

50376
1968 N° d'ordre 121
413

50.376
1968
113

UNIVERSITÉ DE LILLE
FACULTÉ DES SCIENCES

CENTRE DE 3^e CYCLE D'OPTIQUE

THÈSE DE 3^e CYCLE

Contribution
à une Nouvelle Utilisation
de l'Effet Stark
en Spectrométrie Hertzienne



Membres du Jury : M. LEBRUN Président
 M. WERTHEIMER Examineur
 M. BELLET Examineur
 M. PAPOULAR Invité

Présentée à Lille, le 18 Décembre 1968

par

Jean BURIE

UNIVERSITE DE LILLE

FACULTE DES SCIENCES

Doyens Honoraires

MM. H. LEFEBVRE - M. PARREAU

Professeurs Honoraires

MM. ARNOULT - BEGHIN - BROCHARD - CAU - CHAPPELON - CHAUDRON -
CORDONNIER - DEHEUVELS - DEHORNE - DOLLE - FLEURY - P. GERMAIN -
KAMPE DE FERIET - KOURGANOFF - LAMOTTE - LELONG - Mme LELONG -

MM. MAZET - MICHEL - NORMANT - PARISELLE - PASCAL - PAUTHENIER - ROIG -
ROSEAU - ROUBINE - ROUELLE - WIEMAN - ZAMANSKY.

Doyen

M. DEFRETIN, Professeur de Biologie et Physiologie animales.

Assesseurs

MM. HEUBEL - Professeur de Chimie Minérale.

LEBRUN - Professeur d'Electronique. Electrotechnique et Automatique.

Professeurs

MM. BACCHUS	Mathématiques Appliquées
BEAUFILS	Chimie
BONNEMAN	Chimie
BECART	Physique
BLOCH	Biologie et Physiologie animales
BONTE	Sciences de la Terre
BOUGHON	Mathématiques pures
BOUISSET	Biologie et Physiologie animales
BOURIQUET	Biologie Végétale

MM. CELET	Sciences de la Terre
CONSTANT	Electronique, Electrotechnique et Automatique
CORSIN	Sciences de la Terre
DECUYPER	Mathématiques Pures
DEDECKER	Mathématiques Pures
DEFRETIN	Biologie et Physiologie animales
DEHORS	Electronique, Electrotechnique et Automatique
DELATTRE	Sciences de la Terre
DELEAU	Sciences de la Terre
DELHAYE	Chimie
DERCOURT	Sciences de la Terre
DESCOMBES	Mathématiques Pures
DURCHON	Biologie et Physiologie animales
FOURET	PHYSIQUE
GABILLARD	Electronique, Electrotechnique et Automatique
GLACET	Chimie
GONTIER	Mathématiques Appliquées
HEIM DE BALSAC	Biologie et Physiologie animales
HEUBEL	Chimie
HOCQUETTE	Biologie Végétale
MM. LEBRUN	Electronique, Electrotechnique et Automatique
Mle LENOBLE	Physique
MM. LIEBAERT	Electronique, Electrotechnique et Automatique
LINDER	Biologie Végétale
LUCQUIN	Chimie
MARTINOT-LAGARDE	Mathématiques Appliquées
Mle MARQUET	Mathématiques Pures
MM. MONTARIOL	Chimie
MONTREUIL	Chimie Biologie
MORIAMEZ	Physique
PARREAU	Mathématiques Pures
PEREZ	Physique

MM. PHAM MAU QUAN	Mathématiques Pures
POUZET	Mathématiques Appliquées
PROUVOST	Sciences de la Terre
SAVARD	Chimie
SCHILTZ	Physique
SCHALLER	Biologie et Physiologie animales
Mme SCHAWRTZ	Mathématiques Pures
MM. TILLIEU	Physique
TRIDOT	Chimie
VAILLANT	Mathématiques Pures
VIVIER	Biologie et Physiologie animales
WARTELOT	Sciences de la Terre
WERTHEIMER	Physique

Maître de Conférences

Mme BADIER	Physique
Mle BASTIANI	Mathématiques Pures
MM. BELLET	Physique
BENABOU	Mathématiques Pures
BILLARD	Physique
BOILLET	Physique
BUI TRONG LIEU	Mathématiques Pures
CHERRUAULT	Chimie
DEVRAINE	Chimie
DOUCET	Chimie
Mme DRAN	Chimie
MM. GOUCMAND	Chimie
GUILBAULT	Biologie et Physiologie animales
GUILLAUME	Biologie Végétale
HUARD DE LA MARRE	Mathématiques Appliquées
JOLY	Biologie et Physiologie animales
LABLACHE-COMBIER	Chimie
LACOSTE	Biologie Végétale
LANDAIS	Chimie
LEHMANN	Mathématiques Pures
Mme LEHMANN	Mathématiques Pures
MM. LOUCHEUX	Chimie

MM. MAES	Physique
MONTEL	Physique
PANET	Electronique, Electrotechnique et Automatique
PARSY	Mathématiques Pures
RACZY	Physique
ROBERT	Mathématiques Appliquées
SAADA	Physique
SEGARD	Chimie
VIDAL	Electronique, Electrotechnique et Automatique
Mme ZINN-JUSTIN	Mathématiques Pures

A ma Femme

A ma Fille

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, à qui je tiens à exprimer mes sentiments de vive gratitude.

Je remercie tout particulièrement Monsieur le Professeur LEBRUN, qui a bien voulu me faire l'honneur de présider le jury, ainsi que Monsieur le Professeur BELLET qui a accepté d'en être membre.

Je remercie également Monsieur le Docteur PAPOULAR du Commissariat à l'Energie Atomique pour l'intérêt qu'il a bien voulu porter à ces travaux.

J'adresse également mes remerciements à mes collègues et amis G. JOURNEL et A. DUBRULLE qui ont, par leur collaboration, permis de mener à bien la réalisation de ce travail.

Mes remerciements vont encore au Personnel de l'atelier d'électronique ainsi qu'à Messieurs ROSSEELS, VANHOUTTE, GERARD pour les conseils et l'aide constante qu'il m'ont prodigués.

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

I N T R O D U C T I O N

=====

Notre travail concerne l'étude des transitions de spectroscopie hertzienne entre états d'énergie de rotation d'une molécule sous l'influence d'un champ électrique.

Après la présentation des procédés utilisés, la première partie consiste en la description de deux nouveaux types de spectromètres à "modulation Stark", ainsi que d'un procédé original de marquage en fréquence adaptable aux spectromètres à modulation Stark de type classique.

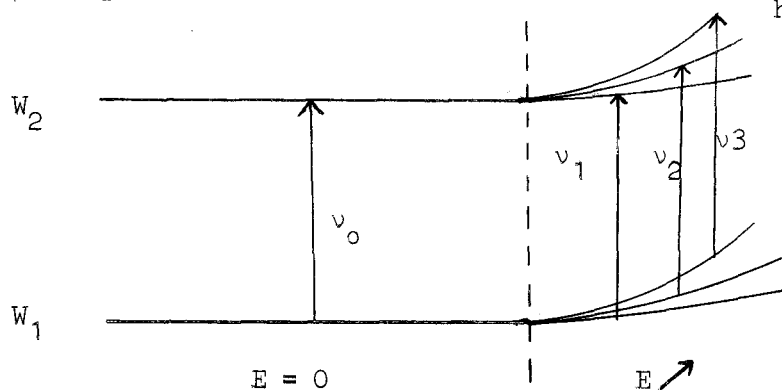
La seconde partie consiste en une étude de la forme de l'absorption en fonction du champ électrique ainsi qu'en une étude comparative des performances des différents types de Spectromètres pour :

- la mesure de moment dipolaire
- la résolution de paquets de transitions
- l'interprétation de spectres denses.

PREMIERE PARTIE

=====

La fréquence ν_0 d'une raie d'absorption, correspondant à la transition entre les deux niveaux généralement dégénérés de l'énergie de rotation W_1 et W_2 d'une molécule, se définit par $\nu_0 = \frac{W_2 - W_1}{h}$



L'introduction d'un champ électrostatique lève partiellement la dégénérescence de l'énergie liée à l'isotropie de l'espace. Chacune des transitions ν_0 obtenues à champ statique nul peut alors donner naissance à une série de raies d'absorption de fréquence $\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_n$. Les écarts $\nu_n - \nu_0$ sont directement liés à la valeur du champ électrostatique.

Hughes et Wilson [1] ont utilisé cette propriété pour réaliser une modulation de l'absorption. Le champ électrostatique appliqué est un créneau de base fixe égale à zéro ce qui permet une modulation par tout ou rien de l'absorption. Après détection, un amplificateur à bande étroite centré sur la fréquence de modulation permet d'amener le signal détecté à un niveau convenable.

La méthode possède les avantages suivants :

- Seule l'absorption due au gaz est modulée à l'exclusion de tout autre (Taux d'ondes stationnaires de l'équipement hyperfréquence en particulier).

- Le spectre du signal détecté ne possède des composantes qu'au voisinage de la fréquence f de modulation. Le bruit engendré par le cristal est alors plus faible par suite de la diminution de la contribution du terme en $\frac{CI^2}{f}$ [2]

- L'utilisation des techniques de démodulation synchrone permet une amélioration importante de la sensibilité.

Ce type de spectromètre est essentiellement utilisé pour l'observation des transitions entre états non perturbés par le champ électrostatique. Dans notre étude nous nous sommes intéressés aux transitions en présence de champ électrostatique et nous avons réalisé deux spectromètres d'un type nouveau.

Le spectromètre Hughes et Wilson classique permet l'étude de l'absorption en fonction de la fréquence de source, le champ électrique maximum ayant une amplitude fixe. L'originalité de notre méthode consiste en l'inversion des rôles de la variable (fréquence) et du paramètre (champ électrique). Nous étudions de cette façon l'absorption en fonction du champ électrique pour une fréquence de source fixe.

Un premier procédé consiste simplement à faire varier linéairement en fonction du temps l'amplitude du champ électrique en créneau ; la variation étant suffisamment lente devant la période du créneau pour que l'on puisse négliger la modification de chacun des créneaux.

Le signal obtenu après détection de l'onde hyperfréquence a la même forme que précédemment, l'amplification et la détection se font alors de la même façon que dans le spectromètre classique. Du point de vue sensibilité les performances restent donc inchangées.

Ce premier procédé nous a suggéré de faire varier linéairement en fonction du temps le champ électrique en supprimant le créneau. Le signal détecté en bout de cellule possède alors une fréquence de récurrence égale à celle de la variation du champ. L'amélioration du rapport signal sur bruit, après amplification, peut être obtenue par une technique d'échantillonnage que nous exposerons par la suite. La diminution du bruit propre au cristal peut être obtenue par l'emploi d'une détection superhétérodyne facilement applicable ici puisque la fréquence est fixe.

I - SPECTROMETRE DU TYPE HUGHES ET WILSON (Type 1)

1) Modulation de l'absorption

La modulation est réalisée par l'application d'un champ électrique dans la cellule d'absorption. Celle-ci est constituée par un guide d'onde WR 90 de 3 mètres de long possédant une électrode centrale plane et parallèle au grand côté du guide [3]. Le champ est produit par un générateur fournissant une tension en créneau de base fixe dont l'amplitude peut varier de façon continue entre 0 et 1 000 Volts. La figure 1 en présente un schéma synoptique [4].

- La cellule d'absorption avec son électrode centrale est représentée par la capacité C d'environ 1nF.

- Deux interrupteurs électroniques I_1 et I_2 (constitués par des pentodes EL502) chargent et déchargent la capacité C et sont commandés par un générateur piloté par un oscillateur à quartz.

- L'amplitude maximum de la tension carrée est alors voisine de celle de l'Alimentation.

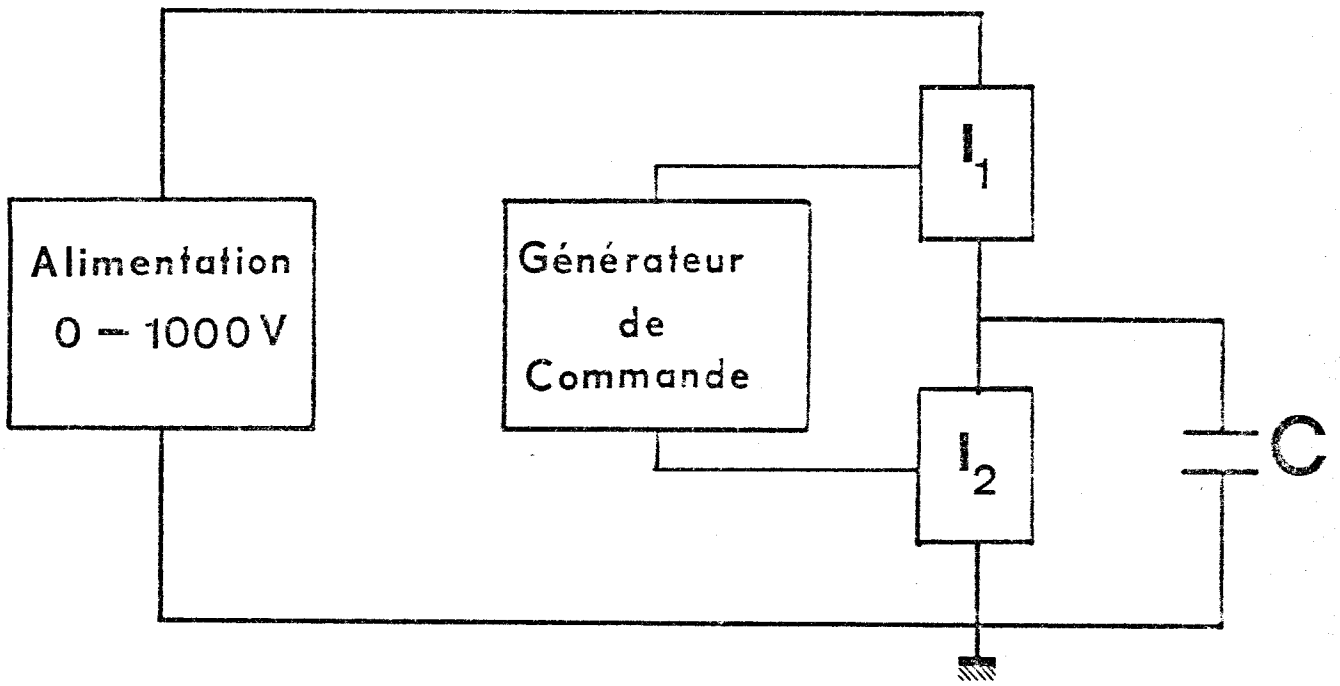


FIG.1



2) Amplification et détection.

Le signal d'absorption détecté en bout de cellule est envoyé sur un amplificateur à bande étroite (1,5 kHz) centré sur la fréquence de modulation (50 kHz), suivi d'un détecteur synchrone.

3) Balayage stabilisé de la source hyperfréquence.

La bande passante $B = \frac{\pi}{RC}$ du détecteur synchrone doit être liée à la durée du signal, donc à la vitesse de balayage. Le produit RC représente la constante de temps de détection. En général on le choisit de vingt à cinquante fois plus faible que le temps de passage à mi-hauteur d'une raie [5]. Une bande passante faible réduisant le bruit à la sortie du détecteur synchrone, le balayage lent de la fréquence de la source s'impose pour augmenter la sensibilité du spectromètre [6].

La fréquence d'oscillation des sources hyperfréquences utilisées (klystron reflex) varie aléatoirement avec le temps : les fluctuations peuvent atteindre une centaine de kilohertz, valeur supérieure aux largeurs de raie. Pour éviter cet inconvénient, nous avons choisi de stabiliser la phase de notre source sur celle d'un harmonique d'une fréquence dont la stabilité est celle d'une fréquence étalon. (fig. 2)

Celle-ci est obtenue à partir d'un synthétiseur de fréquence Rohde et Schwarz type XUC-XSU synchronisé sur l'étalon 5 MHz du laboratoire. Il fournit une échelle de fréquences comprises entre 450 et 990 MHz avec un pas de 10 MHz. En additionnant à cette fréquence fixe la fréquence d'un oscillateur variable de 20 à 30 MHz on obtient une fréquence étalon continuellement variable entre 470 et 1 020 MHz. Le battement à 30 MHz entre la fréquence de source F_k et un harmonique de la fréquence étalon F_e est comparée en phase à une fréquence de référence de 30 MHz par un synchronisateur Schomandl FDS 30. Une tension de correction proportionnelle à

l'écart de phase entre le battement $F_k - NF_e$ et la fréquence de référence est alors envoyée sur l'électrode de commande des sources. Ce servomécanisme maintient continuellement la fréquence de la source à la valeur $F_k = NF_e \pm 30$ MHz. Pour balayer F_k il suffit de faire varier F_e , ce que l'on réalise facilement en wobulant l'oscillateur variable 20 - 30 MHz.

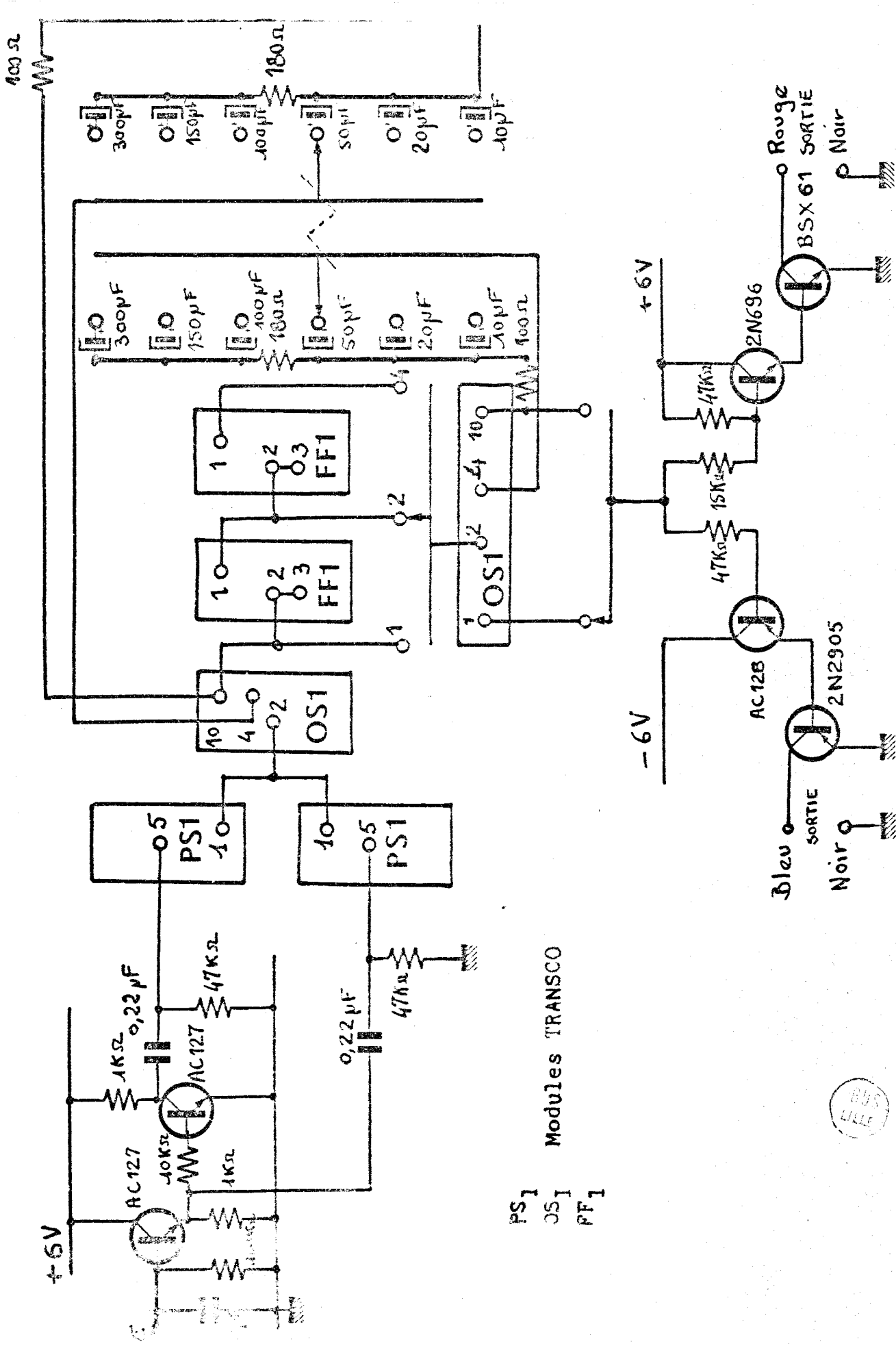
4) Marquage en fréquence.

Le balayage lent de la fréquence de source nécessite l'enregistrement graphique des raies que nous réalisons sur un enregistreur du type XY Hewlett-Packard 7035 A. M. Le marquage est obtenu par levée de plume.

Pour ce faire l'oscillateur d'interpolation (20 - 30 MHz) est compté en permanence par un fréquencemètre Rochar A 1439. La durée de comptage est de 0,1 seconde, l'appareil opérant 9 comptages par seconde. Les marqueurs sont obtenus par mise en forme des impulsions disponibles à la sortie "imprimante" du fréquencemètre (fig. 3). La levée de plume se fait au changement de chiffre de l'une des décades ; un diviseur permet d'obtenir un marquage tous les 2 ou 4 changements de chiffre.

Il suffit alors de multiplier l'intervalle de fréquence entre chaque marqueur par le rang d'harmonique N pour connaître l'intervalle entre marqueurs au niveau de la fréquence de source. Les fréquences absolues sont déterminées en notant la fréquence lue au fréquencemètre à l'instant de la levée de plume.

Cette méthode n'est applicable qu'aux balayages lents. Le fréquencemètre ne mesure pas en effet une fréquence fixe mais une fréquence lentement variable ; l'erreur de fréquence associée au marqueur est alors d'autant plus petite que l'évolution de la fréquence est faible pendant la



PS1
OS1
FF1

Modules TRANSCO

FIG.3



durée d'un comptage. En pratique la précision est suffisante dès que 100 comptages au moins sont effectués entre chaque marqueur.

II - SPECTROMETRE DU TYPE HUGHES ET WILSON A BALAYAGE DE CHAMP (Type 2)

Ce spectromètre diffère du précédent par la modification du modulateur et l'utilisation d'une stabilisation en point fixe de la fréquence d'oscillation de la source.

1) Modulateur.

Le modulateur du spectromètre précédent (fig 1) fournit un créneau dont l'amplitude est égale à la tension d'alimentation. Celle-ci est obtenue par un autotransformateur variable (type W5H Variac) attaquant le primaire du transformateur de l'alimentation.

Dans notre étude nous nous proposons de faire varier l'amplitude du créneau dans un intervalle arbitrairement choisi entre les limites de fonctionnement des interrupteurs I_1 et I_2 soit 0 - 1 000 Volts. Le réglage de cet intervalle d'exploration nécessite l'utilisation de trois autotransformateurs placés suivant le schéma de la figure 4. Les autotransformateurs V_1 et V_2 fixent respectivement les limites hautes et basses tension de l'intervalle balayé au moyen de V_3 . L'axe de V_3 peut être accouplé à deux moteurs de vitesses différentes et telles qu'un parcours de piste puisse se faire en 4 ou en 60 secondes. La vitesse rapide est utilisée pour des observations à l'oscilloscope, la vitesse lente pour les enregistrements.

Le moteur rapide est muni de microrupteurs permettant l'arrêt en fin de course ou le redémarrage en sens inverse. Nous obtenons ainsi une variation de tension en triangle. Le moteur lent possède simplement un micro-rupteur permettant son arrêt en fin de course.

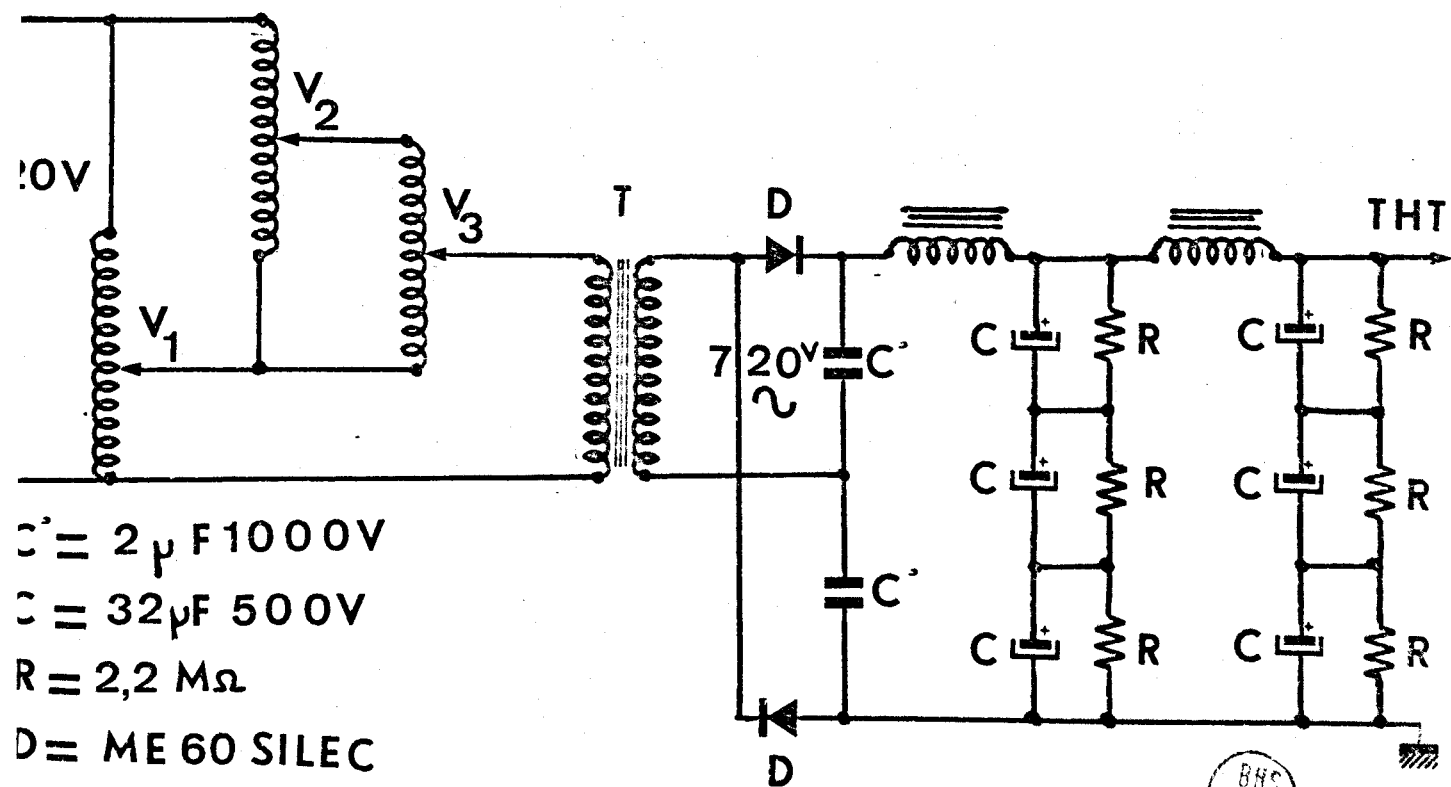
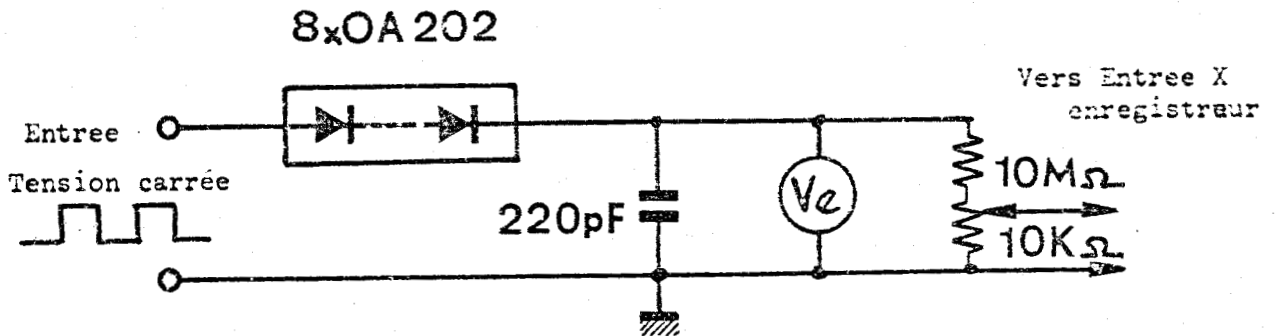


FIG.4

BHS
LILLE

2) Marquage en tension.

Une tension proportionnelle à l'amplitude du créneau est envoyée sur l'entrée X de l'enregistreur. Elle est obtenue par une détection de crête du créneau (fig 5)



Ve : Voltre électronique Philips GM 6020

FIG.5

La constante de temps de détection (10^{-2} seconde) a été choisie grande devant la période de la tension carrée (2×10^{-5} seconde) et petite devant celle de son évolution (60 secondes).

La valeur de la capacité a été choisie petite de façon à ne pas perturber la tension de sortie du modulateur. Le marquage se fait en notant l'élongation de l'enregistreur pour différentes tensions mesurées au voltmètre électronique.

La figure 6 présente l'amplitude du créneau de modulation en fonction du temps pour différents intervalles d'exploration.

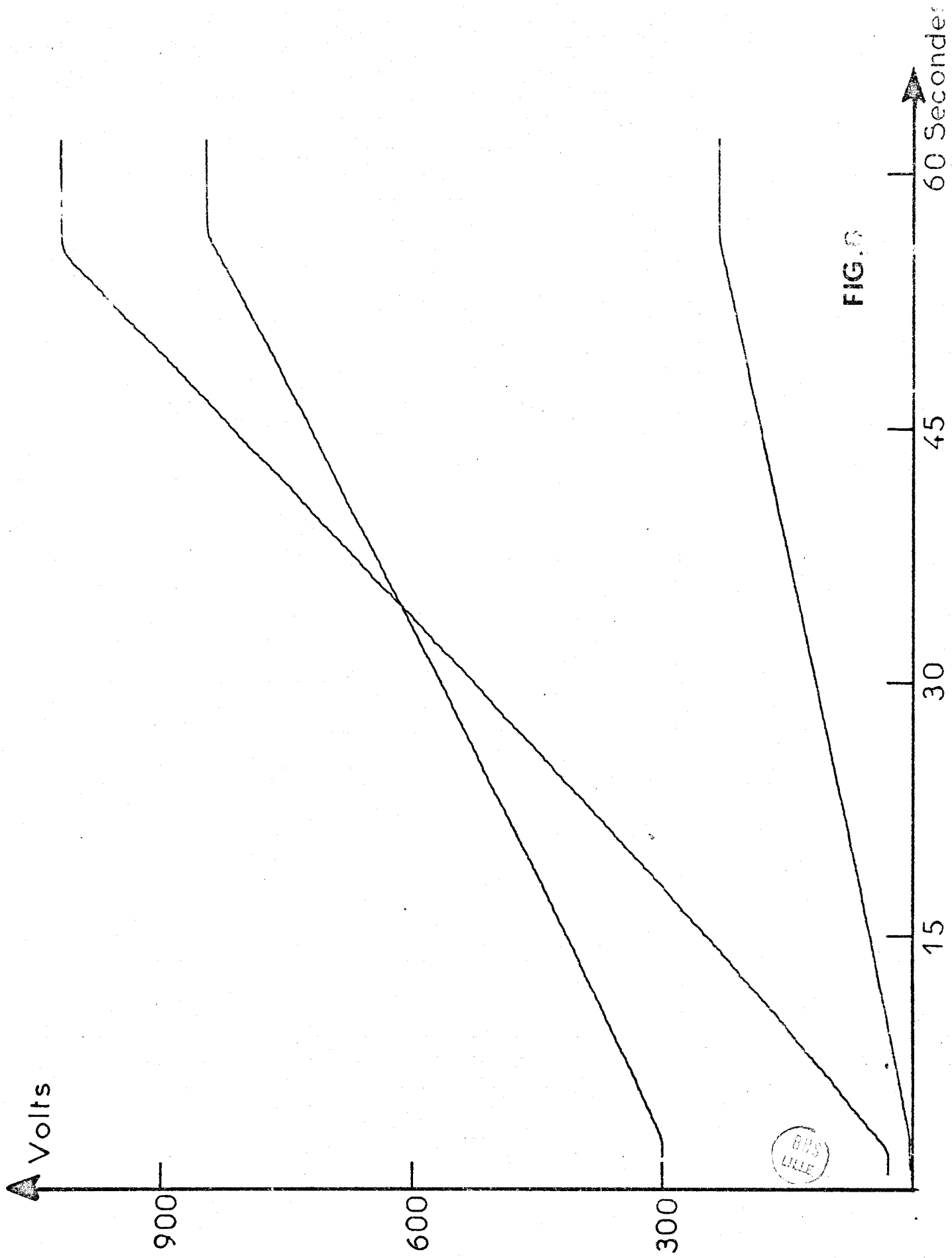


FIG. 3



3) Stabilisation et mesure de la fréquence de source.

La chaîne de stabilisation est identique à celle précédemment utilisée (fig. 2). Le remplacement de l'oscillateur d'interpolation par un synthétiseur de fréquence ND 30 M - B Schomandl permet d'obtenir une fréquence étalon fixe.

La fréquence de source F_k étant, à 30 MHz près, égale à N fois la fréquence étalon F_e , l'affichage de F_e donné par les deux synthétiseurs permet une mesure de F_k .

III - SPECTROMETRE A "MODULATION STARK" PAR DENT DE SCIE (Type 3)

Ce type de spectromètre fonctionne avec une fréquence de source fixe ; l'appareillage est celui décrit précédemment (Chap. II - 3) - (fig. 2).

Une modification du modulateur précédent permet d'obtenir une variation de tension linéaire à une fréquence de récurrence donnée.

L'amélioration du rapport signal sur bruit des signaux détectés se fait à l'aide d'un échantillonneur P.A.R. du type TD H 9.

1) Description de l'échantillonneur utilisé (Fig 7)

L'échantillonneur divise le signal accompagné de bruit en 100 parties égales correspondant chacune à l'une des 100 mémoires de l'appareil. Pour chaque mémoire, les signaux se composent additivement alors que les bruits, incohérents, se composent en moyenne quadratique. Le rapport signal sur bruit croît alors comme la racine carrée du nombre de passages.

L'appareil comporte un système de lecture qui permet d'accéder successivement au signal stocké dans chacune des 100 mémoires.

On peut choisir la portion du signal exploré ainsi que l'origine de cette exploration.

1 : Effacement

2 : Lecture seule

3 : Analyse et lecture

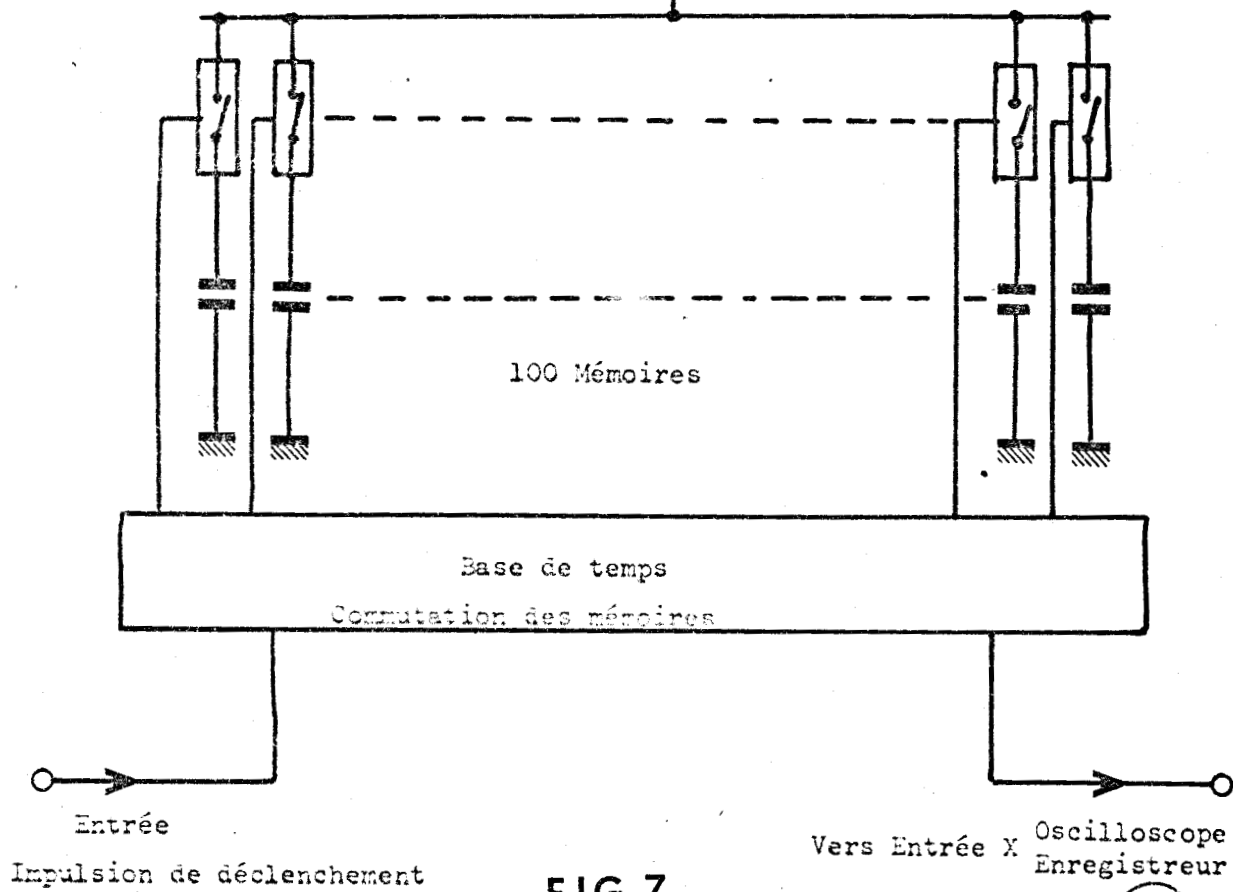
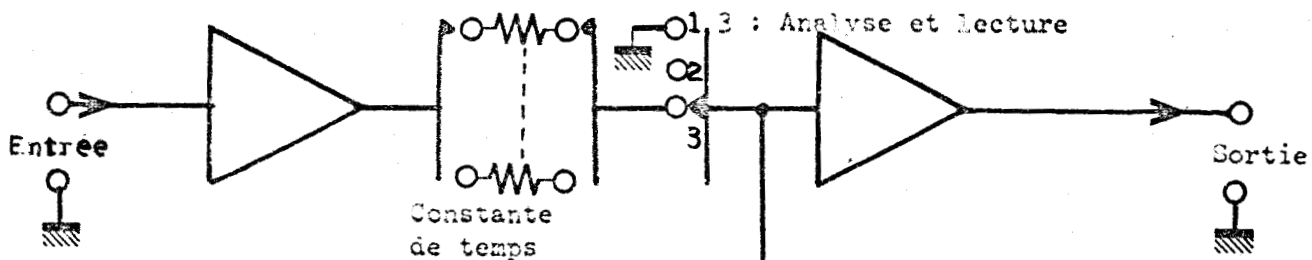


FIG. 7



La fréquence de récurrence de l'exploration est identique à celle du signal récurrent étudié grâce aux impulsions de déclenchement issues du modulateur. Cette possibilité permet d'étaler sur les 100 mémoires la partie utile du signal à échantillonner dans la limite, imposée par l'appareil, d'une durée minimum d'exploration de 100 μ s.

Nous pouvons aussi lire l'information stockée dans les mémoires à une fréquence différente de celle de leur enregistrement ; en particulier une lecture à faible vitesse (100 secondes) permet l'utilisation d'un enregistreur graphique.

2) Description du modulateur en "dent de scie".

Il fonctionne conformément au principe suivant : La capacité C représentant la cellule d'absorption est déchargée à courant constant ; la variation de la tension aux bornes de la capacité C est alors linéaire.

En se reportant au schéma du modulateur classique donné par la figure 1, on constate qu'il faut modifier la fonction de l'interrupteur électronique I_2 qui est de décharger la capacité C. Il suffit de remplacer I_2 par un élément déchargeant la capacité à "courant constant". La réalisation comporte un tube penthode EL502 fonctionnant suivant le schéma de la figure 8.

Le fonctionnement à "courant constant" n'est assuré que pour une tension supérieure à 200 volts entre les points A et B. La décharge linéaire de la capacité C jusqu'au potentiel zéro oblige alors de fixer le potentiel du point B à - 200 volts par rapport à la masse.

Le choix d'une résistance de cathode et le réglage du potentiel de grille 1 permettent de commander le courant donc la pente $\Delta V/\Delta t$ de la tension disponible aux bornes de la capacité C.

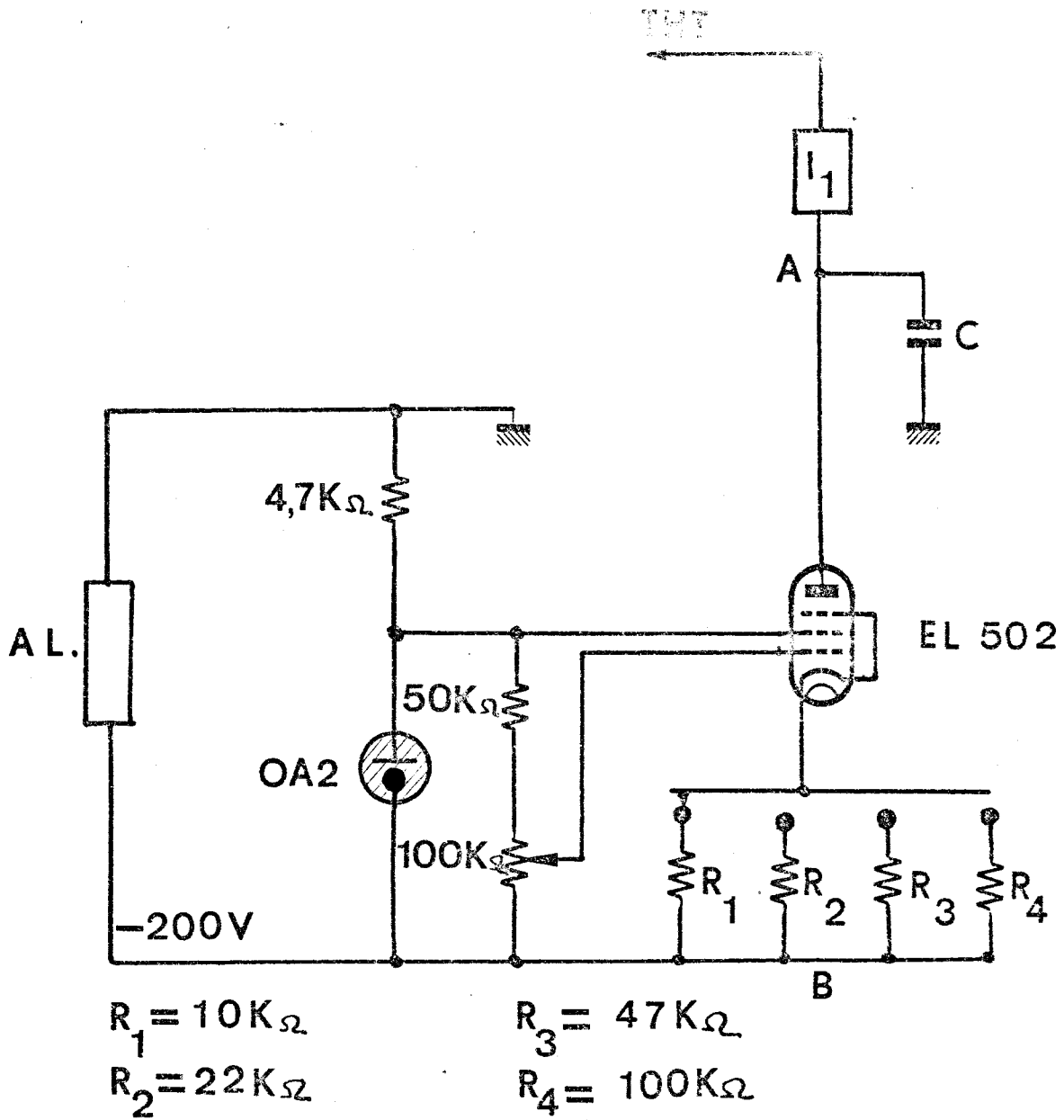


FIG.8



La fréquence de récurrence de la "dent de scie" est celle de fonctionnement de l'interrupteur de charge I_1 ; elle est pilotée par un oscillateur externe de fréquence comprise entre 3 et 10 kHz.

3) Amplification.

Le spectre du signal détecté possède des composantes centrées sur la fréquence de modulation que nous avons choisie égale à 3 kHz. La bande passante de l'amplificateur doit alors s'étendre de 300 Hz à 300 kHz pour ne pas déformer le signal. En particulier le déplacement du maximum d'absorption avec la limite supérieure de la bande passante de l'amplificateur n'est inférieur à un canal de l'échantillonneur que pour une borne supérieure de la bande passante égale à 300 kHz (fig 9).

Nous avons utilisé l'amplificateur à faible bruit CR4 - P.A.R. avec un gain de 1 000 suivi d'un amplificateur de gain ajustable entre 5 et 50, ce qui permet de maintenir le signal d'entrée dans l'échantillonneur à une amplitude convenant au fonctionnement optimum de celui-ci.

4) Marquage en tension (fig 10)

Il se fait grâce à un comparateur de tension qui donne une impulsion à sa sortie chaque fois qu'il y a égalité entre les tensions appliquées à ses deux entrées. L'impulsion de sortie est transformée en impulsion de durée et d'amplitude convenable par un multivibrateur monostable. L'une des entrées est attaquée par tout ou partie de la "dent de scie" appliquée sur la capacité C par l'intermédiaire de trois diviseurs compensés de rapport $1/2$, $1/5$, $1/10$. Sur l'autre entrée nous appliquons une tension réglable et mesurée par un voltmètre.

On réalise alors la coïncidence entre l'impulsion et la partie du signal à mesurer en ajustant la tension V (fig. 11).

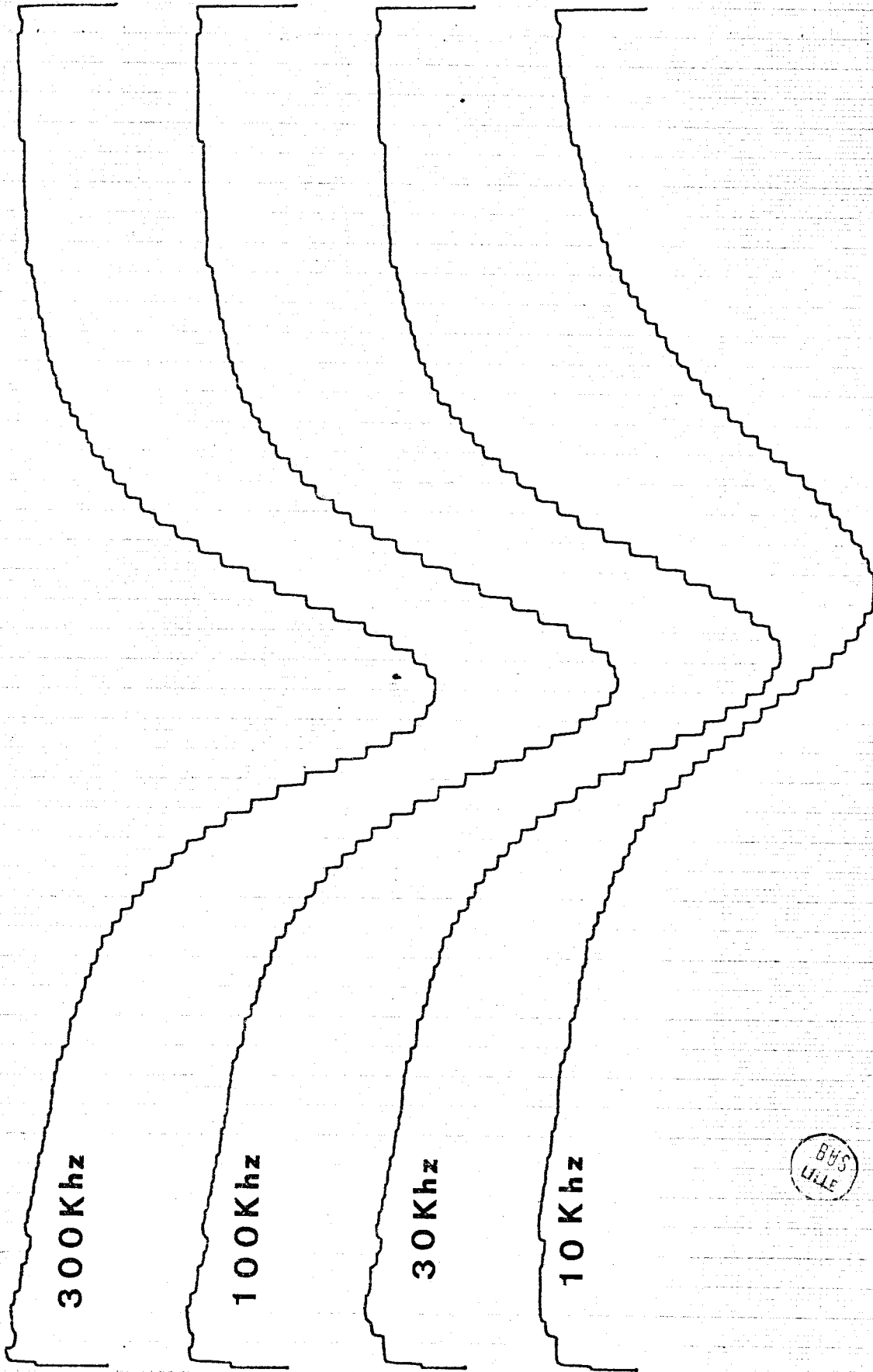


FIG.9

BUS
SAB
LIFE

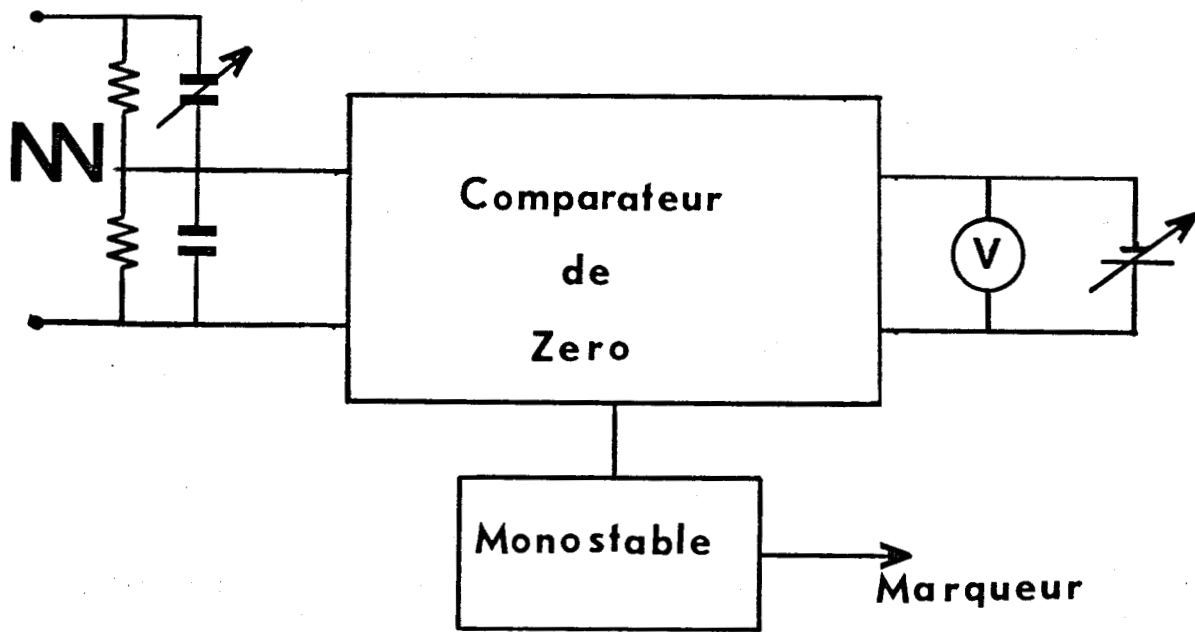


FIG. 10

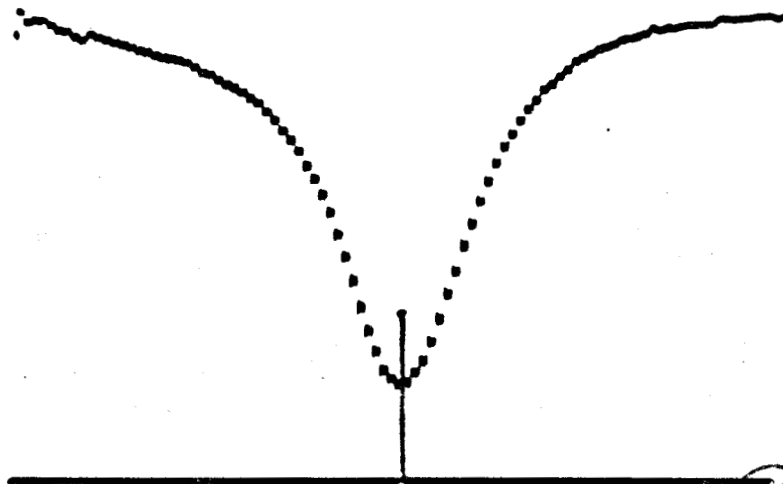


FIG. 11

BUS
LILL

S E C O N D E P A R T I E

=====

I - ETUDE DE L'ABSORPTION EN FONCTION DU CHAMP ELECTRIQUE.

A - Etude théorique

Le champ produit dans la cellule d'absorption n'est pas à proprement parler un champ électrostatique, son amplitude se modifiant avec le temps. Cependant les vitesses de variation étant petites devant les fréquences de transition entre niveaux d'énergie, conformément à la théorie de l'approximation adiabatique, on peut le considérer comme un champ électrostatique.

Dans les conditions habituelles et pour le type de cellule d'absorption utilisé la largeur à mi-hauteur d'une raie est principalement due à l'effet Doppler et aux chocs des molécules contre les parois. Lorsque ce dernier effet est prépondérant la forme d'une raie est donnée par la relation dite de Lorentz :

$$\alpha = \frac{\alpha_M}{\Delta\nu \left(\frac{\nu - \nu_0}{\Delta\nu} \right)^2 + 1}$$

Dans cette expression ν est la fréquence de source, ν_0 la fréquence correspondant au maximum d'absorption. $2 \Delta\nu$ représente la largeur à mi-hauteur de l'absorption.

La présence d'un champ électrostatique lève partiellement la dégénérescence de l'énergie liée à l'isotropie de l'espace. La méthode des perturbations stationnaires appliquée aux molécules du type toupies symétriques donne des corrections du premier et du second ordre [8] qui sont respectivement égales à :

$$\Delta W_1 = - \mu E \frac{KM}{J(J+1)}$$

$$\Delta W_2 = \frac{\mu^2 E^2}{2Bh} \left[\frac{(J^2 - K^2)(J^2 - M^2)}{J^3(2J-1)(2J+1)} - \frac{[(J+1)^2 - K^2][(J+1)^2 - M^2]}{(J+1)^3(2J+1)(2J+3)} \right]$$

Dans le cas des molécules linéaires le nombre quantique K est toujours nul et les termes correctifs deviennent :

$$\Delta W_1 = 0$$

$$\Delta W_2 = \frac{\mu^2 E^2}{2Bh} \left[\frac{J^2 - M^2}{J(2J-1)(2J+1)} - \frac{(J+1)^2 - M^2}{(J+1)(2J+1)(2J+3)} \right]$$

Dans la cellule d'absorption utilisée la direction du champ électrique de rayonnement est parallèle à celle du champ électrostatique, aussi les règles de sélection sont : $\Delta J = 1$, $\Delta K = 0$, $\Delta M = 0$

Si W_E est l'énergie du niveau perturbé par un champ électrique E, W_0 l'énergie du niveau non perturbé, on peut écrire la relation $W_E = W_0 + \Delta W$. Une transition entre deux niveaux $J \rightarrow J + 1$ correspond à une variation d'énergie

$$W''_E - W'_E = W''_0 - W'_0 + \Delta W'' - \Delta W' \quad \text{à laquelle correspond une fréquence}$$

$$\nu_E = \nu_0 + \frac{\Delta W'' - \Delta W'}{h}$$

ν_E est la fréquence de la transition perturbée, ν_0 la fréquence de la transition non perturbée.

Compte tenu des expressions de ΔW pour les molécules linéaires, $\nu_E - \nu_0$ se met sous la forme $\nu_E - \nu_0 = k l E^2$ (fig 12).

k est un terme ne dépendant que des nombres quantiques J et M :

$$k = 2 \frac{3M^2(8J^2 + 16J + 5) - 4J(J + 1)^2 (J + 2)}{J(J + 1)(J + 2) (2J - 1)(2J + 1) (2J + 3)(2J + 5)}$$

l est un terme ne dépendant que des constantes moléculaires :

$$l = \frac{\mu^2}{2Bh^2}$$

E est le champ électrique appliqué.

Par la suite nous écrirons $\nu_E - \nu_0 = aE^2 = bV^2$, V étant la tension appliquée sur l'électrode de la cellule d'absorption.

Pour une raie isolée l'absorption en présence de champ électrique se met sous la forme :

$$\alpha_E(\nu) = \frac{\alpha_M}{\left(\frac{\nu - \nu_E}{\Delta\nu}\right)^2 + 1} = \frac{\alpha_M}{\left(\frac{\nu - \nu_0 - aE^2}{\Delta\nu}\right)^2 + 1}$$

Une transition de molécule linéaire du type $J \rightarrow J + 1$ donne naissance, compte tenu de la règle de sélection $\Delta M = 0$, à $(J + 1)$ transitions en présence de champ ; nous les nommerons par la suite "composantes Stark". L'absorption totale se met alors sous la forme :

$$\alpha_E(\nu) = \sum_{p=1}^{p=J+1} \frac{\alpha_M p}{\left(\frac{\nu - \nu_E p}{\Delta\nu}\right)^2 + 1} = \sum_{p=1}^{p=J+1} \alpha_{E,p}(\nu)$$

Les corrections apportées aux niveaux d'énergie sont petites devant la valeur du niveau lui-même et on peut appliquer le principe de

TRANSITION $J \rightarrow J + 1$	M	W	$v_E - v_0$
$0 \rightarrow 1$	0	$-\frac{1}{3} 1E^2$	$+\frac{8}{15} 1E^2$
$1 \rightarrow 2$	0	$\frac{1}{5} 1E^2$	$-\frac{16}{105} 1E^2$
	± 1	$-\frac{1}{10} 1E^2$	$+\frac{13}{105} 1E^2$
$2 \rightarrow 3$	0	$\frac{1}{21} 1E^2$	$-\frac{32}{1260} 1E^2 = -\frac{8}{315} 1E^2$
	± 1	$\frac{1}{42} 1E^2$	$-\frac{9}{1260} 1E^2 = -\frac{1}{140} 1E^2$
	± 2	$-\frac{1}{21} 1E^2$	$+\frac{60}{1260} 1E^2 = +\frac{1}{21} 1E^2$



FIGURE 12.
=====

stabilité spectroscopique qui indique que la quantité totale d'énergie absorbée par les transitions en présence ou en absence de champ est la même.

Les égalités suivantes sont vérifiées :

$$(1) \int_0^{\infty} \alpha_o(\nu) d\nu = \int_0^{\infty} \sum_{p=1}^{p=J+1} \alpha_{E_p}(\nu) d\nu = \int_0^{\infty} \alpha_E(\nu) d\nu$$

$$(2) \int_0^{\infty} \frac{d\nu}{\left(\frac{\nu - \nu_{E_p}}{\Delta\nu}\right)^2 + 1} = (\Delta\nu)^2 \left[\frac{\pi}{2} - \text{Artg} \left(-\frac{2\nu_{E_p}}{\Delta\nu} \right) \right]$$

$\frac{2\nu_{E_p}}{\Delta\nu}$ est très grand devant $\Delta\nu$ (10 GHz devant 100 kHz) et le terme $\text{Artg} \left(-\frac{2\nu_{E_p}}{\Delta\nu} \right)$ peut être égalé à $-\frac{\pi}{2}$ ceci quel que soit p .

La relation (1) de conservation de l'énergie peut alors se mettre sous la forme :

$$(3) \alpha_{M_o} = \sum_{p=1}^{p=J+1} \alpha_{M_p}$$

Compte tenu des résultats précédents on peut échanger le rôle de paramètre (E) et le rôle de variable (V) dans la forme proposée pour $\alpha_E(\nu)$

soit :

$$\alpha_\nu(E) = \sum_{p=1}^{p=J+1} \frac{\alpha_{M_p}}{\left(\frac{\nu - \nu_o}{\Delta\nu} - \frac{a_p E^2}{\Delta\nu}\right)^2 + 1} = \sum_{p=1}^{p=J+1} \frac{\alpha_{M_p}}{\left(\frac{\nu - \nu_o}{\Delta\nu} - \frac{b_p V^2}{\Delta\nu}\right)^2 + 1}$$

Dans la suite nous écrirons $\frac{\nu - \nu_0}{\Delta\nu} = \gamma$, $\frac{a_p}{\Delta\nu} = \beta_p$, $\frac{b_p}{\Delta\nu} = \delta_p$

La figure 13a présente un réseau de courbes correspondant à différentes valeurs de γ pour une transition $J_0 \rightarrow 1$ qui n'a qu'une seule "composante Stark". Le paramètre δ_p a été choisi en utilisant une valeur proche du b_p de la transition $J_0 \rightarrow 1$ du sulfure de carbonyle (OCS) soit 25 Hz/Volt^2 pour la cellule d'absorption utilisée. Le $\Delta\nu$ est de 50 kHz. Un second réseau (fig 13 b) est tracé pour une valeur $\Delta\nu = 100 \text{ kHz}$.

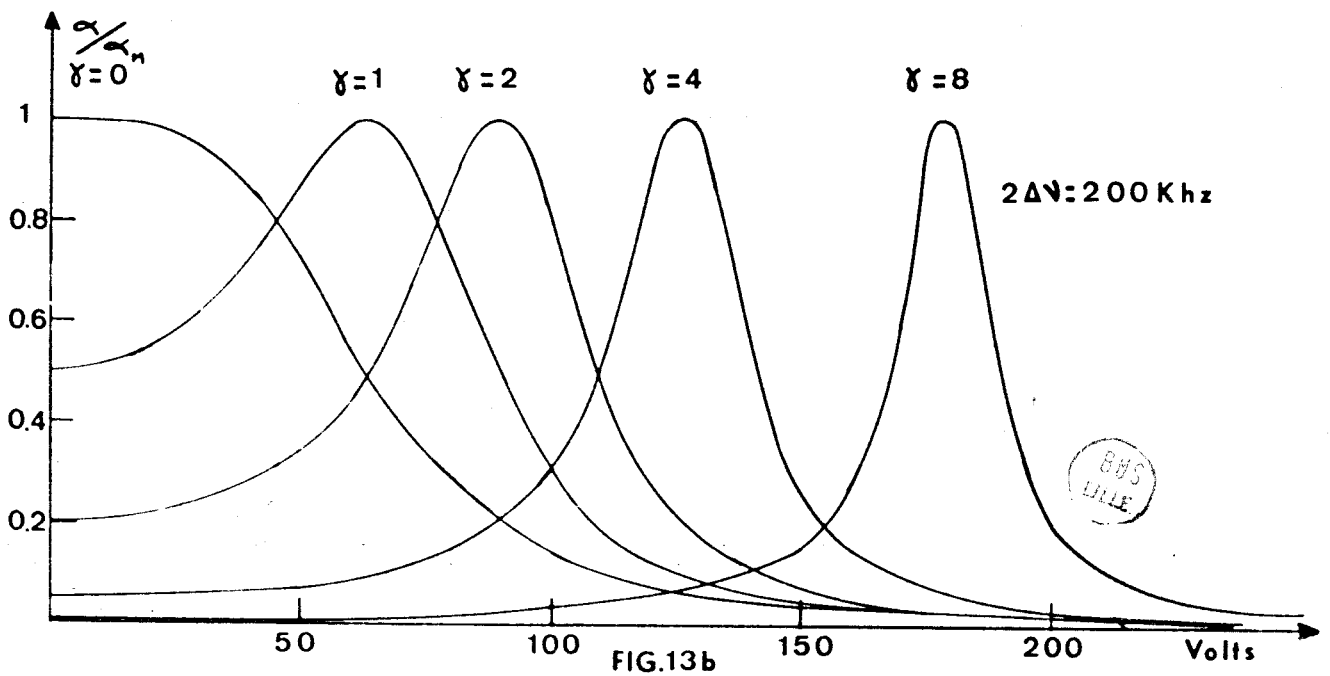
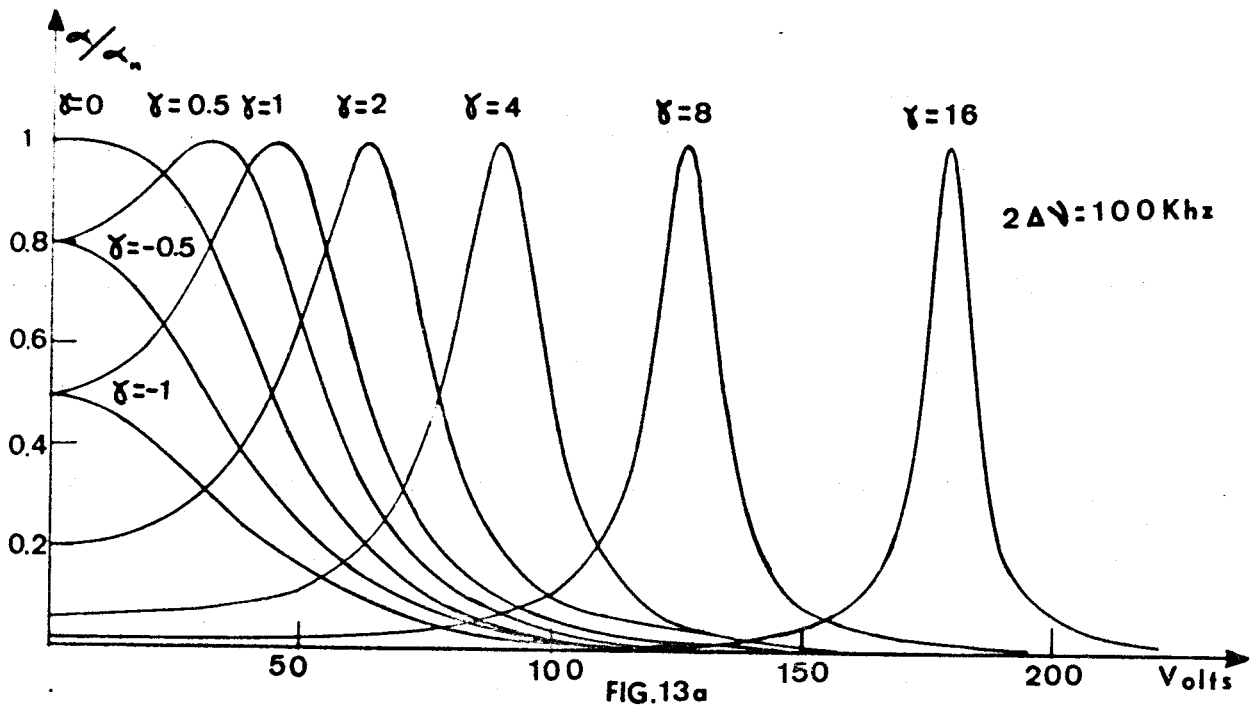
Les figures 14a et 14b représentent l'absorption correspondant à une transition $J \ 1 \rightarrow 2$ comportant deux composantes. Les valeurs de b_1 et de b_2 sont également choisies proches des valeurs de la transition $J \ 1 \rightarrow 2$ du sulfure de carbonyle soit $b_1 = -7,25 \text{ Hz/Volt}^2$ $b_2 = + 5,92 \text{ Hz/Volt}^2$. La composante correspondant à la transition entre les états $M = 0$ est caractérisée par b_1 , celle des états $|M| = 1$ par b_2 . Cette dernière composante correspond en réalité à deux transitions de même fréquence entre les états $J = 1, M = + 1 \rightarrow J = 2, M = + 1$ et $J = 1, M = - 1 \rightarrow J = 2, M = - 1$.

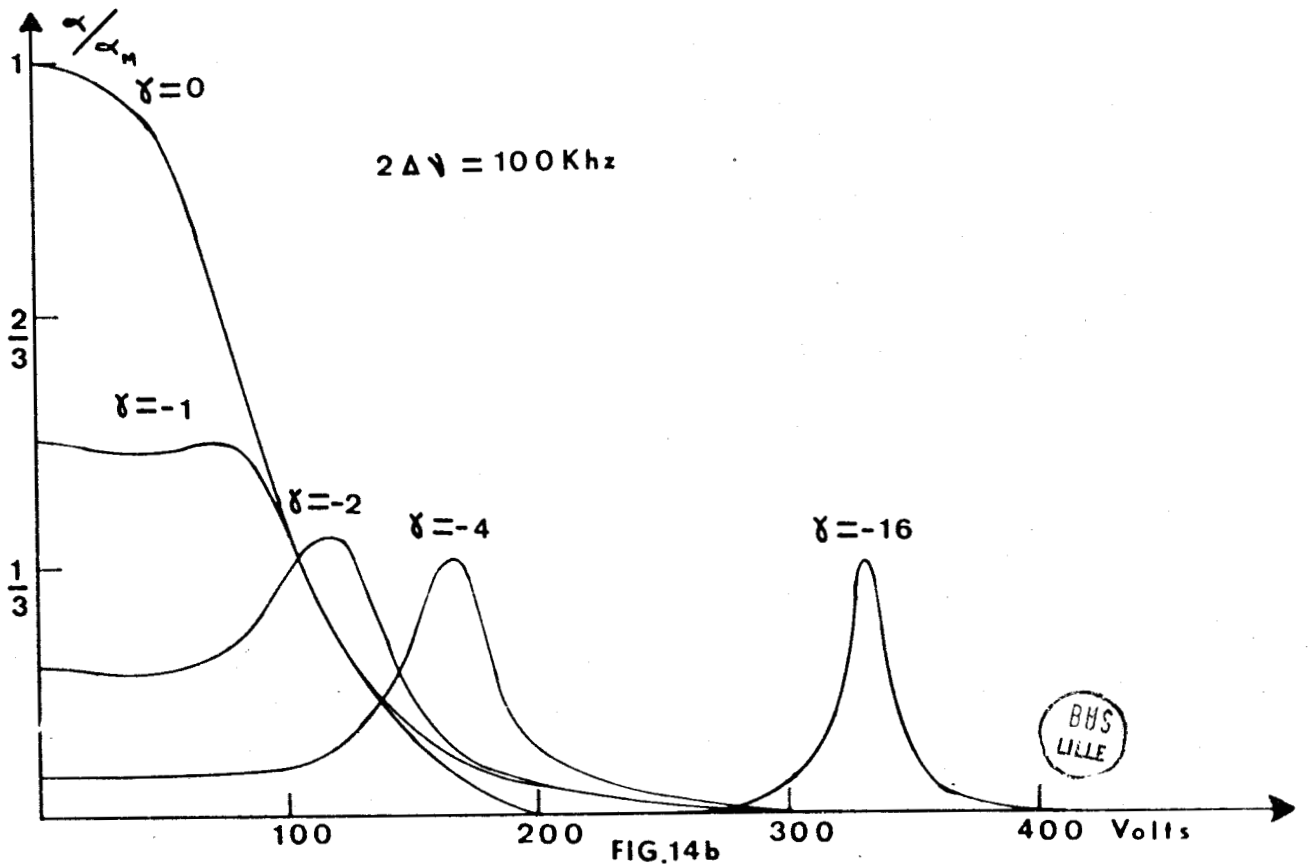
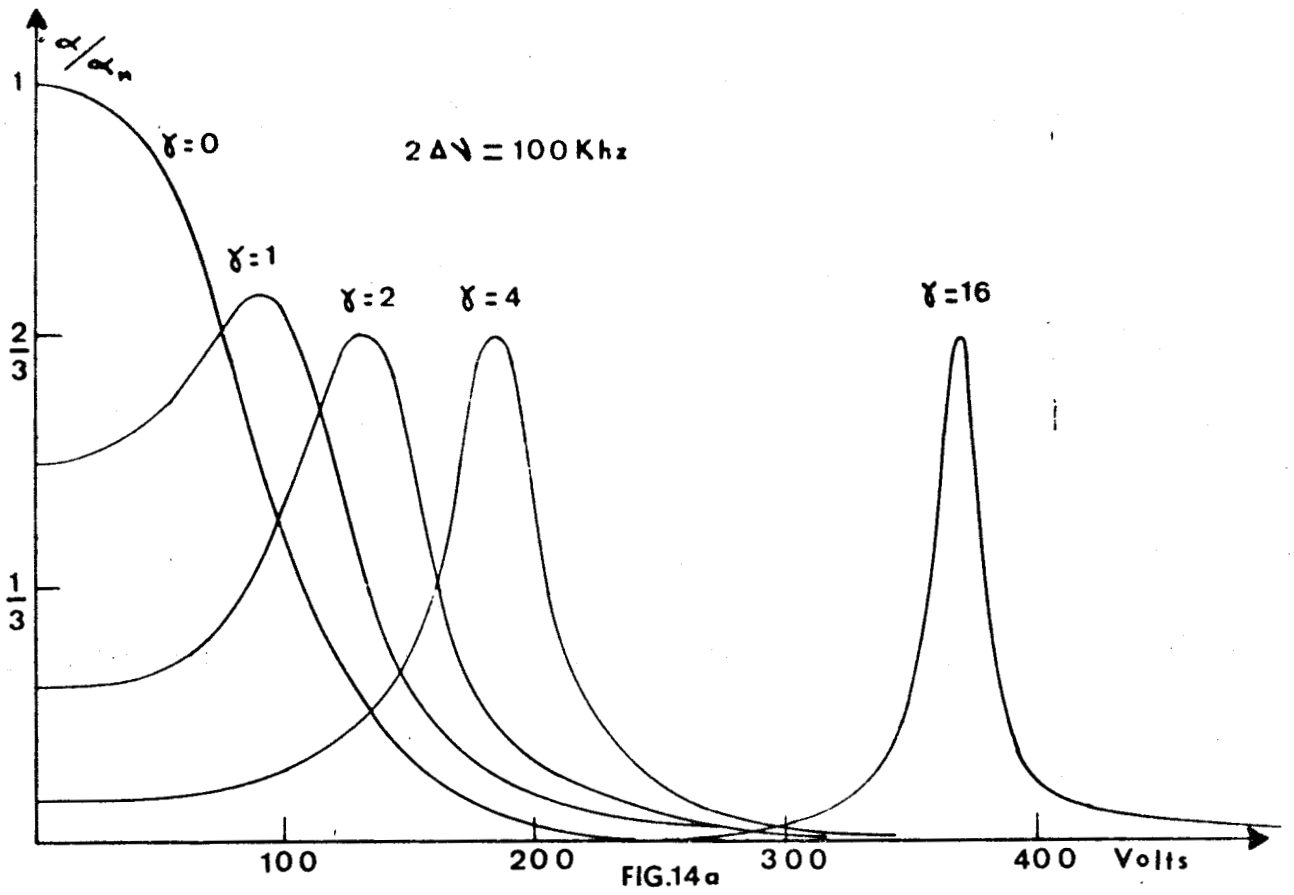
On obtient la relation $\alpha_{M_2} = 2 \alpha_{M_1}$; Compte tenu de la relation (1) $\alpha_{M_0} = \alpha_{M_1} + \alpha_{M_2}$ On en déduit :

$$\alpha_{M_1} = 1/3 \alpha_{M_0} \quad \text{et} \quad \alpha_{M_2} = 2/3 \alpha_{M_0}$$

L'évolution des courbes d'absorption entre les figures 13a et 13b montre que la largeur en tension de nos courbes croît avec $\Delta\nu$, soit avec la largeur en fréquence des raies correspondantes.

Les valeurs de V pour lesquelles l'absorption prend une valeur moitié du maximum se définissent pour : $(\gamma - \delta V^2)^2 = 1$ soit $\delta V^2 = \gamma \pm 1$



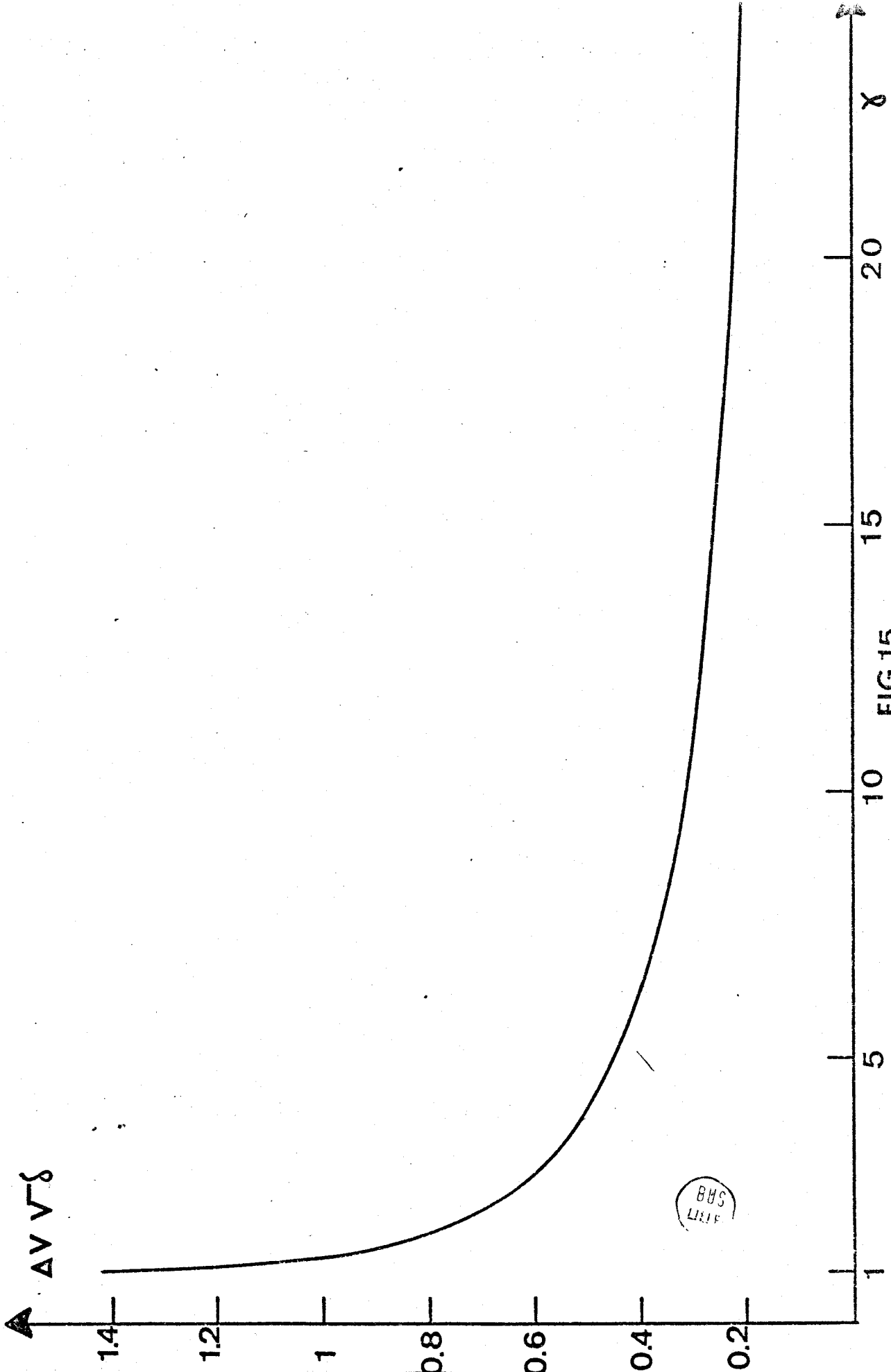


et $\Delta V = \frac{\sqrt{\gamma + 1} - \sqrt{\gamma - 1}}{\sqrt{\delta}}$; La figure 15 présente l'évolution de

$\Delta V \sqrt{\delta}$ en fonction du paramètre γ .

Quelle que soit la variable adoptée pour l'étude de l'absorption en présence de champ, le maximum se définit par $\gamma - \delta v^2 = 0$ soit $v = v_0 + bV^2$

$$\text{ou } v = \sqrt{\frac{v - v_0}{b}}$$



BBS
LIFE

FIG.15

B - Etude pratique.

Pous cette étude, réalisée avec les types 2 et 3 de spectromètre nous avons choisi la molécule linéaire de sulfure de carbone.

1) Transition J 0 → 1.

Nous avons utilisé le spectromètre du type 3.

Les enregistrements présentés figure 16 sont réalisés pour des fréquences de source de part et d'autre de la fréquence $\nu_0 = 12.162.980$ kHz. La tension en "dent de scie" appliquée sur l'électrode varie de 0 à 100 volts. La photographie de la figure 11 présentait l'oscillogramme correspondant à la fréquence $\nu = 12.163.560$ kHz.

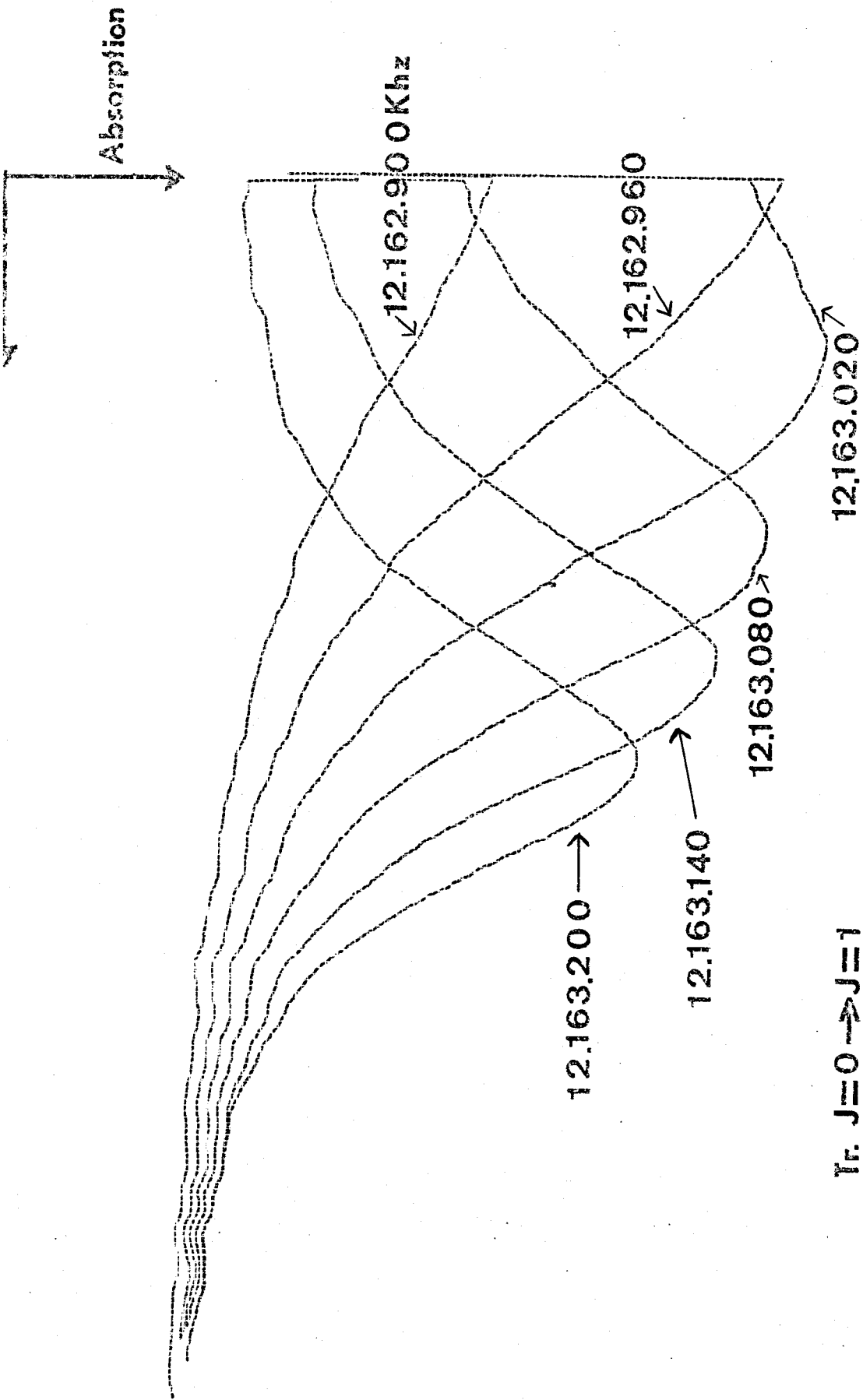
Le signal de sortie de l'amplificateur ayant une valeur moyenne nulle, l'ordonnée du zéro de l'absorption varie avec la forme du signal. Sur l'enregistrement présenté nous avons décalé la plume de l'enregistreur de manière à faire coïncider ces zéros.

On peut remarquer que les amplitudes des maximums de chaque courbe ne sont pas égales mais diminuent avec l'accroissement de la différence $\nu_E - \nu_0$. L'allure globale du réseau de courbes est néanmoins conforme aux prévisions et la différence peut être imputée à un élargissement par manque d'homogénéité du champ électrique.

2) Transition J 1 → 2

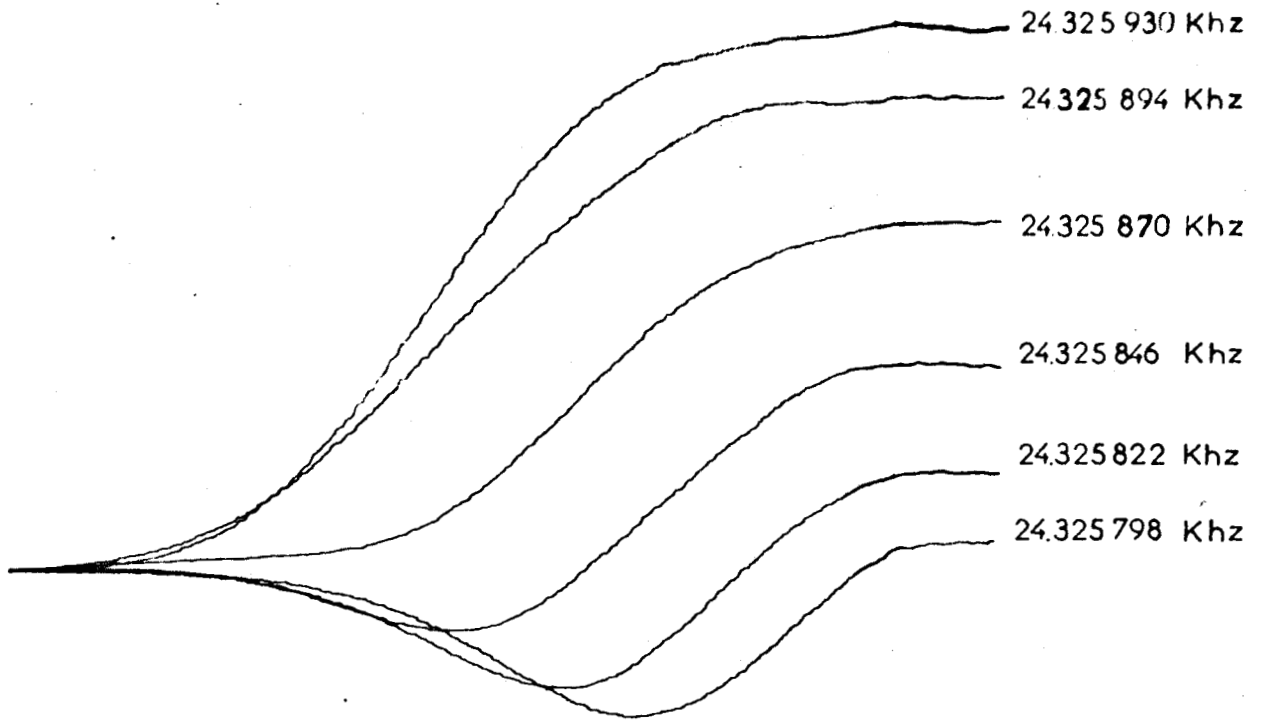
Nous avons utilisé le spectromètre du type 2.

Chacune des transitions correspondant aux états $M = 0$ et $|M| = 1$ sont situées de part et d'autre de la fréquence ν_0 . Les figures 17 a, b, c présentent l'absorption en fonction du champ correspondant aux états $M = 0$ pour des fréquences de source inférieures à la valeur ν_0 , les figures 18 a, b, c l'absorption correspondant aux états $|M| = 1$



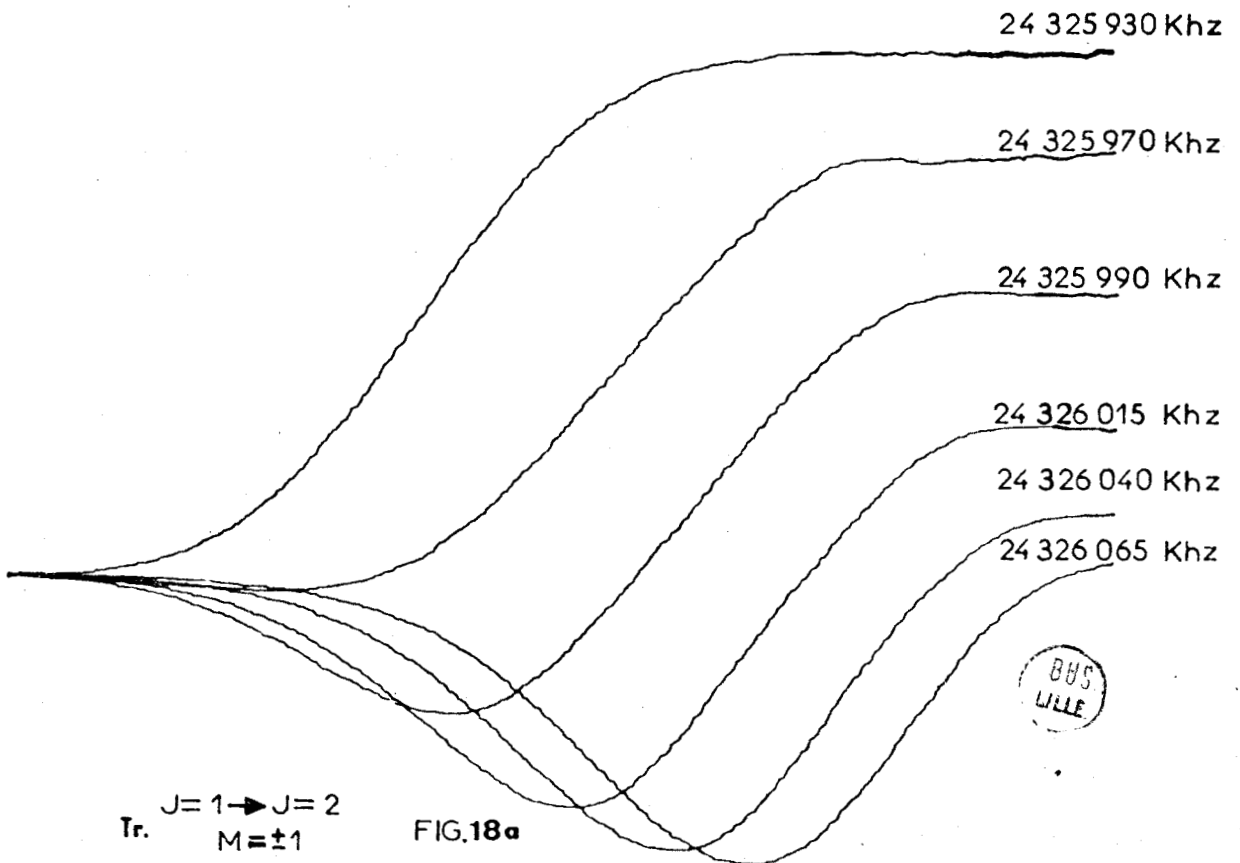
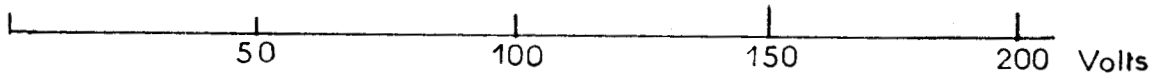
BUS
LILLE

FIG.16



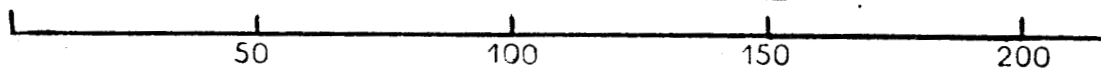
Tr. $J=1 \rightarrow J=2$
 $M=0$

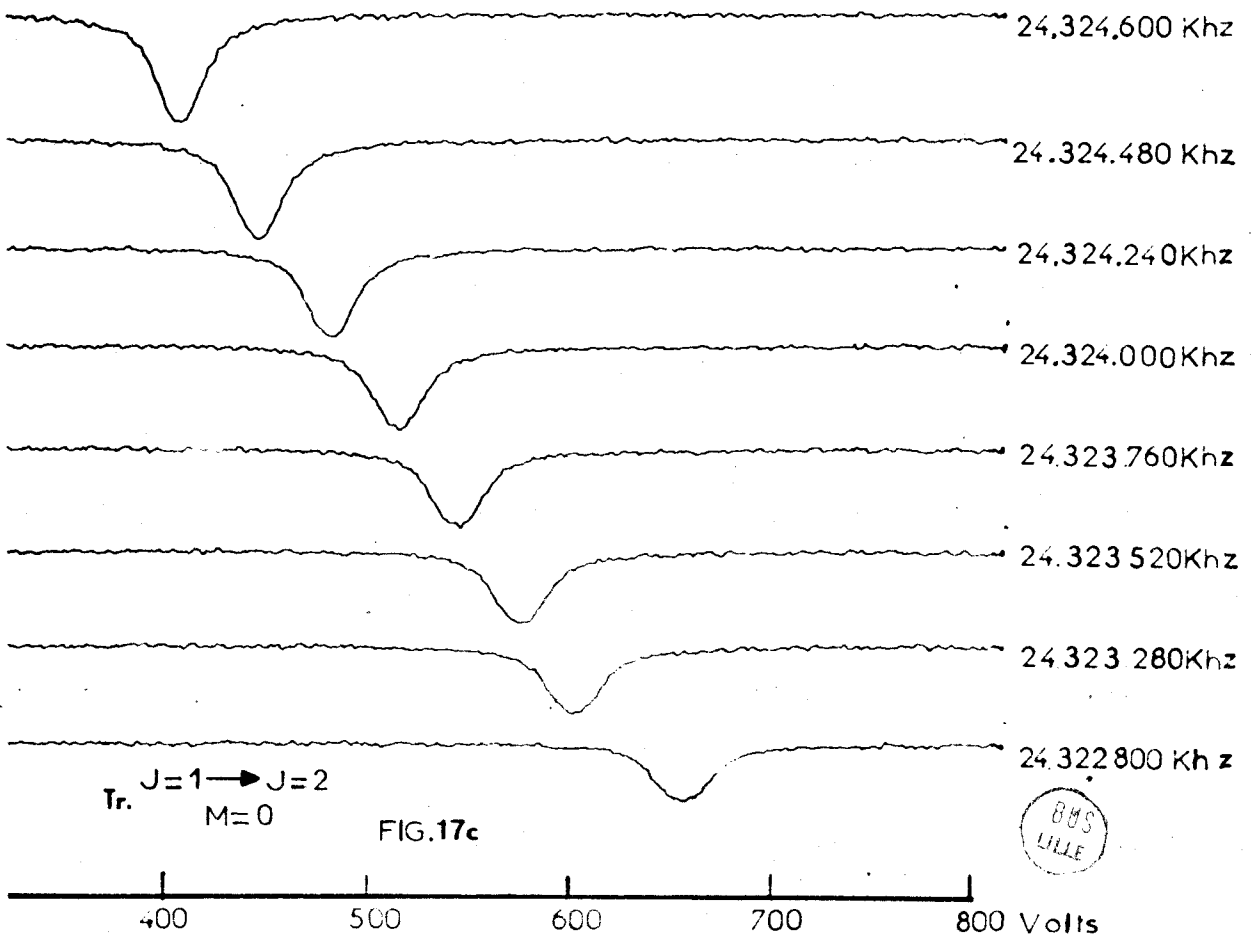
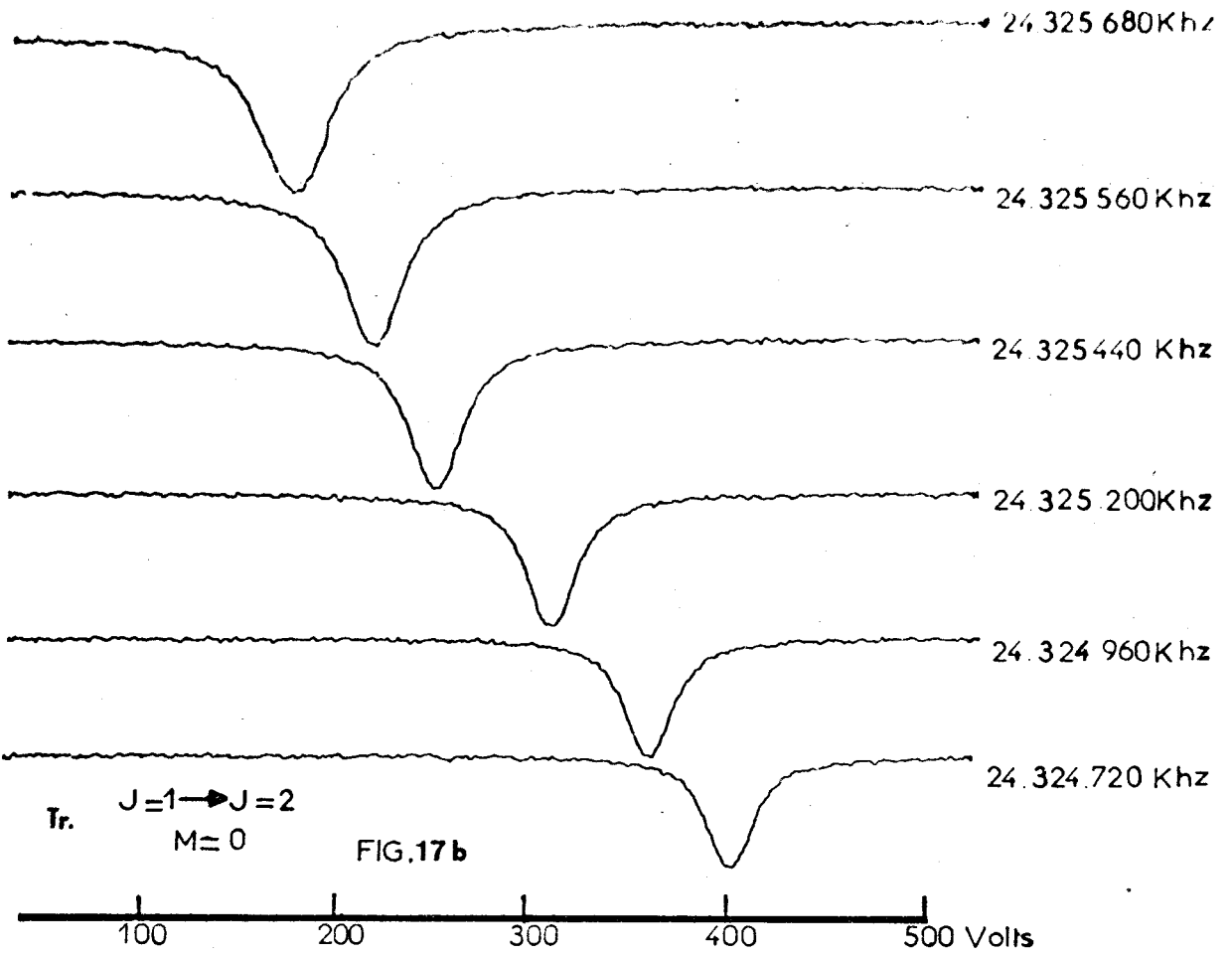
FIG.17a



Tr. $J=1 \rightarrow J=2$
 $M=\pm 1$

FIG.18a





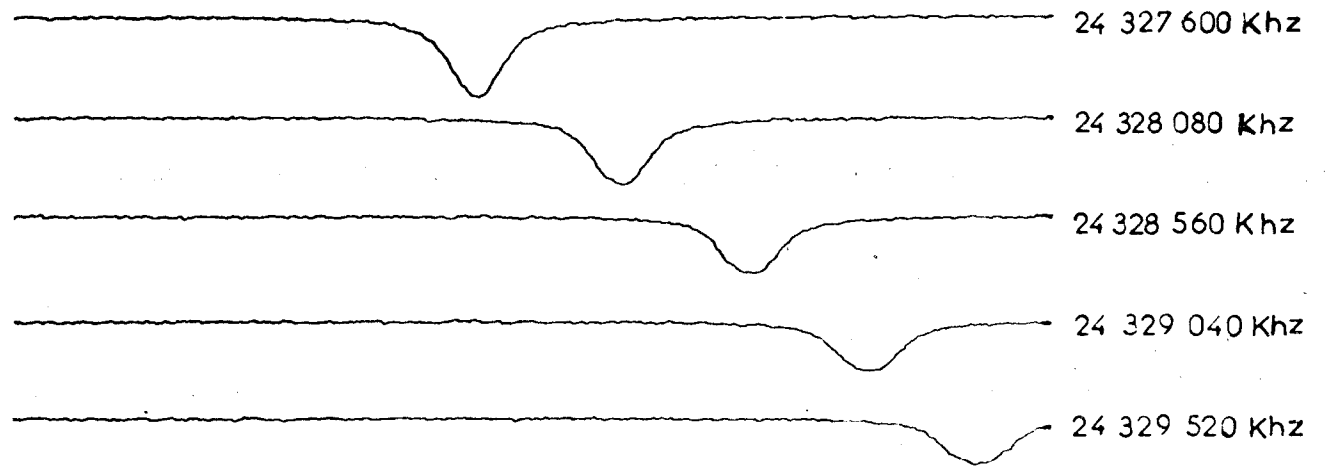
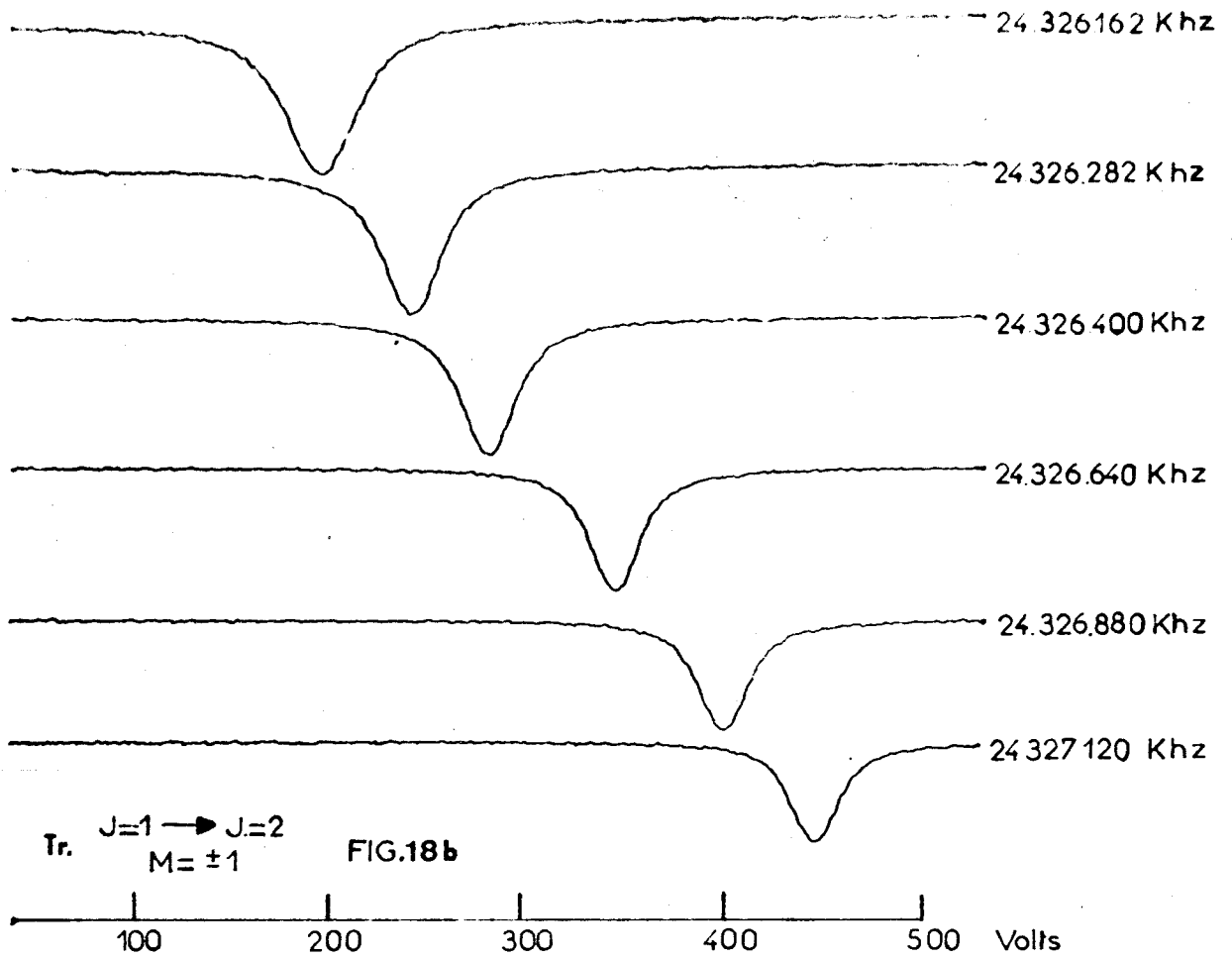


FIG.18c



pour des fréquences supérieures à ν_0 . On remarque également la diminution de l'amplitude des maximums d'absorption en fonction de $\nu_E - \nu_0$.

Le signal obtenu à la sortie du spectromètre de type 1 ou de type 2 représente la différence entre les absorptions en présence et en absence de champ électrique. En absence de champ électrique l'absorption ne dépend que de la fréquence ν , sa contribution au signal de sortie est donc constante. La forme du signal observé en fonction du champ n'est donc pas modifiée.

C) Influence de l'Inhomogénéité du champ électrostatique.

La précision mécanique de construction et l'influence des parois latérales métalliques conduisent à une inhomogénéité non négligeable du champ électrostatique appliqué aux molécules. La figure 19 présente une coupe transversale de la cellule d'absorption.

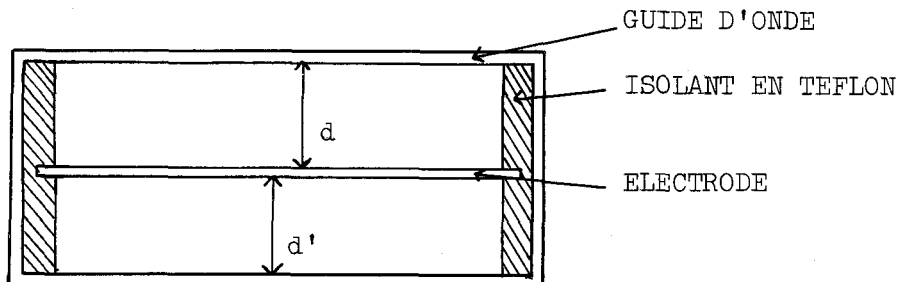


FIGURE 19.
=====

L'électrode doit être parfaitement placée et parfaitement centrée sur toute la longueur du guide. Mais malgré cela les parois latérales portées au même potentiel que les parties inférieures et supérieures du guide perturbent les lignes de champ.

La figure 20 présente une suite d'enregistrements en fonction de la fréquence de la transition $J_0 \rightarrow 1$ du sulfure de carbonyle obtenue à l'aide du spectromètre de type 1. La transition en présence et en

absence de champ est unique et se prête donc bien à l'étude de l'influence de l'inhomogénéité. Au cours des différents enregistrements nous avons maintenu dans la cellule d'absorption une pression constante et de valeur proche de 10^{-3} Torr.

Les marqueurs sont espacés de 120 kHz. Nous avons noté pour chaque enregistrement :

- à gauche l'amplitude de la tension carrée en Volts
- au centre la largeur à mi-hauteur en KHz.
- à droite la fréquence du maximum d'absorption en MHz.

On remarque un élargissement important en fonction du champ ainsi qu'une diminution de l'amplitude du maximum d'absorption.

La figure 21 présente l'évolution de la largeur à mi-hauteur des courbes d'absorption en fonction de la fréquence du maximum. D'autres enregistrements effectués à des pressions différentes conduisent à une évolution comparable.

H. J. TOBLER A. BAUDER et H. GUNTARD [9] ont calculé théoriquement la déformation de l'absorption par une cellule de type classique pour un mode de propagation TEO1 et une construction parfaite. Les formes d'absorption en présence de champ sont atteintes numériquement et ne possèdent pas de formulation mathématique explicite ce qui les rend inexploitable pour préciser la forme de nos courbes d'absorption en fonction du champ électrostatique.

Les enregistrements présentés expliquent cependant la diminution des maximums d'absorption avec l'accroissement de la différence $v_E - v_0$.

Tr. $J=0 \rightarrow J=1$

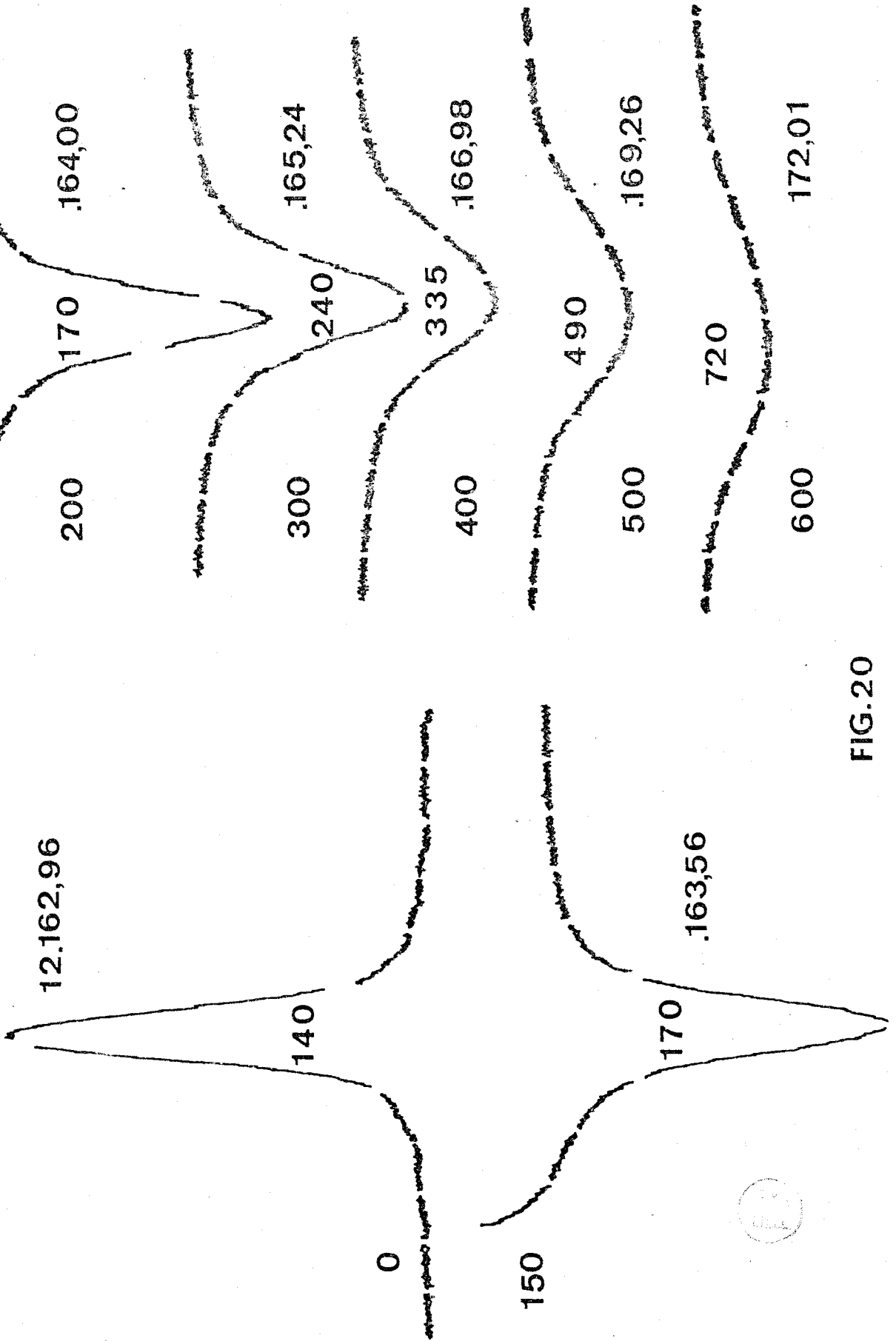


FIG. 20

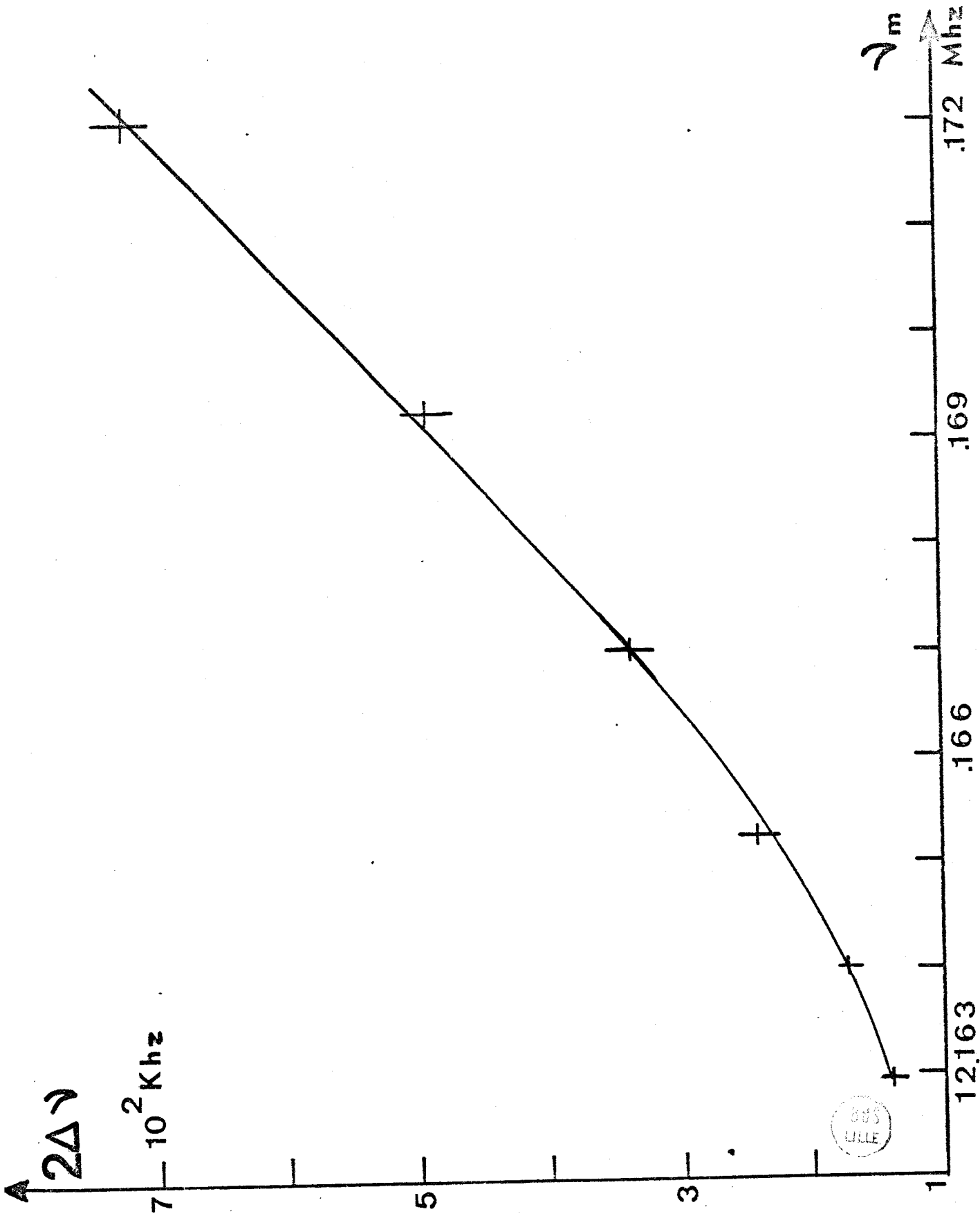


FIG. 21

II - Application à la mesure des moments dipolaires.

Nous avons contrôlé notre appareillage en mesurant le moment dipolaire de la molécule d'OCS. La méthode utilisée reste valable pour toute molécule du type toupie linéaire ou toupie symétrique. Les deux types de spectromètres (2 et 3) ont été utilisés.

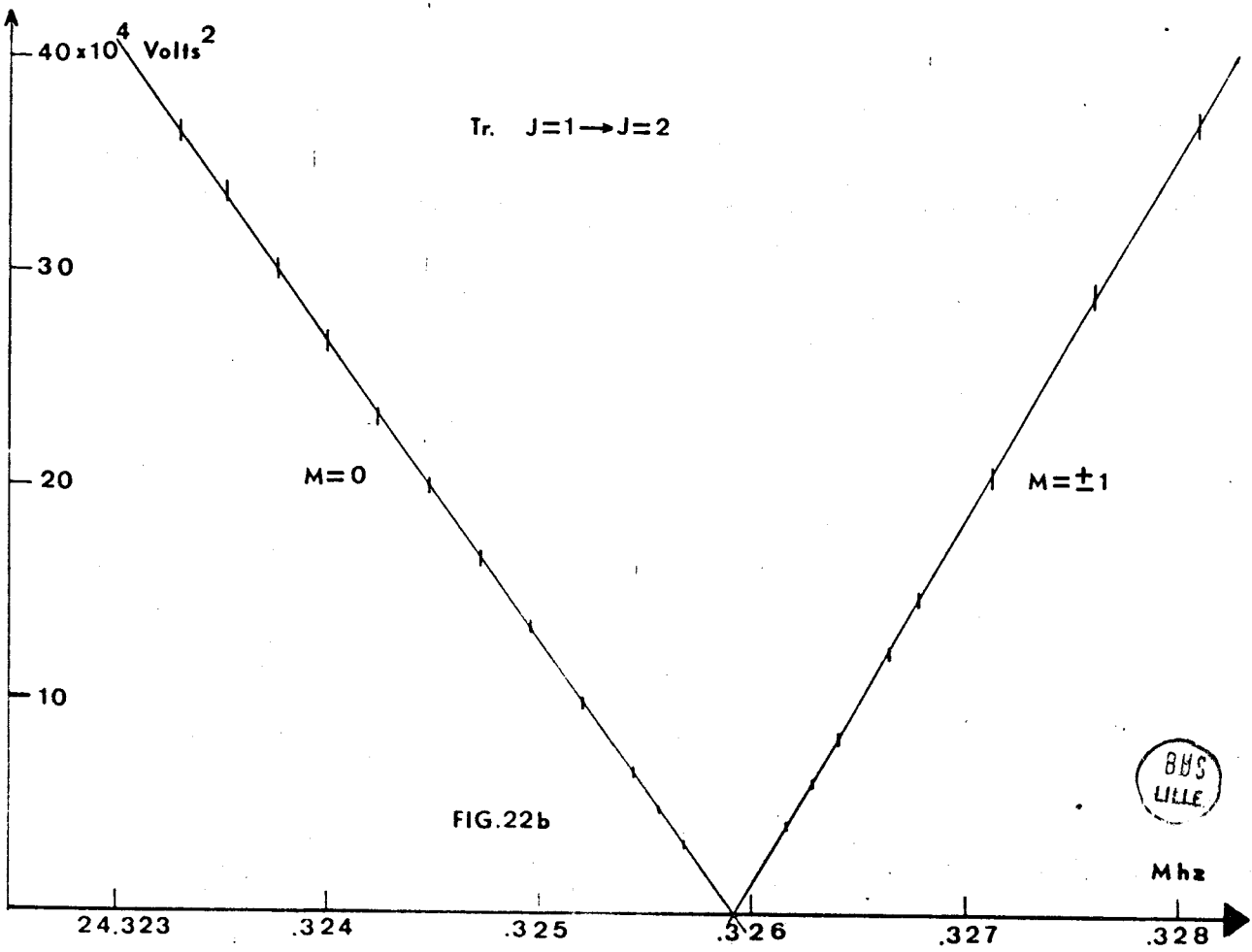
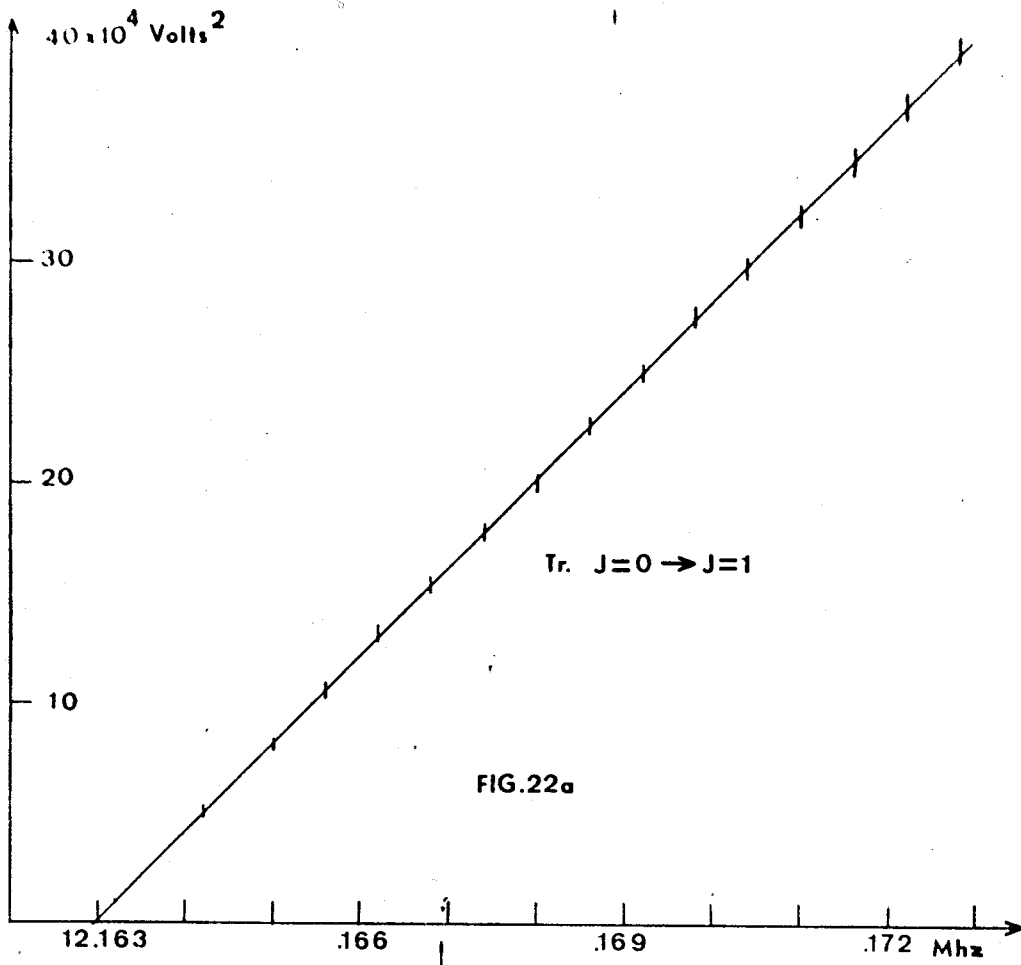
Nous mesurons la tension V_M correspondant au maximum de l'absorption en fonction du champ pour une suite de valeurs de la fréquence ν de source. Nous traçons la courbe V_M^2 en fonction de ν et nous obtenons une droite de pente b (fig 22a et b).

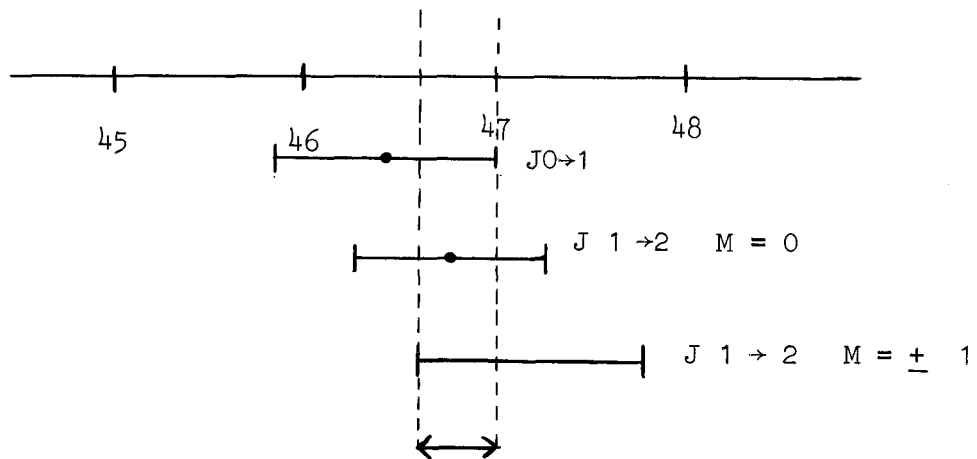
L'erreur de mesure sur ν est négligeable (précision relative égale à 10^{-9}), l'erreur sur la tension V_M^2 , $2 V_M \Delta V_M$ est figurée par les traits verticaux. L'erreur de mesure sur le coefficient b sera alors donnée par l'écart entre les deux droites extrêmes passant par tous les rectangles d'erreur.

Pour une molécule linéaire les relations suivantes sont vérifiées (Chap. 1 - A) $\nu_E - \nu_O = bV^2 = k l E^2 = k \beta V^2$ avec $\beta = \frac{b}{k} = l d^2$

Les résultats des mesures sont consignées dans le tableau 23 :

TRANSITION	b Hz/Volt ²	Δb	$\frac{\Delta b}{b} = \frac{\Delta \beta}{\beta}$	β	$\Delta \beta$
0 → 1	24,8	0,30	$1,2 \times 10^{-2}$	46,4	0,60
1 → 2 M = 0	-7,15	0,07	$1,05 \times 10^{-2}$	46,8	0,50
1 → 2 M = ± 1	5,85	0,08	$1,3 \times 10^{-2}$	47,2	0,60





En prenant l'intervalle commun aux 3 déterminations de β ,
on obtient $46,6 < \beta < 47$. et $\beta = 46,8 \text{ Hz/Volt}^2$

$$\beta = \frac{\mu^2}{2 B h^2 d^2} \quad \text{soit } \mu = \sqrt{2 B h^2 d^2 \beta}$$

en utilisant les valeurs : $B = 6,081 \times 10^9 \text{ Hz}$
 $h = 6,62 \times 10^{-34} \text{ J x s}$
 $d = 4,83 \times 10^{-3} \text{ m}$

on obtient une valeur de μ égale à $2,41 \times 10^{-30} \text{ Cb x m}$

La constante de rotation B est connue avec précision et seules
interviennent dans le calcul les imprécisions sur la mesure β et sur la
distance d. On obtient $\frac{\Delta\mu}{\mu} = 2,5 \times 10^{-2}$ soit $2,35 < \mu < 2,47$.

TOWNES [10] donne une détermination de μ égale à $0,709 \pm 0,003$
debye soit $2,39 \times 10^{-30} \text{ Cb x m}$; cette valeur correspond au résultat de
notre mesure.

La détermination du coefficient b correspondant à la transition
 $J 0 \rightarrow 1$ peut également être atteinte à l'aide des enregistrements de l'ab-
sorption en fonction de la fréquence (fig. 20).

La courbe $V^2 = f(\nu_M)$ (fig 24) donne une pente $b = 25 \text{ Hz/Volt}^2$

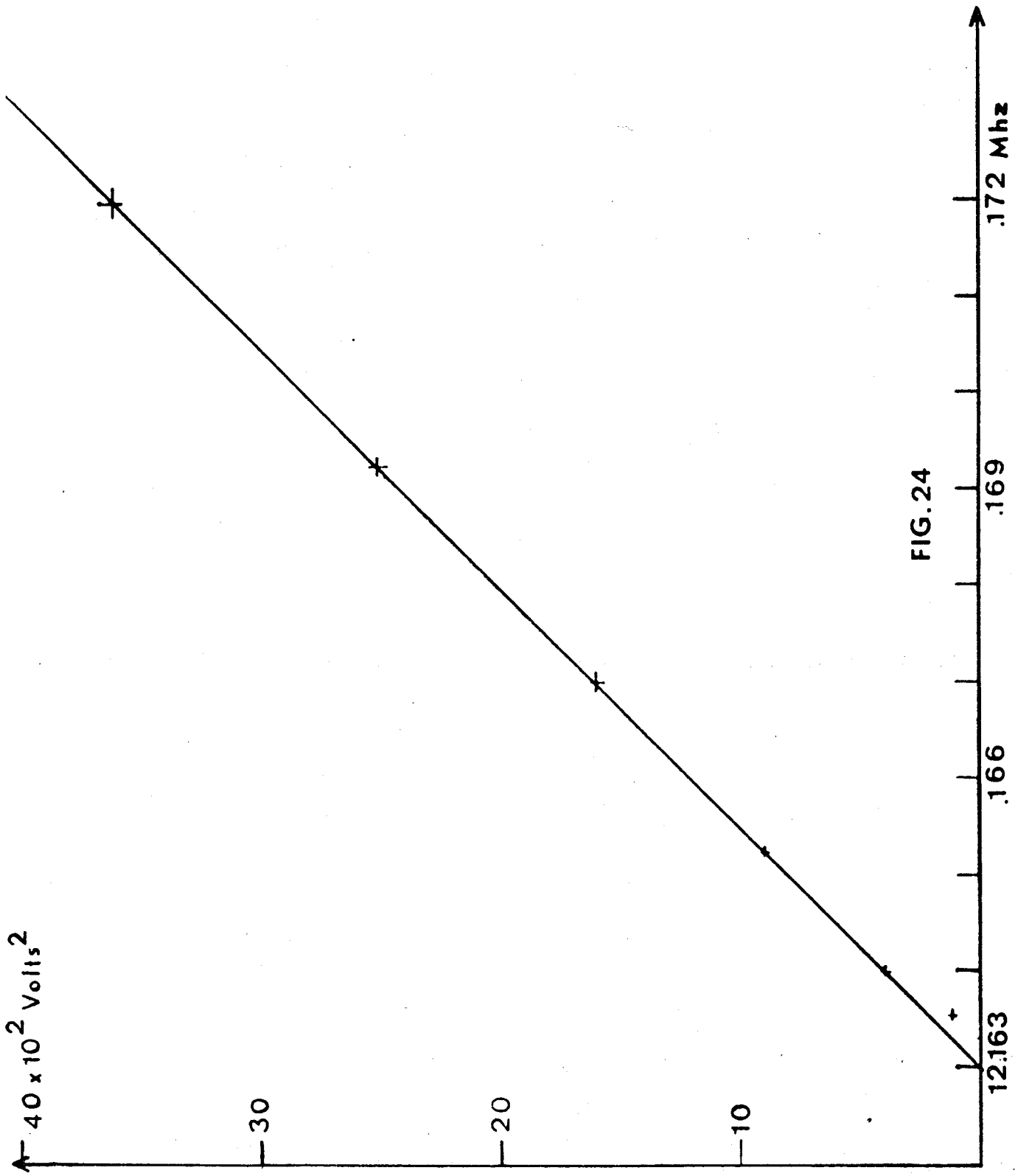


FIG. 24

l'erreur relative est $\frac{\Delta b}{b} = 3 \times 10^{-2}$ soit $24,25 < b < 25,75$. Ce résultat correspond au précédent ; la précision plus faible de cette détermination est due à l'imprécision de détermination du maximum d'absorption en fonction de la fréquence. Nous notons en effet un élargissement important de la composante associé à une diminution du rapport signal sur bruit pour des tensions élevées. Le point extérieur à la droite (fig 24) correspond à un déplacement du maximum de l'absorption en présence de champ, dû à l'interaction entre absorption en présence et en absence de champ.

Les avantages de la détermination des moments dipolaires par les spectromètres de type 2 et 3 apparaissent alors nettement :

- suppression des erreurs de mesure de la fréquence.
- Possibilité d'effectuer des pointés au voisinage de la fréquence ν_0 sans crainte de déplacement par déformation du maximum d'absorption.

III - Application à la résolution de "composantes Stark"

- La résolution de composantes Stark permet théoriquement l'identification du plus faible des deux nombres quantiques J intervenant dans chaque transition d'un spectre de rotation. Cette information est particulièrement importante pour l'identification des spectres des molécules du type toupie asymétrique. Pour ce type de molécules l'effet Stark est généralement quadratique :

- Pour une transition $J \rightarrow J + 1$ il existe $(J + 1)$ composantes Stark correspondant aux $(J + 1)$ valeurs possibles de la valeur absolue du nombre quantique M

- De même les transitions du type $J \rightarrow J$ et $J \rightarrow J - 1$ donne respectivement $(J + 1)$ et J composantes.

Les figures 25 a et b représentent la forme de l'absorption donnée par deux composantes Stark dont les coefficients δ_1 et δ_2 ont été choisis légèrement différents et les intensités égales.

$$\alpha = \alpha_M \left[\frac{0,5}{(\gamma - \delta_1 v^2)^2 + 1} + \frac{0,5}{(\gamma - \delta_2 v^2)^2 + 1} \right]$$

Les deux méthodes ont été envisagées :

- absorption en fonction de la fréquence à champ fixe (fig 25a)
- absorption en fonction du champ à fréquence fixe (fig 25b)

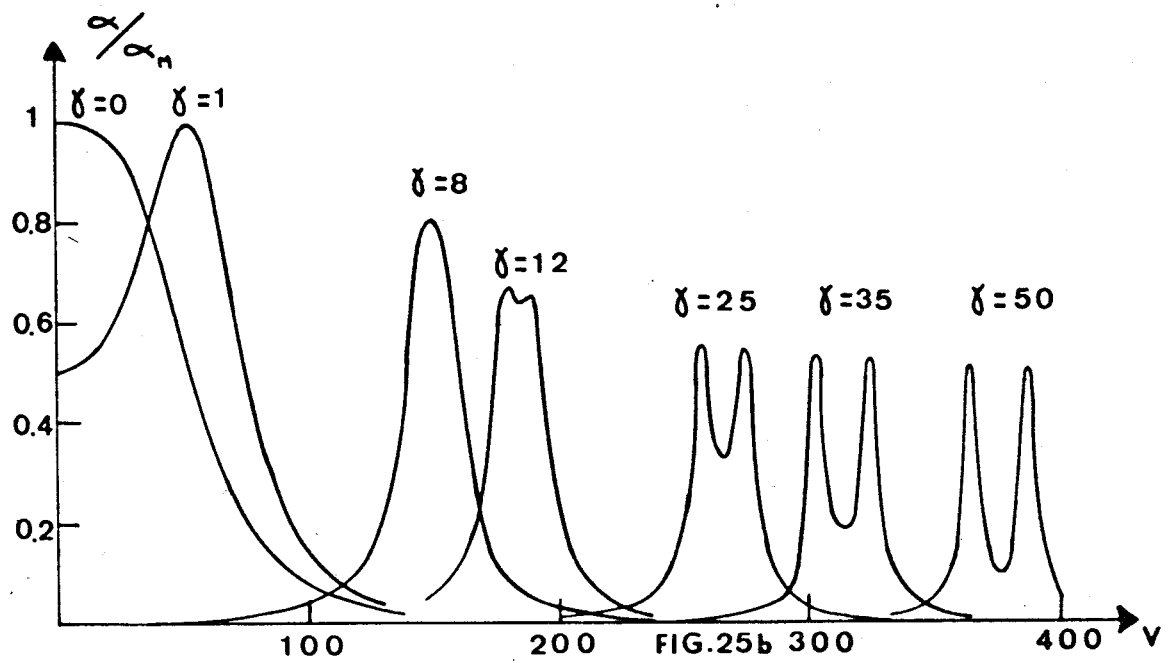
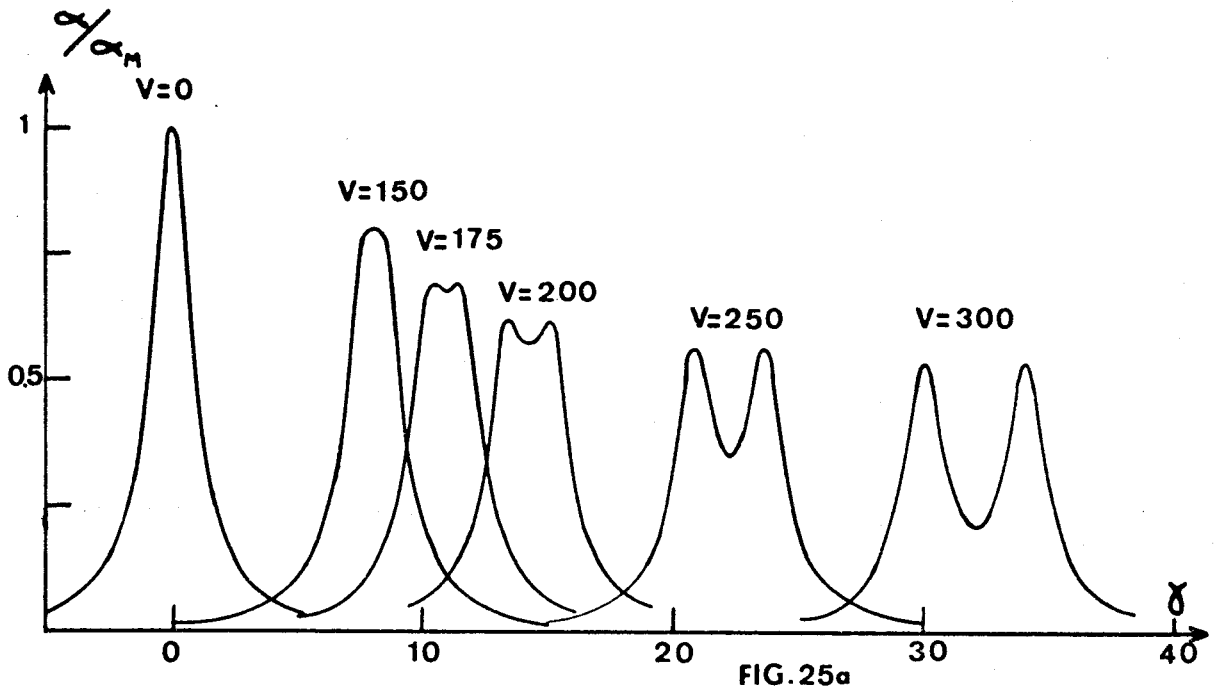
La séparation des deux transitions est observée pour des valeurs comparables du champ et de la fréquence dans chacun des deux cas.

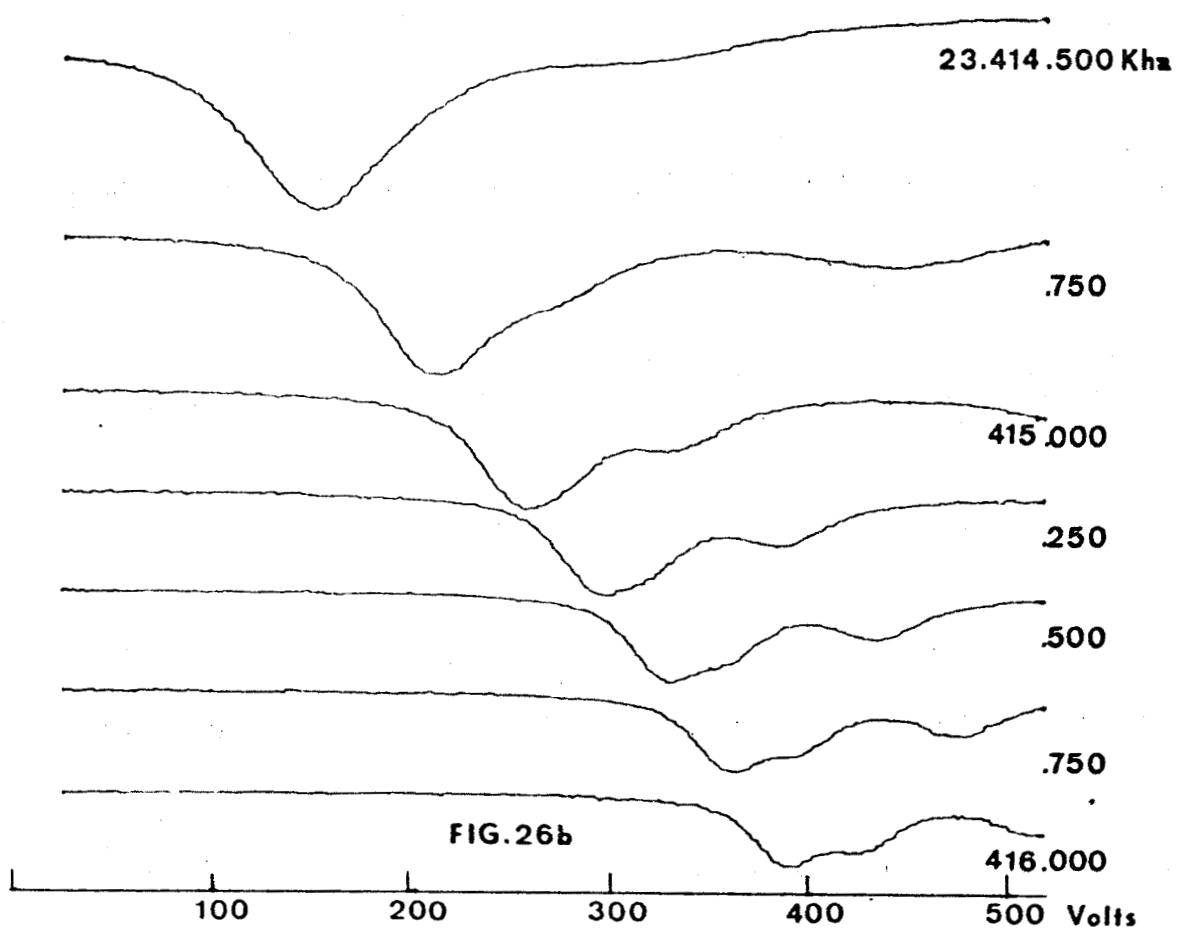
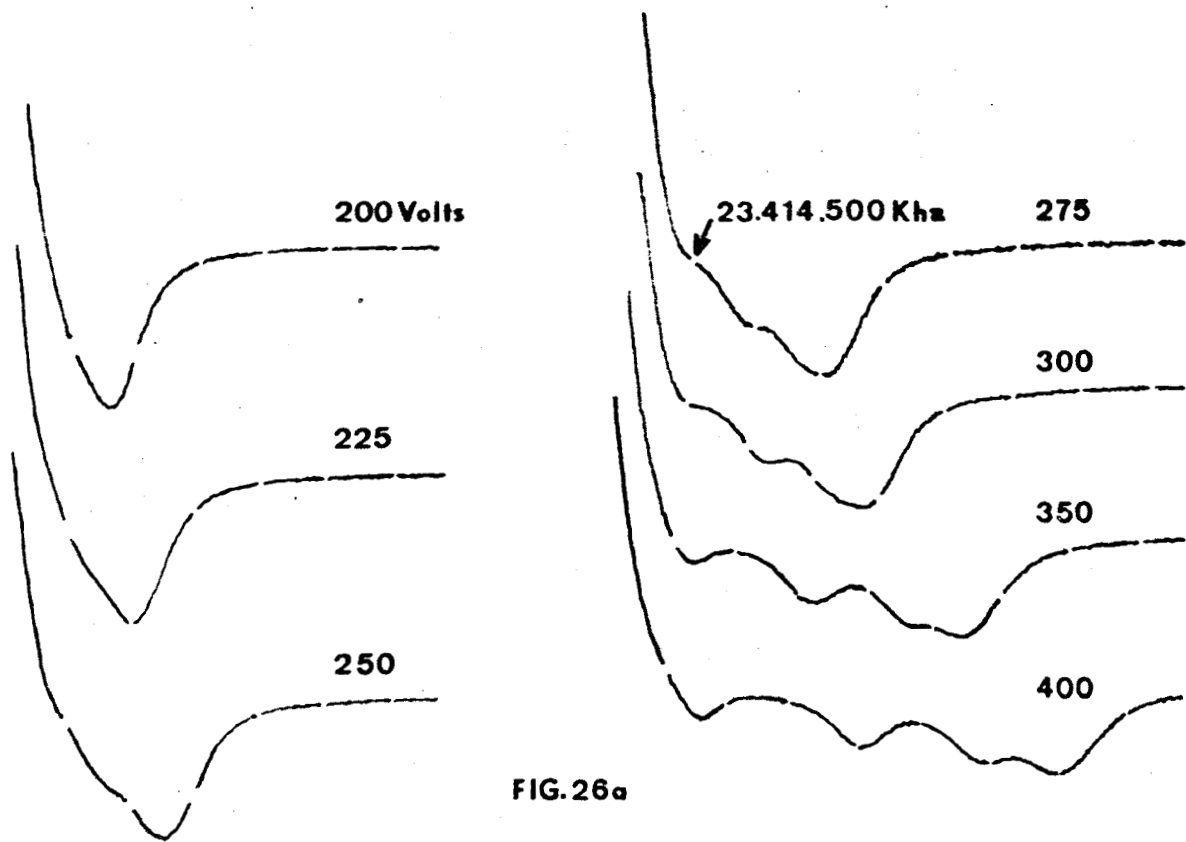
Nous avons confirmé ce résultat par l'enregistrement suivant les deux procédés de la transition $6_{15} \rightarrow 5_{24}$ de l'anhydride sulfureux. cette molécule est du type toupie asymétrique et la fréquence ν_0 d'absorption est 23.414.250 kHz. La présence d'un champ électrostatique donne donc naissance à 6 transitions.

Expérimentalement nous avons observé une seule composante Stark pour des fréquences ν inférieures à ν_0 ; il doit donc exister cinq composantes Stark pour des fréquences ν supérieures à ν_0 .

L'enregistrement présenté fig 26 a ne nous permet de distinguer que 4 maximums apparaissant dès que l'amplitude du champ atteint 400 Volts. Les marqueurs sont ici espacés de 250 kHz.

Nous avons réalisé fig 26b une exploration de 0 à 500 Volts pour différentes fréquences de sources correspondant aux marqueurs des enregistrements précédents. On ne distingue également que quatre maximums. Les conditions d'observations sont d'ailleurs moins commodes : à partir





du quatrième enregistrement l'un des maximums n'apparaît plus.

IV - Application au cas de spectre dense.

L'étude de spectres denses à l'aide d'un spectromètre à "modulation Stark classique (type 1) est compliquée par l'introduction de (J + 1) composantes Stark (effet quadratique) ou (2J + 1) composantes Stark (effet linéaire) se superposant aux raies. Le détecteur synchrone permet néanmoins de les différencier car les signaux correspondants sont en opposition de phase. Cependant à une fréquence ν donnée il correspond le plus souvent des absorptions dues à des causes différentes : une raie peut coïncider avec une composante Stark d'une raie voisine par exemple. Les spectromètres à balayage de champ (type 2 et 3) présentent dans ce cas l'avantage de séparer l'absorption en absence de champ (ne dépendant que de la fréquence) et l'absorption en présence de champ.

L'étude expérimentale a été réalisée sur la molécule de propyne, molécule du type toupie symétrique. Nous avons étudié la transition $J = 1 \rightarrow 2$ comportant deux raies proches correspondant aux états $K = 0$ ($\nu_0 = 34.183.420$ kHz) et $|K| = 1$ ($\nu_0 = 34.182.760$ kHz). En présence de champ électrostatique ces deux raies donnent naissance à cinq composantes Stark :

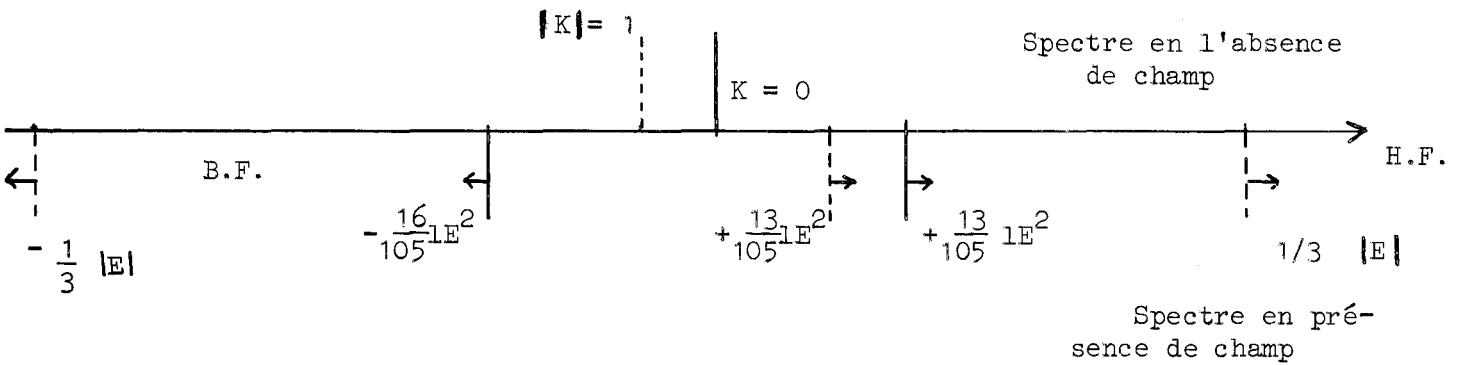
$$\text{Etat } K = 0 \text{ - 2 composantes} \begin{cases} M = 0 & \nu_E - \nu_0 = - \frac{16}{105} 1 E^2 \\ M = \pm 1 & \nu_E - \nu_0 = + \frac{13}{105} 1 E^2 \end{cases}$$

Etat $|K|=1$ 3 composantes

$$M = 0 \quad \nu_E - \nu_0 = \frac{13}{105} 1E^2$$

$$M = \pm 1 \quad K = \pm 1 \quad \nu_E - \nu_0 = \frac{1}{3} \mu |E|$$

$$M = \pm 1 \quad K = \mp 1 \quad \nu_E - \nu_0 = -\frac{1}{3} \mu |E|$$



La flèche donne le sens de déplacement quand le champ croît.

Compte tenu du fait que le coefficient $l = \frac{\mu^2}{2Bh^2}$ de l'effet du second ordre est très inférieur au coefficient μ de l'effet du premier ordre, les premières composantes qui apparaissent sont dues à l'effet linéaire. En pratique il suffit d'appliquer quelques volts à l'électrode de la cellule pour éloigner ces dernières de plusieurs mégahertz. C'est pourquoi les enregistrements présentés (fig 27a et b) ne font pas apparaître ces deux composantes.

En balayant la fréquence (fig 27a) les cinq extremums d'absorption sont nettement séparés à partir d'une tension égale à 500 volts. Les écarts de fréquence entre chaque marqueurs sont égaux à 350 kHz. Pour des valeurs plus faibles de la tension la figure d'absorption est complètement déformée. En particulier pour une tension égale à 300 volts la raie correspondant aux états $|K|=1$ n'apparaît plus. D'autre part, seules les mesures de fréquence des maximums d'absorption correspondant à des tensions supérieures à 500 volts sont possibles.

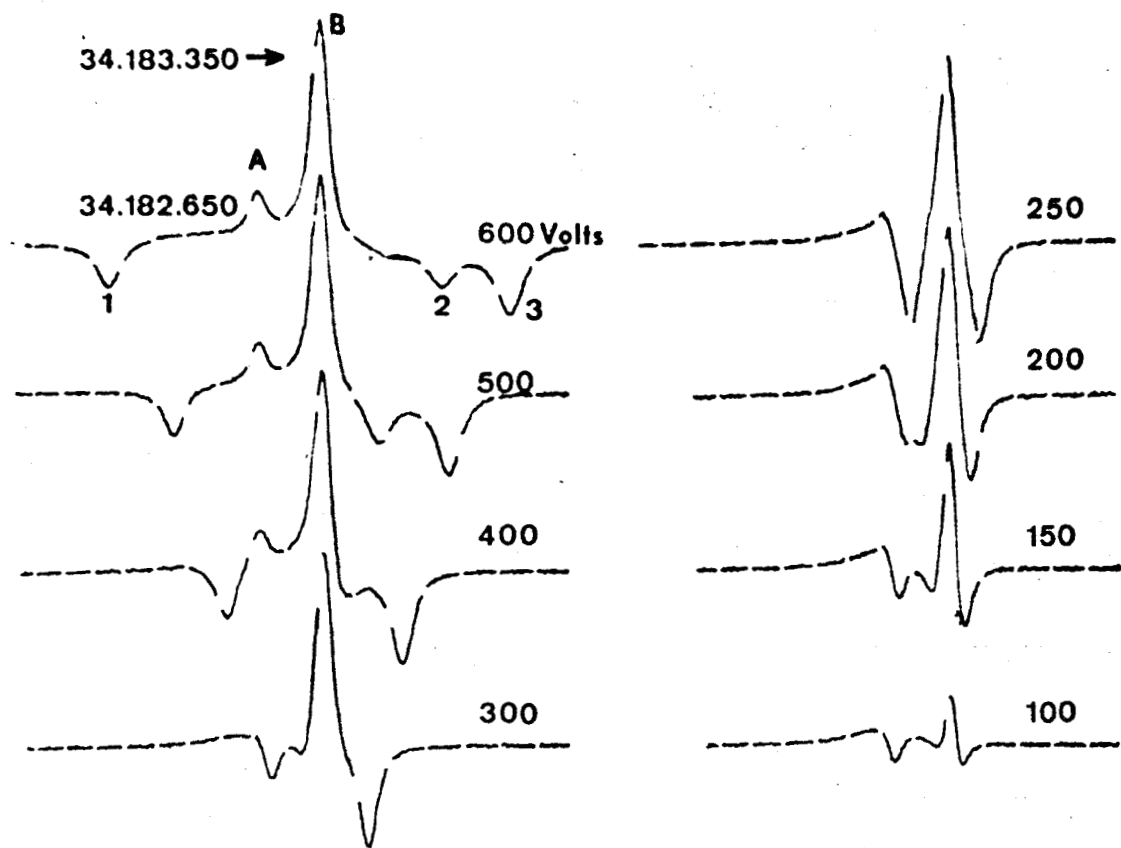


FIG. 27a

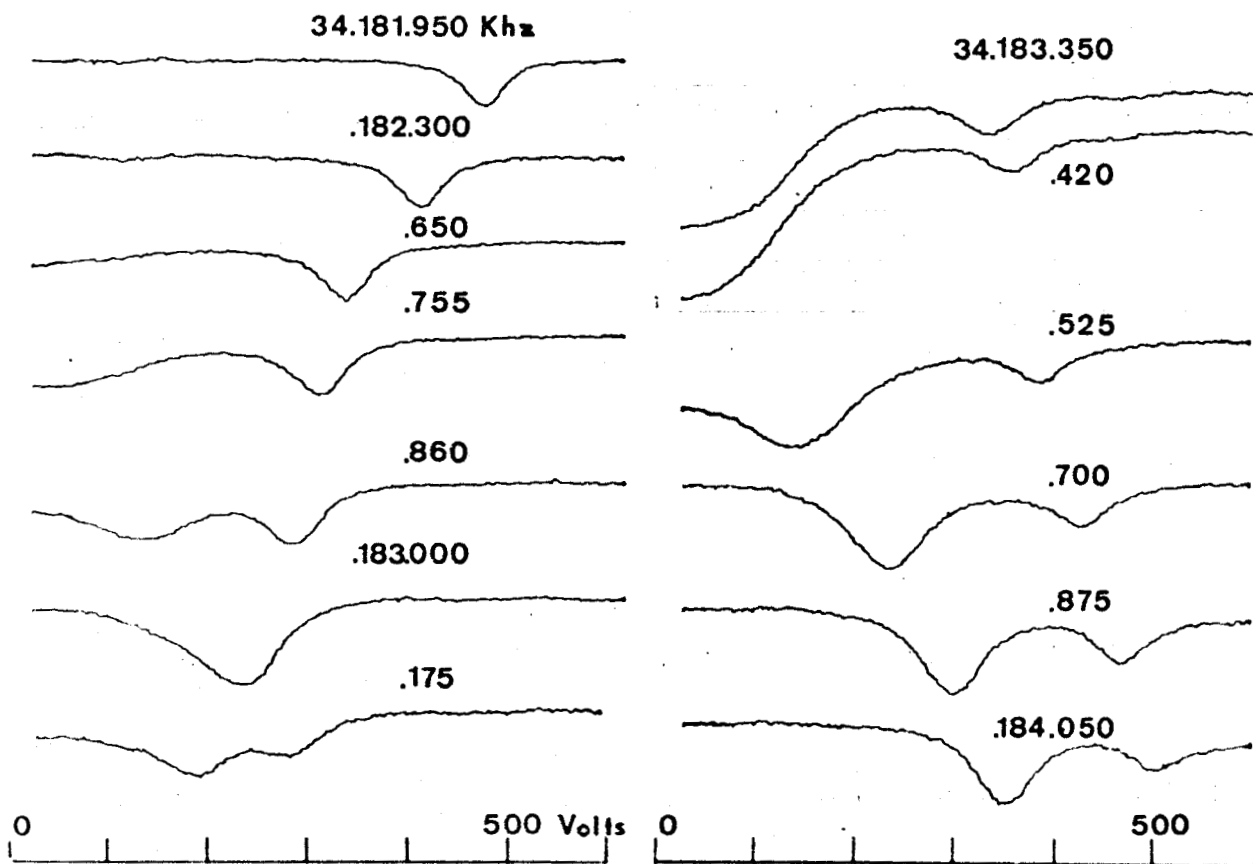


FIG. 27b

En balayant le champ (fig 27b) les seuls enregistrements inexploitablement sont ceux qui correspondent à des fréquences de source comprises dans l'intervalle défini par les fréquences des deux transitions obtenues en l'absence de champ.

Dans l'étude à fréquence variable, il s'avère également difficile de déterminer l'appartenance de composantes à l'une ou l'autre raie ; alors que l'étude à champ variable nous permet de conclure.

En ajustant la fréquence de source sur la fréquence du maximum d'une raie on ne peut en effet observer de composantes qui lui appartiennent.

- Sur la fréquence de la raie notée A (fig 27a) ($\nu_0 = 34.182.760$ kHz) en opérant à champ variable on observe 1 satellite d'absorption correspondant donc à la raie B. Pour des fréquences inférieures à ν_0 il n'existe également qu'un seul maximum ; ceci nous permet de conclure que la composante 1 appartient à la raie B;

- Pour une fréquence de source égale à celle de la raie B ($\nu_0 = 34.183.420$ kHz) nous observons également un seul satellite ne pouvant être associé qu'à la raie A. Le second maximum observé pour des fréquences supérieures à ν_0 ne peut alors appartenir qu'à la raie B. Il apparaît pour une valeur du champ inférieure au maximum précédent ; il lui correspond donc un éloignement en fréquence supérieur sur la figure 27a ; il s'agit donc de la composante 3.

La transition A possède 1 composante notée 2

La transition B possède 2 composantes notées 1 et 3.

C O N C L U S I O N

=====

Nous pensons avoir réalisé un appareillage facilement adaptable à un spectromètre à modulation Stark de type classique et qui apporte de nouvelles possibilités d'étude des levées de dégénérescence des niveaux de rotation en présence d'un champ électrostatique.

Il nous semble qu'il offre de nouvelles possibilités dans la détermination des moments dipolaires électriques ainsi que dans l'interprétation du spectre d'une molécule en présence de champ électrostatique.

L'amélioration des mesures, par l'introduction d'une échelle de marqueurs en tension sur le spectromètre de type 2, la connaissance plus précise de la tension de référence du comparateur de zéro sur le spectromètre de type 3, ainsi que la construction d'une cellule d'absorption à "électrodes planes parallèles" donnant un champ électrique plus homogène, permettra d'entreprendre des études d'effet Stark, en particulier sur des transitions possédant une structure quadripolaire.

Nous pensons également que cette nouvelle méthode adaptée à l'emploi d'une détection superhétérodyne doit conduire à une grande sensibilité sans perte de résolution ainsi qu'à une plus grande précision de la détermination des fréquences de transitions.

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

=====

- [1] HUGUES et WILSON : Phys. Rev. 71,5624 - 1947
- [2] BELLET : (cours de D. E. A.) - Université de Lille
- [3] MOISES : D. E. A. 1965 - Université de Lille
- [4] ABBAR : Doctorat d'état 1966 - Lille
- [5] STRANDBERG : Microwave Spectroscopy
(Methuen's Monographs an physical Subjects p. 110)
- [6] DUBRULLE : Thèse 3ème cycle 1966 - Université de Lille
- [7] MACKE-MESSELYN - WERTHEIMER : Onde électrique 1966 p. 163
- [8] WERTHEIMER : Cours Spectroscopie Hertzienne - Lille
- [9] TOBLER - BAUDER et GUNTARD : Scientific Instrument 1965 Vol 42
- [10] TOWNES and SCHAWLOW : Microwave spectroscopy - Mc Graw Hill 1955

