50.376 1967 39

UNIVERSITÉ DE LILLE

50376

39

FACULTÉ DES SCIENCES

CENTRE DE 3^e CYCLE D'OPTIQUE

THÈSE DE 3° CYCLE

Contribution à l'amélioration du pouvoir de résolution des spectromètres Hertziens de type vidéo et Étude du spectre de rotation de la molécule de Trioxane (CH₂O)₃

> Membres du Jury M. WERTHEIMER Président M. SCHILTZ Examinateur M. BELLET Examinateur

> > Présentée à Lille, le 26 Juillet 1967

Jean LEMAIRE

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.

ASSESSEURS :

MM .	DURCHON	Professeur	de	Zoolog	ie
	HEUBEL	Professeur	de	Chimie	Minérale

PROFESSEURS :

MM .	BACCHUS BECART BERKER BLOCH BONNEMAN BEMIA BONTE BOUGHON BOUISSET BOURIQUET CELET	Astronomie, Calcul numérique Physique Mécanique des Fluides Psychophysiologie Chimie et Physico-Chimie Indust. Géologie appliquée Mathématiques Physiologie animale Botanique Géologie
	CORSIN DECUYPER DEDEKER DEFRETIN DEHORS DELATTRE DELEAU	Paléobotanique Mathématiques Professour associé de Mathématiques Biologie marine Physique industrielle Géologie Géologie
	DELHAYE DESCOMBES	Chimie minérale Calcul différentiel & intégral

MM.	FOURET
	GABILLARD
	GLACET
	GONTIER
	HEIM DE BALZAC
	HOCQUETTE
	LEBEGUE
Mne	LEBEGUE
MM :	LEBRUN
Mlle	LDNOBLE
MIM .	LIEBAERT
	LINDER
	LUCQUIN
	MARION
Mlle	MARQUET
MM.	MARTINOT-LAGARDE
	MENESSIER
	MONTARIOL
	MONTREUIL
	MORIAMEZ
	PARREAU
	PEREZ
	PHAM MAU QUAN
	POUZET
	PROUVOST
	SAVARD
	SCHALLER
	SCHILTZ
Mme	SCHWARTZ
MM :	TRIDOT
	VIVIER
	WATERLOT
	WERTHEIMER

MAITRES DE CONFERENCES:

MM .	ATTEIA
	BEAUFILS
	BELLET
	BLANCHARD
	BOILLET
	BUI TRONG LIEU
	CHASTRETTE
	CHERRUAULT
	COMBET
	CONSTANT
	DERCOURT
	DEVRAINNE
Mme	DRAN
MM.	GOUDMAND

Physique Radioélectricité & Electronique Chimie Mécaniques des Fluides Zoologie Botanique générale & appliquée Botanique Physique Radioéloctricité & Electronique Physique Radioélectricité Botanique Chimie minérale Chimie Mathématiques Mécanique des Fluides Géologie Chimie minérale appliquée Chimic biologique Physique Mathématiques Physique expérimentale Mécanique rationnelle et exp. Calcul numérique Géologie Chimie générale Zoologie Physique Analyse supérieure Chimie Biologie animale Géologie et Minéralogie Physique

Mathématiques Chimie générale Physique Chimie organique Physique Mathématiques Chimie générale Amiens Mathématiques Mathématiques Radioélectricité & Electronique Géologie et Minéralogie Chimie minérale Chimie appliquée Chimie physique MM. GUILLAUME HENRY HERZ HUARD DE LA MARRE JOLY LACOSTE LAMBERT MAES METTETAL MOUVIER NGUYEN PHONG CHAU PANET PARSY RAUSY SAADA SEGARD TUDO VAILLANT VAZART VIDAL

Botanique Physique Amiens Calcul numérique Calcul numérique Zoologie Amiens Botanique Physique Saint-Quentin Physique Zoologie Amiens Chimie Saint-Quentin Mathématiques Saint-Quentin Electronécanique Mathématiques Amiens Mathématiques Physique Chimie biologique Chimie Amiens Mathématiques Botanique Amiens Physique industrielle

SECRETAIRE 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 Monsieur le Professeur WERTHEIMER, qui n'a cessé de porter un grand intérêt à ce travail et à qui je tiens à exprimer ma profonde gratitude pour l'aide et les conseils prodigués.

Je remercie tout particulièrement Monsieur le Professeur BELLET qui m'a guidé quotidiennement tout au long de mes travaux. Qu'il me soit ici permis de lui exprimer toute ma reconnaissance pour les conseils qu'il m'a accordés en me dirigeant avec attention.

Mes vifs remerciements vont à Monsieur le Professeur SCHILTZ qui a accepté de faire partie du jury.

J'associe à ces remerciements tous mes camarades de laboratoire pour la cordiale amitié dont ils m'ont entouré. Je leur suis reconnaissant de la joie et des encouragements qu'ils m'ont toujours apportés.

Mes remerciements vont encore à Monsieur ROSSEELS et au personnel de l'Atelier d'Electronique pour les conseils et l'aide constante qu'ils m'ont prodigués.

Coux-ci sont aussi acquis au personnel technique de l'Atelier pour les réalisations mécaniques nécessitées par ce travail.

TABLES DES MATIERES

- I INTRODUCTION
- II SPECTROMETRE DE TYPE VIDEO A GRANDE RESOLUTION. ETUDE DE LA LARGEUR DES RAIES D'ABSORPTION.
 - 1) Amélioration de la sensibilité
 - a) Longueur des cellules
 - b) Emploi du guide surdimensionné
 - c) Amplificateur
 - 2) Amélioration de la résolution
 - a) Rappels théoriques
 - b) Mise en évidence de l'importance du type de cellule utilisé
 - Cellule en guide RG 53 U
 - Cellule en guide RG 52 U
 - c) Interprétation et "ordres de grandeurs"
 - Formes et intensités des transitions
 - Interprétation de l'évolution du signal dans la cellule en guide RG 52 U
 - Interprétation de l'évolution du signal dans la cellule en guide RG 53 U
 - d) Avantages de l'utilisation du guide surdimensionné
 - 3) Mesures de fréquences
 - a) Méthodes
 - b) Errours de mesure

III - ETUDE DU SPECTRE DE ROTATION DE LA MOLECULE DE TRIOXANE.

1) Choix des transitions étudiées

- 2) Etude de l'état fondamental. Détermination des paramètres de rotation et de distorsion centrifuge.
 - a) Détermination du paramètre D_{JK}
 - b) Détermination des paramètres B et D,
 - c) Confrontation des fréquences mesurées et des fréquences calculées.
- 3) Etude des états excités de la molécule.
 - a) Premier état excité non dégénéré \mathcal{V}_{Λ} (1)
 - b) Deuxième état excité non dégénéré \mathcal{V}_{A} (2)
 - c) Etats excités dégénérés.

IV - CONCLUSION.

I - INTRODUCTION

La molécule de trioxane $(CH_{2}O)_{3}$ est une toupie symétrique aplatie du type C_{3V} (Fig.l) relativement lourde (masse 90). L'importance de la masse moléculaire entraîne une première difficulté lors de l'étude du spectre de rotation : Les intensités des raies d'absorption sont relativement faibles. Les transitions $0 \rightarrow 1$ et $1 \rightarrow 2$ ne sont pas observables à l'aide de nos spectromètres de type vidéo. (Les transitions sont notées $J \rightarrow J + 1$).

L'emploi d'un spectromètre très sensible semblait donc être nécessaire. Des études ont été entreprises en ondes centimétriques par E. AMBLE (1) et T. OKA et coll. (2) à l'aide d'un spectromètre à effet Stark. Les fréquences des transitions $0 \rightarrow 1$, $1 \rightarrow 2$ et $2 \rightarrow 3$ ont ainsi été mesurées.

Les résultats obtenus montrent que ce type d'appareil très sensible mais au pouvoir de résolution limité permet la mise en évidence de raies qui correspondent à l'état fondamental et à quelques états excités de la molécule. Chaque état est en général caractérisé par une raie unique. Ne considérant que les transitions de la molécule dans son état fondamental, les fréquences répondent à une relation de la forme :

$$F = 2(J + 1) (B - D_{JK} K^2) - 4 D_J (J + 1)^3$$
(3)

c'est-à-dire que **le**s ensembles des transitions $J_{\overline{K}} \rightarrow (J + 1)_{\overline{K}}$ sont constitués par J + 1 raies caractérisées par les différentes valeurs que peut prendre $|K|(0 \leq |K| \leq J)$. Repérant ces raies en fonction de leur correspondance avec |K|, on remarque que la $K^{\underline{C}}$ raie est séparée de la raie zéro d'un écart en fréquence proportionnel au carré de K et de la $(K - 1)^{\underline{O}}$ raie d'un écart qui varie linéairement avec|K| (comme 2 $|D_{JK}|$ (J + 1) (2K - 1)).

Lors des travaux précédents (1),(2), ces différentes raies n'ont pas été séparées. De plus, les fréquences des raies qui caractérisent l'état fondamental sont, aux erreurs d'expérience près, un multiple exact du paramètre de rotation B. Cette première analyse nous laisse prévoir que les termes D_J et D_{JK} sont faibles et que, pour les évaluer, il sera necessaire d'employer un spectromètre à haut pouvoir de résolution et d'atteindre des transitions dont la valeur de J est élevée.

Un problème identique se pose à propos des états excités, qu'ils soient dégénérés ou non. L'identification du spectre effectuée par les auteurs précités a été basée sur les intensités relatives des raies observées. Cette méthode est très délicate surtout en spectroscopic hertzienne puisque le plus souvent, on mesure en fait une bande d'absorption résultant de la superposition de transitions non résolues. A ces fréquences, (inférieures à 32 GHz), le signal observé correspond à une absorption moyenne non caractéristique qui dépend non seulement des intensités relatives, mais aussi de la densité et du nombre de raies dont chacune correspond à un couple donné d'états de la molécule.

Il apparaît ainsi que l'appareillage à utiliser doit être choisi tout particulièrement en fonction de son pouvoir de résolution, en conservant une bonne sensibilité. Cette sensibilité sera d'autant plus nécessaire que pour atteindre le maximum de résolution, il faut diminuer considérablement

- 2 -

la pression, ce qui détruit le rapport $\frac{s}{b} = \frac{signal}{bruit}$ des raies.

L'étude de la largeur d'une raie nécessite du point de vue expérimental une mesure de fréquence très précise et un matériel important pour observer la raie en forme vraie (ou tout au moins en forme connue). Après quelques modifications apportées au spectromètre employé, nous avons pu mettre en évidence cette échelle de fréquence que constituent les différentes raies d'absorption appartenant aux transitions $J \rightarrow J + 1$ et caractérisant la molécule de trioxane dans son état fondamental. Ceci nous permet sans mettre en oeuvre le matériel précédemment évoqué, d'aborder en partie le problème des largeurs de raies et d'en déduire certains "ordres de grandeurs". Enfin, nous avons relevé le spectre de rotation de la molécule de trioxane entre IO et I,5 mm de longueur d'onde, et identifié certains états excités en nous basant sur la structure du spectre.

II- SPECTROMETRE DE TYPE VIDEO A GRANDE RESOLUTION -ETUDE DE LA LARGEUR DES RAIES D'ABSORPTION.

Par rapport au spectromètre à effet Stark, le spectromètre de type vidéo semble mieux adapté à l'étude proposée.

Dans le laboratoire, nous disposons de sources (4) qui peuvent, à faible puissance, délivrer de très hautes fréquences (220 GHz). La faible atténuation des cellules d'un spectromètre de type vidéo nous permet d'utiliser ces sources. Cette possibilité nous offre plusieurs avantages. Considérons par exemple la molécule dans son état fondamental.

- Le nombre de raies qui forme un groupe de transitions $J \rightarrow J + 1$ est d'autant plus grand que les niveaux d'énergie correspondants sont plus élevés.

- L'écart on fréquence entre les dernières raies (colles qui correspondent à |K| = J et |K| = J - 1) varie avec J suivant la relation $\triangle F = 2 |D_{JK}|$ (2 J² + J - 1). Cette différence entre ces transitions croît avec J donc avec la fréquence d'observation.

- L'intensité des raies d'absorption augmente très rapidement avec leur fréquence (3).

Nous montrerons par la suite que la lergeur des raies croît avec la fréquence moins rapidement que l'écart entre les dernières transitions. Il est donc possible avec un spectromètre au pouvoir de résolution donné d'observer cortaines de ces raies ; il suffit pour cela d'étudier des transitions caractérisées par des J élevés ; donc de travailler en très haute fréquence.

En plus de sa simplicité, le spectromètre de type vidéo présente par rapport au spectromètre à effet Stark l'avantage d'avoir à même fréquence un pouvoir de résolution plus élevé (5).

Les premiers résultats ont été obtenus pour les transitions $2 \rightarrow 3$. Le spectre visible se réduit alors à une raie unique de rapport $\frac{s}{b}$ assez faible, correspondant à l'état fondamental.

Le problème semble donc assez difficile et pour atteindre notre but dont une partie est l'identification des états excités, il fallait obtenir la meilleure sensibilité possible du spectromètre de type vidéo utilisé.

II . 1- Amélioration de la sensibilité .

a) - <u>Longueur des cellules</u> : Dans le cas où la puissance délivrée par la source hyperfréquence introduit un bruit non négligeable, le rapport <u>s</u> obtenu par la théorie (6) est

de la forme $\frac{s}{b} = A \frac{l^2}{N_s + N_x + N_A e^{2\alpha l}}$ où l'est la lon-

gueur de la cellule, \propto son coefficient d'atténuation par unité de longueur, N_S, N_X et N_A sont des constantes qui dépendent respectivement du bruit de la source hyperfréquence, du bruit du cristal détecteur et du bruit de l'amplificateur. Ce rapport présente un maximum pour $1 > \frac{1}{\propto}$. Expérimentalement, nous avons remarqué que le maximum du rapport $\frac{s}{b}$

- 5 -

correspond à une valeur du produit X 1 nettement supérieure à I ; les cellules utilisées sont telles que cl est généralement voisin de 2. Si les taux d'ondes stationnaires obtenus entre les fenêtres qui isolent le gaz sont moins importants au niveau de la cellule, les absorptions qui en résultent sont plus sélectives et le spectre en fréquence de ces signaux parasites tend à se déplacer vers les hautes fréquences. Pour y remédier, nous nous sommes basés sur le fait que le spectre en fréquence du signal d'absorption correspondant aux transitions observées reste nettement décalé vers les hautes fréquences par rapport aux signaux précédents et nous avons réglé la coupure basse fréquence de l'amplificateur pour éliminer au maximum les signaux parasites et ne garder que ceux qui correspondent aux absorptions du gaz étudié. Ce déplacement de la bande passante de l'amplificateur reste également fonction de la vitesse de balayage.

b) - Emploi du guide surdimensionné: On peut admettre que, pour une densité d'énergie donnée, le signal croît linéairement avec la section du guide. Nous verrons que ceci est relativement important lorsqu'on cherche à obtenir une bonne résolution, c'est-à-dire lorsque la densité d'énergie doit être limitée pour éviter l'élargissement des raies par saturation.

Mais, relativement au guide utilisé dans son mode fondamental, le guide surdimensionné possède un coefficient d'atténuction faible (7) (8). Pour atteindre une valeur du produit % l convenable, il nous est nécessaire d'utiliser des cellules très longues (13 m. de guide 3 cm. (RG 52 U) pour la propagation d'ondes de fréquences inférieures à I20 GHz,

- 6 -

7 m. de ce même guide pour la propagation d'ondes de fréquences comprises entre 140 et 220 GHz).

c) - L'amplificateur : Le bruit engendré par le cristal est de beaucoup supérieur à celui de la source ou à celui de l'amplificateur. Il est très important lorsque le spectre du signal détecté possède des composantes basse fréquence f (de la forme kT + $\frac{CI^2}{f}$ (6)). Nous avons déjà noté le déplacement de la coupure basse fréquence de la bande passante pour détruire les signaux dus aux ondes stationnaires. Cette possibilité nous permet en outre, lors de l'observation d'une raie, de diminuer considérablement le bruit du cristal. Nous avons également rendu la coupure haute fréquence variable afin d'éliminer le bruit de fréquence élevée. A l'aide de la bande passante ainsi déformable, il est possible d'obtenir lors de l'observation d'une raie donnée, un compromis quant au choix des différentes informations qui correspond à l'optimum du rapport $\frac{S}{b}$.

L'entrée de l'amplificateur est constituée par l'enroulement primaire d'un transformateur qui le rendait très sensible aux champs électromagnétiques extérieurs. Pour éliminer les signaux ainsi captés, nous avons isolé ce transformateur d'entrée dans un blindage en mumétal.

II . 2 - Amélioration de la résolution.

a) - Rappels théoriques : Une raie d'absorption observée en spectroscopie hortzienne possède une certaine largeur en fréquence beaucoup plus grande que sa largeur naturelle $\frac{1}{2\pi\tau}$ (de l'ordre de 10⁻⁷ Hertz) où τ est la durée de vie

7 -

d'une molécule dans un état d'énergie donné.

L'élargissement a plusieurs origines :

- 8 -

 $-\Delta \dot{V}_{l}$: Elargissement par effet Doppler: Si une molécule est animée d'une vitesse v_{x} dans le sens de propagation de l'onde, l'absorption se produit pour une fréquence plus élevée : $\dot{V} = \dot{V}_{c} \left(1 + \frac{v_{x}}{v_{\phi}}\right)$. En se basant sur la répartition des vitesses des molécules suivant un axe, on obtient l'absorption résultante qui a la forme d'une courbe de Gauss dont la largeur à mi-hauteur est :

$$2\Delta v_{1} = \frac{2V}{v_{\varphi}} \sqrt{2k N_{0} \log 2} \sqrt{\frac{T}{M}}$$
(3)

N_c : nombre d'Avogadro ; T : température absolue ; M : masse de la molécule gramme.

- A V₂ : Elargissement dû aux chocs des molécules entr'elles.
 Assimilant la molécule à un oscillateur on peut obtenir la forme du signal d'absorption :

$$\delta = \delta_{\text{Max.}} \frac{\frac{v^2}{v_0^2}}{\left(\frac{v - v_0}{\Delta v}\right)^2 + 1}$$
(6)

La largeur à mi-hauteur est donc : $2\Delta V_2 = \frac{2}{2\pi\tau}$ où \mathcal{L} est la durée de vie entre deux chocs successifs.

- ΔV_3 : Elargissement par saturation : Lorsque la population des différents niveaux énergétiques n'est plus régie par la statistique de Maxwell-Boltzmann, et qu'apparaît le phénomène de saturation, le signal d'absorption s'élargit.

 $-\Delta \gamma_{4}^{\prime} : \text{Elargissement dû aux chocs des molécules contre les parois : De la même façon que pour <math>\Delta \gamma_{2}^{\prime}$, on obtient $2\Delta \gamma_{4}^{\prime} = \frac{2}{2\pi \tau'}$ (6) où τ' est le temps qui sépare deux chocs consécutifs sur les parois. La théorie cinétique des gaz donne le nombre de chocs par unité de temps et de surface : $n = N \left(\frac{RT}{2\pi M}\right)^{\frac{1}{2}}$ (N est le nombre de molécules par unité de volume, R la constante des gaz parfaits). Ce qui permet

d'obtenir $2\Delta v_4^2 = \frac{2S}{V} \left(\frac{RT}{8\pi^3}\right)^{\frac{1}{2}}$ où S est la surface de l'enceinte et V son volume.

ΔV₅: Elargissement par l'appareillage électronique :
Pour obtenir le maximum de sensibilité, nous avons utilisé une bande passante assez étroite. Or, pour être représenté, un signal de durée & demande un spectre de largeur Δ n tel que Δn x t > 1 (8). Il est assez difficile de déterminer l'élargissement que subit le signal, mais nous verrons qu'il n'est pas nécessaire d'en connaître la valeur.

Nous admettons que la largeur résultante d'une raie est la moyenne quadratique des élargissements :

$$2\Delta \mathcal{V} = 2\sqrt{(\Delta \mathcal{V}_{1})^{2} + (\Delta \mathcal{V}_{2})^{2} + (\Delta \mathcal{V}_{3})^{2} + (\Delta \mathcal{V}_{4})^{2} + (\Delta \mathcal{V}_{5})^{2}}$$
(6)

b) - Mise en évidence de l'importance du type de cellule utilisé :

Notre étude de largeur de raie est en grande partie basée sur l'observation du signal dû aux transitions $J = 5 \rightarrow 6$ de la molécule de trioxane dans l'état fondamental à l'aide de 2 cellules différentes :

- l'une en guide 1,25 cm.(RG 53 U) que nous appellerons cellule 1.

- l'autre en guide 3 cm. (RG 52 U) que nous appellerons cellule 2.

- Collule 1 : L'observation d'une raie dépend de nombreux paramètres auxquels nous donnons des valeurs raisonnables avant de les faire varier successivement. Dans la cellule 1, nous diminuons uniquement la pression à partir d'une valeur élevée (environ 1 Torr). Le signal apparaît lorsque celle-ci est de l'ordre de 10⁻¹ T. (Le repérage de pression est effectué à l'aide d'une jauge de Pirani étalonnée pour l'air). Le rapport $\frac{s}{h}$ atteint son maximum pour une pression de 4.10⁻² T: Puis, la cellule étant longue et l'installation à vide ayant une puissance de pompage limitée, il faut environ 10 minutes pour atteindre 1,5.10-3 T.; ce qui nous laisse suffisamment de temps pour modifier de nombreuses fois la vitesse de balayago, la bande passante de l'amplificateur et la puissance de l'onde hyperfréquence à l'entrée de la cellule. L'effet de saturation étant directement observable, il est facile à un instant donné de le rendre négligeable. On voit alors se dégager pour une pression faible (de l'ordre de 12.10⁻³ T.) une transition vers les hautes fréquences. Le rapport 5 diminue assez rapidement mais, avant la disparition du



Fig.l : Molécule de trioxane

Evolution du signal dans la cellule 1 (Transitions $5 \rightarrow 6$)

IKI= 5 4 3210



Fig.2 : Energie faible ; Fig.3 : Energie faible ; P. faible P. élevée

Fig.4 : Energie forte ; Fig.5 : Energie forte ; P. faible P. élevée

signal (pour une pression voisine de 3.10^{-3} T.), on devine une deuxième transition dans le reste du signal (Clichés fig. 2&3). L'expérience reprise en augmentant la puissance injectée dans la cellule, ce qui introduit un élargissement par saturation, permet d'observer des raies dont le rapport $\frac{s}{b}$ est plus important que dans le cas précédent. Le signal disparaît pour une pression plus basse mais, la première raie ne se distingue plus que très difficilement (**C**lichés fig. 4&5).

Collule 2 : La même expérience est reprise à l'aide de la cellule 2 ; l'élargissement des raies par saturation est rendu négligeable. Nous obtenons un résultat identique jusqu'à ce que la pression atteigne environ 18.10⁻² T. Alors, utilisant une vitesse de balayage faible, nous voyons se dégager du signal principal, les unes après les autres, 3 transitions pour des pressions approximatives de 17.10⁻³ T., 14.10⁻³ T. et 6.10⁻³ T. Les 4 raies sont très distinctes à 3.10⁻³ T., la première apparue semble alors nettement séparée des autres (Clichés fig. 6-7-8-9-10-11).Si on poursuit le pompage, les raies disparaissent (vers 0,5.10⁻³ T.) sans changement notoire quant à leur résolution.

Dans cette cellule, une évolution semblable a été observée pour les transitions 12-> 13 ; elle est représentée par les photographies des figures 12-13-14-15 et 16. Entre les 2 premières, seule la pression P diffère ; entre la 2è et la 3è P et b (vitesse de balayage) décroissent ; la 4è montre à partir de la 3è l'évolution du signal lorsque b croît ; la 5è représente la résolution des composantes qui correspondent aux valeurs de | K | faibles.



Transitions $12 \rightarrow 13$ - Etat fondamental Evolution du signal.

Mu maggin

Fig.13

Fig.12





Fig.15





c) - Interprétation et "ordres de grandeurs" :

- Formes et intensités des transitions : Le problème de résolution qui nous intéresse est directement lié aux intensités relatives des raies et à leurs formes. Nous entendons bien ne donner ici que des "ordres de grandeurs" fournis par une étude relativement rapide étant donné l'étendue du problème.

En ce qui concerne la forme des signaux, si nous pouvons admettre qu'au niveau du cristal ils ont la forme de la courbe de Gauss donnée par l'effet Doppler mais élargie par des effets secondaires, nous ne connaissons pas la forme observée à la sortie de l'amplificateur. Nous pouvons toutefois admettre qu'elle se situe entre une forme différenciée et une forme vraie. Remarquons cependant que sur les photographies (Fig.14-16) qui correspondent au maximum de résolution, les raies apparaissent plus près de la forme værie (le signal est presque entièrement situé en dessous du niveau zéro eù se distingue le bruit). Une étude expérimentale de l'amplificateur permet de suivre l'évolution d'un signal caractérisé par un spectre en fréquence donné.

Ce test montre que la réponse à une impulsion rectangulaire de durée supérieure à 10 μ s et de niveau voisin de celui d'une raie est facilement décelable ; le signal est cependant très déformé pour les impulsions brèves (la photographie 17 représente la réponse à une impulsion de 50 μ s). De plus, la réponse à 2 impulsions de 50 μ s séparées de 50 μ s est constituée par 2 signaux nettement séparés (reproductionsfig.18 & 19). Pour simuler 2 raies très voisines, nous avons déformé 2 sinusoïdes séparées de 250 μ s (Cliché Réponse de l'amplificateur

the state of the case of the state of the state

Fig.17 : 1 impulsion de 50 µc.

Fig.18 : 2 impulsions de 50 µs. séparées de 50 µs.



Fig.19 : 2 impul stons de 50 µs. séparées de 50 µs



Fig.20 : 2 sinusoldos défornées séparées de 250 µc.



Fig.21 : 2 sinusofdes déformées séparées de 250 µs.



Fig.22 : 2 sinus des séparées de 40 ms.



Pig.23 : 1 sinuso5de de période 2 000 µs.



Fig.24 : l sinusofde de période l 000 μs.



Fig.25 : 2 sinus des de période L 000 μs. séparé de 1 000 μs.

fig.20 ; le cliché fig.21 représente le même phénomène mais 5 fois plus étalé). La photographie de la figure 22 montre la transmission de 2 signaux sinusoïdaux séparés de 40 µ s. Enfin, à l'aide d'une seule période de sinusoïde, nous constatons que la différentiation varie avec la fréquence, mais, lorsque la durée d'une sinusoïde est voisine de la durée d'observation d'une raie (voisine de lo00 µ s), le signal obtenu est assez près de sa forme initiale (Clichés fig.23 : durée 2000 µ s ; fig.24 : durée lo00 µ s ; fig.25 : 2 sinusoïdes de lo00 µ s séparées de lo00 µ s).

Dans le cas où l'on désire obtenir le maximum de résolution, sachant que l'intervalle de temps qui sépare 2 raies consécutives est toujours supérieur à 400 µs, les résultats obtenus peuvent être considérés comme très satisfaisants, aucune limitation du pouvoir de résolution ne pouvant être attribuée à l'amplificateur. Ce dernier élargit toutefois les signaux auxquels on s'intéresse en les reproduisant sous une forme qui est ni différenciée, ni vraie, mais cependant plus proche de la seconde que de la première des 2 formes.

Le signal résultant de la composition de plusieurs raies dépend non soulement de la forme de celles-ci mais aussi et dans de grandes proportions de leurs intensités relatives.

Pour un groupe de transitions $J_{\overline{K}} \rightarrow (J + 1)_{\overline{K}}$ de la molécule dans l'état fondamental, la loi de répartition des intensités des raies d'absorption devrait être de

- 13 -

la forme $\lim_{(J+1)^2 - K^2} (3) \text{ qui est une fonction}$

décroissante de |K| et où μ est une constante. Il faut en outre faire intervenir ke poids statistiques de spin donnés par T. OKA et coll. (3), les intensités relatives des raies |K| = 0 et |K| = 3p doivent être respectivement multipliées par les rapports $\frac{6}{5}$ et $\frac{12}{5}$. L'observation des transitions 12-13 (Clichés fig. 14 et 16) montre que ces théories ne sont pas vérifiées. Le rapport expérimental des intensités des raies de même poids statistique de spin est très voisin 1 pour toutes les raies nettement résolues, alors que do la théorie nous donne un résultat très variable suivant les valeurs de K . Par exemple, le rapport

Intensité de la raie |K| = 6 devrait être de 5,3; ce qui Intensité de la raie |K| = I2

est en total désaccord avec le rapport expérimental. Il en est de même pour les raies de poids statistiques de spin. différents : sans tenir compte de la décroissance avec | K ,

le rapport Intensité de la raie |K| = 6 devrait être Intensité de la raie |K| = 7

de 2,4 (Il devrait être de 2,67 en tenant compte de la décroissance avec |K|); or, on trouve expérimentalement une valeur voisine de 1,25.

- 14 -

Tear CI-depoor	ND GOTTIE TOD T	1001197009 1010	
Décroissance avoc K :	Poids Statistique	Intensités théoriques rolatives	Intensités expérimen- tales appro- ximatives
l	1,2	l,2	-
1	l	1	-
0,98	l	0,98	-
0,95	2,4	2,30	
0,905	l	0,9	-
0,85	l	0,85	0,7
0,79	2,4	1,9	1,2
0,71	l	0,7	1
0,62	l	0,6	l ·

1,25

0,4

0,28

0,36

Le tableau ci-dessous donne les intensités relatives des raies

K

0

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

0,52

0,41

0,284

0,148

Les raies |K| = 4 a |K| = 12 apparaissent sur les photographies comme nettement résolues ; de plus, la comparaison entre les mesures et les fréquences calculées (voir dernière partie) permet d'affirmer que le maximum du signal n'est pas modifié par la présence des raies voisines. Nous devrions donc pouvoir reproduire on tenant compte des résultats théoriques précédemment cités, la partie du signal qui

1

1

2,4

2,4

1,25

1

0,9

0,8

contient ces raies en composant des courbes de Gauss dont la largeur à mi-hauteur (240 KHz) a été grossièrement mesurée sur les photographies des figures l4 et l6 (La précision de cette mesure est peu importante car nous ne nous occupons que des intensités relatives des composantes). Les constructions ainsi obtenues, aussi bien en forme vraie (Fig.26) qu'en forme différençiée (Fig.27) ou qu'en forme "intermédiaire" (Fig.28) sont, en ce qui concerne les intensités relatives des raies, très différentes des oscillogrammes photographiés. La forme "intermédiaire" est obtenue de façon empirique en tenant toutefois compte de la réponse de l'amplificateur ; nous avons pris la somme du signal en forme vraie et du signal différencié lorsque le maximum de ce dernier est égal à la moitié du maximum du signal précédent.

Pour les transitions 5 —> 6, la comparaison est peut-être plus difficile car le nombre des raics est beaucoup plus faible mais le désaccord reste évident (Fig.32-33-34 et Cliché fig.10). Pour obtenir les formes théoriques, nous avons pris 120 KHz de largeur de raies, ce qui correspond à une largeur couramment atteinte dans la cellule 2.

Devant cette différence, nous avons préféré baser les considérations ultérieures sur des intensités voisines de celles observées et non sur les intensités théoriques qui ne sont absolument pas confirmées par l'expérience.

- 16 -







8 7

6 5 4 3 2,10

IKI= 12

11











à $|\mathbf{K}| = 3p$ (p entier ≥ 0) sont multipliées par le facteur 1,25 par rapport aux autres qui sont toutes égales. Notons alors que ces constructions sont beaucoup plus ressemblantes aux photographies des figures 14-16 et 10.

Pour expliquer l'évolution du signal obtenu à l'aide des 2 cellules nous pouvons donc considérer que l'amplificateur ne limite pas la résolution et que les intensités relatives des raies sont voisines (intensités expérimentales).

Interprétation de l'évolution du signal dans la collule 2:
 Dans la collule 2, en ne faisant varier que la pression, il est possible d'observer les transitions 5→6 de la molécule dans son état fondamental sous la forme d'une raie unique ou de 4 raies distinctes ; la différence est due à la variation de la largeur des raies lorsque la pression évolue de 30.10⁻³ T. à 3.10⁻³ T.

L'élargissement qui résulte des chocs des molécules entr'elles est donné par $2 \bigtriangleup \end{pmatrix} = \frac{2}{2 \amalg C}$ où $\zeta = \frac{\lambda}{\sqrt{*}}$; $\sqrt{*}$ est la vitesse la plus probable de la molécule. z $\sqrt{*} = \sqrt{\frac{2 \amalg C}{m}}$ λ : le libre parcours moyen est donné en cm. par :

 $\lambda_{cm.} = \frac{kT}{\alpha \tilde{l} \ell P \phi^2} \quad (10) \ (11) \ \text{et} \ (12) \ \text{où} \ k \ \text{s'exprime}$ on erg/_k. C.G.S.

P. en baryes et \emptyset diamètre efficace de la molécule en cm. \propto est un coefficient qui varie suivant les auteurs, il vaut l (10), $\sqrt{2}$ (11) ou 2 (12). La section efficace des molécules de trioxane est pratiquement impossible à déterminer à l'aide de sa constitution car elle fait intervenir des grandeurs inconnues comme les forces d'intéraction entre les molécules. Nous allons essayer d'en donner un ordre de grandeur. Nous poserons

 $2\Delta V_2 = aP$ avec $a = \frac{\chi \sqrt{2} \phi^2}{\sqrt{mkT}}$.

De la môme façon que précédemment, nous pouvons construire avec les intensités expérimentales, le signal théorique correspondant aux transitions $5 \rightarrow 6$ pour des largeurs de raies variant de 20 en 20 KHz à partir de 80 jusqu'à 280 KHz (Fig.38 à 59).

Nous romarquons que l'évolution des formes en fonction de 2 \triangle) est très lente au dessus de 240 KHz, et très rapide dès que 2 \triangle) \langle 140 KHz. Les courbes sont très proches des signaux observés pour diverses pressions ; elles ont été tracées en choisissant une hauteur maximale indépendante de la pression. Par comparaison entre les oscillogrammes et ces courbes, nous pouvons établir assez grossièrement une correspondance entre la pression et la largeur des raies. Cette correspondance est établie lorsque la vitesse de balayage et la bande passante de l'amplificateur sont accordées pour donner le signal sous **l**a forme la plus proche possible de sa forme vraie. Le début de résolution servant de repère, nous avons limité notre comparaison à 2Δ \langle 250 KHz, les erreurs étant trop importantes au dessus de cette valeur. En outre, l'énergie envoyée dans la cellule est limitée à une valeur telle

que le phénomène d'élargissement par saturation soit

- 18 -











































négligeable. On trace de cette façon la courbe représentant $(2\Delta V)^2$ en fonction de P² (Fig.60). Ce graphique est basé sur les formes vraies et sur les formes "intermédiaires". Dans les 2 cas nous obtenons une zone de pointés très particulière présentant un "virage" assez inoxplicable lorsque $P < 14.10^{-3}$ T. Les domaines d'erreur sont importants pour les fortes pressions car les mesures sont plus imprécises, mais ils diminuent rapidement aux faibles pressions et, quelle que soit la forme utilisée, ils convergent vers $2\Delta V = 100$ KHz. Nous pouvons ainsi affirmer que dans la cellule 2, la largeur de raie est voisine de 100 KHz lorsque la pression est inférieure à 3.10^{-3} T.

Si on groupe tous les élargissements qui ne dépendent pas de P sous la forme

 $A^{2} = (2 \Delta V_{1})^{2} + (2 \Delta V_{3})^{2} + (2 \Delta V_{4})^{2} + (2 \Delta V_{5})^{2} \text{ on peut}$ écrire $2 \Delta V = \sqrt{A^{2} + a^{2} P^{2}}$. La relation entre $(2 \Delta V)^{2}$ et P^{2} où A^{2} et a^{2} sont des paramètres devrait être linéaire. Il faut toutefois noter que les conditions expérimentales sont telles que $2 \Delta V_{3}$ et $2 \Delta V_{5}$ sont négligeables devant les autres termes. Du point de vue expérimental, c'est dans la zone qui correspond à la forme vraie que nous pouvons avoir le résultat le plus linéaire. En prenant une inclinaison moyenne, mais en gardant 100 KHz comme limite inférieure de $2 \Delta V$ on peut déterminer les paramètres A et a : A = 100 KHz a = 7,1.10⁶ Hz/T.

La connaissance de la nous donne un ordre de grandeur du diamètre officace de la molécule :

$$\phi = \sqrt{\frac{a \sqrt{mkT}}{C\sqrt{2}}} = 9,8 ; 8,2 \text{ ou } 6,9 \text{ A}^{\circ} \text{ suivant}$$

- 19 -




1144 ····· 109 ····· 159 ····· 209 ····· 238

que x vaut 1, $\sqrt{2}$ ou 2. Grandeur qui semble raisonnable étant donné la structure et les dimensions de la molécule de trioxane (2).

Nous nous sommes, dès le départ, affranchis de l'élargissement par saturation $2\Delta V_3$ que nous pouvons facilement mettre en évidence à partir de raies bien résolues. L'évaluation de cette grandeur est difficile ; nous ne sommes pas équipés dans le laboratoire pour faire des mesures de puissance et nous ne disposons pas de sources suffisamment puissantes pour élargir les raies de façon importante. De plus, le bruit du cristal croît avec la puissance plus rapidement que le signal ce qui diminue la sonsibilité et détruit la résolution. Nous avons toutefois veillé à ce que cette cause d'élargissement soit toujours négligeable.

Le paramètre A² représente la somme des carrés des élargissements parmi lesquels celui qui fait intervenir la section du guide et qui est à l'origine de la différence des signaux obtenus à l'aide des 2 cellules.

Interprétation de l'évolution du signal dans la cellule 1 : La seule différence entre les manipulations effectuées dans les cellules 1 et 2 réside dans l'emploi d'un guide de section différente dans le premier cas. Les conditions expérimentales étant identiques à celles des manipulations précédentes (2△√₃ et 2△√₅ maintenues très faibles), il faut attribuer la "non résolution" de la raie à l'élargissement dû aux choes des molécules contre les parois. De la môme façon que pour la cellule 2, nous avons établi la correspondance entre $(2 \triangle V)^2$ et P² (Fig.61). Les zones obtenues ne présentent pas la môme descente vers les faibles largeurs pour les basses pressions ; elles restent assez linéaires et ne convergent plus comme les précédentes. L'énergie totale envoyée étant réduite pour éviter l'élargissement par saturation, le signal observé est faible et il n'est plus possible d'effectuer des pointés en dessous de $4 \cdot 10^{-3}$ T. Pour les pressions inférieures à cette valeur, les courbes sont obtenues pas extrapolation. La limite inférieure de $2 \triangle V$ est comprise entre 140 et 165 KHz si on ne tient compte que des formes vraies et "intermédiaires" ; Nous pouvens ainsi considérer que $2 \triangle V$ est toujours supérieur à 140 KHz dans la cellule 1 dont les dimensions sont 10,67 mm x 4,32 mm. Appliquens la formule théorique qui donne $2 \triangle V_4 = \frac{28}{8} \sqrt{\frac{RT}{8 \text{TT}}^3}$

on obtiont $2 \Delta V_4 = 13,5$ KHz. Môme en supposant que dans les 100 KHz de largeur obtenue dans la cellule 2 pour une pression très faible, l'élargissement $2 \Delta V_4(2)$ est négligeable, il est impossible d'expliquer à l'aide de la valeur numérique précédente la différence de résolution ; en effet, la variation de la largeur globale de la raie no serait que de quelques KHz.

$$2\Delta V(1) = \sqrt{(2\Delta V(2))^2 + (2\Delta V_4(1))^2} = \sqrt{(100)^2 + (13,5)^2} = 101 \text{ KHz},$$

soit une variation de l KHz par rapport à $2 \bigtriangleup (2)$. L'élargissement donné par la formule est donc beaucoup trop faible. Si dans le terme :

$$A^{2} = (2 \triangle V_{1})^{2} + (2 \triangle V_{3})^{2} + (2 \triangle V_{4})^{2} + (2 \triangle V_{5})^{2}, \text{ on}$$

admet que l'élargissement électronique $2 \Delta v_5$ et l'élargissement

- 22 -

par saturation $2\Delta v_3$ sont négligeables (ce qui semble raisonnable d'après les précautions expérimentales prises et les remarques faites au cours des paragraphes précédents), on peut déterminer l'élargissement $2\Delta v_4(2)$ dans la collule 2 après avoir calculer la largeur Doppler à la fréquence de 63,3 GHz : $\frac{2\Delta v_1}{V} = \frac{2}{V_{\phi}}\sqrt{\frac{T}{M}} \sqrt{2R \log 2} = 1,31.10^{-6} \text{ d'où } 2\Delta v_1 = 83 \text{ KHz}$

qui donne: $2 \Delta v_4^2 (2) = \sqrt{A^2 - (2 \Delta v_1)^2} = \sqrt{(100)^2 - (83)^2} = 56 \text{ KHz}.$

Si nous supposons que la formule qui donne $2 \Delta V_4$ reste valable du point de vue relatif, elle nous donne le rapport des élargissements $2 \Delta V_4$ dans les 2 collules :

$$\frac{2 \triangle V_4(1)}{2 \triangle V_4(2)} = \frac{s_1 v_2}{s_2 v_1}$$

or, par mètre : $S_1 = 2(x_1 + y_1)$; $V_1 = (x_1 \cdot y_1)$; $S_2 = 2(x_2 + y_2)$ ot $V_2 = (x_2 \cdot y_2)$ avec $x_2 = 22,86$ mm. et $y_2 = 10,16$ mm.

d'où:
$$\frac{2 \bigtriangleup v_4(1)}{2 \bigtriangleup v_4(2)} = \frac{(x_1 + y_1) (x_2 \cdot y_2)}{(x_2 + y_2) (x_1 \cdot y_1)} = 2,3$$
 et, dans

les conditions exprimées précédemment on obtient $2\Delta v_4(1) =$ 129 KHz, ce qui nous permet d'en déduire la largeur de la raie pour une pression faible dans la collule l :

$$2\Delta \hat{V}(1) = \sqrt{(2\Delta \hat{V}_1)^2 + (2\Delta \hat{V}_4(1))^2} = \sqrt{(83)^2 + (129)^2} = 160 \text{ KHz}$$

sensiblement en accord avec les pointés effectués.

La formule théorique de $2\triangle \frac{1}{4}$ semble donc valable du point de vue relatif d'autant qu'une erreur $\delta(2\triangle \frac{1}{2})(2)$ donnée ontraîne sur $2\triangle \frac{1}{2}(1)$ une erreur

$$(2\Delta V(1)) = \frac{5.3(2\Delta V(2)) \times S(2\Delta V(2))}{2\Delta V(1)} = 17 \text{ KHz}$$

si on néglige les erreurs sur $2\Delta V_1$ et sur le rapport $\frac{S_1 V_2}{S_2 V_1}$

La pente moyenne de la courbe $2\Delta \hat{V}(1)$ en fonction de P vaut dans ce cas $a(1) = 5,8.10^6 \text{ Hz}_{T.}$, ce qui donne pour le diamètre efficace des molécules les valeurs 8,85 ; 7,4 ou 6,25 A° suivant que α vaut l, $\sqrt{2}$ ou 2.

d) - Avantages de l'utilisation du guide surdimensionné :

~ Pour deux raisons principales, l'emploi du guide surdimensionné est avantageux lorsqu'on désire obtenir une bonne résolution.

- Comme nous venons de le voir, les chocs des molécules contre les parois jouent un rôle important dans la largeur de la raie.

- La grandeur de la section du guide RG 52 U permet d'obtenir un signal convenable aux faibles pressions sans limiter le pouvoir de résolution en élargissant les raies par saturation. Notons que, dans la cellule l, pour une pression de 10^{-2} T. le rapport $\frac{s}{b}$ de la plus grande des raies est de 2 alors qu'il vaut encore 4 pour une pression de 3.10⁻³ T. dans la cellule 2. A l'aide de la cellule 2, nous avons pu ainsi découvrir pour le trioxane, un spectre de rotation très dense. Les clichés des figures 62-63-64 représentent une partie de l'état excité le plus abondant appartenant aux transitions $12 \rightarrow 13$ et l'évolution du signal pour une vitesse de balayage et une pression qui décroissent. Elles nous laissent prévoir que de nombreuses raies n'ont pas été mesurées parce qu'elles n'ont pas été résolues.

∼ Nous pouvons donc nous poser le problème de savoir s'il ne serait pas avantageux d'augmenter encore la section du guide.

-Du point de vue de l'élargissement par saturation, pour l'étude de cette molécule les hyperfréquences sont obtenues par multiplication et de ce fait la puissance utilisable est limitée. Au dessus de 75 GHz, nous utilisons généralement toute la puissance disponible sans observer d'élargissement notable par saturation lorsque la collule 2 est employée.

-Examinons le problème de la résolution en elle-môme. En supposant que $2\Delta v_4$ est linéaire en fonction de $\frac{S}{V}$, posons $2\Delta v_4 = B \frac{S}{V}$. De la valeur de $2\Delta v_4(1)$ on peut tirer $B = \frac{2\Delta v_4(1)}{\frac{S}{V}} \simeq 200$ KHz mm. Supposons en outre que le grand

côté et le petit côté de tous les guides soient dans le môme rapport r (ceci est approximativement vérifié ; r \simeq 2,25)

$$\frac{S}{V} = \frac{2(x+y)}{xy} = \frac{2(r+1)}{ry} \sim \frac{2.9}{y}$$

- 24 -

Résolution de l'état excité le plus abondant (Transitions 12-+13) -4, -1,0, 3, 5, 6, 8, 10, 12, 13 mannam Fig. 62

mmmm

-4, -1,0, 3,5,6,8,10,12,13 Fig.63

-4,3,2-1, 0, 1, 2,3, 4,5, 6,7,8,9

M.M.M.M.M.



Traçons alors la courbe $(2 \triangle V_4)^2$ en fonction de y: $(2 \triangle V_4)^2 = (200 \times \frac{2.9}{y})^2 \text{ Hz}^2$ (Fig.65) (y en mm, $2 \triangle V_4$ en KHz).

On peut se rendre compte qu'il devient relativement peu intéressant d'employer des guides dont la plus petite dimension est supérieure à 10 mm. Néanmoins pour mieux apprécier l'influence de la section, nous avons tracé (Fig.66) les courbes $2\Delta \hat{V} = \sqrt{C^2 + \frac{B^2 S^2}{r^2}}$: largeur totale de la raie en fonction de y pour des valeurs de y comprises entre 4 et 40 mm, et pour plusieurs valeurs de C (C'est-à-dire de $(2\triangle V_1)$ si on néglige les autres élargissements) comprises entre 40 et 260 KHz. L'évolution de $2\Delta y$ en fonction de y est alors facile à suivre. Cette variation est faible pour y supérieur à 10 mm, mais très rapide pour des guides de petites sections ; elle dépend fortement de la valeur de C. Lorsque la fréquence est peu élevée, les termes $2 riangle V_1$ et par suite C sont faibles et c'est dans ce cas que les dimensions du guide ont la plus grande importance quant à la résolution. Dans notre cas, le spectre de rotation de cotte molécule n'est intéressant qu'à partir des transitions $5 \rightarrow 6$; la largeur $2 \Delta V_1$ correspondante est déjà de 83 KHz. D'après les courbes, la largeur de raie dans une cellule telle que y = 20 mm serait voisine de 88 KHz soit une diminution par rapport à la cellule 2 de 12 KHz ; même on utilisant un guide encore plus grand, nous no pourrions reculer la limite jusqu'à une valeur inférieure à 83 KHz. La représentation du signal théorique pour $2 \bigtriangleup = 80$ KHz (Fig. 38 ot 39) montro qu'il est de toute façon impossible de résoudre une raie supplémentaire sans diminuer l'offet Doppler.



Influence de la section du guide sur la largeur de raie

Il on ost de même pour les transitions $12 \rightarrow 13$ pour lesquelles $2 \bigtriangleup v_1 = 180$ KHz, la diminution de la largeur de raie serait encore moins sensible (Fig.66). Il est possible de calculer à l'aide des "ordres de grandeurs" qui viennent d'être établis la largeur des transitions $12 \rightarrow 13$. A ces fréquences et dans la cellule 2, nous devens avoir pour une pression de 5.10⁻³ T. une largeur

- 26 .

$$2\Delta V = \sqrt{(2\Delta V_1)^2 + (2\Delta V_4)^2 + a^2 P^2} = \sqrt{(180)^2 + (56)^2 + (35)^2} = 192 \text{ KHz}.$$

Représentons en forme vraie, pour une largeur de raie de 200 KHz, le signal correspondant aux valeurs de | K comprises entre 0 et 6 (Fig.67). De la comparaison de cette construction avoc los photographios des figures 14 et 16, il somblerait, on se basant sur le degré de résolution des raies les moins résolues, que la largeur de raie obtenue par le calcul soit un pou faiblo. La construction de la figure 29 effectuée avec une largeur de raie de 240 KHz se rapproche micux des oscillogrammes. Mais, il faut signaler que sur les photographics, la résolution est moins bonne que colle observée effectivement lors des mesures. L'instabilité du klystron employé (4mm. Philips) est telle que pour maintenir un certain nombre de raies sur l'écran de l'oscilloscope, nous sommos obligés d'utiliser une vitesse de balayage plus importante qui ne correspond pas au maximum de résolution. Cette étude entreprise à l'aide d'une cellule en guide 1,25 cm. nous donnerait, pour une pression de 10⁻² T., une largeur de raie

$$2\Delta V = \sqrt{(2\Delta V_1)^2 + (2\Delta V_4(1))^2 + (a(1)P)^2} = \sqrt{(180)^2 + (129)^2 + (56)^2} = 229 \text{ KHz}.$$









D'après le graphique de la figure 29, nous n'htiondriens pas de raie supplémentaire en utilisant la cellule 2 par rapport à la cellule 1.

Une étude des transitions $18 \rightarrow 19$ est envisagée dans une cellule en guide 3 cm. Sachant que la largeur Doppler est de 262 KHz, ces considérations nous laissent l'espoir d'obtenir pour une pression de 5.10⁻³ T., une largeur de raie voisine de

$$2\Delta v = \sqrt{(2\Delta v_1)^2 + (2\Delta v_4(2))^2 + a^2 p^2} = \sqrt{(262)^2 + (56)^2 + (35)^2} = 270 \text{ KHz}, \text{ co}$$

qui nous permettrait de séparer les raies correspondant à |K|supérieur à 2 (La figure 68 représente, en forme vraie, le signal correspondant aux faibles valeurs de |K| pour une largeur de 280 KHz).

Une étude de cos transitions a été faite dans une cellule en guide 1,25 cm ; soules los transitions qui correspondent à |K| supérieur à 3 ont été observées (La résolution étant médiocre, la raie |K| = 4 n'a pas été mesurée de façon précise).

Môme si l'on admet une pression de 10⁻² T. la largeur des raies vaut

$$2\Delta y = \sqrt{(2\Delta y_1)^2 + (2\Delta y_4(1))^2 + (a(1)P)^2} = \sqrt{(262)^2 + (129)^2 + (56)^2} = 298 \text{ KHz}.$$

Cette largeur reste beaucoup trop faible pour expliquer la "non séparation" de la transition |K| = 3 qui est distante,

d'après los fréquences calculées, de 380 KHz de la transition |K| = 2. Il faudrait en admettant 400 KHz de largeur de raie (Fig.69) et en groupant les termes autres que $(2\Delta v_{1})$ dans D, avoir D = $\sqrt{(400)^2}$ - $(262)^2$ = 302 KHz, grandeur qui no dépend théoriquement pas de la fréquence et qui est inexplicable d'après les résultats obtenus pour les autres transitions. L'origine de cette différence est probablement plus liée à la sensibilité qu'au pouvoir de résolution. Ces raies ont été mesurées avec un spectromètre différent de celui utilisé pour les autres transitions. On utilise l'harmonique 3 d'un klystron peu puissant et très instable (4mm Philips). L'amplificateur no possède pas de bande passante variable et son bruit est supériour à colui des amplificateurs actuellement en service. Enfin la puissance de la source à 200 GHz est très limitée ot la pression à laquelle sont faites ces mesures est supérieure à 10^{-2} T. Tous ces facteurs nuisent au rapport $\frac{s}{b}$ et il semble ainsi qu'il faille attribuer la "non résolution" de la raie K = 3 au manque de sensibilité de l'appareillage plutôt qu'à une limitation du pouvoir de résolution.

Pour los transitions déjà étudiées de cette molécule dans l'état fondamental, le tableau récapitulatif ci-dessous montre que :

- Il ne sora jamais possible de séparer les raies |K = 2

- Sauf pour los transitions $4 \rightarrow 5$ et $5 \rightarrow 6$, lo gain en résolution résultant de l'utilisation d'un guide de section très grande par rapport au guide 3 cm. est négligeable ; le guide 3 cm. devant permettre de séparer toutes les raies |K| > 2. - Toutos les transitions telles que J <6 doivent être étudiées à l'aide d'une cellule en guide de section supérieure à celle du guide 3 cm.

Transitions	2→3	$3 \rightarrow 4$	4→5	5	6↔7	12	18→19
Fréquences en GHz	3 1, 6	42,2	52,7	63,3	73,8	137 ,1	200,3
Séparation entre $ K = 1$ et K = 2 en KHz	30	50 •	60	70	90	160	230
Séparation entre $ K =2$ et K =3 en KHz	-	80	100	120	140	260	380
Séparation entre $ K = 3$ et K = 4 en KHz		-	140	170	200	370	540
Effet Doppler : 2 AV 1 en KHz	41,5	55,5	69	83	97	180	262
2∠W dans un gui- de 1,25 cm. avec							
$P = 10^{-2} T.$	1 48	152	157,5	164	171,5	229	298
2∆V dans un gui de 3 cm. avoc							
$P = 5.10^{-3} T.$	78	86,5	96	106,5	117,5	192	270
$2 \triangle \gamma$ dans un gui- de tel que y= ∞ et P =5.10 ⁻³ T. (conditions idéa-	54 5	66	78	07	103	184	265
LUS/.	94,9	00	10	71		L 04	209

2 C 1

Nous avons peu de renseignements théoriques quant aux écarts entre les différentes transitions qui correspondent aux états excités, mais il semble peu probable, surtout en haute fréquence, de pouvoir observer d'autres raies en utilisant des guides de sections plus importantes que celle du guide 3 cm.

On peut donc admettre que le guide actuellement employé dans le laboratoire est, du point de vue du pouvoir de résolution, de section suffisante pour l'étude de notre molécule.

Le problème serait cependant à reconsidérer s'il nous était donné de posséder un jour des sources plus puissantes.

Cette étude des largeurs de raies a été basée sur les transitions $5 \rightarrow 6$; les transitions $12 \rightarrow 13$ auraient pu nous fournir des résultats plus précis mais, l'énergie hyperfréquence produite à partir d'un multiplicateur à "moustache" très instable (4) fournit une puissance utilisable dont le niveau se modifie trop au cours du temps. Dans ces conditions, il paraît impossible d'espérer que la puissance utilisable puisse rester constante lorsqu'en change la cellule du spectromètre.

Le problème des intensités relatives reste à résoudre et il faut en conclusion signaler que cette étude de l'évolution de la largeur des transitions est accessoire ; elle nous a été suggérée par la structure du spectre de rotation de la molécule de trioxane dans son état fondamental. Notre but reste en réalité de relever un spectre de rotation aussi complet que possible. De nombreuses raies supplémentaires ont pu être mesurées grâce aux modifications que nous venons de décrire.

II.3 - Mesures de fréquence :

a) - Méthodes :

Dans le laboratoire, los mesures de fréquence sont faites à partir d'un étalon 5 MHz (13) dont la fréquence est comparée à colle d'un étalon international. Nous avons employé 2 méthodes différentes basées cependant sur le même principe : un générateur délivre une fréquence moyenne bien définie que nous multiplions et mélangeons à l'aide d'un cristal avec la fréquence issue de la source. Le battement de fréquence variable est envoyé à l'entrée d'un récepteur. Chaque fois que sa fréquence coîncide avec celle du récepteur, on obtient un transiteire que nous appellerons marqueur de fréquence et qui est envoyé sur la seconde voie de l'oscilloscope. La coîncidence entre le marqueur et la raie détermine la fréquence d'absorption du gaz étudié.

La première méthode (Fig.70) utilise comme générateur de base un quartz de fréquence légèrement variable autour de 5 MHz. Cette fréquence est successivement multipliée par 10, 3 et 3 ; le générateur délivre ainsi une fréquence voisine de 450 MHz comportant encore du 150 et même du 50 MHz. Le battement avec la source du spectromètre est détecté par un récepteur fixe réglé sur 10,480 MHz.

Supposons le quartz réglé à 5 MHz, nous obtenons des battements de fréquence nulle tous les 50 MHz (ceux-ci sont







FIG.71 : MESULE IN FREINENCE : 2" METHODE



roprésentés en pointillés sur la fig.72), et nos marqueurs de fréquence en sont espacés de ± 10,480 MHz. La variation de fréquence permise au niveau du 5 MHz est suffisante pour couvrir toute la gamme de fréquence en n'utilisant que les marqueurs qui correspondent à la fréquence (n x 450 ± 150) MHz dès que la fréquence de la source à mesurer est supérieure à 25 GHz. La fréquence du quartz est mesurée à l'aide d'un compteur piloté par l'étalen du laboratoire. Cette méthode est simple et rapide d'emplei, mais, elle ne permet pas de mesurer des fréquences supérieures à 40 GHz car, le niveau des harmoniques du 450 MHz est trop faible à cette fréquence (à 36 GHz, c'est l'harmonique 80 du 450 MHz qui fournit le battement de base).

Pour mesurer des fréquences fondamentales plus élevées, nous utilisons une autre méthode (14). La fréquence moyenne est celle d'un klystron 2 à 4 GHz (Fig.71). Celui-ci peut être stabilisé en phase sur l'une des fréquences $n(120 \pm 30)$ MHz à l'aide d'un synchriminateur piloté par l'étalon. Nous utilisons alors un récepteur accordable sur une gamme allant de l à 55 MHz. Pour chaque raie, nous mesurens la fréquence d'accord du récepteur au moyen d'un générateur annexe compté avec précision.

Cotto méthodo, plus complexe que la précédente, permet de mesurer des fréquences élevées. Nous ne l'avons utilisé que pour des fréquences inférieures à 80 GHz, mais il est probable qu'elle peut être employée au dessus de cotte valeur.

- 32 -

b) Précision des mesures : Toutes les mesures sont obtenues en prenant la moyenne des mesures pour les 2 sens de balayage de la source. La déformation électronique d'une raie étant assez mal connue, il est difficile de déterminer le point qui correspond au maximum d'absorption.

Nos conditions expérimentales sont telles que les signaux observés nous semblent proches de leur forme vraie, c'est pourquoi nous pointons le maximum du signal (Fig.73). L'erreur due à cette indétermination est théoriquement nulle car les écarts entre le maximum d'absorption et le point de référence s'inversent avec le sens de balayage. Ceci est vérifié quelle que soit la déformation de la raie introduite par l'amplification (Fig.74).

La source d'erreur la plus importante est certainement celle qui a pour origine la non linéarité de la vitesse de balayage.

Soit t le temps de réponse de la voie signal d'absorption et t' le temps de réponse de la voie marqueur de fréquence. Si b est la vitesse de balayage, l'écart entre la fréquence réelle et la fréquence mesurée est $b(t - t^i)$ Pour l'autro sons do balayage, si la vitesse a môme valeur absolue b, l'écart est -b(t - t'); ces erreurs se compen-2 f(sent. Or, nous avons remarqué que, dans cortaines conditions. pour une tension réflecteur rigoureusement fixe, une raie peut apparaître 2 fois sur l'écran de l'oscilloscope ; elle peut même apparaître 3 fois pour une tension de balayage faible, l'écart entre ces raies étant très variable. Ce phénomène s'explique assez facilement si l'on admet que la source est modulée par une tension à peu près sinusoidale à la fréquence du réseau (Fig.75 et 76). Cotte modulation parasite a pour principale origine le chauffage en courant alternatif du filamont du klystron ; il a été facile d'y romédier par l'emploi d'un courant continu.

- 33 -



FIG. 76 Modulation parasite et balayage linéaire

FIG. 75 Modulation parasite

- 34 -

Essayons de chiffrer la linéarité du balayage nécessaire pour obtenir une précision donnée. Soit $\frac{b(t - t')}{2 \, \text{IL}}$ l'écart en fréquence pour un sens de balayage donné, si b' est le module de la vitesse de balayage dans l'autre sens, l'erreur en fréquence sur la mesure sera :

$$\Delta F = \frac{(t - t') (b - b')}{2 T (}$$
 (Fig. 77 et 78).

Nous observons en moyenne une différence de 500 KHz entre les 2 sens de balayage; o'est-à-dire que $\frac{(t - t')(b + b')}{2 \prod}$ =500 KHz d'où $\triangle F = \frac{500(b - b')}{b + b'}$ KHz $\simeq \frac{\Delta b}{b}$ x 5.10² KHz.

Pour obtenir une erreur absolue inférieure à 30 KHz, il faut done une erreur relative sur b inférieure à 6%; valeur qui doit comprendre les modulations parasites, la non linéarité de la dent de seie qui pilote la source et la différence entre les formes des signaux observés dans les 2 sens de balayage. La figure 79 donne une idée de l'erreur commise lorsqu'une tension sinusoïdale parasite est ajoutée au balayage en dent de seie.

Les erreurs de pointés dues au manipulateur sont fortement favorisées par la largeur des marqueurs (Clichés fig. 81) et par l'instabilité de la source (Pour obtenir les figures 14, 80 et 81, nous avons photographié, sur le même cliché, 2 passages successifs du spot). Cependant, ces erreurs peuvent être fortement réduites en prenant la moyenne d'un grand nombre de mesures et en réduisant au maximum l'amplitude des marqueurs pour en diminuer la largeur apparente.



The second second

Une amélioration importante pourra être apportée par le balayage forcé de sources stabilisées en fréquence, réduisant ainsi la différence (b - b') et facilitant le travail du manipulateur. Enfin, il est probable qu'une fois cette amélioration apportée, nous serons obligés de réduire la largeur des marqueurs.

III - ETUDE DU SPECTRE DE ROTATION DE LA MOLECULE DE TRIOXANE.

III.1) Choix des transitions étudiées :

Le spectre de la molécule de trioxane présente, entre l0 et 200 GHz, l9 groupes de transitions appartenant au même type $J_{W} \longrightarrow (J + 1)_{V}$ (de 0 \rightarrow l à 18 \rightarrow 19).

Il est hors de question de mesurer tous ces groupes de transitions et nous nous sommes limités à coux qui sont le plus facilement accessibles à l'aide des sources dont nous disposons.

Les spectres visibles des transitions $2 \rightarrow 3, 3 \rightarrow 4$ et 4 -> 5 ne sont composés que d'un nombre très limité de raies; ils n'ont fait l'objet que d'une étude très rapide. Par contre les transitions 5->6 sont celles qui, en basse fréquence, présentent le plus d'intérêt car nous en avons observé et mosuré la fréquence d'environ 50. Pour les transitions $6 \rightarrow 7$ difficilos à atteindre jusqu'alors, une étude partielle a été entreprise pour déterminer la fréquence des raies qui correspondent à l'état fondamental. Après une recherche détaillée. il nous a été également possible de mesurer la fréquence de 150 raies qui correspondent aux transitions $12 \rightarrow 13$. Enfin, une analyse préliminaire des transitions $18 \rightarrow 19$ nous permet de connaître de façon précise la fréquence des raies qui correspondent à l'état fondamental et au premier état excité non dégénéré et, de façon un peu moins valable la fréquence d'autres transitions appartenant à plusieurs états excités.



1. A.

ł





L'identification des raies qui correspondent à l'état fondamental et au premier état excité non dégénéré est relativement facile ; ces transitions présentent une structure bion caractéristique qu'il nous a été possible de résoudre. Los figuros 82, 83 ot 84 reproduisent los résultats de nos mesures quant aux transitions $5 \rightarrow 6$, $12 \rightarrow 13$ et $18 \rightarrow 19$.

III.2 - Etude de l'état fondamental. Détermination des paramètres de rotation et de distorsion contrifuge:

La fréquence des raies est donnée par

 $F = 2(J + 1) (B - D_{JK} K^2) - 4 D_{J} (J + 1)^3$ (3)

a) - Détermination du paramètre D_{IV}:

La valeur du paramètre D_{JK} peut être obtenue à l'aide dos raies d'un scul groupe de transitions. Les transitions correspondant aux faibles valeurs de K n'étant pas résolues, la fréquence de la raie |K| = 0 n'est pas connue expérimentalement. Nous la déterminons par extrapolation de la courbe N - F K (Fig. 85 - 86) où N est une référence que nous prenons égale à la fréquence mesurée de la raie |K| = Jet où F K ost la fréquence de la raie K. La distance qui sépare les 2 raies extrêmes vaut dans ce cas 2 (J + 1) $|D_{JK}|$ J². La valeur de D_{JK} est négative ; son module cst donné par $2(J+1)J^2$.

Il faudrait, pour être plus exact, éviter l'extrapolation qui augmente les erreurs, c'est-à-dire utiliser 2 fréquences



mesurées ; $|D_{JK}|$ se présenterait sous la forme $\frac{N - F_{|K|}}{2(J+1)(J^2 - K^2)}$

Mais, pour avoir le maximum de précision, il faut prendre la fréquence $F_{|K|}$ qui correspond à la valeur de |K| la plus faible, or, la mesure de cette raie comporte probablement une erreur plus importante que les autres car elle se trouve être plus proche des raies non résolues |K| = 0, l et 2. De plus, en intégrant toutes les mesures dans le tracé de droite, la pente de celle-ci doit avoir une valeur plus proche de la valeur réelle. Nous préfèrent donc utiliser la grandeur F_{0} déterminée par extrapolation.

La promière valeur de D_{JK} a été obtenue à partir des transitions $12 \rightarrow 13$ qui donnent $|D_{JK}| = 2,030$ KHz. On peut admettre une erreur de ± 30 KHz sur la mesure de la fréquence fondamentale d'un klystron 4 mm. Nous avons utilisé l'harmonique 2 de ce klystron pour observer le spectre ; il nous faut donc prévoir une erreur de ± 120 KHz sur $F_{12} - F_0$, soit une erreur de ± 34 Hz sur D_{JK} . Il faudrait prendre $F_{12} - F_{|K|}$ avec |K| faible, mais, la variation qui en résulterait serait négligeable.

Les transitions $18 \rightarrow 19$ fournissent de la môme manière (Fig.86) une autre valeur de ce paramètre très voisine de la première : $|D_{JK}| = 2,031 \pm 0,015$ KHz (Le spectre a été observé à l'aide de l'harmonique 3 du môme klystron 4 mm). . L'erreur sur D_{JK} est probablement inférieure à colle annoncée car le principe môme de la détermination de ce paramètre élimine les causes d'erreurs "non systématiques" dont les mesures peuvent être entachées. Pour cette raison, nous avons également déterminé $|D_{JK}|$ à l'aide des transitions $5 \rightarrow 6$ et $6 \rightarrow 7$ (Fig.85).



Nous obtenons respectivement $2,0_8 \pm 0,3$ et $2,0_0 \pm 0,16$ Dans ces 2 cas,les erreurs sont calculées à partir de l'écart qui sépare les raies |K| = J et |K| = 3.

Le tableau ci-dessous constitue une récapitulation de ce calcul.

Transitions	N-F _O en KHz	△(N-F _O) ou △(N-F ₃) on KHz	D _{JK} en KHz	D ^{]K}	△D _{JK} cn KHz	$\left D_{JK}(18) - D_{JK}(1) \right $ on KHz
5 → 6	626	<u>+</u> 60	2,08	0,15	0,3	0,05
6 > 7	I 008	<u>+</u> 60	2,0	0,08	0,16	0,03
12	7 600	<u>+</u> 120	2,030	0,016	0,034	0,001
18 ~) 19	25 O l O	<u>+</u> 180	2,03 ₁	0,008	0,015	

Les écarts entre la valeur de D_{JK} obtenue à l'aide des transitions 18-19 et celles obtenues à l'aide des autres transitions sontau minimum 5 fois plus petits que les domaines d'erreur annoncés (Fig.86 - 87 et tableau précédent). Ceci s'explique correctement par le fait que la méthode employée élimine les erreurs systématiques.

A partir de la valeur $|D_{JK}| = 2,031$ KHz, nous avons tracé les courbes $(F_J - F_{|K|}) = f(K^2)$ en y reportant les valeurs expérimentales et leurs domaines d'erreur. Sauf pour les mesures des signaux formés des raies |K| = 0,1 et 2,

39 -

ceux-ci sont très grands vis-à-vis de l'écart qui sépare chaque pointé de la droite. L'écart maximum entre les 2 points expérimentaux les plus éloignés de la droite est toujours inférieur à 15 KHz pour les transitions $5 \rightarrow 6$ et $6 \rightarrow 7$. Pour les premières transitions, ce domaine correspond à une erreur de mesure "non systématique" de ± 4 KHz ramenée à la fréquence fondamentale du klystron EMI employé. Cette erreur est de ± 8 KHz sur la mesure de la fréquence fondamentale du klystron 4 mm. utilisé pour la mesure du speend groupe de transitions.

Admettons ces valeurs ; l'écart maximum entre les 2 points les plus éloignés de la droite qui correspond aux transitions l2-13 doit être inférieur à 30 KHz. Il doit être inférieur à 45 KHz pour les transitions l8-19.Dans le premier cas, ceci se trouve vérifié sauf pour 2 mesures. Dans le 2è cas, il est difficile d'évaluer graphiquement les écarts; néanmoins, cette hypothèse semble être. vérifiée sauf pour 4 mesures. (La microphonie et l'instabilité du klystron qui sont à l'origine des erreurs de pointés se trouvent multipliées respectivement par 2 et 3 lors de l'étude de ces 2 groupes de transitions).

Si nous prenons une erreur double de la précédente, soit respectivement 60 et 90 KHz, en peut vérifier que tous les pointés, sauf 2, sont compris dans ce domaine d'erreur et comme nous obtenens une valeur moyenne sur tous les pointés, nous pouvens espérer raisennablement une erreur relative sur D_{JK} 2 fois moins grande que celle annoncée précédemment :

D_{IK} = 2 031 ± 8 Hz

- 40 -

b) - Détermination des paramètres B et D_J :

A partir de la valeur de D_{JK} obtenue à l'aide des transitions $18 \rightarrow 19$, nous avons tracé les droites $N - F_{|K|} = f(K^2)$ qui recoupent le mieux les résultats expérimentaux (Fig.86). Ces droites nous déterminent la correction à apporter à la fréquence de la dernière transition mesurée qui correspond en général à |K| = 0,1 et 2. On obtient de cette façon la fréquence F_0 des transitions correspondant à |K| = 0; fréquence qu'il est impossible d'atteindre expérimentalement.

Transi- tions	N-F01,2 on KHz	N - F _O en KHz	Correc- tions en KHz	F _o mesuró en MKz	F _O corrigó en MKz
5	586	6 1 4	28	63 277,976	63 277,948
$6 \rightarrow 7$	981	1 018	37	73 823,798	73 823,761
12	7 524	7 604	80	137 092,942	137 092,862
18	24 720	25 010	290	200 347,110	200 346,820

Le tableau ci-dessous résume ces corrections :

Pour déterminer B et D_J nous ne disposons que de 4 équations:

I	12	В	-		864	$\mathbb{D}_{\mathcal{J}}$	=	63	277	948	KHz
II	14	B	-	l	372	\mathbb{D}_{J}	=	73	823	76 1	KHz
III	26	В	-	8	788	\mathbb{D}^{1}	-	137	092	862	$\mathrm{KH}\mathbf{z}$
IV	38	В	-	27	436	DJ	-	200	346	820	KHz

En offet, cette recherche de la fréquence F_0 est impossible pour les transitions 2-3 et 3-4 et, pour les transitions 4->5, il faudrait se baser sur une seule mesure (celle de la raie |K| = 5). Ces transitions ne serviront jamais à la détermination des constantes B et D_J ; elles ne seront utilisées que pour vérifier nos résultats.

Partant des équations précédentes, nous pouvons obtenir, en les groupant 2 par 2, 6 valeurs de B et de D_J. Ces valeurs sont tabulées ci-dessous avec leurs domaines d'erreur :

	$F_{\mathbf{L}} = aB$ $B = \frac{x}{2}$ $B = \frac{ x }{x}$	+ x D_J $F_{II} - y F_I$ xb - ay $\Delta F_{II} - y $ $F_{II} - y$	∆F _I ^F I	^F II ^D J ∠D _J _{DJ}	= b =	$B + y D_{J}$ $F_{I} - a F_{II}$ $xb - ay$ $\triangle F_{I} + a$ $F_{I} - a$	∧f _I ^F II	I 	
Equa- tions utili- sées	B on MHz	B moy. en MHz	B-B noy. on KHz	∆ B en KHz	D JK cn Hz	D _J moy. en Hz	D _J - D _J moy. en Hz	∆D _J on Hz	Métho- dos utili- séos
E-II	5 273,2635	5273,258 ₅	5	15,3	1 409	1350 sans	59	170	1-2
I-III	5 273,2597	sans tenir compte de	1,2	3,8	1 353	te de la	3	18	1-2
I-IV	5 273,2595	la valeur (I-II)	l	3,1	1350	pour la-	0	8	1-2
II-III	5 273,2578	pour la- guello	0,7	4	1 348	duelle l'orreur	2	8	2-2
II-IV	5 273,2578	l'orrour relativo	0,7	2,9	1348	relative est supé-	2	8	2-2
III -IV	5 273,2578	cst supé- ricure à 2.10^{-6}	0,7	6,5	1 348	ricure à 0,02	2	13	2-2










Les figures 88 et 89 indiquent clairement que :

- Toutes les valeurs de B, sauf celle fournie par le groupe d'équations I - II, sont contenues dans un domaine d'erreur commun à toutes les valeurs calculées. Ce domaine d'erreur est limité par B = 5 273 258 ± 2,1 KHz.

- Toutes les valeurs de D_J, sauf celle fournie par le groupe d'équations I - II, sont contenues dans un domaine d'erreur commun limité par D_J = 1 349 \pm 7 Hz.

Les fréquences des raies ont été mesurées à l'aide des 2 méthodes différentes décrites précédemment. Les valeurs des paramètres ont été tirées des mesures effectuées à l'aide de la deuxième méthode ou de la première et de la seconde à la fois (nous avons indiqué les méthodes employées dans le tableau où sont récapitulées les valeurs de B et de D_J). Nous pouvons ainsi considérer que les erreurs de mesures sont raisonnables et prétendre connaître B à 3 KHz près et D_J à

8 Hz près, ce qui entraîne des errours relatives de 6.10⁻⁷ et 6.10⁻³

On en déduit : $B = 5 273 258_{,5} \pm 3 \text{ KHz}$ $D_{,7} = 1 350 \pm 8 \text{ Hz}$

c) - Comparaison des fréquences mesurées et des fréquences calculées :

Les paramètres B, D_J et D_{JK} sont maintenant utilisés pour calculer toutes les transitions mesurées correspondant à l'état fondamental de la molécule. Le tableau ci-joint montre la bonne cohérence des calculs et des mesures.

- 44 -

K	F calculéo F mosur on MHz cn MHz	réo	K	Fon	calculéo MHz		F mc on MF	suréo Iz
Trar	ncitiona J=2→3 AF=+ 15	5 KHz	Trans	sitic	ons J=12.	-13	∆F= <u>1</u>	- 60 KHz
0 1 2	31 639,40) 31 639,42) 31 639, 31 639,45)	,40	0 1 2 3	137 137 137 137	092,86 092,91 093,07)))	137	092,94
Trar	sitions $J=3-4$ $\Delta F=+$ 20) KHz	4	137	093,70		137	093,75
0 1 2 3	42 185,72) 42 185,74) 42 185,79) 42 185,79) 42 185,87)	79	5 6 7 8 9	137 137 137 137 137	094,18 094,76 095,44 096,24 097,13		137 137 137 137 137	094,19 094,77 095,44 096,20 097,13
Trar	sitions J=4→5 △F=± 25	5 KHz	10 11	137 137	098,14		137 137	098,13
0 1 2	52 731,91) 52 731,93) 52 731,99) 52 731,	92	12 Trans	137	100,46	-19	137 \$\$F=	100,47 ± 90 KHz
34	52 732,09) 52 732,23 52 732,	22	0 1	200	346 ,78 347,86)	200	347,11
Trar	sitions $J=5 \rightarrow 6 \land F=\pm 30$) KHz	2 3	200	347 , 48)		
0 1 2 3 4 5	63 277,93) 63 277,96) 63 277, 63 278,03) 63 278,15 63 278, 63 278,32 63 278, 63 278,54 63 278,	97 16 33 56	4 5 6 7 8 9	200 200 200 200 200 200	348,02 348,71 349,56 350,57 351,72 353,04 354,50		200 200 200 200 200	348,78 349,54 350,56 351,76 353,06
Tran	sitions $J=6\rightarrow7$ $\Delta F=\pm$ 30) KHz	11	200	356,12		200	356,17
0 1 2 3 4 5 6	73 823,77) 73 823,79) 73 823, 73 823,88) 73 824,02 73 824, 73 824,22 73 824, 73 824,48 73 824, 73 824,79 73 824,	80 01 22 47 78	12 13 14 15 16 17 18	200 200 200 200 200 200 200	357,90 359,83 361,91 364,15 366,54 369,09 371,79		200 200 200 200 200 200 200	357,88 359,91 361,91 364,16 366,59 369,12 371,83
								BUS

On notora que quelle que soit la fréquence des transitions, la grandeur | F mesurée - F calculée | est toujours inférieure ou égale à l'erreur expérimentale envisagée :

Transi- tions	∧F nosuréo on KHz	F mos F calc. moyon on KHz	F mes F calc. maximum on KHz
5 > 6	30	13	20
6> 7	30	8	lo
12 →13	60	16	50
18 →1.9	90	38	90

Tout système de deux équations à deux inconnues conduit aux constantes B et D_J. Il est parfaitement inutile dans une telle étude d'utiliser des méthodes de moindre carré faisant intervenir un nombre surabondant d'équations ; cette méthode de calcul risque de masquer par sa puissance même des phénomènes purement physiques.

III:3- Etude des états excités de la molécule.

a) - Promier état excité non dégénéré $\mathcal{V}_{A}(1)$.

Cet état excité correspond à une fréquence fondamentale de vibration égale à 524 cm⁻¹ (15).

Cet état est caractérisé par une structure tout-à-fait analogue à celle de l'état fondamental. Les niveaux d'énergie correspondants étant moins peuplés que ceux de l'état fondamental, les transitions mises en évidence sont moins nombreuses et mesurées avec moins de précision car l'absorption est beaucoup plus faible. Le rapport $\frac{s}{b}$ de ces raies est environ 10 fois plus petit que celui des raies correspondant à l'état fondamental ; la résolution optimum est par suite plus difficile à obtenir.

Pour les transitions $18 \rightarrow 19$, la source pou puissante utilisée ne permet aucune résolution valable et nous nous sommes contentés de mesurer une raie unique non résolue. Néanmoins, une valeur de D_{JK} pout être obtenue à partir des transitions $12 \rightarrow 13$ pour lesquelles 9 raies ont été mesurées. De la même façon que pour l'état fondamental, nous traçons la droite N' - F'_K = f(K²) (où N' = F'₁₂ mesurée) de laquelle on déduit la valeur corrigée de F'₀ = 136 754,750 MHz et la valeur de D_{JK} = -1,864 KHz sur laquelle on peut cspérer une précision de l'ordre de l à 2 pour cont.

Pour les transitions $5 \rightarrow 6$, soule la raie |K| = 5a été séparée des autres. La valeur de D_{JK} nous donne à partir de la mesure de cotte raie la fréquence de la raie |K| = 0; soit F'₀ = 63 121,670 MHz.

Pour déterminer B et D_J , nous possèdons ainsi un système de 2 équations à 2 inconnues : l2 B - 864 D_J = 63 l2l 670 KHz 26 B - 8 788 D_J = 136 754 750 KHz.

La résolution de cos équations permet d'obtenir $B = 5260231,_4 \pm 4$ KHz et $D_J = 128_2 \pm 18$ Hz.

- 46 -

Lo tableau ci-dessous nous permet de constator ici encore le bon accord entre les fréquences mesurées et les fréquences calculées à l'aide des valeurs des paramètres B, D_J et D_{JK} que nous venons d'établir.

K	F calculéo F mesu on Mis on Mis	aréo	ĸ	F cal on MH	culéo Iz	F mosuréc on MHz	
Transitions $J = 3 \rightarrow 4$			5	136 7	55,96	136 755,92	
0	42 081,52)		6	136 7	156,50	136 756,52	
l	42 081,54		.7	136 7	157,13	136 757,14	
2	42 081,58) 42 081	L,54	8	136 7	57,85	136 757,91	
3	42 081,66)		9	136 7	758,68	136 758,73	
		Э.	10	136 7	759,60	136 759,60	
Tr	ansitions $J = 5 \rightarrow 6$	ב	11	136 7	760,61	136 760,66	
0	63 121,67)	L	L2	136 7	761,73	136 761,73	
l	63 121,69		Tr	ansitic	ons J =	18-10	
2	63 121,76) 63 12	1.73	All conditioned				
3	63 121,87	-, 12	0	199 8	353,62)		
4	63 122,03		1	199 8	353,69		
5	63 122.23 63 12	2.23	2	199 8	353,90)		
			3	199 E	354,26	 A statistics 	
Tr	ansitions $J = 12 \rightarrow 13$		4	199 8	354,75	100 85/ 17	
0	136' 754,75)		5	199 8	355,39	199 0J:;;1	
l	136 754,80	1 70	6	199 8	356,17		
2	136 754,94	F, 19	7	199 8	357,09		
3	136 755,19)		8	199 8	358,15		
4	136 755,53		•			BUS)

Le tableau ci-dessous compare les paramètres de la molécule dans son état fondamental et dans son état excité non dégénéré le plus abondant.

-	B en KHz	D _J en Hz	D _{JK} on Hz	
Etat fondamental	5 273 258, ₅ ± 3	1 350 <u>+</u> 8	- 2 031 <u>+</u> 8	
Etat excité $\mathcal{V}_{A}(1)$	5 260 231, ₄ ± 4	1 28 ₂ ± 18	- 1 86 ₄ ± 30	

b) - Deuxième état excité non dégénéré $V_{A}(2)$:

Si l'identification est relativement facile en ce qui concorne les raies qui correspondent à l'état fondamental excité $\mathcal{V}_{A}(1)$, il n'on est pas de môme des ot à l'état autros états excités et notamment de celui qui est caractérisé par une vibration fondamentale de 750 cm⁻¹ (15). Cet état non dégénéré doit théoriquement donné un spectre de rotation de même structure que celui de l'état fondamental et de $\mathcal{V}_{\Lambda}(1)$; toutofois, los intensités des transitions correspondantes deviennent encore plus faibles. Au cours de leur étude en ondes contimétriques et en se basant uniquement sur les intensités relatives des différentes transitions, T.OKA et ses coll. (2) suggèrent la correspondance entre l'état excité $\mathcal{V}_{A}(2)$ et les raies situées vers 31 536,8 MHz pour les transitions 2 -> 3 ot vors 21 025,75 MHz pour los transitions 1-> 2 ; co qui correspond à un B de 5 256,28 MHz. Nous devrions donc trouver une structure très caractéristique

vers 136 650 MHz parmi les transitions $12 \rightarrow 13$. Si les raies observées effectivement entre 136 640 et 136 676 MHz ont des intensités environ 3 fois plus petites que celles qui correspendent à $\mathcal{V}_A(1)$, leur structure diffère totalement de celle d'un état excité non dégénéré. Il semble ainsi que cette hypothèse soit inexacte et que ces transitions correspondent plutôt à un état excité dégénéré. Nous ne peuvens pas peur le moment situer cet état excité $\mathcal{V}_A(2)$ car les raies correspendantes étant peu intenses et probablement difficiles à résoudre, la structure caractéristique de cet état n'est pas apparente dans les spectres étudiés. Mais, étant donné la complexité et la densité de ceux-ci, il est pessible que nous ayons relevé et mesuré une ou plusieurs de ces raies.

c) - Etats excités dégénérés :

L'évolution successive des spectres (Fig. 82,83 et 84 et les spectres infra-rouge (15) de la molécule permettent de localiser de nombreux états excités. L'état excité dégénéré le plus peuplé $\mathcal{V}_{\rm E}(1)$ est facilement identifiable par l'intensité et la structure des différentes transitions qui le caractérisent.

Il est également assez facile de localiser les états correspondant à 2 $\mathcal{V}_{\rm E}$ (l) et 3 $\mathcal{V}_{\rm E}$ (l).

La structure de la partie du spectre dont T.OKA et ses coll. ont attribué l'origine à l'état $\mathcal{V}_A(2)$ ressemble à celle d'un état excité dégénéré. Pour respecter les intensités relatives, il semble donc qu'il faille attribuer ce groupe de raies à un état constitué par $\mathcal{V}_E(1) + \mathcal{V}_E(2)$ ou $\mathcal{V}_E(1) + \mathcal{V}_A(1)$. L'état $\mathcal{V}_E(2)$, donnant lieu à une structure très étalée, a également pu être identifié. BUS

IV - CONCLUSION .

L'observation du spectre de rotation de la molécule de triexane est rendue difficile par le fait que de nombreuses transitions sont relativement peu intenses, ce qui gêne considérablement la résolution et introduit des doutes quant au nombre de raies. Son étude semble complexe mais intéressante car nous pouvons mettre en évidence des transitions de J élevés. Elle sera approfondie dès que d'autres groupes de transitions auront été mis en évidence. Nous espérens obtenir alors une identification plus complète des spectres à partir de l'évolution de la fréquence des raies en fonction de J.

Une étude valable du spectre de rotation impliquant une résolution convenable, la première partie de ce travail a done consisté à rechercher puis à éliminer toutes les causes d'élargissement des raies d'absorption en ondes millimétriques. Cette analyse nous a conduit à plusieurs remarques : importance du phénomène d'élargissement dû aux choes des molécules gazeuses contre les pareis de la cellule d'absorption ; intensités relatives des raies d'absorption totalement différentes des prévisions théoriques généralement admises. La première phase de cette étude a abouti à la construction d'un spectromètre hertzien de type vidée où les largeurs des raies d'absorption ne sont pratiquement plus limitées que par l'effet Doppler.

En utilisant cet appareillage, nous avons mesuré le spectre millimétrique (10 à 1,5 mm. de longueur d'onde) totalement inconnu de la molécule de trioxane. La grande résolution obtenue nous a permis l'identification de nonbreuses transitions correspondant à l'état fondamental et à un état excité de la molécule. Nous avons précisé les constantes de rotation, puis calculé pour la première fois les constantes de distorsion contrifuge qui caractérisent ces deux états de la molécule. Certains de ces résultats ont fait l'objet d'une publication au Compte-rendu de l'Académie des Sciences(16).

BIBLIOGRAPHIE -

(1) - E. AMBLE - Phys. Rev., 83, 1951, p.210 A. (2) - T. OKA, K. TSUCHIYA, S. IWATA et Y. MORINO -Bull. Chem. Soc. Japan, 37, 1964, p.4. (3) -C. H. TOWNES et A.L. SCHAWLOW -Microwave Spectroscopy ; Mc. Graw Hill, 1955. (4) -C. SAMSON -Thèse Ingénieur Docteur, 1966, Université de Lille. (5) - J. BELLET - Thèse Annales de Phys., 10, 1965, p.827. (6) - R. WERTHEIMER - Cours D.E.A. Université de Lille. (7) -PHILIPS - Notice sur les nouvelles techniques en ondes millimétriques et submillimétriques, 1966. (8) - J. LEMAIRE - D.E.A., 1966, Université de Lille. (9) -L. BRILLOUIN -Science et théorie de l'information, Masson et Cie, 1959. (10) - MAYER and MAYER -Statistical Mechanics, John Wiley and sons, 1959. (11) - BEBOEUF "Vide" -Mesure des basses pressions (fiche technique), 1967. (12) - G. BRUHAT - Thermodynamique, Masson et Cie, 1962. (13) -J. CARLIER -Diplôme d'Etudes Supérieures, 1961, Université de Lille. (14) - A. BAUER -Thèse de 3è cycle, 1964, Université de Lille. (15) - A.T. STAIR et J.R. NIELSEN -J. Chom. Phys., 27, 1957, p.402. (16) - J. BELLET, J. LEMAIRE ct C. SAMSON -C.R. Acad. Sc, 262, 1966, p.885-888.

