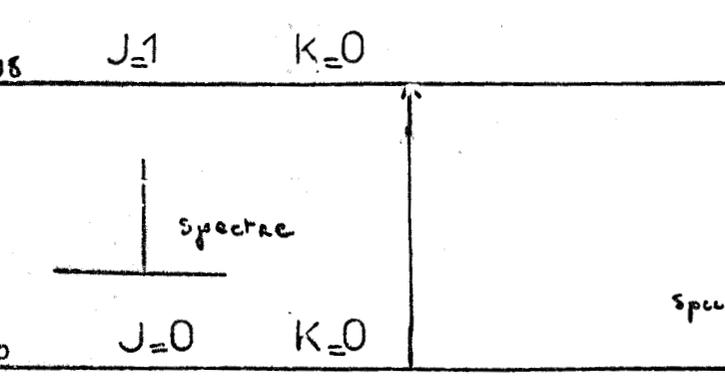
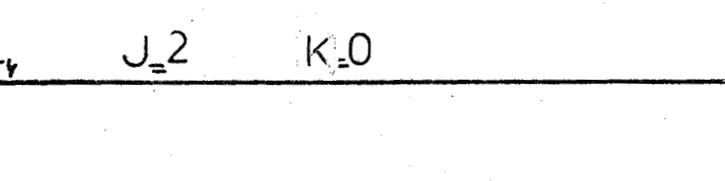
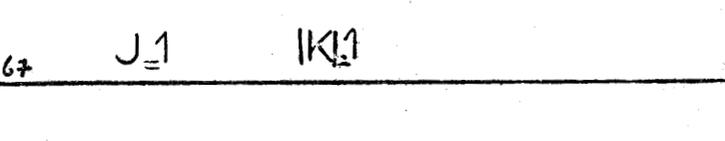
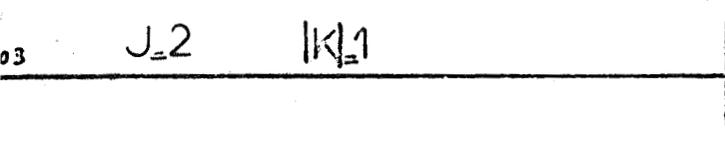
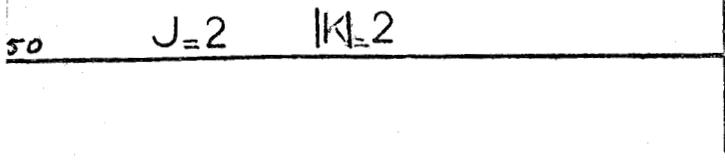
permettent de calculer les fréquences des raies d'absorptions.

C'est ce qui a été fait pour les raies les plus intenses des transitions  $J : 0 \rightarrow 1$ ,  $J : 1 \rightarrow 2$  de  $\text{CH}_3\text{CN}^{14}$ , le résultat de ce calcul est donné dans le tableau 2.

J	K	F	P	f	$\frac{W_Q}{e q Q}$	
0	0	1	- 1	0	0	
1	0	2	- 1	0.050	- 0.050	
		1		- 0.250	+ 0.250	
		0		0.500	- 0.500	
	1	1	2	1/2	0.050	0.025
			1		- 0.250	- 0.125
			0		0.500	0.250
2	0	3	- 1	0.071429	- 0.071429	
		2		- 0.250	+ 0.250	
		1		0.250	- 0.250	
	1	1	3	- $\frac{1}{2}$	0.071429	- 0.035714
			2		- 0.250	+ 0.125
			1		0.250	- 0.125
	2	2	3	1	0.071429	0.071429
			2		- 0.250	- 0.250
			1		0.250	0.250

TABLEAU I

$v_{\text{cm}} \approx 11.3$



A

B

Fig: 2

	K	F	MHz
J = 0 → 1	0	1 → 1	18 396,73
	0	1 → 2	18 398,00
	0	1 → 0	18 399,89
J = 1 → 2	1	1 → 2	36 793,718
	0	2 → 2	36 794,211
	1	2 → 2	36 794,351
	0	0 → 1	36 794,422
	1	1 → 1	36 794,772
	1	2 → 3	36 795,027
	0	1 → 2	36 795,475
	0	2 → 3	36 795,564
	1	0 → 1	36 796,351
	0	1 → 1	36 797,580

TABLEAU II

TRANSITIONS DE ROTATION POUR DES ETATS DE VIBRATION EXCITES

La molécule de  $\text{CH}_3\text{CN}$  est constituée de six atomes ; elle possède donc 3 p - 6 états possibles de vibrations fondamentales, c'est à dire 12 états de vibrations. Cette molécule appartenant au groupe  $\text{C}_{3v}$ , la théorie des groupes (10) permet de déterminer le nombre de vibrations dégénérées d'ordre deux et le nombre de vibrations non dégénérées.

La décomposition du caractère de chacune des opérations du groupe dans l'espace des vibrations normales donne :

- 4 représentations de type  $A_1$  (non dégénérées) totalement symétriques notées  $\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4$ .
- 4 représentations de types E (dégénérées d'ordre 2) notées  $\nu_5, \nu_6, \nu_7, \nu_8$ .

Les travaux effectués en spectroscopie infrarouge (11) sur  $\text{CH}_3\text{CN}^{14}$  donnent pour les nombres d'ondes des bandes de vibrations fondamentales :

$\nu_1 = 2\ 954\ \text{cm}^{-1}$	$\nu_5 = 3\ 009\ \text{cm}^{-1}$
$\nu_2 = 2\ 267\ \text{cm}^{-1}$	$\nu_6 = 1\ 453\ \text{cm}^{-1}$
$\nu_3 = 1\ 385\ \text{cm}^{-1}$	$\nu_7 = 1\ 041\ \text{cm}^{-1}$
$\nu_4 = 920\ \text{cm}^{-1}$	$\nu_8 = 362\ \text{cm}^{-1}$

Energie de rotation pour des états de vibration non dégénérés

L'énergie de rotation d'une molécule du type toupie symétrique dans un état de vibration non dégénéré s'écrit (12) :

$$E(J,K) = B_V^{xx} J(J+1) + (B_V^{zz} - B_V^{xx}) K^2 - D_J J^2 (J+1)^2 - D_{JK} J (J+1) K^2 - D_K K^4$$

Les travaux effectués en "vidéo" ont permis de calculer les constantes de distorsion (tableau 5) ; elles sont très inférieures aux valeurs de  $B_V^{xx}$  et  $(B_V^{zz} - B_V^{xx})$ . Ceci permet d'écrire l'énergie de rotation sous une forme plus simple, mais suffisante pour déterminer l'aspect du spectre d'absorption du à ce type de vibration

$$E(J,K) = B_v^{xx} J(J+1) + (B_v^{zz} - B_v^{xx}) K^2$$

avec

$$B_v^{xx} = B_e^{xx} - \sum_s \alpha_s \left( v_s + \frac{d_s}{2} \right)$$

où la somme est étendue à toutes les vibrations de nombre quantique  $v_s$  et de dégénérescence  $d_s$ .

Les raies d'absorption correspondant aux transitions  $J : 0 \rightarrow 1$  pour un état de vibration  $v_n$  ont pour fréquence :

$$\nu_{v_n} = 2 B_{v_n}^{xx}$$

avec

$$B_{v_n}^{xx} = B_0^{xx} - \alpha_n v_n$$

soit

$$\nu_{v_n} = 2 B_0^{xx} - 2 \alpha_n v_n$$

On remarque que  $2 B_0^{xx}$  est la fréquence  $\nu_0$  de la raie d'absorption correspondant à la transition entre les niveaux de rotation pure. La relation

$$\nu_{v_n} - \nu_0 = -2 \alpha_n v_n$$

indique que les raies correspondant aux états de vibration  $v_n$  sont distantes l'une de l'autre de  $2 \alpha_n$ .

### Energie de rotation pour des états de vibration dégénérée

Ce type de vibration introduit un nouveau nombre quantique  $\ell_t$  qui peut prendre les valeurs :

$$\ell_t = \pm v_t, \pm(v_t - 2) \dots 0 \text{ ou } 1$$

L'énergie de vibration rotation devient (13) si l'on considère l'état de vibration  $v_t = 1$

$$E_R = B_{v_t}^{xx} J(J+1) + (B_{v_t}^{zz} - B_{v_t}^{xx}) K^2 - 2 B_{v_t}^{zz} \zeta \ell_t K - D_J J^2 (J+1)^2 -$$

$$D_{JK} J(J+1) K^2 - D_K K^4 + \Delta E_\ell$$

N

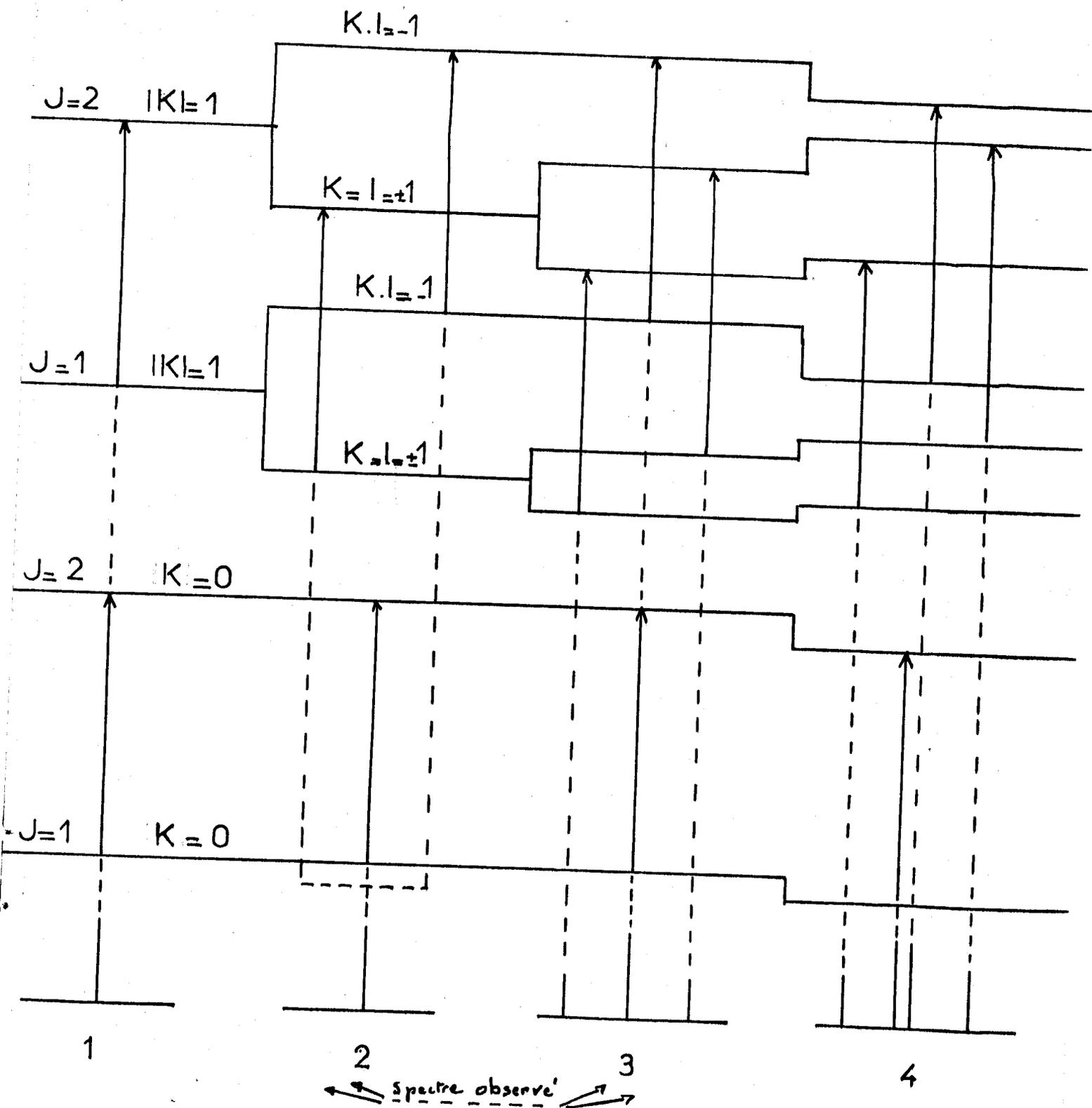


Fig 3

Cette énergie est fournie par un calcul de perturbation stationnaire pour les toupies symétriques. La fig. 3 (14) schématise les dédoublements successifs des niveaux pour les transitions  $J : 1 \rightarrow 2$ . La partie 1 correspond aux termes  $B_{v_t}^{xx} J(J+1) + (B_{v_t}^{zz} - B_t^{xx}) K^2$ . La partie 2 au terme  $2 B_{v_t}^{zz} \zeta_{\ell_t} K$  qui ne dépend pas de  $J$  ne fait pas apparaître de raie supplémentaire, la partie 3 à  $\Delta E_e = \pm 2 q_0 J(J+1)$  qui exprime le dédoublement de type  $\ell$  pour les transitions  $K = \ell = \pm 1$ . La partie 4 est relative au terme de distorsion centrifuge qui dédouble la raie comprise entre les deux raies du doublet  $\ell$ .

Pour la transition  $J : 0 \rightarrow 1$ , en négligeant comme précédemment les termes de distorsion centrifuge, la fréquence des raies d'absorption correspondant à  $v_t$  vérifie encore :

$$v_{v_t} = v_0 - 2 \alpha_t v_t$$

Le spectre observé est semblable à celui qui est obtenu pour les états de vibration non dégénérée

Etude expérimentale du spectre de  $\text{CH}_3\text{CN}^{14}$

Raies d'absorption relatives aux transitions entre les niveaux d'énergie correspondant à  $J = 0$  et à  $J = 1$ .

On a pu observer et mesurer les fréquences des raies suivantes :

- état fondamental

K	F	Observées : MHz	Calculées
0	1 → 1	18 396,8 <sub>5</sub>	18 396,73 *
0	1 → 2	18 398,1 <sub>2</sub>	18 398,00
0	1 → 0	18 399,9 <sub>8</sub>	18 399,89

- états excités

$v_8 = 1$	18 453,1 <sub>1</sub>
$v_8 = 2$	18 506,0 <sub>9</sub>
$v_8 = 3$	18 559,1 <sub>0</sub>
$v_8 = 4$	18 622,.. (" )
$v_7 = 1$	18 305,5 <sub>7</sub>

(") donné à titre de repère, mais non de mesure.

Ces valeurs permettent de calculer :  $\alpha_8$  ,  $\alpha_4$  , e q Q de façon peu précise car nous n'utilisons pour ce calcul qu'un nombre restreint de mesures.

$$\begin{aligned} \alpha_8 &\approx - 27,60 \text{ MHz} \\ \alpha_4 &\approx 46,1 \text{ MHz} \\ e q Q &\approx - 4,15 \text{ MHz} \end{aligned}$$

En comparant le spectre calculé au spectre observé, fig. 4, on constate la présence de nombreuses raies d'absorption non prévues. Ces raies sont de faible intensité et leur fréquence n'a pu être mesurée avec précision.

\* Tableau II

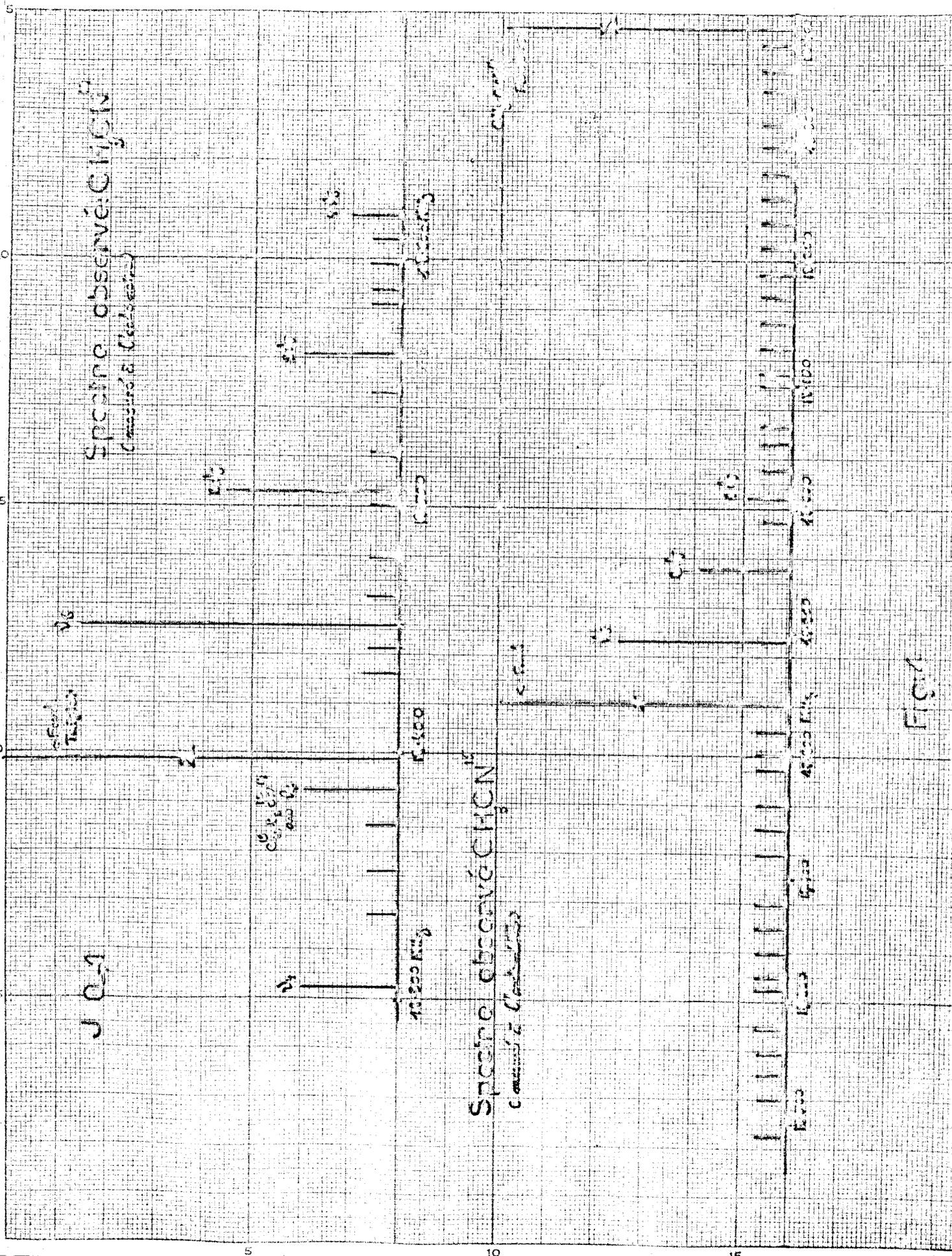


FIG. 1

Etude expérimentale du spectre de  $\text{CH}_3\text{CN}^{15}$

Raies d'absorption relatives aux transitions entre les niveaux d'énergie correspondant à  $J = 0$  et  $J = 1$ .

On a pu mesurer les raies suivantes :

- état fondamental

$$J = 0 \rightarrow 1 \quad K = 0 \quad f_{\text{mes}} = 17\,844,2_2 \text{ MHz} \quad f_{\text{calcul}} = 17\,844,07 \text{ MHz}$$

- états excités

$$\begin{array}{ll} v_8 = 1 & f_{\text{mes}} = 17\,897,9_1 \text{ MHz} \\ v_8 = 2 & 17\,950,0_6 \\ v_8 = 3 & 18\,002,2_1 \end{array}$$

ce qui permet de calculer la valeur de  $\alpha_8$  :  $\alpha_8 \approx -26,85 \text{ MHz}$

Le spectre observé a été reporté sur la fig. 4. Il comporte 39 raies réparties sur 900 MHz. L'intensité des raies non identifiées paraît plus importante que celle observée avec la molécule de  $\text{CH}_3\text{CN}^{14}$ .

L'étude expérimentale de ces raies qui existent pour les deux types de molécules étudiées constitue une partie importante de notre travail.

Dans le cas d'un spectre aussi dense, la technique que nous utilisons, rend extrêmement difficile l'observation et la mesure des raies. Chaque raie est accompagnée de ses composantes stark dont la position dépend du champ électrostatique appliqué. Pour une valeur de ce dernier, la probabilité d'observer une raie non perturbée par les composantes stark des autres est extrêmement faible. Ceci explique le peu de raies que nous avons mesurées.

Etude expérimentale des raies d'absorption relatives aux transitions entre les niveaux d'énergie correspondant à  $J = 1$  et  $J = 2$  de  $\text{CH}_3\text{CN}^{14}$  et  $\text{CH}_3\text{CN}^{15}$

L'étude du spectre de ces transitions a été entreprise afin d'obtenir les fréquences des raies correspondant aux états excités  $v_8 > 1$ , raies qui ne sont pas observables en "vidéo".

Les deux spectres obtenus sont représentés sur la fig. 5, la densité de raies est telle qu'il nous a pratiquement été impossible de faire des mesures précises.

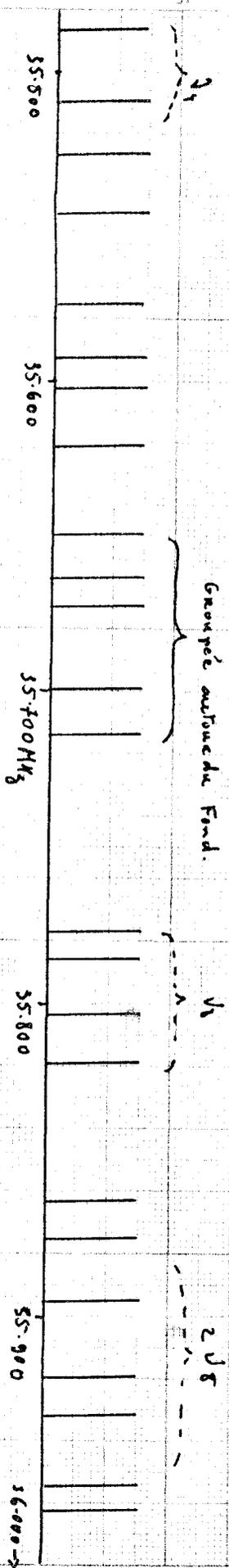
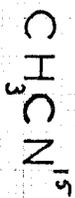
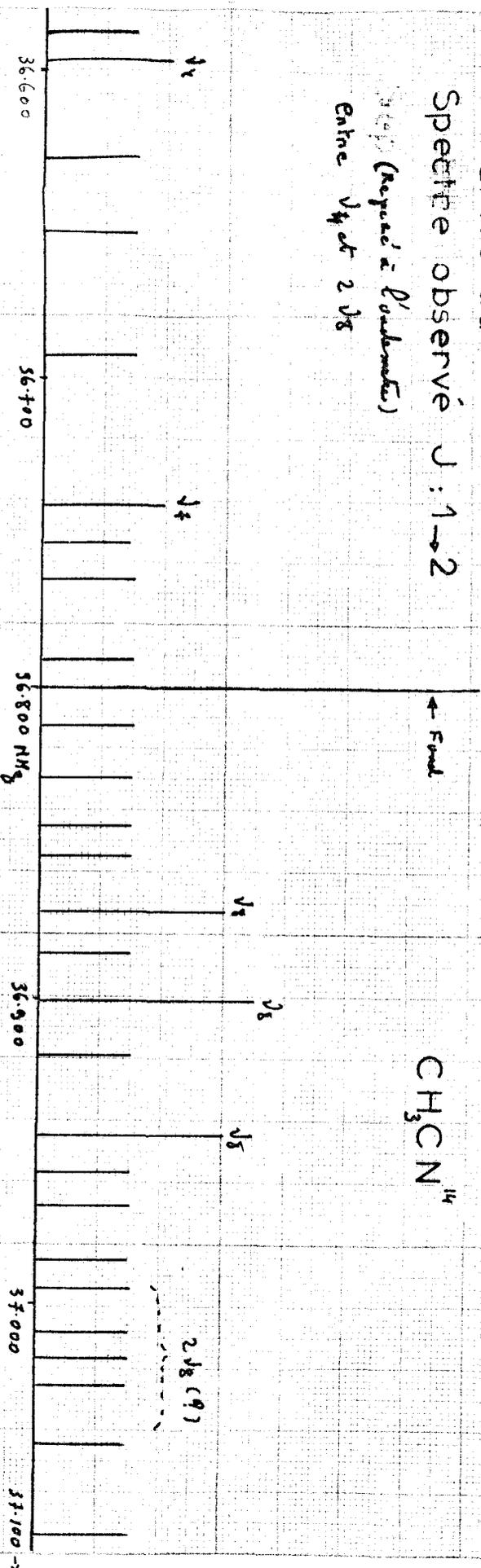
Pour le  $\text{CH}_3\text{CN}^{14}$  nous avons vu 34 raies sur 500 MHz, ce nombre s'est réduit à 31 pour le  $\text{CH}_3\text{CN}^{15}$ .

Partie du

Spectre observé J: 1 → 2

(Regardé à l'ordinateur)

Entre  $\nu_4$  et  $2\nu_8$



Groupee autour du Fond.

$\nu_4$

$\nu_4$

$2\nu_8$

35800  
35900  
36000  
36100  
36200  
36300  
36400  
36500  
36600  
36700 NH<sub>3</sub>  
36800  
36900  
37000  
37100  
37200  
37300  
37400  
37500  
37600  
37700  
37800  
37900  
38000  
38100  
38200  
38300  
38400  
38500  
38600  
38700  
38800  
38900  
39000

Par la suite, tout notre travail s'est orienté vers l'étude de ces spectres non attendus.

Nous rapportons ici, un certain nombre d'expériences qui ont été faites pour en déterminer l'origine.

### Emission d'harmonique par le klystron

C'est la première hypothèse que nous avons envisagée . En effet, une molécule du type toupie symétrique, ainsi que nous l'avons vu présente un spectre de raies groupées autour de fréquences multiples à 2 B. Il nous paraissait possible que les raies inconnues visibles à 18 GHz soient en fait les raies de fréquences voisines de 36 GHz. Nous avons donc placé un filtre sous coupure pour le fondamental, entre la tête H.F. et la cellule.



Toutes les raies ont disparu et l'hypothèse d'une émission d'harmonique par le klystron est à éliminer. De ce fait, les raies inconnues correspondent donc bien à des absorptions au voisinage de 18 GHz.

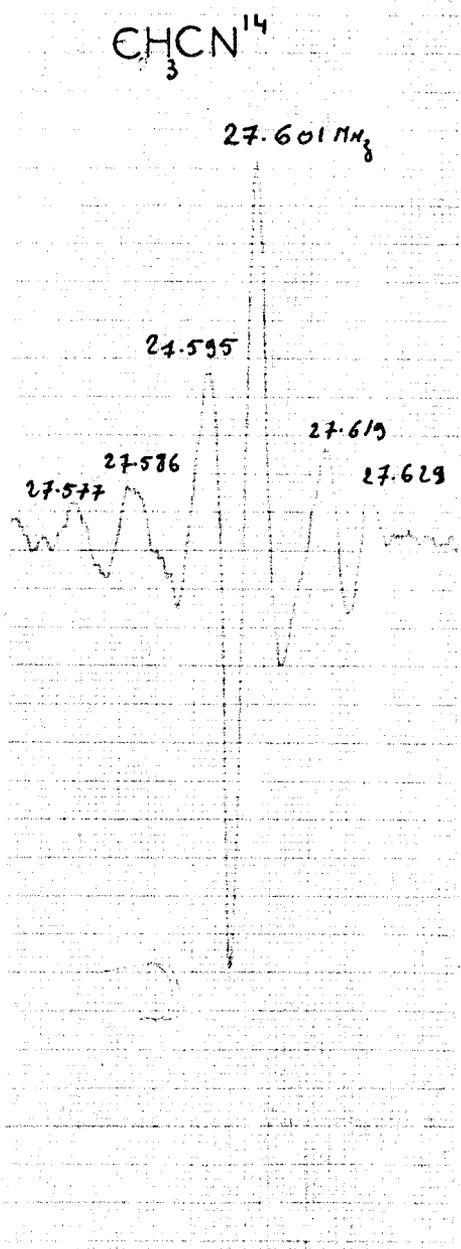
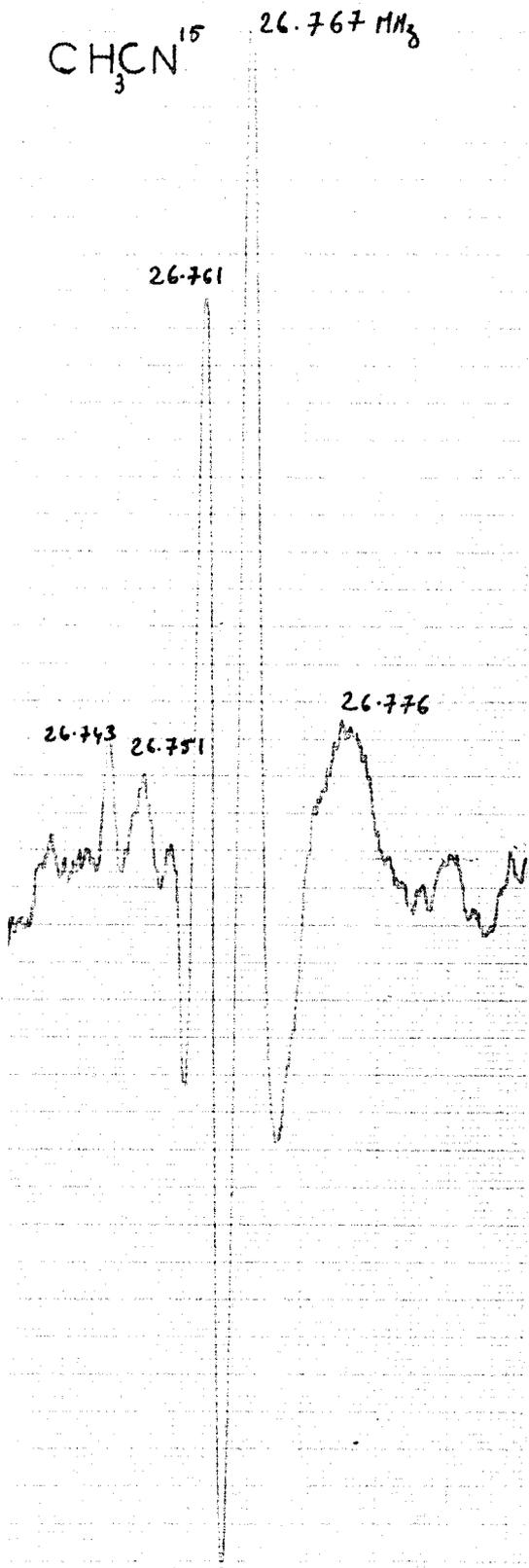


Fig: 6

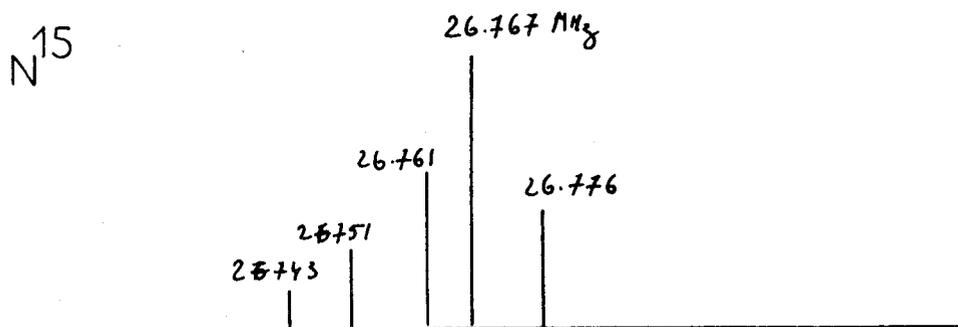
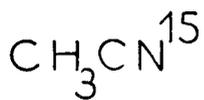
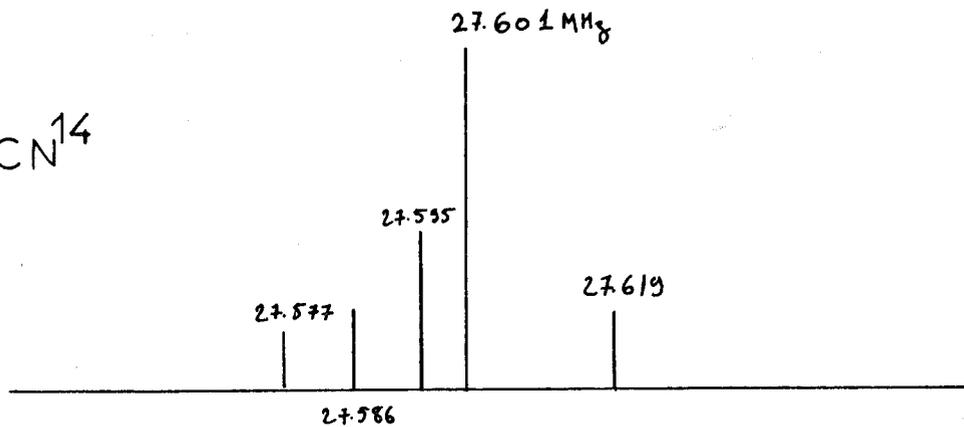
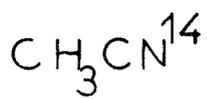


Fig: 6'

### Essai de séparation par les points de fusions

En supposant l'échantillon constitué de deux composants chimiques différents, il doit être possible de modifier la composition de la phase gazeuse en agissant sur la température du réservoir qui alimente la cellule.

Le point de fusion de  $\text{CH}_3\text{CN}$  se situe à  $-44^\circ\text{C}$ , à une température  $t$  inférieure à zéro, les deux cas suivants peuvent se présenter :

- le point de fusion  $\theta$  de  $\text{CH}_3\text{CN}$  est supérieur à celui  $\theta'$  de la molécule inconnue X, à la température telle que  $\theta' < t < \theta$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$  est solidifié. Le gaz dans la cellule est alors constitué en grande partie par la vapeur saturante de la molécule X.
- le point de fusion  $\theta$  de  $\text{CH}_3\text{CN}$  est inférieur à celui  $\theta'$  de X, dans ce cas pour  $\theta < t < \theta'$  le gaz dans la cellule ne contient pratiquement plus de  $\text{CH}_3\text{CN}$ .

Pour réaliser cette expérience, on a construit le dispositif représenté sur la fig. 7. L'extrémité B plonge dans l'azote liquide qui permet de porter l'échantillon à une température inférieure à  $-100^\circ\text{C}$ . Autour de la partie A est enroulée une résistance chauffante, cette résistance est utilisée pour amener et maintenir l'échantillon à la température  $t$ , que l'on s'est fixée.

On a cherché expérimentalement la forme de la pièce A pour minimiser la constante de temps associée à l'équilibre thermique et la consommation d'azote liquide.

### Procédé de manipulation

Après avoir choisi une température de travail, on note la pression du gaz dans la cellule et les intensités des raies observées sur l'oscilloscope. Ces intensités sont comparées à celles obtenues avec l'échantillon à la température du laboratoire, et à la même pression.

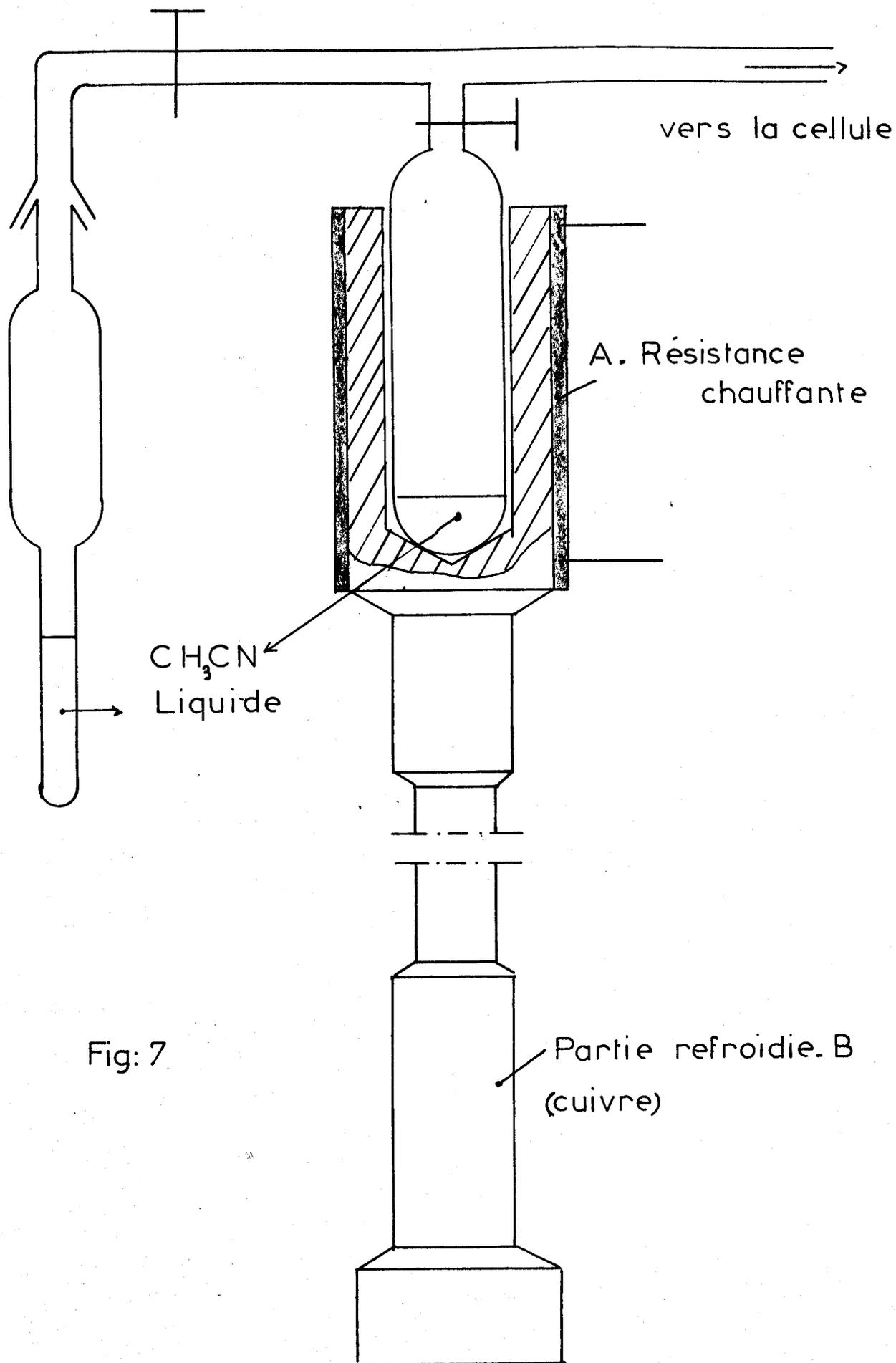


Fig: 7

Cette expérience a été faite sur deux raies observables en même temps, l'une n'étant pas identifiée et l'autre correspondant à l'état excité  $v_8 = 1$  pour la transition  $J : 1 \rightarrow 2$ . Leur comportement a été identique et ceci semble exclure pour les raies inconnues la possibilité de provenir d'un corps qui possède une tension de vapeur nettement différente de celle de  $\text{CH}_3\text{CN}$ .

Variation de l'intensité des raies en fonction de la température du gaz dans la cellule

L'intensité des raies d'absorption varie en fonction de la température par l'intermédiaire des paramètres (15) :  $\Delta\nu$  ( $2 \Delta\nu$  largeur de la raie à mi-hauteur),  $kT$ ,  $N$  nombre de molécules par  $\text{cm}^3$ ,  $f$  (J,K) fraction de molécules qui se trouvent dans le niveau d'énergie le plus bas pour la transition considérée et  $f_v$  fraction de molécules qui se trouve dans l'état de vibration excité  $v$ . Pour une toupie symétrique, le coefficient d'absorption maximum  $\gamma_{\text{max}}$  est proportionnel à :

$$\exp \frac{-W_v}{kT} \times (T)^{-5/2}$$

Il semble peu probable qu'une variation de température conduise à des variations identiques pour les intensités des raies d'absorption appartenant à deux molécules différentes.

On a construit une cellule permettant de travailler à la température de la carboglace. Elle est du type décrit précédemment (2) et se trouve placée dans une enceinte isolée thermiquement de façon à réduire les pertes de chaleur vers l'extérieur. Sa température est mesurée à l'aide d'une thermistance en contact avec les parois du guide. Ce procédé qui ne permet pas de connaître la température du gaz est suffisant pour obtenir des expériences reproductibles.

Méthode de manipulation

Le gaz est introduit dans la cellule à la température du laboratoire ; on refroidit la cellule ; on note la température et la pression ; on enregistre les raies observées.

Après avoir éliminé la carboglace, la cellule est ramenée à la température du laboratoire, on pompe le gaz pour réobtenir la même pression qu'à froid et on enregistre.

Cette manipulation, effectuée sur la raie,  $\nu_8 = 1$  et la raie non identifiée placée à côté, à 36 GHz, a donné les enregistrements de la figure 8. Les intensités des deux raies ont varié de la même façon, le rapport  $\gamma$  basse température à  $\gamma$  température du laboratoire est de 3.

Le nombre de molécules se trouvant dans la cellule, a changé entre les deux enregistrements, mais on a vérifié que les intensités de ces deux raies varient de la même manière lorsque l'on diminue la pression par pompage.

Il semble donc que l'énergie de vibration soit la même pour ces deux molécules.

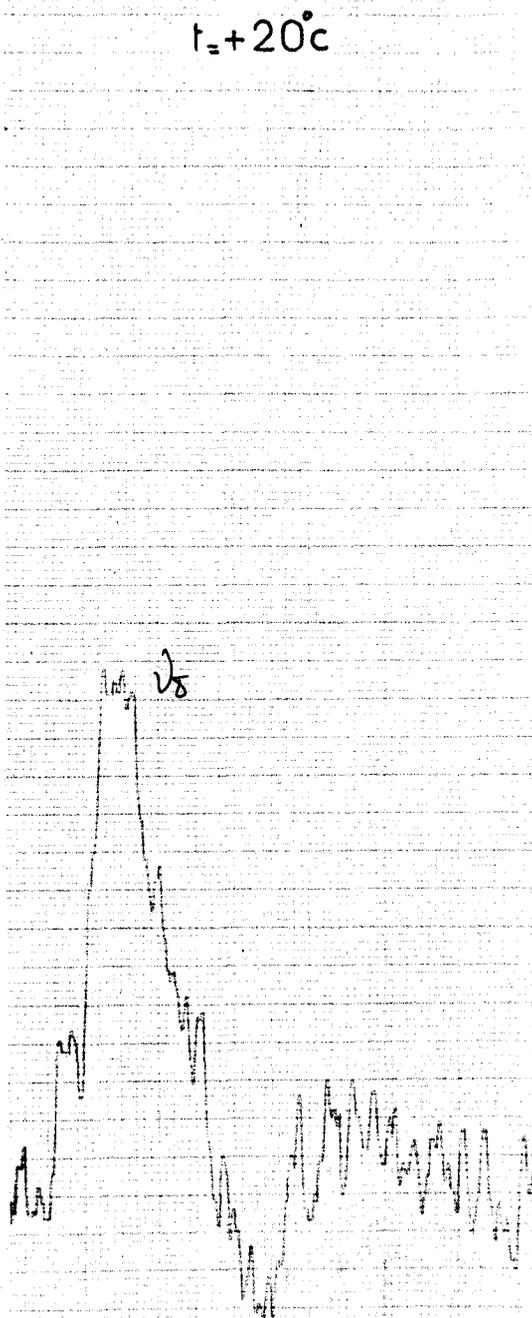
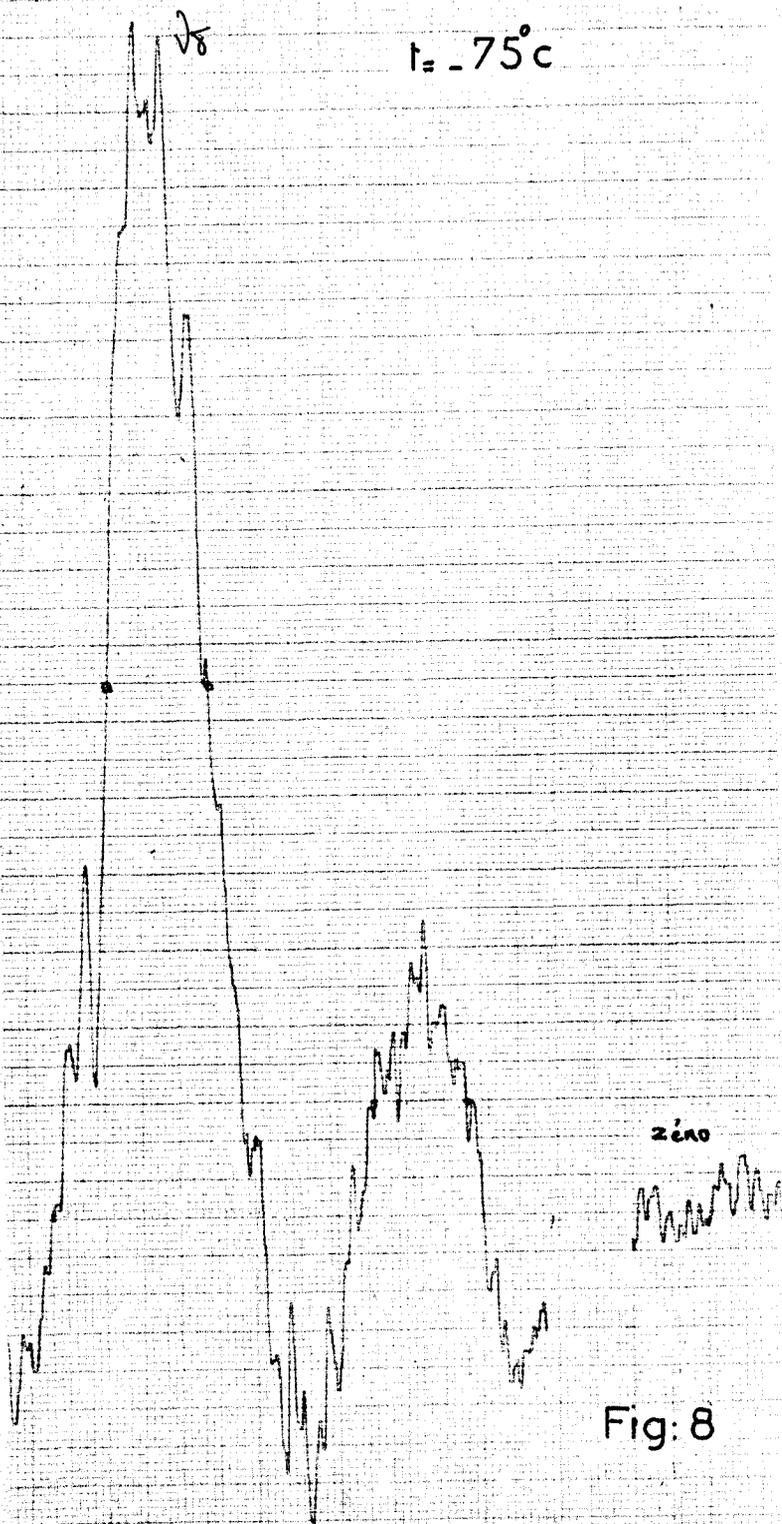
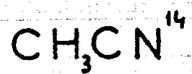


Fig: 8

Effet stark sur les molécules du type "toupie symétrique"

La présence d'un champ électrostatique lève plus ou moins la dégénérescence de l'énergie liée à l'isotropie de l'espace. En traitant le problème par la théorie des perturbations stationnaires pour les toupies symétriques, on obtient pour la correction du 1er ordre (16)

$$\Delta W_1 = - \mu_z E_0 \frac{K M}{J(J+1)}$$

et pour celle du second ordre :

$$\Delta W_2 = \frac{\mu_z^2 E_0^2}{2 h B (2J+1)} \left\{ \frac{(J^2 - K^2)(J^2 - M^2)}{J^3 (2J - 1)} - \frac{[(J+1)^2 - K^2][(J+1)^2 - M^2]}{(J+1)^3 (2J+3)} \right\}$$

qui se réduit à

$$\Delta W_2 = - \frac{\mu_z^2 E_0^2}{6 h B} \quad \text{pour } J = 0, M = 0, K = 0$$

Dans le cas des toupies asymétriques la correction du 1er ordre est toujours nulle alors que pour les toupies symétriques il faut distinguer deux cas :

K ou M = 0 l'effet sera en  $E_0^2$

K et M  $\neq$  0 l'effet sera en  $E_0$

avec  $E_0$  valeur du champ électrostatique.

Dans la cellule qui est utilisée, la direction du champ électrique de rayonnement est parallèle à celle du champ électrostatique, on a donc comme règle de sélection :

$$\Delta J = 1 \quad \Delta K = 0 \quad \text{et} \quad \Delta M = 0$$

Un calcul simple permet de situer la position de chacune des composantes stark par rapport à celle de la raie d'absorption correspondant au champ nul.

Pour chaque valeur J, K, M on a :

$$W_p = W + \Delta W$$

$W_p$  énergie du niveau considéré en fonction de  $E$

$W$  énergie du même niveau lorsque  $E = 0$

$\Delta W$  apport d'énergie due à la présence du champ (tableau 3)

A une transition entre deux niveaux  $J \rightarrow J + 1$  correspond une variation

$$W'_p - W''_p = W' - W'' + \Delta W' - \Delta W''$$

de l'énergie, d'où la fréquence de la composante stark

$$\nu_p = \nu_0 + \Delta\nu$$

et son écart par rapport à la raie non perturbée

$$\Delta\nu = \nu_p - \nu_0 \quad (\text{Tableau IV})$$

Le tableau IV donne les valeurs de  $\Delta\nu$  en fonction de  $E$  ou de  $E^2$  pour les transitions  $J : 0 \rightarrow 1$  et  $J : 1 \rightarrow 2$ .

On montre facilement que le sens de déplacement des composantes est donné par  $-\Delta W''$ ,  $\Delta W''$  étant l'accroissement d'énergie du niveau le plus bas dans une transition  $J \rightarrow J + 1$ . Cette remarque permet dans le tableau 4 de préciser le sens de déplacement des composantes de la transition  $J : 2 \rightarrow 3$  sans avoir à calculer les accroissements  $\Delta W_3$  (Tableau III)

La figure 10 représente les différents spectres observables pour les transitions  $J : 0 \rightarrow 1, 1 \rightarrow 2, 2 \rightarrow 3$ .

L'observation du déplacement des composantes en fonction du champ électrostatique doit permettre de déterminer le type de la molécule étudiée. Si elle est du type toupie symétrique, une partie des composantes (pour  $K$  et  $M \neq 0$ ) présente un écart  $\Delta\nu$  qui est proportionnel à  $E$ ; ceci n'existe pas lorsque la molécule est du type toupie asymétrique, l'écart est toujours proportionnel à  $E^2$ .

L'étude en haute tension (100 V) des transitions non identifiées à 26 GHz ne nous a pas permis de conclure. La même étude est en cours en basse tension (de l'ordre de 1 à 20 V), elle devrait aboutir compte tenu du fait que le coefficient  $\alpha = \frac{\mu^2}{2 hB}$  de l'effet du second ordre est très inférieur à celui de premier. Les premières composantes qui apparaissent

J	K	M	$\Delta W (\alpha = \frac{\mu^2}{2 \hbar B})$	
0	0	0	$-\frac{1}{3} \alpha E^2$	
1	0	$\pm 1$	$-\frac{1}{10} \alpha E^2$	
		0	$\frac{1}{5} \alpha E^2$	
		$\pm 1$	$\mp \frac{\mu E}{2}$	
	1	0	$-\frac{1}{10} \alpha E^2$	
2	0	$\pm 2$	$-\frac{1}{21} \alpha E^2$	
		$\pm 1$	$\frac{1}{42} \alpha E^2$	
		0	$\frac{1}{21} \alpha E^2$	
	1	$\pm 2$	$\mp \frac{\mu E}{3}$	
		$\pm 1$	$\mp \frac{\mu E}{6}$	
		0	$\frac{1}{42} \alpha E^2$	
	2	2	$\pm 2$	$\mp \frac{2 \mu E}{3}$
			$\pm 1$	$\mp \frac{\mu E}{3}$
0			$-\frac{1}{21} \alpha E^2$	

$\Delta J$	$\Delta K$	$\Delta M$	$\Delta v \times h$
$0 \rightarrow 1$	$0 \rightarrow 0$	$0 \rightarrow 0$	$8/15 \alpha E^2$
$1 \rightarrow 2$	$0 \rightarrow 0$	$0 \rightarrow 0$	$- 16/105 \alpha E^2$
		$\begin{matrix} + \\ - \end{matrix} 1 \rightarrow \begin{matrix} + \\ - \end{matrix} 1$	$52/420 \alpha E^2$
	$1 \rightarrow 1$	$0 \rightarrow 0$	$52/420 \alpha E^2$
		$+ 1 \rightarrow + 1$	$1/3 \mu E$
		$- 1 \rightarrow - 1$	$- 1/3 \mu E$
$2 \rightarrow 3$	$0 \rightarrow 0$	$0 \rightarrow 0$	vers $F \rightarrow en E^2$
		$\pm 1 \rightarrow \pm 1$	vers $F \rightarrow en E^2$
		$\pm 2 \rightarrow \pm 2$	vers $F \rightarrow en E^2$
	$1 \rightarrow 1$	$0 \rightarrow 0$	vers $F \rightarrow en E^2$
		$+ 1 \rightarrow + 1$	vers $F \rightarrow en E$
		$- 1 \rightarrow - 1$	vers $F \rightarrow en E$
		$+ 2 \rightarrow + 2$	vers $F \rightarrow en E$
		$- 2 \rightarrow - 2$	vers $F \rightarrow en E$
	$2 \rightarrow 2$	$0 \rightarrow 0$	vers $F \rightarrow en E^2$
		$1 \rightarrow 1$	vers $F \rightarrow en E$
$- 1 \rightarrow - 1$		vers $F \rightarrow en E$	
$2 \rightarrow 2$		vers $F \rightarrow en E$	
$- 2 \rightarrow - 2$		vers $F \rightarrow en E$	

Tableau IV

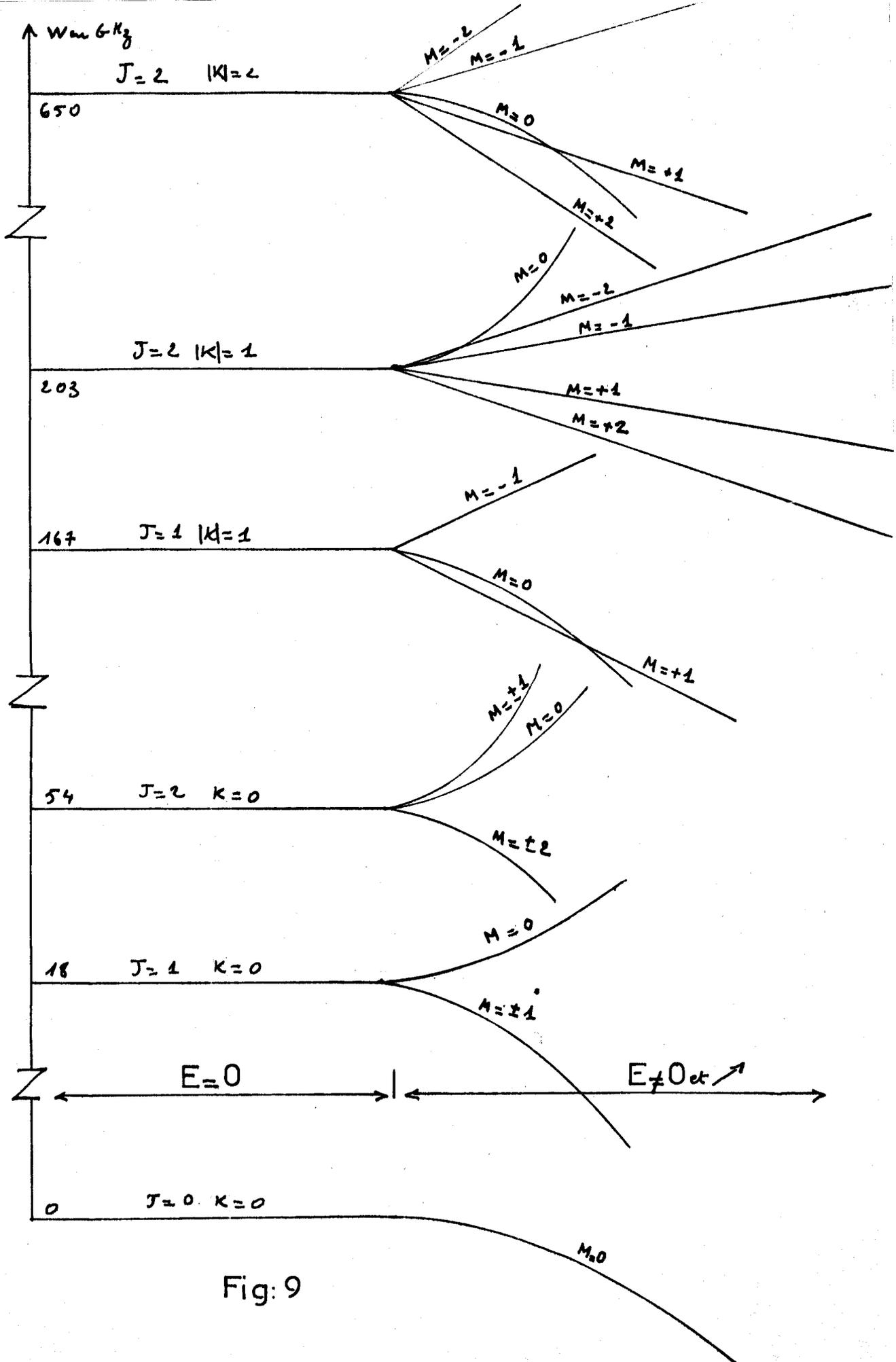
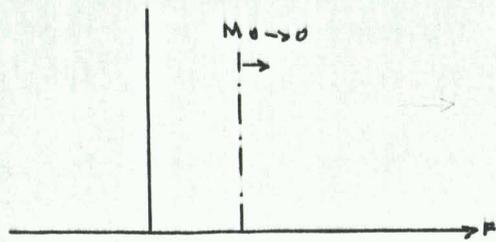


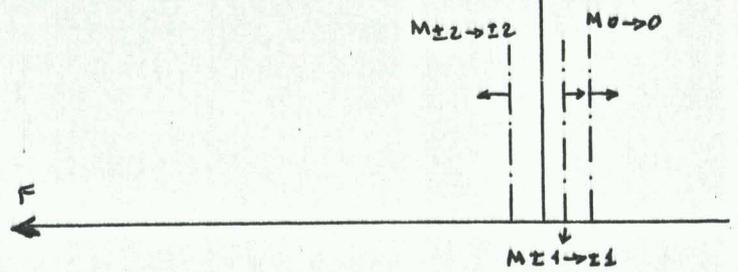
Fig: 9

$J \ 0 \rightarrow 1 \quad K=0$



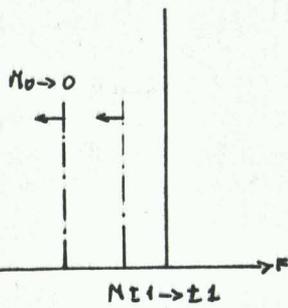
$J \ 2 \rightarrow 3$

$K=0$

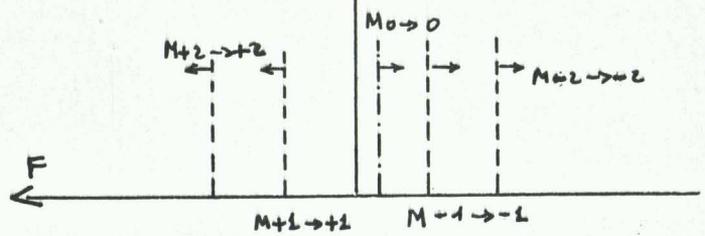


$J \ 1 \rightarrow 2$

$K=0$

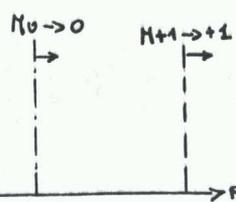


$|K|=1$



$|K|=1$

$\rightarrow -1$



$|K|=2$

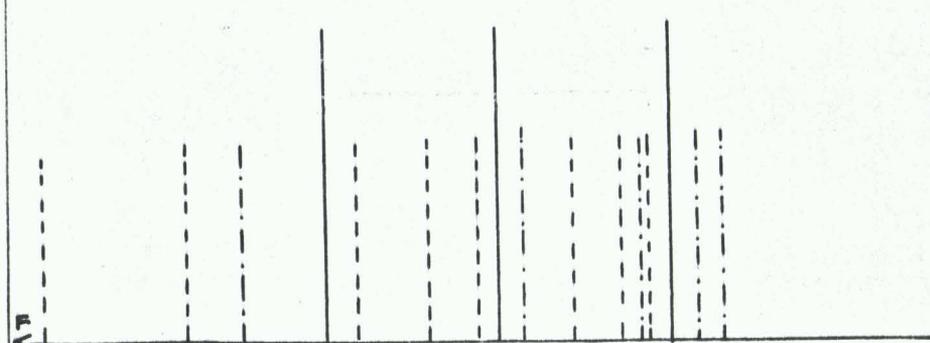
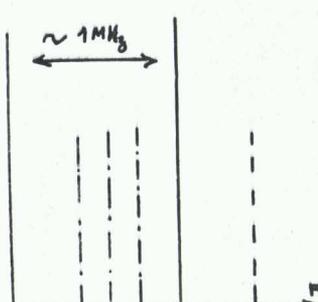
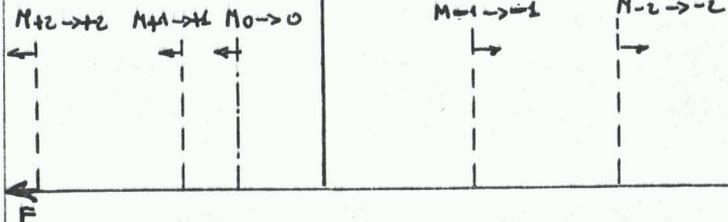


schéma montrant la position des raies et des composantes pour une valeur de E fixée

——— Raie      - - - - - composante telle que  $\Delta J = \ell(E^c)$       - - - - -  $\Delta J = \ell_2(E)$   
 → sens de déplacement lorsque  $E \nearrow$

Fig:10

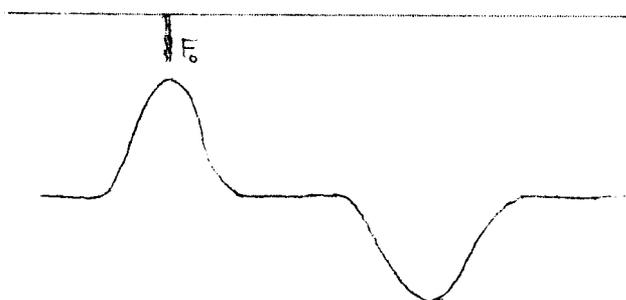
doivent avoir des déplacements linéaires en fonction du champ si la molécule est du type toupie symétrique.

Amélioration de la mesure de la fréquence d'absorption de la raie relative à la transition entre les niveaux  $J = 0$  et  $J = 1$  de  $\text{CH}_3\text{CN}^{15}$

Si le générateur stark ne redescend pas parfaitement à  $v = 0$ , pour cette molécule l'importance de l'effet stark est tel que la tension résiduelle ne permettra pas d'observer la raie due à la transition entre niveaux d'énergie non perturbée. En effet, théoriquement, la tension appliquée se présente sous la forme suivante



et grâce à l'emploi du détecteur de phase, nous observons l'oscillogramme représenté ci-dessous :



La phase de la tension de référence est réglée de façon à ce que la partie supérieure de l'oscillogramme corresponde au minimum, théoriquement nul, du champ appliqué, le marqueur de fréquence  $F_0$  repère dans ce cas la transition entre niveaux non perturbés.

Lorsque le minimum du champ électrique n'est pas nul, la partie supérieure de l'oscillogramme peut représenter un paquet non résolu de composantes stark dont la position dépend de ce champ.

La mesure directe du minimum de champ stark est très difficile en raison de sa faible valeur par rapport à l'amplitude totale de la variation. Les mesures de fréquences effectuées dans ces conditions risquent

d'être entachées d'une erreur qu'il est difficile d'apprécier expérimentalement. Par contre, si nous appliquons systématiquement un champ constant  $\Delta E$  et si nous traçons la courbe de la fréquence d'absorption correspondant à la position supérieure de l'oscillogramme en fonction de ce champ, cette courbe doit passer par un minimum pour  $v = 0$ , minimum qui correspond à la fréquence cherchée  $F_0$ .

La figure 11 donne le résultat de l'application de cette méthode à la transition  $J : 0 \rightarrow 1$ , elle conduit à fixer sa fréquence en l'absence de champ à la valeur

$$F_0 = 17\ 844,16 \text{ MHz}$$

et fait apparaître un écart de 88 KHz avec la fréquence calculée, au lieu de 149 KHz pour la mesure effectuée directement. La courbe obtenue est une parabole (on a porté en abscisse  $v$  tension continue appliquée à l'électrode) cette forme vérifie pour la transition  $J : 0 \rightarrow 1$  la relation

$$F_p = F_0 + \frac{8}{15} \alpha E'^2 \quad \text{avec} \quad E' = E + \Delta E (v)$$

Transition J: 0→1  
 $\text{CH}_3\text{CN}^{15}$

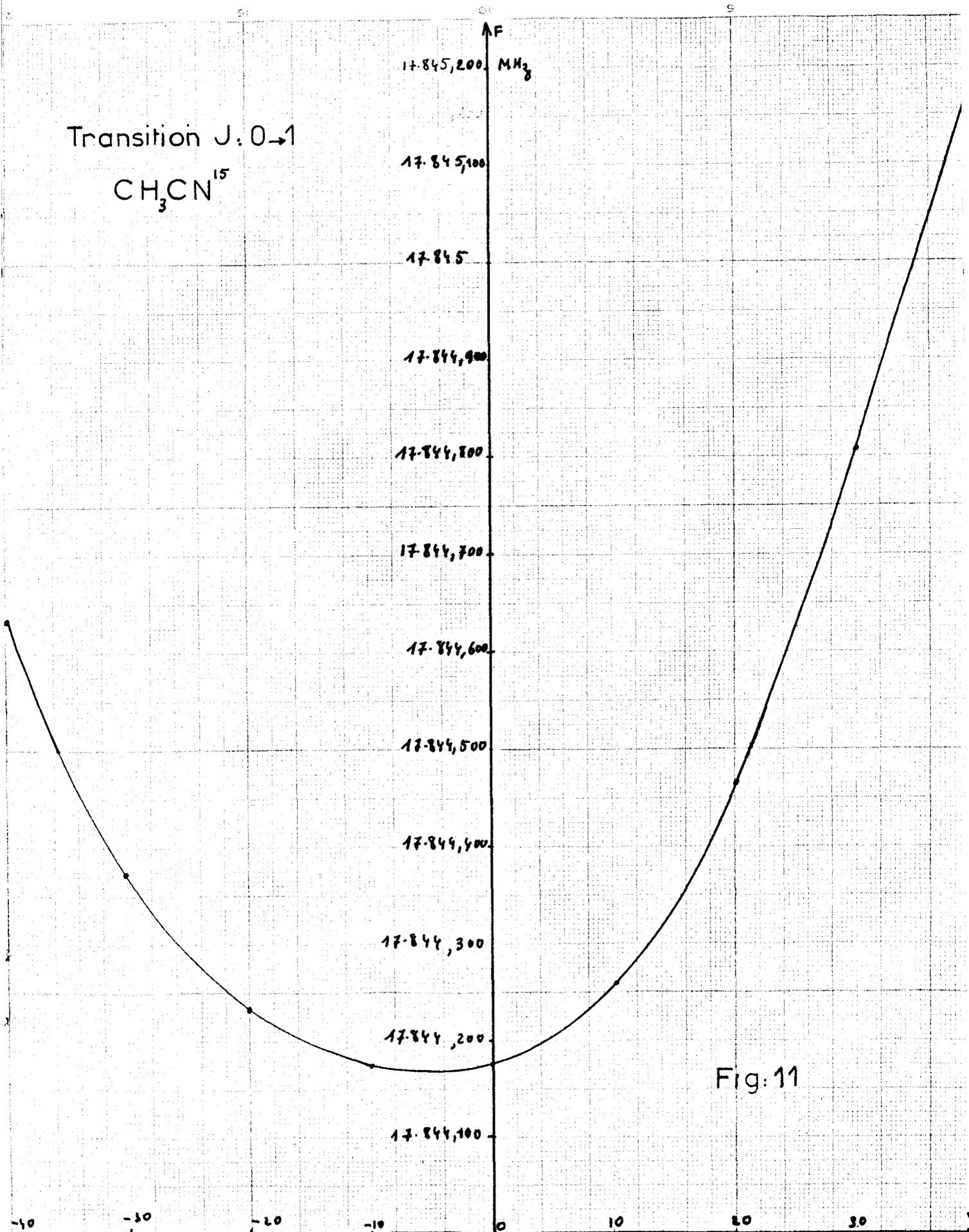
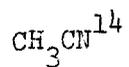


Fig: 11

Les diverses manipulations réalisées et présentées dans ce travail ne nous permettent pas de nous prononcer sur l'origine des raies d'absorption non identifiées.

Des corps de fabrication différentes ont été utilisés ; l'un d'entre eux a été purifié, par ailleurs des analyses effectuées en spectrométrie infrarouge et en chromatographie en phase gazeuse n'ont pas apporté d'informations nouvelles.

Un certain nombre de manipulations en cours ou à faire, restent possibles, entre autres : l'étude en effet stark faible, l'étude de l'action des U.V. et aussi la possibilité de retrouver des anomalies de même genre dans des corps tel que  $CD_3CN$  et  $CH_3NC$ .



$$B_o^{xx} = 9\,198,90 \text{ MHz}$$

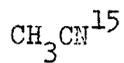
$$D_J = 0,00393 \text{ MHz}$$

$$D_{JK} = 0,1757 \text{ MHz}$$

$$e\,q\,Q = -4,21 \text{ MHz}$$

$$B_o^{zz} = 158\,000 \text{ MHz (donnée infra-rouge)}$$

$$\zeta \approx 0,92$$



$$B_o^{xx} = 8\,922,05 \text{ MHz}$$

$$D_J = 0,0035 \text{ MHz}$$

$$D_{JK} = 0,167 \text{ MHz}$$

$$\zeta = 0,88$$

Tableau V

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - HUGHES et WILSON - J. Phys. Rev. 71, 5624, 1947
- 2 - A. MOISES - D.E.A. 1965 - Université de Lille
- 3 - MORE - D.E.S. 1959 - Université de Lille
- 4 - M.W.P. STRANDBERG - Microwave spectroscopy (Methuen's Monographs on physical Subjects), p 110
- 5 - A. BAUER - Thèse de 3ème Cycle - Université de Lille - 1964  
C. ABBAR - Thèse de Doctorat d'état 1966 - Université de Lille
- 6 - C.H. TOWNES et A.L. SCHAWLOW - Microwave Spectroscopy - p 78
- 7 - " " " " 154
- 8 - " " " " 500
- 9 - " " " " 142
- 10 - Cours de M. WERTHEIMER - Théorie des Groupes - Université de Lille
- 11 - NAKAGAWA et SHIMANOUCI - Spectro chimica acta 1962, V. 18, p 513
- 12 - C.H. TOWNES et A.L. SCHAWLOW - p 78
- 13 - GUNTER G., WEBER - Journal of Molecular Spectroscopy 10 - 1963
- 14 - S. MAES - Cahier Phys. t 14 - 1960
- 15 - C.H. TOWNES et A.L. SCHAWLOW - p 369
- 16 - Cours de M. WERTHEIMER - Spectroscopie Hertzienne - Université de Lille

TABLE DES MATIERES

---

	Pages
- Matériel utilisé	1
- Fréquence des raies d'absorption (par le calcul)	
- Etat de vibrations non excitées	3
- Structure quadripolaire	4
- Energie de rotation	
- Etat de vibrations non dégénéré	8
- Etat de vibration dégénéré	9
- Etude expérimentale des transitions J : 0 → 1	
- CH <sub>3</sub> CN <sup>14</sup>	11
- CH <sub>3</sub> CN <sup>15</sup>	12
- Etude expérimentale des transitions J : 1 → 2	
- CH <sub>3</sub> CN <sup>14</sup> - CH <sub>3</sub> CN <sup>15</sup>	13
- Emission d'harmonique par le klystron	15
- Raies non identifiées à 26 et 27 GHz	16
- Essai de séparation par les points de fusion	17
- Variation de l'intensité en fonction de la température	19
- Effet Stark sur les molécules du type "toupie symétrique"	21
- Amélioration de la mesure de la raie J : 0 → 1 de CH <sub>3</sub> CN <sup>15</sup>	25
- Conclusion	26
- Bibliographie	29