50376 1267 39

50.376 1967 39

# UNIVERSITÉ DE LILLE

### FACULTÉ DES SCIENCES

# CENTRE DE 3° 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 (CH<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>

Membres du Jury : M. WERTHEIMER Président

M. SCHILTZ Examinateur

M. BELLET Examinateur

Présentée à Lille, le 26 Juillet 1967

par

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 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 Professour associé de Mathématiques

DEFRETIN Biologie marine

DEHORS Physique industrielle

DELATTRE Géologie
DELEAU Géologie

DELHAYE Chimie minérale

DESCOMBES Calcul différentiel & intégral

MM. FOURET

Physique GABILLARD Radioélectricité & Electronique

GLACET Chimie

GONTIER Mécaniques des Fluides

HEIM DE BALZAC Zoologie

HOCQUETTE Botanique générale & appliquée

LEBEGUE Botanique Mme LEBEGUE Physique

MM. LEBRUN Radioéloctricité & Electronique

Mlle LDNOBLE Physique

MM. LIEBAERT Radioélectricité

> LINDER Botanique

LUCQUIN Chimie minérale

MARION Chimie

MILE MARQUET Mathématiques

MM. MARTINOT-LAGARDE Mécanique des Fluides

MENESSIER Géologie

Chimie minérale appliquée MONTARIOL

MONTREUIL Chimie biologique

MORIAMEZ Physique PARREAU Mathématiques

PEREZ Physique expérimentale

PHAM MAU QUAN Mécanique rationnelle et exp.

POUZET Calcul numérique

PROUVOST Géologie

Chimie générale SAVARD

SCHALLER Zoologie SCHILTZ Physique

Mme SCHWARTZ Analyse supérieure

MM: TRIDOT Chimie

VIVIER Biologie animale

Géologie et Minéralogie WATERLOT

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

Géologie et Minéralogie DERCOURT

Chimie minérale DEVRAINNE Chimie appliquée

Mme DRAN MM. GOUDMAND Chimie physique MM. GUILLAUME

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

Electromécanique

Mathématiques Amiens

Mathématiques

Physique

Chimie biologique Chimie Amiens Mathématiques

Botanique Amiens

Physique industrielle

SECRETATRE GENERAL, ATTACHE PRINCIPAL: Monsieur LEGROS.

**第二部二部二部二部二部二部二部** 

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<sub>JK</sub>
  - 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 ), (1)
  - b) Deuxième état excité non dégénéré  $V_{\Lambda}$  (2)
  - c) Etats excités dégénérés.

IV - CONCLUSION.

#### I - INTRODUCTION

La molécule de trioxane  $(CH_{20})_3$  est une toupie symétrique aplatie du type  $C_{3V}$  (Fig.1) 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 -> 1, 1 -> 2 et 2 -> 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  $J_{\overline{K}}$   $(J+1)_{\overline{K}}$  sont constitués par J+1 raies caractérisées par les différentes valeurs que peut prendre  $|K|(0 \leqslant |K| \leqslant J)$ . 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  $(K-1)^{\underline{e}}$  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

la pression, ce qui détruit le rapport  $\frac{s}{b} = \frac{\text{signal}}{\text{bruit}}$  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-->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->J + l est d'autant plus grand que les niveaux d'énergie

  correspondants sont plus élevés.
- L'écart en fréquence entre les dernières raies (celles qui correspondent à |K| = J et |K| = J 1) varie avec J suivant la relation  $\triangle F = 2 |D_{JK}|$  (2  $J^2 + J 1$ ). 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 largeur des reies 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 certaines 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  $2 \longrightarrow 3$ . 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) - Longueur des cellules : Dans le cas où la puissance délivrée par la source hyperfréquence introduit un bruit non négligeable, le rapport  $\frac{s}{b}$  obtenu par la théorie (6) est

de la forme 
$$\frac{s}{b} = A$$
  $\frac{1^2}{N_X + N_A}$  où 1 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  $1 > \frac{1}{\varkappa}$ . Expérimentalement, nous avons remarqué que le maximum du rapport  $\frac{S}{b}$ 

correspond à une valeur du produit X l nettement supérieure à I ; les cellules utilisées sont telles que cel 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 linéaire-ment 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'attémuction faible (7) (8). Pour atteindre une valeur du produit %1 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,

- 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 + CI²/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 5.

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 1 (de l'ordre de 10<sup>-7</sup> Hertz) où 7 est la durée de vie

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

#### L'élargissement a plusieurs origines :

-  $\triangle$   $\bigvee$  : 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 :  $\bigvee$  =  $\bigvee$  (1 +  $\frac{v_x}{v_{\psi}}$ ). 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 :

$$2\Delta \hat{V}_{1} = \frac{2\hat{V}}{V_{ij}} \sqrt{2k} N_{0} \log_{2} \sqrt{\frac{T}{M}}$$
 (3)

 $N_{\odot}$  : nombre d'Avogadro ; T : température absolue ; M : masse de la molécule gramme.

-  $\triangle$   $\vee_2$ : Elargissement dû aux chocs des molécules entr'elles. Assimilant la molécule à un oscillateur on peut obtenir la forme du signal d'absorption :

$$\delta = \delta_{\text{Max}} \cdot \frac{v^2}{(v^2 - v_0)^2 + 1}$$

$$(6)$$

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

-  $\Delta \mathcal{V}_3$ : 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.

- $\triangle \gamma_4$ : Elargissement dû aux chocs des molécules contre les parois: De la même façon que pour  $\triangle \gamma_2$ , on obtient  $2\triangle \gamma_4 = \frac{2}{2\pi C}$  (6) où C 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:
  - $n = N \left(\frac{RT}{2\pi N}\right)^{\frac{1}{2}}$  ( N est le nombre de molécules par unité de volume, R la constante des gaz parfaits). Ce qui permet d'obtenir  $2\Delta V_4 = \frac{2S}{V} \left(\frac{RT}{8\pi^3 N}\right)^{\frac{1}{2}}$  où S est la surface de l'enceinte et V son volume.
- Δν<sub>5</sub>: 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 de 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 :

$$2\Delta V = 2\sqrt{(\Delta V_1)^2 + (\Delta V_2)^2 + (\Delta V_3)^2 + (\Delta V_4)^2 + (\Delta V_5)^2}$$
 (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  $J=5\longrightarrow 6$  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 l 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 & 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 h diminue assez rapidement mais, avant la disparition du

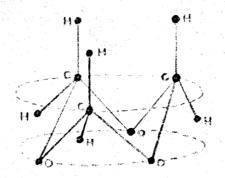
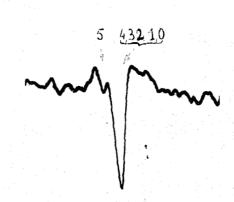


Fig.1 : Molécule de trioxans

Evolution du signal dans la cellule 1 (Transitions 5 -> 6)



P. élevée

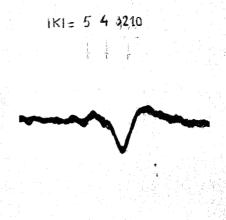
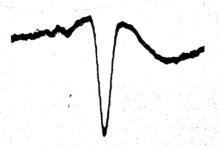


Fig.2 : Energie faible ; Fig.3 : Energie faible ; P. faible



P. élevée



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

signal (pour une pression voisine de  $5.10^{-3}$  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 (Clichés 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<sup>-2</sup> 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<sup>-3</sup> T., 14.10<sup>-3</sup> T.
et 6.10<sup>-3</sup> T. Les 4 raies sont très distinctes à 3.10<sup>-3</sup> 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<sup>-3</sup> 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.

# Evolution du signal dans la cellule 2

(Transitions 5 -> 6)

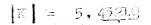




Fig.6



Fig.7



.Fig.8



Fig.9



Fig.10

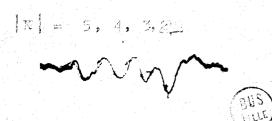


Fig.11

Transitions 12 -> 13 - Etat fondamental Evolution du signal.

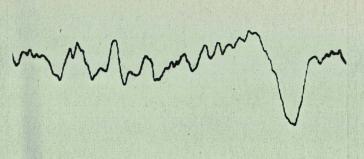


Fig.12

Fig. 13

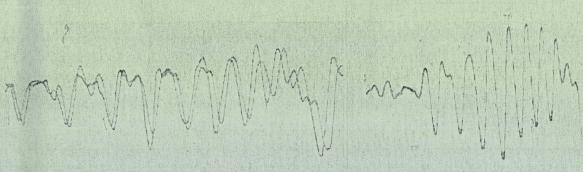


Fig.14

Fig. 15

|K|= 10 , 9 , 8 , 7 , 6 , 5 , 4 , 3,21,0

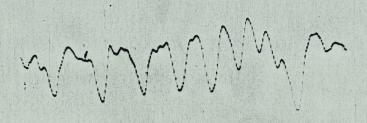


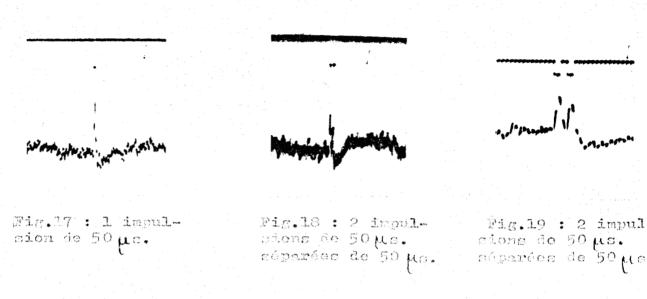
Fig. 16

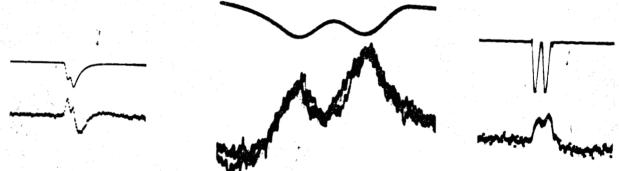
# c) - Interprétation et "ordres de grandeurs" :

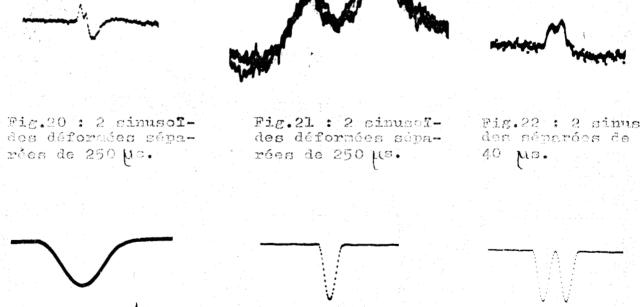
- Formes et intensités des transitions : Le problème de résolution qui nous intéresse est directement lié aux intensités relatives des raies et à leurs formes. Nous entendons bien ne donner ici que des "ordres de grandeurs" fournis par une étude relativement rapide étant donné l'étendue du problème.

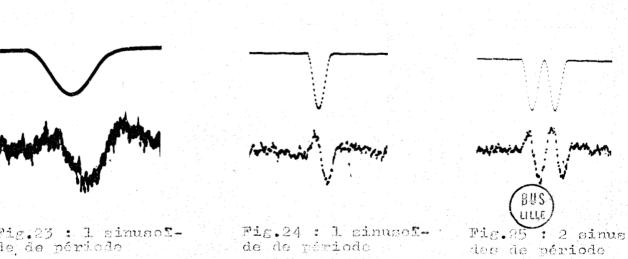
En ce qui concerne la forme des signaux, si nous pouvons admettre qu'au niveau du cristal ils ont la forme de la courbe de Gauss donnée par l'effet Doppler mais élargie par des effets secondaires, nous ne connaissons pas la forme observée à la sortie de l'amplificateur. Nous pouvons toutefois admettre qu'elle se situe entre une forme différenciée et une forme vraie. Remarquens cependant que sur les photographies (Fig.14-16) qui correspondent au maximum de résolution, les raies apparaissent plus près de la forme vraie (le signal est presque entièrement situé en dessous du niveau zéro où 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 µs 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 µs). De plus, la réponse à 2 impulsions de 50 µs séparées de 50 µs est constituée par 2 signaux nettement séparés (reproductionsfig.18 & 19). Pour simuler 2 raies très voisines, nous avons déformé 2 sinusoïdes séparées de 250 µs (Cliché









1 000 µs. séparé de 1 000 µs.

Pig.23 : 1 sinuso5-de de période de de période 1.000 µs. 2 000 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 1000 µ s), le signal obtenu est assez près de sa forme initiale (Clichés fig.23 : durée 2000 µ s; fig.24 : durée 1000 µ s; fig.25 : 2 sinusoïdes de 1000 µ s séparées de 1000 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 suulement de la forme de celles-ci mais aussi et dans de grandes proportions de leurs intensités relatives.

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

la forme  $(J+1)^2 - K^2$  (3) qui est une fonction

décroissante de |K| et où  $\mu$  est une constante. Il faut en outre faire intervenir  $k\epsilon$  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  $12\longrightarrow13$  (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 de 1 pour toutes les raies nettement résolues, alors que 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| = 12

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

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

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.

Le tableau ci-dessous donne les intensités relatives des raies

K	Décroissance avec  K  :	Poids Statistique	Intensités théoriques rolatives	Intensités expérimen- tales appro- ximatives
0	1	1,2	1,2	-
1	1	1	1	-
2	0,98	1	0,98	-
3	0,95	2,4	2,30	-
4	0,905	1	0,9	_
5	0,85	1	0,85	0,7
6	0,79	2,4	1,9	1,2
7	0,71	1	0,7	1
8	0,62	1	0,6	1
9	0,52	2,4	1,25	1,25
10	0,41	1	0,4	1
11	0,284	l	0,28	0,9
12	0,148	2,4	0,36	0,8

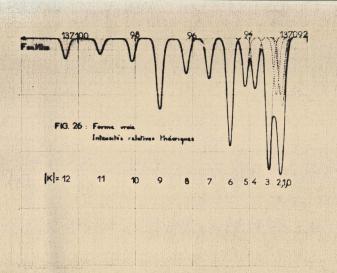
Les raies |K| = 4 à |K| = 12 apparaissent sur les photographies comme nettement résolues ; de plus, la comparaison entre les mesures et les fréquences calculées (voir dernière partie) permet d'affirmer que le maximum du signal n'est pas modifié par la présence des raies voisines. Nous devrions donc pouvoir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

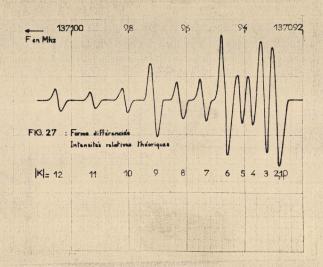
contient ces raies en composant des courbes de Gauss dont la largeur à mi-hauteur (240 KHz) a été grossièrement mesurée sur les photographies des figures 14 et 16 (La précision de cette mesure est peu importante car nous ne nous occupons que des intensités relatives des composantes). Les constructions ainsi obtenues, aussi bien en forme vraie (Fig.26) qu'en forme différenciée (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.

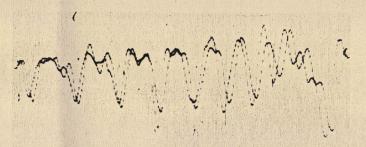
Pour les transitions 5 —> 6, la comparaison est peut-être plus difficile car le nombre des raics est beaucoup plus faible mais le désaccord reste évident (Fig.32-33-34 et Cliché fig.10). Pour obtenir les formes théoriques, nous avons pris 120 KHz de largeur de raies, ce qui correspond à une largeur couramment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

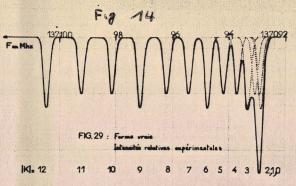
Devant cette différence, nous avons préféré baser les considérations ultérieures sur des intensités voisines de celles observées et non sur les intensités théoriques qui ne sont absolument pas confirmées par l'expérience.

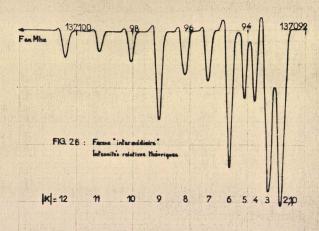
Les graphiques des figures 29-30 et 31 pour les transitions 12-31 et 35-36-37 pour les transitions 5-6, ontété obtenues de la même façon que précédemment mais en concidérant que les intensités des raies qui correspondent

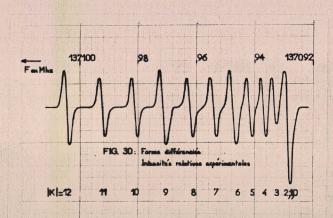


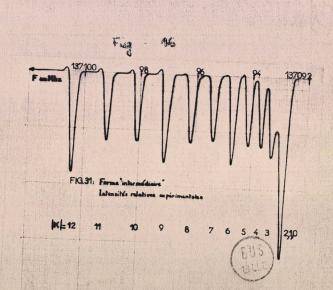


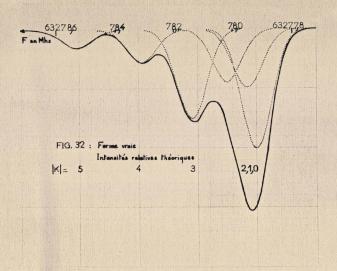


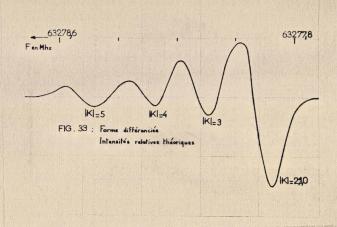












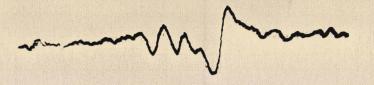
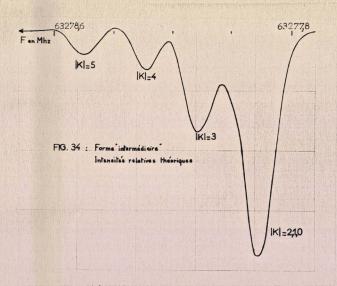
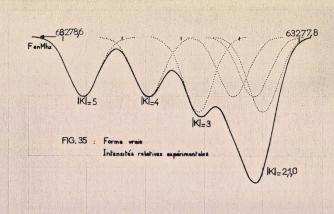
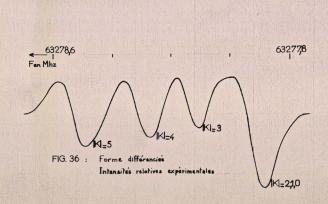
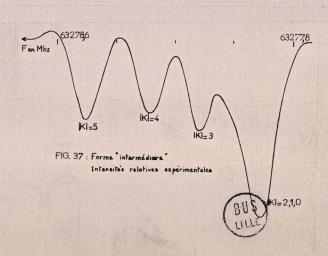


Fig . 10









à | 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 cellule 2:

Dans la cellule 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<sup>-3</sup> T. à 3.10<sup>-3</sup> T.

L'élargissement qui résulte des chocs des molécules entr'elles est donné par  $2 \frac{\lambda}{2} = \frac{2}{2 \prod L}$  où  $L = \frac{\lambda}{v^*}$ ;  $v^*$  est la vitesse la plus probable de la molécule.  $v^* = \sqrt{\frac{2 \ln L}{m}}$   $\lambda$ : le libre parcours moyen est donné en cm. par :

 $\lambda_{\text{cm.}} = \frac{kT}{\alpha \text{TCP} / 2} \quad \text{(10) (11) et (12) où k s'exprime}$  on erg/k. C.G.S.

P. en baryes et  $\emptyset$  diamètre efficace de la molécule en cm.  $\times$  est un coefficient qui varie suivant les auteurs, il vaut 1 (10),  $\sqrt{2} (11)$  ou 2 (12).

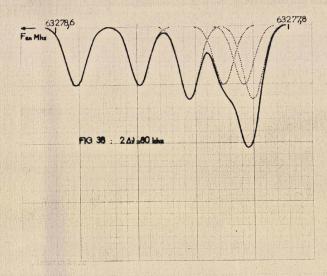
La section efficace des molécules de trioxane est pratiquement impossible à déterminer à l'aide de sa constitution car elle fait intervenir des grandeurs inconnues comme les forces d'intéraction entre les molécules. Nous allons essayer d'en donner un ordre de grandeur. Nous poserons

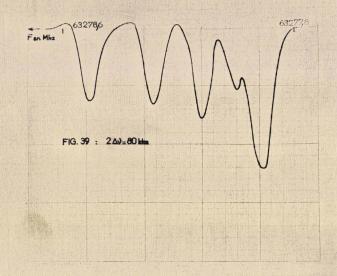
$$2\triangle V_2 = aP$$
 avec  $a = \frac{\sqrt{2} p^2}{\sqrt{mkT}}$ .

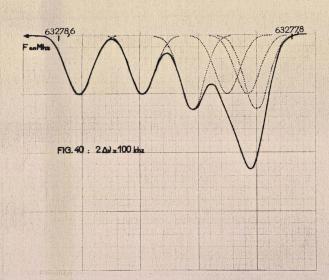
Do la môme façon que précédemment, nous pouvons construire avec les intensités expérimentales, le signal théorique correspondant aux transitions 5 -> 6 pour des largeurs de raies variant de 20 en 20 KHz à partir de 80 jusqu'à 280 KHz (Fig. 38 à 59).

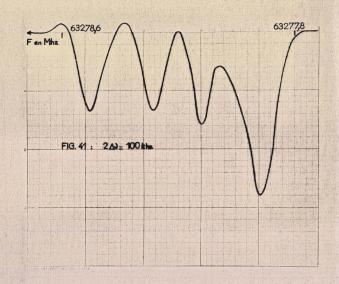
Nous remarquons que l'évolution des formes en fonction de  $2\Delta N$  est très lente au dessus de 240 kHz, et très rapide dès que  $2\Delta N < 140$  kHz. Les courbes sont très proches des signaux observés pour diverses pressions ; elles ont été tracées en choisissant une hauteur maximale indépendante 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 la forme la plus proche possible de sa forme vraie. Le début de résolution servant de repère, nous avons limité notre comparaison à  $2\Delta N < 250$  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 phénomère d'élergissement par saturation soit

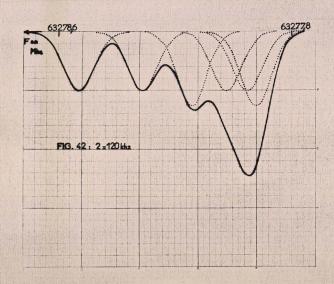
que le phénomène d'élargissement par saturation soit

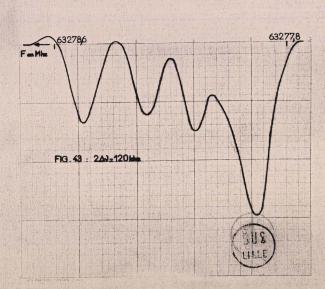


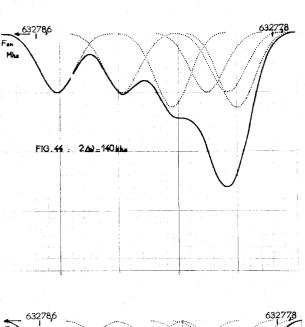


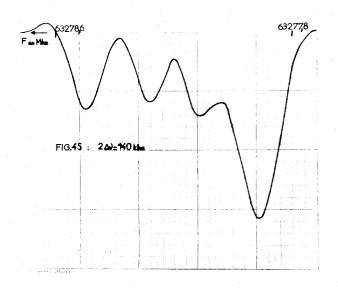


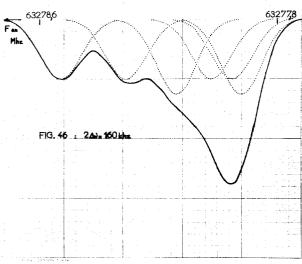


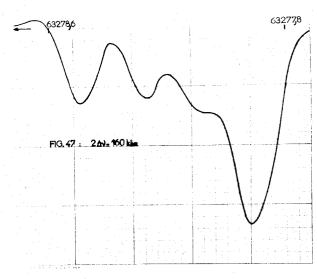


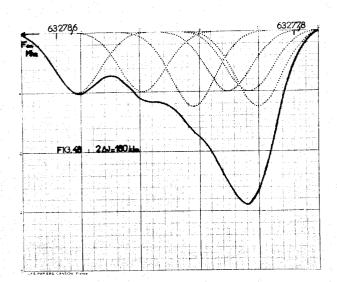


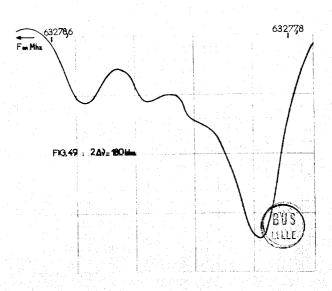


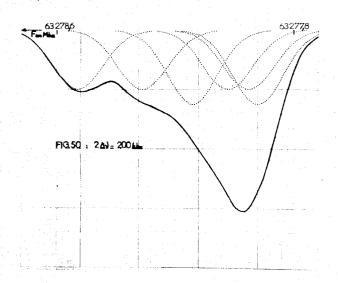


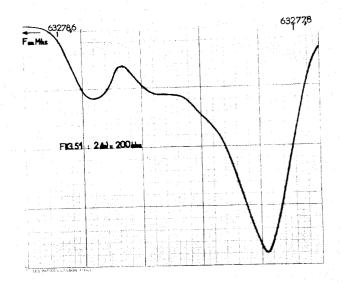


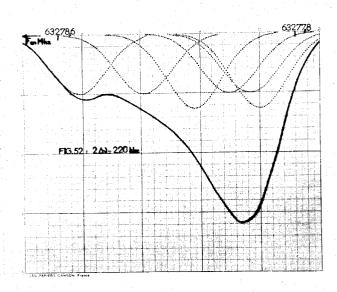


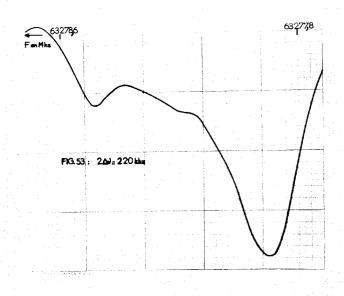


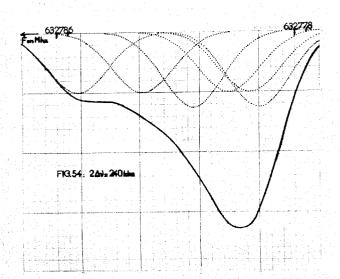


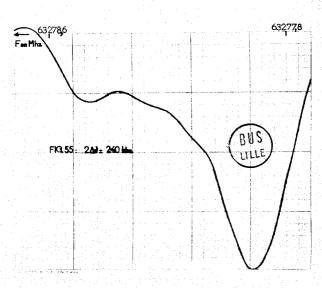


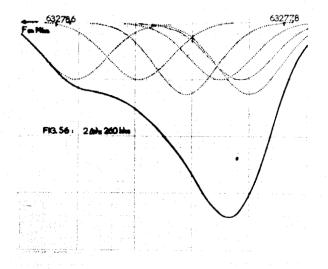


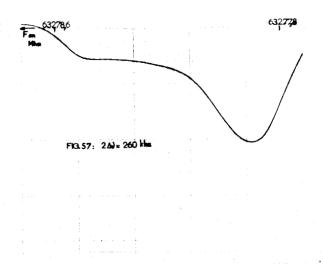


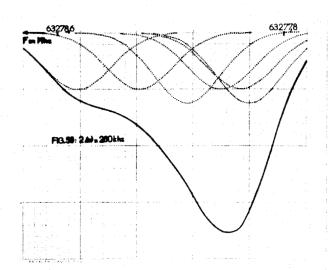


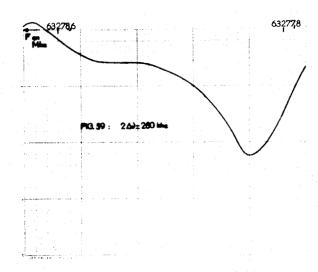












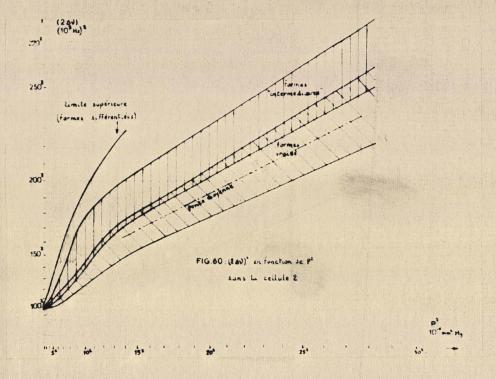
négligeable. On trace de cette façon la courbe représentant  $(2\Delta V)^2$  en fonction de  $P^2$  (Fig.60). Ce graphique est basé sur les formes vraies et sur les formes "intermédiaires". Dans les 2 cas nous obtenons une zone de pointés très particulière présentant un "virage" assez inexplicable lorsque  $P < 14 \cdot 10^{-3}$  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  $3 \cdot 10^{-3}$  T.

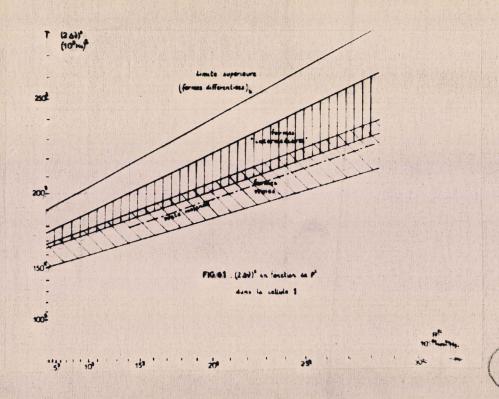
Si on groupe tous les élargissements qui ne dépendent pas de P sous la forme

 $A^2 = (2\Delta V_1)^2 + (2\Delta V_3)^2 + (2\Delta V_4)^2 + (2\Delta V_5)^2 \text{ on peut}$  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 pronant 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  $A = 7,1.10^6 \text{ Hz}/T$ .

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

$$\phi = \sqrt{\frac{a \sqrt{mkT}}{(\times \sqrt{2})}} = 9.8$$
; 8,2 ou 6,9 A° suivant





que  $\langle x \rangle$  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 sensibilité et détruit la résolution. Nous avons toutefois veillé à ce que cette cause d'élargissement soit toujours négligeable.

Le paramètre A<sup>2</sup> 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 chocs
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  $P^2$  (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  $4.10^{-3}$  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 pouvons ainsi considérer que  $2\triangle V$  est toujours supériour à 140 KHz dans la cellule 1 dont les dimensions sont 10,67 mm x 4,32 mm. Appliquens la formule théorique qui denne  $2\triangle V_4 = \frac{2S}{V} \sqrt{\frac{RT}{8\,T_c^3 M}}$ ;

on obtient  $2\triangle V_4=13.5$  KHz. Môme en supposant que dans les 100 KHz de largeur obtenue dans la cellule 2 pour une pression très faible, l'élargissement  $2\triangle V_4(2)$  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 ne serait que de quelques KHz.

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

soit une variation de 1 KHz par rapport à 2/V(2). L'élargissement donné par la formule est donc beaucoup trop faible. Si dans le terme :

$$A^2 = (2\triangle V_1)^2 + (2\triangle V_3)^2 + (2\triangle V_4)^2 + (2\triangle V_5)^2$$
, on

admet que l'élargissement électronique 2 (1) et l'élargissement

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 :

$$\frac{2\Delta V_1}{V} = \frac{2}{V_{ip}} \sqrt{\frac{T}{M}} \sqrt{2R \log 2} = 1,31.10^{-6} \text{ d'où } 2\Delta V_1 = 83 \text{ KHz}$$
qui donne:  $2\Delta V_4(2) = \sqrt{A^2 - (2\Delta V_1)^2} = \sqrt{(100)^2 - (83)^2} = 56 \text{ KHz}.$ 

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

$$\frac{2\triangle V_4(1)}{2\triangle V_4(2)} = \frac{s_1 V_2}{s_2 V_1}$$

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

d'où: 
$$\frac{2\triangle V_4(1)}{2\triangle V_4(2)} = \frac{(x_1 + y_1)(x_2 \cdot y_2)}{(x_2 + y_2)(x_1 \cdot y_1)} = 2,3$$
 et, dans

les conditions exprimées précédemment on obtient  $2\triangle \sqrt[4]{1} = 129$  KHz, ce qui nous permet d'en déduire la largeur de la raie pour une pression faible dans la cellule 1:

$$2\triangle \sqrt{(1)} = \sqrt{(2\triangle \sqrt{1})^2 + (2\triangle \sqrt{4}(1))^2} = \sqrt{(83)^2 + (129)^2} = 160 \text{ KHz}$$

sensiblement en accord avec les pointés effectués.

La formule théorique de  $2\triangle \gamma_4$  semble donc valable du point de vue relatif d'autant qu'une erreur  $\delta$   $(2\triangle \gamma)(2)$  donnée entraîne sur  $2\triangle \gamma$ (1) une erreur

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

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  $a(1) = 5.8.10^6~{\rm Hz}_{\rm T.}$ , ce qui donne pour le diamètre efficace des molécules les valeurs 8,85; 7,4 ou 6,25 A° suivant que  $\propto$  vaut 1,  $\sqrt{2}$  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 1, 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 cellule 2 est employée.

-Examinons le problème de la résolution en elle-même. 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  $B = \frac{2\Delta V_4(1)}{S} \simeq 200 \text{ KHz mm. Supposons en outre que le grand}$ 

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

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

Résolution de l'état excité le plus abondant (Transitions 12-13)

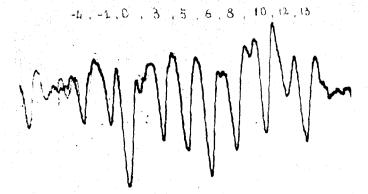


Fig. 62



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

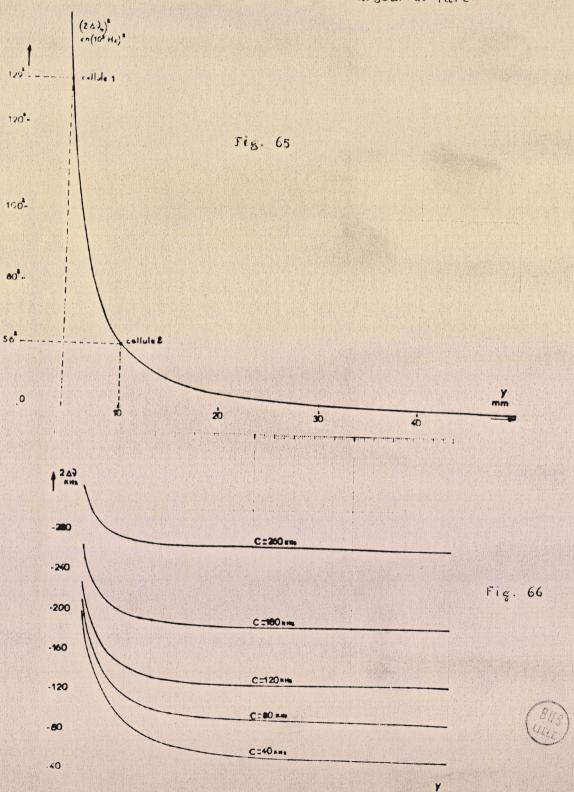




Traçons alors la courbe  $(2\triangle V_4)^2$  en fonction de y:  $(2\triangle V_4)^2 = (200 \times \frac{2.9}{y})^2 \text{ Hz}^2$  (Fig.65) (y en mm,  $2\triangle V_4$  en KHz).

On peut se rendre compte qu'il devient relativement peu intéressant d'employer des guides dont la plus petite dimension est supérioure à 10 mm. Néanmoins pour mieux apprécier l'influence de la section, nous avons tracé (Fig. 66) les courbes  $2\triangle V = \sqrt{C^2 + \frac{B^2 S^2}{C^2}}$ : 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 d v 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  $2\triangle V_1$  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 cette molécule n'est intéressant qu'à partir des transitions  $5 \longrightarrow 6$ ; la largeur  $2 \triangle V_1$  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 collule 2 de 12 KHz ; même en utilisant un guide encore plus grand, nous no pourrions reculer la limite jusqu'à une valeur inférioure à 83 KHz. La représentation du signal théorique pour 2 (Fig. 38 et 39) montre qu'il est de toute façon impossible de résoudre une raie supplémentaire sans diminuer l'effet Doppler.

Influence de la section du guide sur la largeur de raie

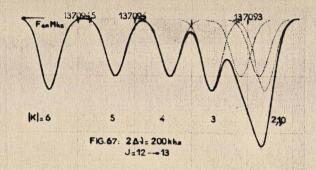


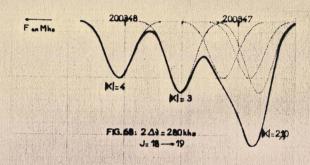
The cost de même pour les transitions  $12 \rightarrow 13$  pour lesquelles  $2 \triangle \lambda_1 = 180$  KHz, la diminution de la largeur de raie serait encore moins sensible (Fig.66). Il est possible de calculer à l'aide des "ordres de grandours" qui viennent d'être établis la largeur des transitions  $12 \rightarrow 13$ . A ces fréquences et dans la cellule 2, nous devons avoir pour une pression de  $5.10^{-3}$  T. une largeur

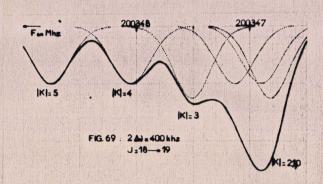
$$2\Delta V = \sqrt{(2\Delta V_1)^2 + (2\Delta V_4)^2 + a^2 P^2} = \sqrt{(180)^2 + (56)^2 + (35)^2} = 192 \text{ KHz.}$$

Représentons en forme vraie, pour une largeur de raic do 200 KHz, le signal correspondant aux valeurs de | K | comprises entre 0 et 6 (Fig. 67). De la comparaison de cette construction avec les photographies des figures 14 et 16, il semblerait, en se basant sur le degré de résolution des raies les moins résolues, que la largeur de raie obtenue par le calcul soit un peu faible. La construction de la figure 29 effectuée avec une largeur de raie de 240 KHz se rapproche micux des escillogrammes. Mais, il faut signaler que sur les photographics, la résolution est moins bonne que celle 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 sommes obligés d'utiliser une vitesse de balayage plus importante qui ne correspond pas au maximum de résolution. Cette étudo 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

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







BUS

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

Une étude des transitions 18 — 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<sup>-3</sup> T., une largeur de raie voisine de

$$2\Delta V = \sqrt{(2\Delta V_1)^2 + (2\Delta V_4(2))^2 + a^2 p^2} = \sqrt{(262)^2 + (56)^2 + (35)^2} = 270 \text{ KHz, co}$$

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 ces transitions a été faite dans une cellule en guide 1,25 cm; seules les 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).

Même si l'on admet une pression de 10<sup>-2</sup> T. la largeur des raies vaut

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

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

d'après les 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 possèdo pas do bando passanto 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 les transitions déjà étudiées de cette molécule dans l'état fondamental, le tableau récapitulatif ci-dessous montre que :

- Il ne sera jamais possible de séparer les raies |K = 2
- Sauf pour les transitions 4 -> 5 et 5 -> 6, le 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→4	4→5	5→>6	6↔7	12 <b>→1</b> 3	18→19
Fréquences en GHz	3 <b>1,</b> 6	42,2	52 <b>,</b> 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 : $2\Delta V$ en KHz	41,5	55 <b>,</b> 5	69	83	97	180	262
$2/N$ dans un guide 1,25 cm. avec $P = 10^{-2} \text{ T.}$	148	152	<b>1</b> 57 <b>,</b> 5	164	171,5	229	298
2 AV dans un guide 3 cm. avec		<b></b> / <b>-</b>	<b>-</b>		- ( )	227	2,70
$P = 5.10^{-3} T.$	78	86,5	96	106,5	117,5	192	270
$2\triangle$ dans un guide tel que $y=\infty$ et $P = 5.10^{-3}$ T.							-
(conditions idéa-	54,5	66	78	91	103	184	265

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 —> 6 ; les transitions 12 —> 13 auraient pu nous fournir des résultats plus précis mais, l'énergie hyper-fréquence 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, les 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 transitoire 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

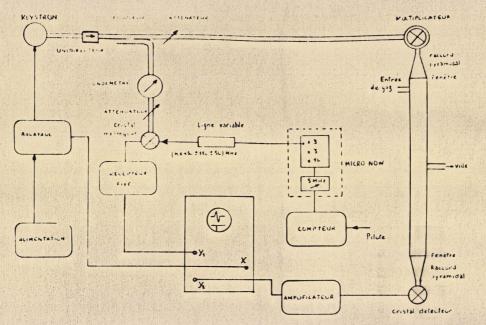


FIG.70: MESURE IN PREQUENCE; 1" METHODE

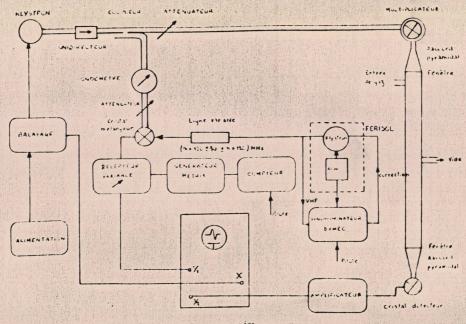


FIG.71: MESONE in FREQUENCE; 2 in McThiebe



représentés 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'étalon 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). Colui-ci peut être stabilisé en phase sur l'une des fréquences n(120 ± 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.

Cette méthode, 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 cette valeur.

b) Précision des mosures: 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 sons 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:) Pour l'autre sens de balayage, si la vitesse a même valeur absolue b, l'écart est  $\frac{-b(t-t')}{2}$ ; ces erreurs se compensent. Or, nous avons remarqué que, dans certaines 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 aggez facilement si l'on admet que la source est modulée par une tension à peu près sinusofdale à la fréquence du réseau (Fig. 75 et 76). Cette modulation parasite a pour principale origine le chauffage en courant alternatif du filament du klystron ; il a été facile d'y remédier par l'emploi d'un courant continu.

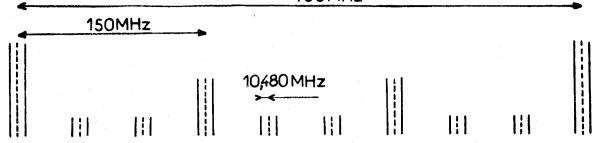
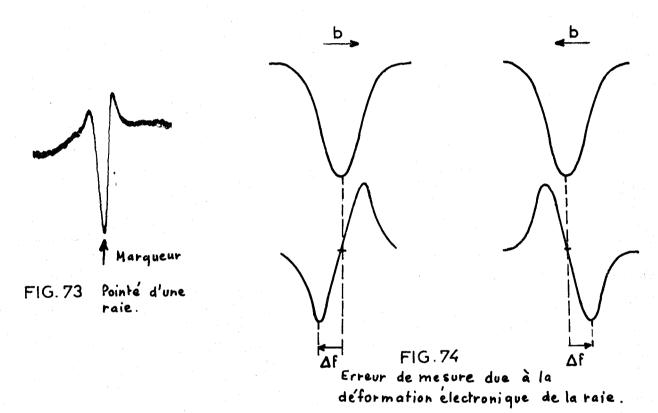


FIG. 72: Marqueurs obtenus



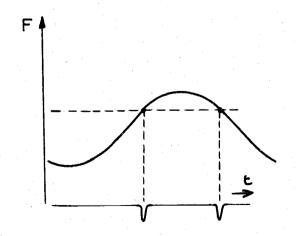


FIG. 75 Modulation parasite

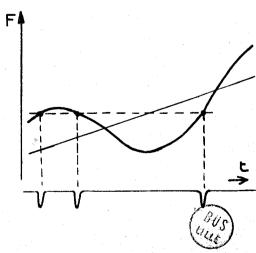


FIG. 76 Modulation parasite et balayage linéaire

Essayons de chiffrer la linéarité du balayage nécessaire pour obtenir une précision donnée. Soit  $\frac{b(t-t')}{2\pi}$  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 :

$$\triangle F = \frac{(t - t!) (b - b!)}{2 \pi}$$
 (Fig. 77 et 78).

Nous observons en moyenne une différence de 500 KHz entre les 2 sens de balayage; o'est-à-dire que  $\frac{(t-t')(b+b')}{2}$ 500 KHz d'où  $\triangle F = \frac{500(b-b')}{b+b'}$  KHz  $\simeq \frac{\triangle b}{b}$  x 5.10<sup>2</sup> KHz.

Pour obtenir une erreur absolue inférieure à 30 KHz, il faut donc une erreur relative sur b inférieure à 6%; valeur qui doit comprendre les modulations parasites, la non linéarité de la dent de scie 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 scie.

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 (Four 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.

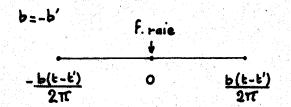


FIG.77: b=-b'

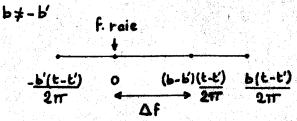
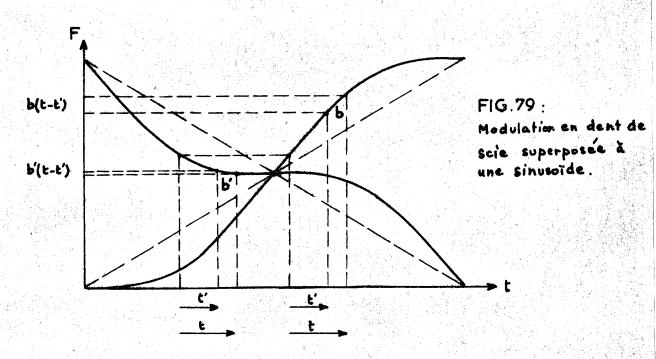


FIG. 78: b#-b' Δf= (b-b')(t-t') 2π



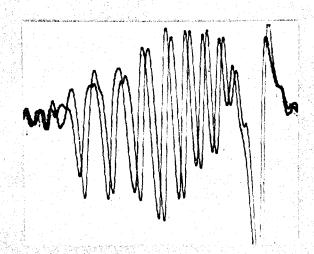


FIG. 80: Deux balayages successifs.

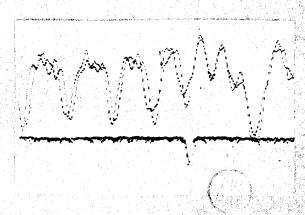


FIG.81: Largeur d'un marqueur

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 scrons obligés de réduire la largeur des marqueurs.

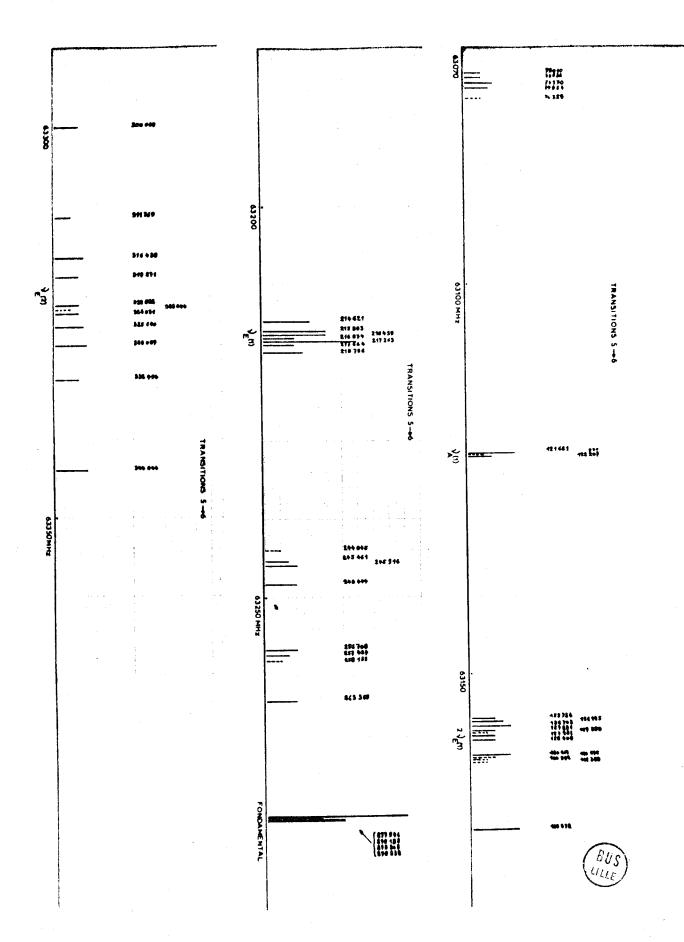
III - ETUDE DU SPECTRE DE ROTATION DU LA MOLECULE DE TRIOXANE.

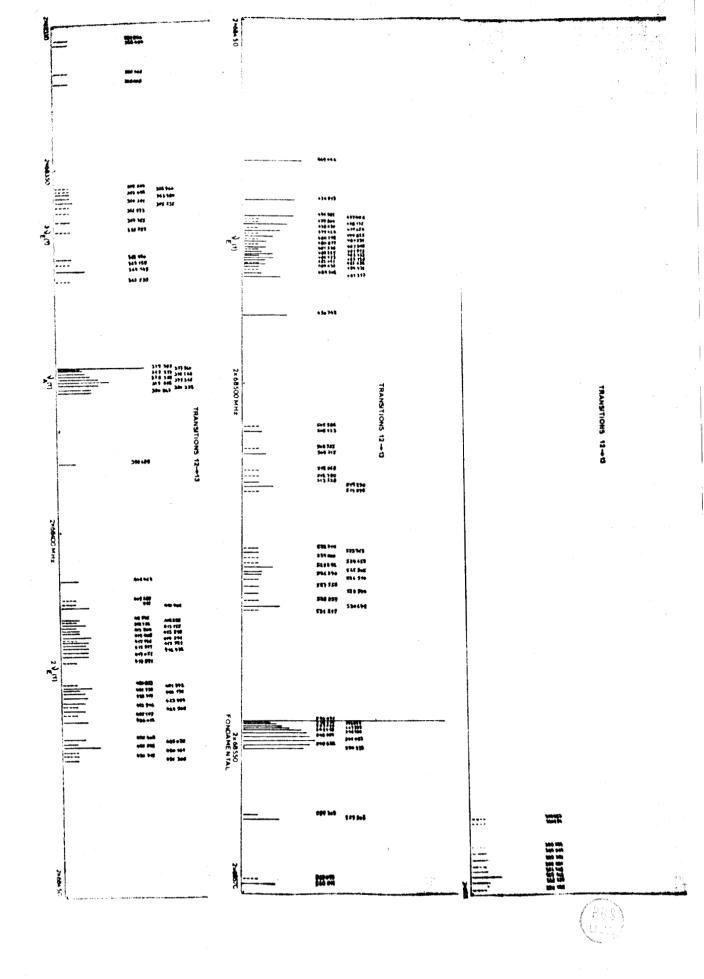
### III.1) Choix des transitions étudiées :

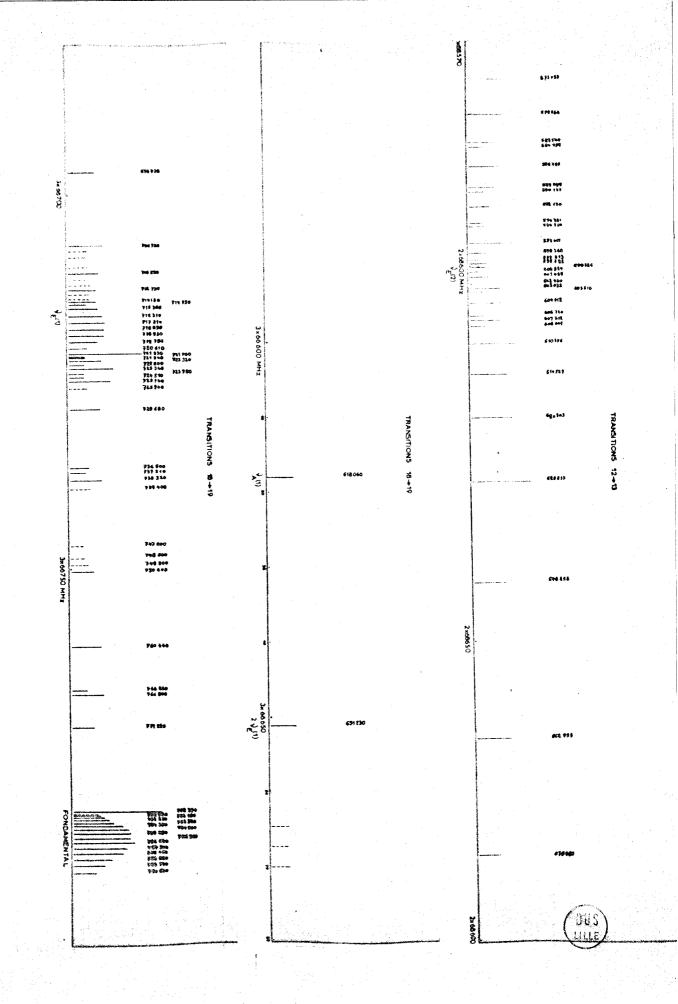
Le spectre de la molécule de trioxane présente, entre 10 et 200 GHz, 19 groupes de transitions appartenant au même type  $J_K \longrightarrow (J+1)_K$  (de 0  $\rightarrow$  1 à 18  $\rightarrow$  19).

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

Les spectres visibles des transitions  $2 \rightarrow 3$ ,  $3 \rightarrow 4$ ot 4 -> 5 no 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  $6 \longrightarrow 7$ difficiles à atteindre jusqu'alors, une étude partielle a été entreprise pour déterminer la fréquence des raies qui correspondont à l'état fondamental. Après une recherche détaillée. il nous a été également possible de mesurer la fréquence do 150 raies qui correspondent aux transitions 12 -> 13. Enfin, une analyse préliminaire des transitions 18 -> 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.







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 bien caractéristique qu'il nous a été possible de résoudre. Les figures 82, 83 et 84 reproduisent les résultats de nos mesures quant aux transitions 5 -> 6, 12 -> 13 et 18 -> 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)

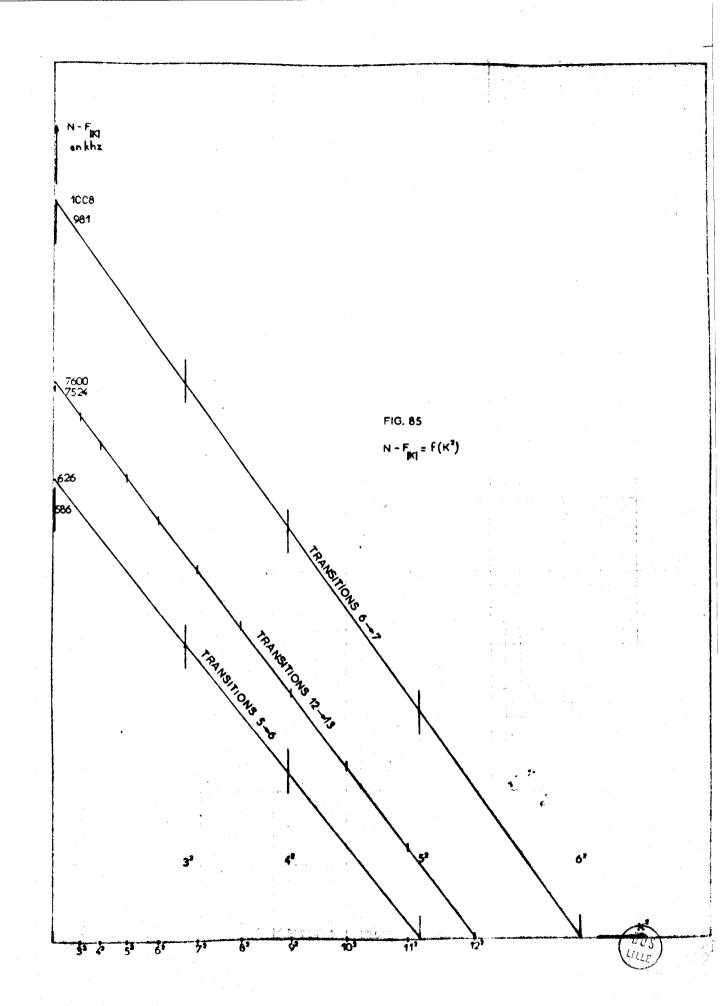
### a) - Détermination du paramètre D<sub>JK</sub>:

La valeur du paramètre  $D_{JK}$  peut être obtenue à l'aide des raies d'un seul 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|=J et où  $F_{|K|}$  est la fréquence de la raie |K|.

La distance qui sépare les 2 raies extrêmes vaut dans ce cas  $2 \ (J+1) \ |D_{JK}| \ J^2 \ . \ {\bf L} a \ {\tt valeur} \ de \ D_{JK} \ est \ négative \ ; \ son \ module$ 

ost donné par 
$$\frac{N - F_0}{2 (J + 1) J^2}.$$

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

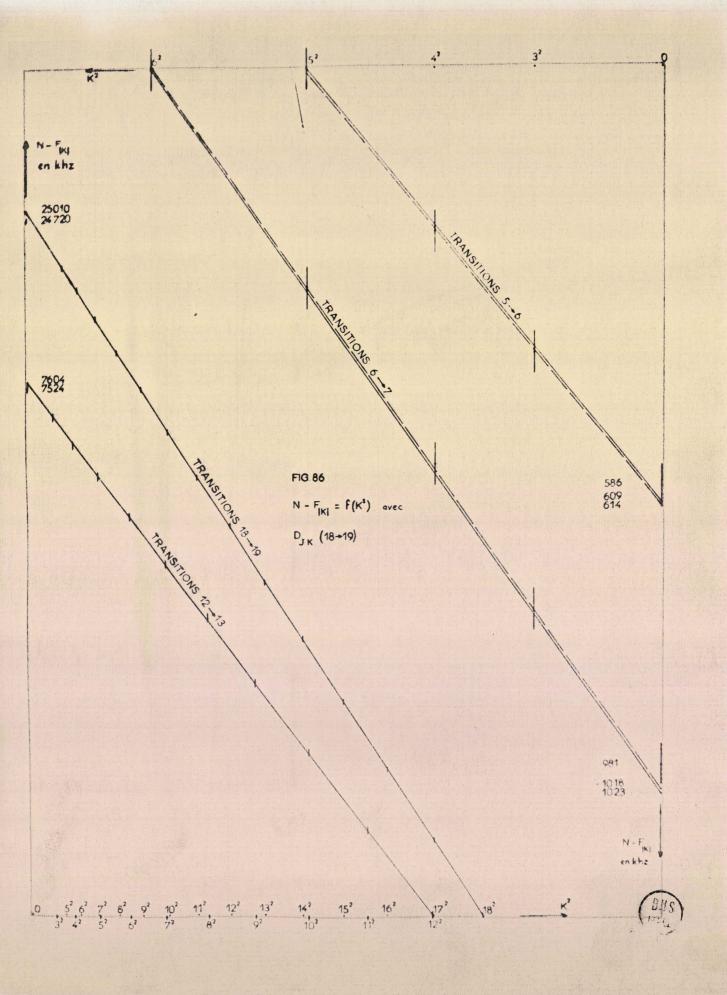


mesurées; 
$$|D_{JK}|$$
 se présenterait sous la forme  $\frac{N-F_{|K|}}{2(J+1)(J^2-K^2)}$ .

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 préfèrens donc utiliser la grandeur  $F_0$  déterminée par extrapolation.

La promière valeur de  $D_{JK}$  a été obtenue à partir des transitions  $12\to 13$  qui donnent  $|D_{JK}|=2,030$  KHz. On peut admettre une errour de  $\pm$  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 errour de  $\pm$  120 KHz sur  $F_{12}-F_0$ , soit une errour de  $\pm$  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 même 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 même klystron 4 mm). L'erreur sur  $D_{JK}$  est probablement inférieure à celle annoncée car le principe même de la détermination de ce paramètre élimine les causes d'erreurs "non systématiques" dent 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 <sub>o</sub> en	, ,	D <sub>JK</sub> en KHz	D <sub>JK</sub>		D <sub>JK</sub> (18)-
5→6		+ 60		0,15	0,3	0,05
6>7		± 60		0,08	0,16	0,03
12 → 13		<u>+</u> 120	Ü	0,016 7 600		0,001
18> 19	25 010	<u>+</u> 180	2,03 <sub>1</sub>	0,008 25 010	0,015	

Les écarts entre la valeur de D<sub>JK</sub> 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 valour  $|D_{JK}|=2,031$  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,

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 —> 6 et 6 —> 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 second groupe de transitions.

Admettons ces valeurs; l'écart maximum entre les 2 points les plus éloignés de la droite qui correspond aux transitions 12 -> 13 doit être inférieur à 30 KHz. Il doit être inférieur à 45 KHz pour les transitions 18 -> 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 klystren 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 obtenons une valeur moyenne sur tous les pointés, nous pouvons espérer raisonnablement une erreur relative sur  $\mathbf{D}_{\mathrm{JK}}$  2 fois moins grande que celle annoncée précédemment :

 $D_{JK} = 2.031 \pm 8 \text{ Hz}$ 

## b) - Détermination des paramètres B et D<sub>J</sub> :

A partir de la valeur de  $D_{JK}$  obtenue à l'aide des transitions  $18 \longrightarrow 19$ , nous avens 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, let 2. On obtient de cette façon la fréquence  $F_0$  des transitions correspondant à |K| = 0; fréquence qu'il est impossible d'atteindre expérimentalement.

Le tableau ci-dessous résume ces corrections :

	N-Fol,2 on KHz	N - Fo en KHz	Correc- tions en KHz	F <sub>O</sub> mesuré en MKz	F <sub>O</sub> corrigó en MKz
5 <b>→</b> 6	586	6 <b>1</b> 4	28	63 277,976	63 277,948
6 <del>→</del> 7	981	1 018	37	73 823,798	73 823 <b>,</b> 76 <b>1</b>
12>13	7 524	7 604	80	137 092,942	137 092,862
<b>1</b> 8 → <b>1</b> 9		25 <b>01</b> 0		200 347,110	200 346,820

Pour déterminer B et D<sub>J</sub> nous ne disposons que de 4 équations:

I 12 B - 864 
$$D_J$$
 = 63 277 948 KHz

II 14 B - 1 372  $D_J$  = 73 823 761 KHz

III 26 B - 8 788  $D_J$  = 137 092 862 KHz

IV 38 B - 27 436  $D_J$  = 200 346 820 KHz

En effet, cette recherche de la fréquence  $F_0$  est impossible pour les transitions  $2\longrightarrow 3$  et  $3\longrightarrow 4$  et, pour les transitions  $4\longrightarrow 5$ , 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<sub>J</sub>. Ces valeurs sont tabulées ci-dessous avec leurs domaines d'erreur :

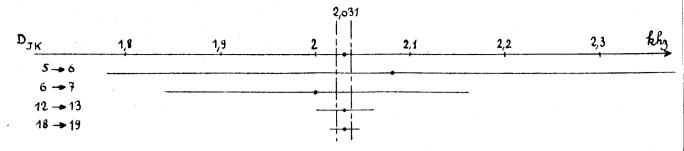


FIG.87: Domaines d'erreur sur DJK

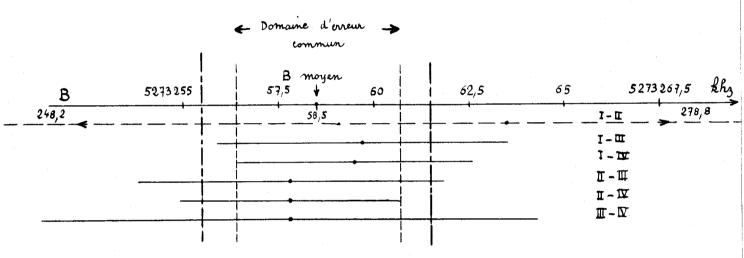


FIG. 88: Domaines d'erreur sur B

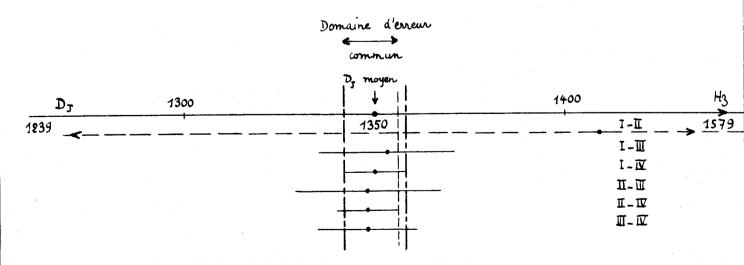


FIG.89: Domaines d'erreur sur DJ



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<sub>J</sub>).

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<sup>-7</sup> et 6.10<sup>-3</sup>

On en déduit : B = 5 273 258,  $\pm$  3 KHz D<sub>J</sub> = 1 350  $\pm$  8 Hz

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

Les paramètres B, D<sub>J</sub> et D<sub>JK</sub> 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.

K	F calculéc on MHz	F mesuréc en MHZ	K	F calculée F mesurée en MHz en MHz
Tra	ngitiona J=2→3	△F=± 15 KHz	Tran	sitions J=12→13 AF=+ 60 KHz
0 1 2	31 639,40 ) 31 639,42 ) 31 639,45 )	31 639,40	0 1 2 3	137 092,86 ) 137 092,91 ) 137 092,94 137 093,07 ) 137 093,33 137 093,35
0 1 2 3	42 185,72 ) 42 185,74 ) 42 185,79 ) 42 185,87 )	ΔF=± 20 KHz	5 6 7 8 9	137 093,33       137 093,35         137 093,70       137 093,75         137 094,18       137 094,19         137 094,76       137 094,77         137 095,44       137 095,44         137 096,24       137 096,20         137 097,13       137 097,13
Trai	hsitions J=4→5 52 731,91 )	∆F= <u>+</u> 25 KHz	10 11 12	137 098,14     137 098,13       137 099,25     137 099,24       137 100,46     137 100,47
1 2 3	52 731,93 ) 52 731,99 ) 52 732,09 )	52 731,92		sitions J=18-19 AF=+ 90 KHz
4 Trai	52 732,23 nsitions J=5→6	52 732,22 AF= <u>+</u> 30 KHz	0 1 2	200 347,86 ) 200 347,11
0 1 2 3 4 5	63 277,93 ) 63 277,96 ) 63 278,03 ) 63 278,15 63 278,32 63 278,54	63 277,97 63 278,16 63 278,33 63 278,56	3 4 5 6 7 8 9 10	200 347,48 ) 200 348,02 200 348,71
Tral 0 1 2 3 4 5 6	73 823,77 ) 73 823,79 ) 73 823,88 ) 73 824,02 73 824,22 73 824,48 73 824,79		10 11 12 13 14 15 16 17 18	200       354,50       200       354,59         200       356,12       200       356,17         200       357,88       200       359,91         200       361,91       200       361,91         200       364,15       200       364,16         200       369,09       200       369,12         200       371,83

BAZ

On notera 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 mosuréo en KHz	F mos F calc. moyen en KHz	F mes F calc.
5 <del>&gt;</del> 6	30	13	20
6 → 7	30	8	10
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<sub>J</sub>. 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- Etudo des états excités de la molécule.

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

Cet état excité correspond à une fréquence fondamentale de vibration égale à 524 cm<sup>-1</sup> (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  $D_{JK}$  peut 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  $N' - F'_{|K|} = f(K^2)$  (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 espérer une précision de l'ordre de 1 à 2 pour cent.

Pour les transitions  $5 \rightarrow 6$ , seule la raie |K| = 5 a été séparée des autres. La valeur de  $D_{JK}$  nous donne à partir de la mesure de cette 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 :

La résolution de ces équations permet d'obtenir  $B = 5\ 260\ 231,_4 \pm 4\ \text{KHz et}$   $D_J = 128_2 \pm 18\ \text{Hz}.$ 

Le 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,  $^{\rm D}{}_{\rm J}$  et  $^{\rm D}{}_{\rm JK}$  que nous venons d'établir.

K	F calculéo F mesuréo on MIS on MIS	K	F calculéo on MHz	F mesurée en MHz
Tr	ansitions $J = 3 \rightarrow 4$	5	136 755,96	136 755,92
0	42 081,52 )	6	136 756,50	136 756,52
1	42 081,54	.7	136 757,13	136 757,14
2	) 42 081,54 42 081,58 )	8	136 757,85	
3	42 081,66	9	136 758,68	
		10	136 759,60	136 759,60
Tr	ansitions $J = 5 \rightarrow 6$	11	136 760,61	136 760,66
0	63 121,67 )	12	136 761,73	136 761,73
1	63 121,69	Ψ7	ansitions J =	18→10
2	63 121,76 63 121,73			manufactura conficuenti conficuenti con
3	63 121,87	0	199 853,62	)
4	63 122,03	1	199 853,69	)
5	63 122,23 63 122,23	2	199 853,90	
		3	199 854,26	)
Tr	ansitions $J = 12 \rightarrow 13$	4	199 854,75	) 199 854,17
0	<b>13</b> 6' 754 <b>,</b> 75 )	5	199 855,39	)
l	136 754,80 )	6	199 856,17	
2	136 754,94	7	199 857,09	)
3	136 755,19	8	199 858,15	
4	136 755,53	• •		BUS (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.

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

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

Si l'identification est relativement facile en ce qui concerne les raies qui correspondent à l'état fondamental ot à l'état excité  $\mathcal{V}_{\Lambda}(1)$  , il n'en est pas de même des autres 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  $V_{\Lambda}(1)$ ; toutefois, les intensités des transitions correspondantes deviennent encore plus faibles. Au cours de leur étude en ondos 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 VA(2) et les raies situées vers 31 536,8 MHz pour les transitions 2 -> 3 of vers 21 025,75 MHz pour les transitions 1 -> 2; co qui correspond à un B do 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 cerrespondent à  $V_{\rm A}(1)$ , 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 pouvens pas pour le moment situer cet état excité  $V_{\rm A}(2)$  car les raies correspondantes 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 possible 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 la 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  $\mathcal{V}_{\rm E}$ (1) et 3  $\mathcal{V}_{\rm E}$ (1).

La structure de la partie du spectre dont T.OKA et ses coll. ont attribué l'origine à l'état  $\bigvee_A(2)$  ressemble à colle 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  $\bigvee_E(1) + \bigvee_E(2)$  ou  $\bigvee_E(1) + \bigvee_A(1)$ . L'état  $\bigvee_E(2)$ , donnant lieu à une structure très étalée, a également pu être identifié.

## 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 gone 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 aurent 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 donc 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 chocs des molécules gazeuses contre les parois 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 nombreuses

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 centrifuge 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. Chem. Phys., 27, 1957, p.402.
- (16) J. BELLET, J. LEMAIRE et C. SAMSON C.R. Acad. Sc, 262, 1966, p.885-888.