

N° d'ordre 409

50376
1978
203

50376
1978
203

THESE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES
ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

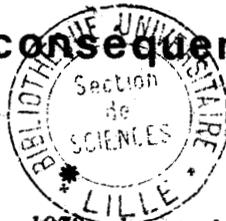
par

Jean - Luc DESTOMBES

*

ETUDE DU RADICAL HYDROXYLE

- Développements expérimentaux en spectroscopie microonde.
- Modèle théorique et conséquences astrophysiques



Soutenue le 23 Mars 1978 devant la Commission d'examen

Membres du Jury

Président : M. R.WERTHEIMER

Professeur - Université de Lille I

Rapporteurs : M.M. P.ENCRENAZ

Astronome Adjoint - Groupe de radioastronomie de l'E.N.S.

G.JOURNEL

Professeur - Université de Lille I

R.C.WOODS

Professeur - Université du Wisconsin (U.S.A.)

Examineurs : M.M. G.GRANER

Directeur de Recherche - Université de Paris VI

J.LEQUEUX

Astronome - Observatoire de Meudon

I.SCHAMPS

Docteur es Sciences - Université de Lille I

- TABLE DES MATIERES -

★ ★

INTRODUCTION	1
CHAPITRE I : Spectroscopie des Radicaux Libres et des Molécules Instables.....	7
<u>A - SPECTROSCOPIE GENERALE</u>	8
<u>I : Emission-absorption</u>	8
I - 1 : Approche phénoménologique des processus d'émission et d'absorption	8
I - 2 : Théorie quantique de l'interaction entre une molécule et le rayonnement	11
I - 3 : Relation avec les coefficients d'Einstein	14
I - 4 : Généralisation au cas des niveaux dégénérés	14
I - 5 : Ordre de grandeur des différents processus	15
<u>II : Spectroscopie au laboratoire</u>	18
II - 1 : Coefficient d'absorption	18
II - 2 : Différents types d'élargissement	21
<u>III : Spectroscopie du milieu interstellaire</u>	31
III - 1 : Généralités	32
III - 2 : Caractéristiques d'une source	36
III - 3 : Equation de transfert. Epaisseur optique	37
III - 4 : Détermination de l'abondance des molécules	40
III - 5 : Notions sur les masers interstellaires	42
<u>B - SPECTROSCOPIE EXPERIMENTALE DES MOLECULES INSTABLES...</u>	50
<u>I : Formation et destruction des molécules instables...</u>	51
I - 1 : Réactions en phase gazeuse	52
I - 2 : Réactions sur paroi	62
<u>II : Application à la conception d'un spectromètre microonde destiné à l'étude des molécules instables</u>	67
II - 1 : Conception générale	67
II - 2 : Revue des différents types de spectromètres	71
CHAPITRE II : Etude du Radical Hydroxyle	85
<u>A - ETUDE EXPERIMENTALE</u>	86
<u>I : Description des spectromètres développés à Lille</u>	86
I - 1 : Sources hyperfréquence et dispositifs de stabilisation	88

I - 2 : Chaîne de détection et de traitement du signal	89
I - 3 : Cellules d'absorption	90
I - 4 : Production des molécules instables	93
I - 5 : Dispositifs de modulation	100
<u>II : Etude chimique du radical OH</u>	108
II - 1 : Généralités	108
II - 2 : Production du radical OH	112
<u>III : Elargissement par pression des transitions microonde du radical OH</u>	121
III - 1 : Introduction	121
III - 2 : "Elargissement par pression des raies du radical hydroxyle"	122
<u>IV : Etude spectroscopique du radical hydroxyle</u>	128
IV - 1 : Etude du spectre microonde	128
IV - 2 : "Mesure du dédoublement hyperfin du radical OH par une méthode de double résonance RF-microonde"	130
B - INTERPRETATION THEORIQUE	136
<u>I : Rappels théoriques</u>	136
I - 1 : Espace des états	136
I - 2 : Parité des niveaux	139
I - 3 : Forme de l'hamiltonien de perturbation	141
I - 4 : Calcul des niveaux d'énergie	144
<u>II : Description du modèle utilisé</u>	145
II - 1 : "Modèle unique pour l'interprétation des spectres du radical OH dans l'état fondamental de vibration".....	145
II - 2 : Introduction des termes d'ordre supérieur	170
<u>III : Extension à l'analyse des bandes rovibrationnelles</u>	173
III - 1 : Méthode utilisée	173
III - 2 : Analyse des bandes IR et UV caractérisées par $\Delta v \neq 0$	174
CHAPITRE III : Conséquences astrophysiques	181
<u>I : Généralités</u>	182
<u>II : Notions sur les mécanismes d'excitation du radical OH dans le milieu interstellaire</u>	184
II - 1 : Pompage radiatif	184
II - 2 : Pompage de type collisionnel	187

<u>III : Calcul des coefficients d'émission spontanée</u>	189
III - 1 : Eléments de matrice dans la base du cas a_{β}	190
III - 2 : Passage dans la base propre	193
III - 3 : Analyse des résultats	193
III - 4 : "Structure hyperfine exacte et coefficients d'Einstein de OH : conséquences dans des modèles astrophysiques simples"	196
<u>IV : Pompage par l'infrarouge lointain. Modèle à gradient de vitesse</u>	205
IV - 1 : Résolution élémentaire de l'équation de transfert ..	209
IV - 2 : Equations de l'équilibre statistique	213
IV - 3 : "Influence des asymétries dans les éléments du moment dipolaire électrique sur l'inversion des raies principales du radical OH sous l'effet d'un pompage par l'infrarouge lointain"	216
 CONCLUSION	 231
APPENDICE	235
REFERENCES	241

Ce travail a été réalisé dans le Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne de l'Université de Lille, associé au C.N.R.S. ...

Après compilation d'une abondante littérature (une vingtaine de thèses), il me paraît difficile d'exprimer, sans plagier outrageusement mes prédécesseurs, ma reconnaissance, mes remerciements, ma gratitude ... à tous ceux qui m'ont aidé à quelque degré que ce soit dans l'élaboration de ce travail, ont accepté de le juger, m'ont fait bénéficier de leur expérience, de leur soutien et de leur amitié. Les C_n^p combinaisons possibles des quelques expressions à ma disposition me semblent en effet avoir été toutes utilisées, pour ne pas dire usées et il me faut donc renoncer à cette forme traditionnelle de remerciements. J'espère que les membres du jury ne me tiendront pas rigueur d'oublier ici leurs titres universitaires, qui voisineraient mal avec l'humour corrosif de Wolinski.

Alors ...



J'é remercie tous ceux
qui doivent être remerciés....

A. Baudry, E. Boerez, M. Bogey,
J. Brillet, J. Burie, R. Bustreel, R. Carey,
J. Delannoy, A. Destombes, P. Encrenaz,
G. Graner, J. Guilbert, G. Journée, B. Lemoine,
J. Lequeux, C. Marlier-Demuyneck,
Nguyen-Q. Rieu, A. Omont, les Personnels
des différents ateliers et services de l'U.E.R.,
M. Raffaud, F. Rohart, J. Rostas,
J. Schamps, R. Vilain, R. Wertheimer,
R.C. Woods.

.... et également ceux
qui pensent devoir l'être



Depuis les premières observations de transitions moléculaires dans le domaine microonde, la spectroscopie hertzienne a permis d'accroître considérablement nos connaissances de la structure et de la dynamique moléculaire. Les conditions expérimentales propres à cette technique (source monochromatique, pression inférieure à 100 mtorr) sont en effet favorables à une étude à haute résolution du spectre de rotation d'un très grand nombre de molécules polaires. Des informations très précises sur la structure des molécules et sur les différents types d'interaction fine et hyperfine ont pu ainsi être obtenues. L'étude de l'élargissement par pression des transitions microonde a également fourni très tôt des données importantes sur les processus de relaxation collisionnelle. Plus récemment, grâce à l'utilisation de méthodes plus élaborées de double irradiation et d'expériences résolues dans le temps, les problèmes de transfert d'énergie ont pu être abordés de manière détaillée.

Au cours des quinze dernières années, l'amélioration de la sensibilité des spectromètres hertziens a permis l'étude à haute résolution des spectres des molécules instables, donnant ainsi accès à des effets fins et hyperfins inobservables en spectroscopie optique et, malgré le développement récent de lasers visibles accordables, cette méthode est encore compétitive. Jusqu'à présent en effet, les études à haute résolution d'états électroniques excités n'ont été possibles que grâce au couplage de la spectroscopie microonde et de la fluorescence induite par laser, qui concilie la haute

résolution de la spectroscopie microonde et la grande sensibilité de la spectroscopie optique.

Parallèlement au développement de ces études de laboratoire, les techniques de la radioastronomie centimétrique et millimétrique ont connu des progrès considérables qui ont abouti en 1963, à la première observation dans le milieu interstellaire des transitions microonde du radical hydroxyle OH. A partir de cette date, le nombre de molécules nouvelles va alors croître très rapidement, 15 en 1972, 39 en 1975 et 50 à ce jour.

La détection de ces molécules interstellaires a permis d'aborder d'une manière nouvelle des études d'astrophysique fondamentale, telles que la genèse des étoiles ou la nucléosynthèse. En effet, l'observation de ces molécules constitue souvent l'un des seuls moyens d'investigation des conditions physiques qui règnent dans certaines régions de la galaxie. Par ailleurs, le fait que, dans un milieu jugé jusqu'alors hostile au développement d'une chimie du carbone on ait pu prouver l'existence de molécules organiques complexes, éclaire d'un jour nouveau le problème de l'exobiologie.

Ce développement spectaculaire de la radioastronomie moléculaire n'a été possible que grâce à une bonne connaissance préalable du spectre de ces molécules, et est devenu une motivation puissante pour les spectroscopistes de laboratoire, car la démarche inverse a également été très féconde : certaines molécules très instables dans les conditions du laboratoire ont pu être identifiées pour la première fois dans le milieu interstellaire. La connaissance exacte des fréquences des transitions a permis alors la mise en oeuvre au laboratoire de techniques d'observation très sophistiquées qui ont confirmé les identifications proposées. En particulier, les travaux de R.C.WOODS et de ses collaborateurs, basés sur de nouvelles méthodes de production des molécules, ont abouti aux premières observations au laboratoire de spectres microonde d'ions moléculaires. Ces résultats remarquables montrent que radioastronomie moléculaire et spectroscopie microonde sont désormais deux aspects indissociables de la spectroscopie moléculaire.

Parmi les molécules détectées jusqu'ici, le radical OH joue un rôle privilégié, car il donne lieu à des effets maser importants qui indiquent que

le milieu interstellaire est loin d'être à l'équilibre thermodynamique (certaines sources OH rayonnent dans les quatre raies radio de l'état fondamental une énergie qui peut atteindre le millième de celle émise par le Soleil). L'interprétation de ces phénomènes fait appel à différents mécanismes de pompage dont l'efficacité dépend des conditions physiques du nuage interstellaire et qui restent encore mal compris.

La plupart des mécanismes invoqués nécessite la connaissance des taux de transitions collisionnels et radiatifs. Les premiers ne peuvent être évalués qu'à partir d'expériences de laboratoire difficiles ou de calculs très complexes, tels que ceux effectués pour les molécules CO et CS. Les seconds peuvent par contre être obtenus à partir de la détermination précise des différents états quantiques de la molécule, c'est à dire des niveaux d'énergie et de la base propre qui leur est associée. Dans le cas du radical OH, leur connaissance exacte est particulièrement importante dans la mesure où la relaxation radiative est souvent la principale cause de désexcitation du radical.

L'interprétation des observations radioastronomiques est donc nécessairement tributaire de résultats obtenus en laboratoire et le présent mémoire est consacré dans sa majeure partie à une étude expérimentale et théorique des spectres du radical hydroxyle. Les conséquences de ces résultats en astrophysique sont examinées dans un modèle de pompage par l'infrarouge lointain.

Dans la mesure où ce travail souhaite concrétiser un lien entre spectroscopie microonde et radioastronomie moléculaire, il fait appel à un certain nombre de notions assez élémentaires, mais spécifiques de chacun de ces domaines. Après un bref rappel de ces notions, le premier chapitre est consacré à la discussion des différents aspects de la spectroscopie microonde, dans le milieu interstellaire et surtout au laboratoire. Les problèmes de production des molécules instables dans les conditions expérimentales du laboratoire sont envisagés de manière détaillée : il faut en effet noter que les "conditions optimales de production" décrites par certains auteurs s'apparentent souvent à des "recettes" alors qu'elles

résultent en fait d'un compromis entre différents processus chimiques souvent difficiles à maîtriser, mais que l'on peut tenter d'analyser. Les éléments nécessaires à une estimation quantitative de ces mécanismes étant dispersés dans de nombreux articles et ouvrages, nous les avons rappelés avant de présenter les résultats généraux qui en découlent.

On trouvera également dans ce premier chapitre une revue des différents types de spectromètres pour molécules instables décrits dans la littérature.

Le chapitre II est consacré au radical OH. La description des spectromètres développés au Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne de Lille est suivie d'une étude chimique semi quantitative du milieu réactionnel. La connaissance de la composition chimique de ce dernier est en effet indispensable si l'on veut obtenir des informations quantitatives sur l'élargissement par pression des transitions microonde. De telles mesures effectuées pour la première fois sur une molécule instable, fournissent de précieuses indications pour tester les calculs de section efficace de collision développés actuellement dans plusieurs laboratoires.

L'étude expérimentale menée dans le cadre de ce mémoire a par ailleurs permis d'accroître notablement la connaissance du spectre microonde du radical OH, puisque nos mesures de fréquence ont presque doublé le nombre de transitions connues. Pour obtenir ces résultats, il a fallu adjoindre aux techniques conventionnelles de mesure de fréquence une méthode de double irradiation radiofréquence - microonde qui permet la mesure directe des transitions de type dipolaire magnétique entre niveaux hyperfins.

L'accès à des valeurs de J élevées a fait apparaître la nécessité d'un traitement très attentif des problèmes de distorsion centrifuge, puisque des effets du troisième ordre ont pu être mis en évidence aussi bien sur la structure fine que sur la structure hyperfine. En effet, les modèles dont nous disposions au début de notre travail ne rendaient compte des mesures qu'avec des écarts bien supérieurs à l'erreur expérimentale.

Au cours de cette étude, il est apparu nécessaire, en raison notamment du grand nombre de paramètres indispensables à la description complète de la molécule, d'inclure toutes les données expérimentales disponibles,

c'est à dire le spectre électronique $A^2 \Sigma^- X^2 \pi$ et les spectres de dédoublement Λ , de rotation pure et de rotation - vibration de l'état $X^2 \pi$. L'élaboration d'un modèle basé sur la diagonalisation directe de l'hamiltonien dans la base $2\Sigma^- 2\pi$ permet alors de calculer correctement tous les types de spectre et fournit un certain nombre de résultats spectroscopiques qui sont discutés. On obtient en particulier un système cohérent de niveaux d'énergie et de vecteurs propres, ce qui est indispensable pour calculer avec précision les coefficients d'émission spontanée.

Dans le chapitre III, on aborde quelques aspects du problème des masers OH interstellaires. Une revue rapide des différents mécanismes de pompage jusqu'ici montre la complexité de cette étude puisqu'il est nécessaire de faire intervenir des processus collisionnels, chimiques et radiatifs. Néanmoins, la relaxation radiative jouant dans tous les cas un rôle prépondérant, l'interprétation des observations repose toujours sur une connaissance exacte des coefficients d'émission spontanée. En particulier, la mise en évidence dans notre calcul d'effets d'ordre supérieur conduit à des différences faibles mais significatives, entre les coefficients d'Einstein associés à des transitions de rotation "images" (c'est à dire caractérisées par les mêmes nombres quantiques mais par des parités opposées).

Ces nouveaux résultats sont appliqués à quelques modèles simples de pompage par l'infra-rouge lointain. Dans un premier temps, les équations de l'équilibre statistique sont résolues pour les 28 premiers niveaux d'énergie, dans le cas d'un nuage irradié par une source stellaire extérieure, en négligeant le transfert radiatif. On considère ensuite une enveloppe circumstellaire en expansion où le pompage par l'infra rouge lointain s'effectue à partir du rayonnement des poussières chauffées par l'étoile centrale. On se place dans l'hypothèse des modèles "à gradient de vitesse" pour lesquels la vitesse d'ensemble du nuage est beaucoup plus grande que la vitesse thermique des molécules. Dans ces conditions, un photon émis en un point ne peut être réabsorbé qu'au voisinage de celui-ci et le problème du transfert possède alors une solution locale. Ce modèle semble convenir assez bien à un certain nombre de masers associés à des étoiles infra rouge. En particulier, l'émission sur les raies principales 1665 et 1667 MHz peut être expliquée dans des conditions beaucoup plus réalistes que par les modèles antérieurs.

En conclusion, nous envisagerons la possibilité d'entreprendre des calculs analogues sur le radical CH qui présente également des phénomènes d'émission maser encore mal expliqués.

CHAPITRE I

Spectroscopie des Radicaux Libres

et des Molécules Instables

A - SPECTROSCOPIE GENERALE

I : EMISSION - ABSORPTION

Le principe d'une expérience de spectroscopie consiste à déterminer la position relative de deux ou plusieurs niveaux d'énergie d'une molécule en la faisant interagir avec une onde électromagnétique. Si on considère un système à deux états, une transition entre les niveaux E_1 et E_2 se traduit par l'absorption ou l'émission d'une onde électromagnétique au voisinage de la pulsation ω_0 , caractéristique de la séparation entre les deux niveaux :

$$\omega_0 = |E_2 - E_1| / \hbar.$$

La détection de cette émission ou de cette absorption d'énergie s'effectue, en spectroscopie conventionnelle, en mesurant le flux total d'énergie issu de l'ensemble de molécules étudié.

I - 1 : APPROCHE PHENOMENOLOGIQUE DES PROCESSUS D'EMISSION ET D'ABSORPTION

[CONDON et SHORTLEY, 1964 - VUILSTEKE, 1960]

Dès 1917, EINSTEIN a montré que pour rendre compte de l'interaction entre les atomes ou les molécules et un champ électromagnétique, il était nécessaire de faire intervenir 3 processus. Deux d'entre eux, l'émission et l'absorption induites ont une probabilité qui dépend de la densité d'énergie du champ. Le troisième processus en est indépendant ; il s'agit de l'émission spontanée.

Considérons un gaz constitué par un ensemble de molécules ne

possédant que deux niveaux non dégénérés d'énergies E_1 et E_2 , de populations respectives N_1 et N_2 par unité de volume (m^{-3}). Le gaz est à l'équilibre thermodynamique à la température T . La distribution des populations suit donc la loi de Boltzmann et la densité d'énergie du champ de rayonnement (supposé isotrope et non polarisé) est donc donnée par la loi de Planck.

Sous l'action de ce rayonnement, les molécules peuvent effectuer des transitions du niveau inférieur 1 vers le niveau supérieur 2 par absorption de l'énergie $\hbar\omega_0 = E_2 - E_1$. Si $\rho(\omega_0)$ désigne la densité d'énergie par unité de volume et par unité d'intervalle de fréquence ($J. m^{-3}. Hz^{-1}$), la probabilité d'absorption par unité de temps est donnée par $\rho(\omega_0) B_{12}$, où B_{12} est le coefficient d'Einstein correspondant à l'absorption. L'accroissement du nombre de molécules dans l'état supérieur pendant le temps dt est donc :

$$dN_2 = N_1 \rho(\omega_0) B_{12} dt$$

Une molécule portée dans le niveau supérieur peut retourner vers l'état fondamental par émission spontanée, dont la probabilité par unité de temps A_{21} est indépendante de la densité d'énergie. L'accroissement du nombre de molécules dans l'état 1 est alors :

$$dN_1 = N_2 A_{21} dt$$

Ces deux processus sont insuffisants pour rendre compte de la loi de Planck. Il est nécessaire d'en introduire un troisième, l'émission induite dont la probabilité par unité de temps, proportionnelle à la densité d'énergie, est donnée par $\rho(\omega_0) B_{21}$, où B_{21} est le coefficient d'Einstein correspondant à l'émission induite, et l'on a :

$$dN'_1 = N_2 B_{21} \rho(\omega_0) dt$$

Le système étant à l'équilibre, on doit avoir :

$$dN_2 = dN_1 + dN'_1$$

soit :

$$N_1 \rho(\omega_0) B_{12} = N_2 [A_{21} + B_{21} \rho(\omega_0)]$$

$$= N_1 e^{-\frac{\hbar\omega_0}{kT}} [A_{21} + B_{21} \rho(\omega_0)]$$

La densité d'énergie est alors donnée par :

$$\rho(\omega_0) = \frac{A_{21}}{B_{12} e^{-\frac{\hbar\omega_0}{kT}} - B_{21}}$$

En se plaçant dans le cas particulier du rayonnement thermique, $\rho(\omega_0)$ doit être identique à la densité d'énergie donnée par la loi de Planck :

$$\rho(\omega_0) = \frac{\hbar\omega_0^3}{\pi^2 C^3} \cdot \frac{1}{e^{-\frac{\hbar\omega_0}{kT}} - 1}$$

Cette identification nous conduit à poser :

$$\left. \begin{aligned} B_{12} &= B_{21} = B \\ \frac{A_{21}}{B} &= \frac{\hbar\omega_0^3}{\pi^2 C^3} \end{aligned} \right\} \quad (A - 1)$$

Les coefficients d'Einstein caractérisant l'interaction entre la molécule et le rayonnement, on considère que les relations précédentes, obtenues dans le cas particulier du rayonnement thermique, sont générales.

Remarque : Nous avons défini les coefficients d'Einstein en exprimant les densités d'énergie à l'aide de $\omega_0 = 2\pi\nu_0$. Puisque l'on a $\rho(\omega_0)d\omega = \rho(\nu_0)d\nu$, on montre aisément que les coefficients d'Einstein exprimés en prenant comme référence les fréquences ν sont reliés aux précédents par :

$$B_\omega = 2\pi B_\nu$$

Dans ces conditions, on a :

$$\frac{A_{21}}{B_\nu} = \frac{8\pi h\nu_0^3}{C^3} \quad (A - 2)$$

La théorie semi classique [VUILSTEKE, 1960] , qui considère un champ électromagnétique classique et une molécule dont les états sont quantifiés permet de calculer les coefficients d'Einstein correspondant aux deux processus induits par le rayonnement (émission induite et absorption), mais elle est incapable de rendre compte de l'émission spontanée car en l'absence de tout rayonnement l'hamiltonien d'interaction est nul. Néanmoins, en utilisant la relation entre A et B donnée par l'équation (A - 1), il est possible d'obtenir l'expression exacte de A_{21} , bien que la théorie semi classique ne prévoise pas le processus d'émission spontanée.

Une interprétation correcte de l'interaction entre une molécule et le rayonnement ne peut se faire qu'en considérant que ces deux systèmes sont quantifiés.

I - 2 : THEORIE QUANTIQUE DE L'INTERACTION ENTRE UNE MOLECULE ET LE RAYONNEMENT
[HEITLER, 1966]

On considère une molécule ne possédant que deux niveaux non dégénérés $|1\rangle$ et $|2\rangle$, d'énergie E_1 et E_2 tels que :

$$\begin{aligned} H_{om} |1\rangle &= E_1 |1\rangle \\ H_{om} |2\rangle &= E_2 |2\rangle \end{aligned} \quad (E_1 < E_2)$$

où H_{om} est l'hamiltonien de la molécule isolée. Le champ électromagnétique est considéré comme une superposition d'oscillateurs radiatifs $\hbar\omega_\alpha$ caractérisés par leur vecteur d'onde \vec{k}_α et leur direction de polarisation \vec{e}_α . Les différentes valeurs possibles pour α correspondent aux différents modes du champ électromagnétique. L'hamiltonien du champ s'écrit :

$$H_{OR} = \hbar \omega_\alpha a_\alpha^\dagger a_\alpha$$

où a_α^\dagger et a_α désignent les opérateurs de création et d'annihilation d'un photon du mode considéré.

L'hamiltonien du système molécule + champ peut alors s'écrire sous la forme d'une somme de deux termes : $H = H_0 + H_I$ où :

* $H_0 = H_{om} + H_{OR}$ est l'hamiltonien du champ et de la molécule supposés sans interaction. Les kets propres $|j\rangle \otimes |n_\alpha\rangle$ de l'ensemble molécule + champ sont notés $|j, n_\alpha\rangle$, où n_α représente le nombre de photons dans le mode considéré.

* H_I est l'hamiltonien qui décrit l'interaction du champ et de la molécule. Il s'exprime en fonction du potentiel vecteur $\vec{A}(\vec{r}_j)$ de l'impulsion \vec{p}_j de l'électron et de \vec{S}_j moment magnétique de l'électron.

L'évolution dans le temps d'un vecteur d'état $|\Psi(t)\rangle$ du système molécule + champ est régie par l'équation de Schrödinger :

$$i\hbar \frac{d|\Psi(t)\rangle}{dt} = (H_0 + H_I) |\Psi(t)\rangle$$

Dans la mesure où H_I reste faible devant H_0 , il est possible de trouver des solutions approchées et d'obtenir ainsi la probabilité pour qu'à l'instant t , la molécule soit dans un état final $|f, n_\alpha\rangle$ différent de l'état initial $|i, l_\alpha\rangle$. Cette probabilité est proportionnelle à :

$$| \langle f, n_\alpha | H_I | i, l_\alpha \rangle |^2$$

Afin de poursuivre le calcul, il est alors nécessaire d'introduire des approximations. Les dimensions de la molécule étant beaucoup plus petites que la longueur d'onde du champ électromagnétique, on peut en général se limiter à un développement au 1er ordre en \vec{r}_j . Le calcul fait alors apparaître :

* à l'ordre 0 : l'interaction dipolaire électrique caractérisée par :

$$\langle f, n_\alpha | H_I^{DE} | i, l_\alpha \rangle = - \langle f, n_\alpha | \vec{\mu} \cdot \vec{E}(\vec{o}) | i, l_\alpha \rangle \quad (A - 3)$$

où $\vec{\mu} = \sum_j q_j \vec{r}_j$ est le dipôle électrique de la molécule

* à l'ordre 1 : l'interaction dipolaire magnétique et l'interaction quadripolaire électrique, caractérisées respectivement par :

$$\langle f, n_\alpha | H_I^{DM} | i, l_\alpha \rangle = - \langle f, n_\alpha | \vec{M} \cdot \vec{B}(\vec{o}) | i, l_\alpha \rangle \quad (A - 4)$$

où $\vec{M} = - \sum_j \frac{q_j}{2m_j} (\vec{L}_j + g \vec{S}_j)$ est le moment magnétique de la molécule

$$\langle f, n_\alpha | H_I^{QE} | i, l_\alpha \rangle = \langle f, n_\alpha | \vec{Q}^{(2)} \cdot (\vec{\nabla} \otimes \vec{E}) | i, l_\alpha \rangle \quad (A - 5)$$

où $\vec{Q}^{(2)} = \sum_j \frac{q_j}{2} (\vec{r}_j \otimes \vec{r}_j)$ est le moment quadripolaire électrique.

On montre alors qu'il n'y a que deux types d'éléments de matrice non nuls :

⊙ $n_\alpha + 1 = l_\alpha$. Pour des temps d'interaction très longs entre la molécule et le champ, la probabilité n'est différente de 0 que si $E_f - E_i = \hbar\omega_\alpha$, relation qui exprime la conservation de l'énergie du système total molécule + champ : la molécule, initialement dans l'état $|i\rangle = |1\rangle$ passe dans l'état supérieur $|f\rangle = |2\rangle$, alors que le champ qui contenait l_α photons n'en contient plus que $l_\alpha - 1$. Ce processus qui correspond à l'absorption d'un photon a une probabilité proportionnelle au nombre de photons l_α présents initialement, c'est à dire à la densité d'énergie du champ électromagnétique :

$$W_{1 \rightarrow 2}^a = \frac{4\pi^2}{3\hbar^2 (4\pi\epsilon_0)} \rho(\omega_\alpha) |\langle 1 | \vec{\mu} | 2 \rangle|^2 \quad (\text{S.I.}) \quad (A - 6)$$

⊙ $n_\alpha - 1 = l_\alpha$. Dans les mêmes conditions que précédemment, on montre que l'on doit avoir aussi : $E_i - E_f = \hbar\omega_\alpha$; la molécule initialement dans l'état $|i\rangle = |2\rangle$ passe dans l'état inférieur $|f\rangle = |1\rangle$, alors que le champ contient maintenant $l_\alpha + 1$ photons. Ce processus correspond à l'émission d'un photon et peut se décomposer en deux termes :

- l'un est proportionnel à la densité d'énergie du champ et a une probabilité égale à la probabilité d'absorption, soit :

$$W_{2 \rightarrow 1}^{e.i} = \frac{4\pi^2}{3\hbar^2 4\pi\epsilon_0} \rho(\omega_\alpha) |\langle 2 | \vec{\mu} | 1 \rangle|^2 \quad (A - 7)$$

il correspond à l'émission induite.

- le second est indépendant de $\rho(\omega_\alpha)$ et décrit l'émission spontanée d'un photon. On a :

$$W_{2 \rightarrow 1}^{e.s} = \frac{4\omega_\alpha^3}{3\hbar c^3 (4\pi\epsilon_0)} |\langle 2 | \vec{\mu} | 1 \rangle|^2 \quad (A - 8)$$

I - 3 : RELATION AVEC LES COEFFICIENTS D'EINSTEIN

Compte tenu de la définition des coefficients d'Einstein donnée en I - 1, on obtient :

$$\odot B_{12} = B_{21} = B_{\omega} = \frac{16\pi^4}{3h(4\pi\epsilon_0)} \quad |\langle 1 | \vec{\mu} | 2 \rangle|^2 \quad (\text{S.I.}) \quad (\text{A - 9})$$

si la densité d'énergie est exprimée par unité de pulsation

$$\text{et} \quad B_{12} = B_{21} = B_{\nu} = \frac{8\pi^3}{3h^2(4\pi\epsilon_0)} \quad |\langle 1 | \vec{\mu} | 2 \rangle|^2 \quad (\text{S.I.}) \quad (\text{A - 10})$$

si la densité d'énergie est exprimée par unité de fréquence.

$$\odot A_{21} = \frac{8\pi \omega_0^3}{3h c^3 (4\pi\epsilon_0)} \quad |\langle 1 | \vec{\mu} | 2 \rangle|^2$$

(S.I.) (A - 11)

$$= \frac{64\pi^4 \nu_0^3}{3h c^3 (4\pi\epsilon_0)} \quad |\langle 1 | \vec{\mu} | 2 \rangle|^2$$

I - 4 : GENERALISATION AU CAS DES NIVEAUX DEGENERES

En général, les niveaux $|i\rangle$ et $|f\rangle$ entre lesquels s'effectuent des transitions sont dégénérés, c'est à dire qu'ils peuvent être considérés comme la superposition de g_i et g_f niveaux de même énergie. L'étude faite précédemment s'applique à chaque couple de sous niveaux, sous réserve de respecter les règles de sélection qui régissent les transitions entre ces sous niveaux.

Si chacun des sous niveaux des niveaux $|i\rangle$ et $|f\rangle$ est repéré par les indices respectifs m et n , on a :

$$A_{i,m \rightarrow f,n} = \frac{64\pi^4 \nu_0^3}{3h c^3 (4\pi\epsilon_0)} \quad |\langle i,m | \vec{\mu} | f,n \rangle|^2$$

$$B_{i,m \rightarrow f,n} = \frac{8\pi^3}{3h^2(4\pi\epsilon_0)} |\langle i,m | \vec{\mu} | f,n \rangle|^2$$

On montre alors que les coefficients d'Einstein correspondant à une transition entre niveaux dégénérés sont donnés par les relations :

$$B_{i \rightarrow f} = \sum_{m,n} \frac{B_{i,m \rightarrow f,n}}{g_i} \quad (\text{A - 12}) \quad \text{ce qui conduit à :}$$

$$g_i B_{i \rightarrow f} = g_f B_{f \rightarrow i} \quad (\text{A - 13})$$

et

$$A_{i \rightarrow f} = \frac{1}{g_i} \sum_{m,n} A_{i,m \rightarrow f,n} \quad (\text{A - 14})$$

I - 5 : ORDRE DE GRANDEUR DES DIFFERENTS PROCESSUS

Des relations (A - 10 et 11) on tire :

$$\frac{A_{21}}{B_{\omega}} = \frac{\hbar\omega_0^3}{\pi^2 c^3} \quad \text{ou} \quad \frac{A_{21}}{B_{\nu}} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3}$$

Ces deux relations sont en accord avec les relations (A - 1 et 2) dérivées de la théorie d'Einstein. Elles prennent la même forme dans les systèmes S.I et C.G.S.

Le rapport des probabilités de transition par émission spontanée et par émission stimulée est

$$\frac{A_{21}}{B_{\omega} \rho}$$

Dans le cas d'un rayonnement thermique à la température T, on a :

$$\frac{A_{21}}{B_{\omega} \rho} = \exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1$$

ou

$$\frac{A_{21}}{B_{\nu\rho}} = \exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1$$

En exprimant ν en cm^{-1} ($1 \text{ cm}^{-1} \approx 30 \text{ GHz}$) on a $\frac{A_{21}}{B_{\nu\rho}} = \exp\left(1,44 \cdot \frac{\nu_{\text{cm}^{-1}}}{T}\right) - 1$

Le tableau A - I donne les valeurs numériques de ce rapport pour différentes températures et pour des fréquences allant du domaine microonde au domaine optique.

TABLEAU A - I

$\nu_{\text{cm}^{-1}} \backslash T^{\circ}\text{K}$	10	100	300	1000
1	0,154	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$4,8 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$
10	3,22	0,154	$4,9 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$
100	$2 \cdot 10^6$	3,22	0,62	0,154
1000	$3 \cdot 10^{62}$	$2 \cdot 10^6$	120	1,44
3000	-	$6 \cdot 10^{18}$	$2 \cdot 10^6$	4,32
20000	-	-	$5 \cdot 10^{41}$	29

Ce tableau montre que, dans le cas d'une excitation thermique et quelque soit le domaine de température, l'émission induite ne l'emporte sur l'émission spontanée que dans le domaine microonde et infrarouge lointain.

Il est également intéressant de comparer la durée de vie radiative d'un niveau ($\tau_R = 1/A_{21}$) à la durée de vie collisionnelle. L'expression de A_{21} est donnée par les relations :

$$\mu \text{ en Debye, } \nu \text{ en MHz : } A_{21} = 11,639 \cdot 10^{-21} \nu^3 |\mu_{21}|^2$$

$$\mu \text{ en Debye, } \nu \text{ en cm}^{-1} : A_{21} = 3,142 \cdot 10^{-7} \nu^3 |\mu_{21}|^2 \quad (\text{A} - 15)$$

Pour calculer quelques valeurs caractéristiques de A_{21} , nous prendrons $\mu = 0,1$ debye comme valeur typique de l'élément de matrice du moment dipolaire (1 debye = 10^{-18} u.e.s. = $3,33564 \cdot 10^{-30}$ C.m.).

Les valeurs de A_{21} et $\tau_R = 1/A_{21}$ pour différentes fréquences sont rassemblées dans le tableau A - II.

TABLEAU A - II

$\nu_{\text{cm}^{-1}}$	1	10	100	1000	3000	20000
A_{21} en s ⁻¹	$3,1 \cdot 10^{-9}$	$3,1 \cdot 10^{-6}$	$3,1 \cdot 10^{-3}$	3,1	$8,5 \cdot 10^1$	$2,5 \cdot 10^4$
$\tau_R = 1/A_{21}$ en s	$3 \cdot 10^8$	$3 \cdot 10^5$	$3 \cdot 10^2$	$3 \cdot 10^{-1}$	10^{-2}	$4 \cdot 10^{-5}$

Le tableau A - III donne à titre de comparaison les durées de vie collisionnelles dans différentes conditions de pression et température, allant des conditions du laboratoire (10^{15} molécules/cm³ \approx 30 mtorr ; T \approx 300K) à celles du milieu interstellaire (10^2 cm⁻³ ; T = 50K)

TABLEAU A - III

T \ n	10^{15}	10^{13}	10^{10}	10^5	10^2
300°K	$3,6 \cdot 10^{-7}$	$3,6 \cdot 10^{-5}$	$3,6 \cdot 10^{-2}$	$3,6 \cdot 10^3$	$3,6 \cdot 10^6$
100°K	$1,2 \cdot 10^{-7}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^3$	$1,2 \cdot 10^6$
50°K	$0,6 \cdot 10^{-7}$	$0,6 \cdot 10^{-5}$	$0,6 \cdot 10^{-2}$	$0,6 \cdot 10^3$	$0,6 \cdot 10^6$

On constate donc que dans le domaine microonde et IR, et dans les conditions habituelles des expériences de spectroscopie de laboratoire, la relaxation par émission spontanée est totalement négligeable devant la relaxation collisionnelle.

Par contre il n'en est plus de même dans le milieu interstellaire ou circumstellaire = dans le domaine IR, la relaxation radiative est beaucoup plus rapide que la relaxation collisionnelle.

Dès maintenant, il apparaît donc clairement que les conditions physiques du milieu interstellaire seront toujours très éloignées de celles du laboratoire. Les problèmes de spectroscopie qui se présentent dans chacun de ces domaines, nécessiteront donc des approches très différentes.

II : SPECTROSCOPIE AU LABORATOIRE

Dans cette partie, les notions présentées ci-dessus vont être utilisées pour définir les conditions d'une expérience de spectroscopie d'absorption au laboratoire.

II - 1 : COEFFICIENT D'ABSORPTION

Considérons un rayonnement monochromatique centré sur la fréquence ω de densité $\rho(\omega) = \int \rho(\omega) \delta(\omega - \omega) \cdot d\omega$. Nous avons vu que pour un temps d'interaction très long, la probabilité de transition n'était différente de 0 que si $\hbar\omega_\alpha = E_2 - E_1$. Dans la réalité le temps d'interaction τ est limité par différents processus, en particulier par les collisions. Dans ce dernier cas, la probabilité est donnée par :

$$W_{12}^a = \frac{16 \pi^4}{3\hbar^2 (4\pi\epsilon_0)} \left| \langle 1 | \vec{\mu} | 2 \rangle \right|^2 \rho(\omega) \quad g(\omega) = B \rho(\omega) \quad g(\omega)$$

$g(\omega)$ est le facteur forme de raie de Lorentz, normée à 1'unité

$$g(\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\Delta\omega}{(\omega - \omega_0)^2 + \Delta\omega^2} \quad (\text{A - 16})$$

où $\Delta\omega = \frac{1}{\tau}$ représente la demi largeur à mi hauteur de la raie.

En introduisant l'intensité du champ électromagnétique $I(\omega)$ ($\text{Js}^{-1} \text{m}^{-2}$), l'expression précédente peut alors s'écrire :

$$W_{12}^a = B g(\omega) \rho(\omega) = B g(\omega) \frac{I(\omega)}{c} \quad (\text{A - 17})$$

La variation d'intensité du champ électromagnétique ayant traversé une épaisseur dz du gaz est égale à la différence entre les contributions résultant de l'absorption et de l'émission induite. En effet dans les conditions physiques d'une expérience de laboratoire et dans le domaine microonde (longueur d'onde de quelques cm à quelques dixièmes de mm), l'émission spontanée peut être négligée devant les autres processus de relaxation (relaxation collisionnelle en particulier).

On a donc :

$$dI = - N_1 B_{12} g(\omega) \frac{\hbar\omega}{c} dz + N_2 B_{21} g(\omega) \frac{\hbar\omega}{c} dz$$

$$\frac{dI}{I} = - (N_1 - N_2) B \frac{\hbar\omega}{c} g(\omega) dz \quad (\text{A - 18})$$

d'où $I(\omega) = I_0(\omega) e^{-\alpha z}$

Le coefficient d'absorption α est alors défini par

$$\alpha(\omega) = (N_1 - N_2) B \frac{\hbar\omega}{c} g(\omega)$$

$$= (N_1 - N_2) \frac{\pi}{3\hbar c \epsilon_0} \omega g(\omega) |\langle 1 | \vec{\mu} | 2 \rangle|^2 \quad (\text{A - 19})$$

Si les processus de relaxation collisionnelle sont beaucoup plus rapides que les échanges d'énergie entre le champ électromagnétique et les molécules (saturation négligeable), l'ensemble des molécules reste au voisinage de l'équilibre thermodynamique correspondant à la température T de l'enceinte qui contient le gaz. Dans ces conditions, les populations N_1 et N_2 des deux niveaux concernés suivent la loi de Boltzmann et l'on a, dans le domaine microonde $\hbar\omega_0 \ll kT$, soit

$$N_2 = N_1 e^{-\frac{\hbar\omega_0}{kT}} \approx N_1 \left(1 - \frac{\hbar\omega_0}{kT} \right) \quad (\text{A - 20})$$

On a donc toujours $N_2 < N_1$. La relation (A - 19) montre alors que dans une expérience de spectroscopie classique, on observe toujours une absorption d'une fraction de l'énergie de l'onde électromagnétique, soit

$$\alpha(\omega) = N_1 \frac{4\pi^2 \omega_0^2}{3 c k T (4\pi\epsilon_0)} g(\omega) |\langle 1 | \vec{\mu} | 2 \rangle|^2 \quad (\text{S.I.})$$

Pour obtenir l'expression de α en fonction de la fréquence ν , il est nécessaire de reprendre l'équation (A - 19) en tenant compte de

$$B_\omega = 2\pi B_\nu.$$

On obtient alors :

$$\alpha(\nu) = N_1 \frac{8\pi^3 \nu_0^2}{3 c k T (4\pi\epsilon_0)} g(\nu) |\langle 1 | \vec{\mu} | 2 \rangle|^2 \quad (\text{S.I.})$$

(A - 21)

et

$$\alpha(\nu) = N_1 \frac{8\pi^3 \nu_0^2}{3 c k T} g(\nu) |\langle 1 | \vec{\mu} | 2 \rangle|^2 \quad (\text{C.G.S.})$$

La fonction caractérisant la forme de raie de Lorentz étant normée à l'unité, on a :

$$\alpha_{\text{int}} = \int_{-\infty}^{+\infty} \alpha(\nu) d\nu = \frac{N_1 \cdot 8\pi^3 \nu_0^2}{3 c k T (4\pi\epsilon_0)} |\langle 1 | \vec{\mu} | 2 \rangle|^2 \quad (\text{A} - 22)$$

α_{int} est le coefficient d'absorption intégré. Cette quantité ne dépend plus de l'expression de la forme de raie, obtenue dans le cas particulier des collisions intermoléculaires. Elle représente la fraction de l'énergie électromagnétique absorbée par unité de longueur pour tous les modes du champ en interaction avec la molécule.

D'autres types d'élargissement peuvent intervenir ; ils seront passés en revue par la suite. Dans tous les cas, on caractérise la raie par une fonction "forme de raie" $S(\nu)$, normée à l'unité. Le coefficient d'absorption s'exprime alors sous la forme générale :

$$\alpha(\nu) = \frac{N_1 \cdot 8\pi^3 \nu_0^2}{3 c k T (4\pi\epsilon_0)} |\langle 1 | \vec{\mu} | 2 \rangle|^2 S(\nu) \quad (\text{A} - 23)$$

et l'on a toujours :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \alpha(\nu) d\nu = \alpha_{\text{int}}$$

II - 2 : DIFFERENTS TYPES D'ELARGISSEMENT

Nous envisagerons dans ce paragraphe les principales causes d'élargissement sans entrer dans le détail des théories physiques qui permettent d'établir l'expression des formes de raie. Notre but est seulement

de fixer l'ordre de grandeur des différents types d'élargissement de manière à pouvoir étudier ultérieurement leur influence sur les qualités de sensibilité et de résolution des spectromètres M.O. à radicaux libres.

a - ELARGISSEMENT DU A L'EFFET DOPPLER

A l'équilibre thermodynamique, la distribution des vitesses des molécules est une répartition du type Maxwell - Boltzmann.

Si v_z désigne la projection de la vitesse \vec{v} sur la direction de propagation de l'onde électromagnétique, la molécule absorbera le rayonnement à la fréquence

$$\nu = \nu_0 \left(1 + \frac{v_z}{c} \right)$$

où ν_0 est la fréquence de résonance de la transition considérée.

La probabilité p pour que la composante de la vitesse d'une molécule sur la direction de propagation de l'onde électromagnétique soit comprise entre v_z et $v_z + dv_z$ suit la répartition de Maxwell :

$$p = K \cdot e^{-\frac{mv_z^2}{2kT}} \quad dv_z = K \frac{c}{\nu_0} e^{-\frac{mc^2}{2kT} \left(\frac{\nu - \nu_0}{\nu_0} \right)^2} d\nu$$

On en déduit la fonction "forme de raie" liée à l'effet Doppler :

$$S_D(\nu) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{c}{\nu_0} \sqrt{\frac{m}{2kT}} \exp \left[-\frac{mc^2}{2kT} \left(\frac{\nu - \nu_0}{\nu_0} \right)^2 \right] \quad (A - 24)$$

- où : k est la constante de Boltzmann
- m la masse de la molécule
- T la température absolue du gaz
- c la vitesse de la lumière

La demi-largeur à mi hauteur $\Delta\nu_D$ est égale à :

$$\Delta\nu_D = \frac{\nu_0}{c} \sqrt{\frac{2kT}{m} \text{Log } 2}$$

En exprimant la masse M de la molécule en unité de masse atomique on a :

$$\Delta\nu_D = 3,57 \cdot 10^{-7} \sqrt{\frac{T}{M}} \nu_0$$

L'élargissement dû à l'effet Doppler est proportionnel à la fréquence de la transition. Négligeable pour des longueurs d'onde de quelques cm, il peut atteindre plusieurs centaines de kHz dans le domaine des ondes millimétriques.

A titre indicatif, nous donnons les coefficients de proportionnalité pour quelques radicaux libres diatomiques, pour T = 300 K :

M = 17 (OH)	$\Delta\nu/\nu = 1,5 \text{ kHz/GHz}$
M = 33 (SH)	$\Delta\nu/\nu = 1,0 \text{ kHz/GHz}$
M = 48 (SO)	$\Delta\nu/\nu = 0,9 \text{ kHz/GHz}$

En exprimant (A - 24) en fonction de la demi largeur on obtient :

$$S_D(\nu) = \frac{\sqrt{\text{Log } 2/\pi}}{\Delta\nu_D} \exp \left[-\text{Log } 2 \frac{(\nu - \nu_0)^2}{\Delta\nu_D^2} \right] \quad (\text{A - 25})$$

Le coefficient d'absorption maximum α_{max}^D est obtenu pour $\nu = \nu_0$ et s'écrit à partir de (A - 23) et (A - 25) :

$$\alpha_{\text{max}}^D = \frac{N_1 8\pi^3 \nu_0^2}{3 c k T (4\pi\epsilon_0)} |\langle 1 | \vec{\mu} | 2 \rangle|^2 \frac{\sqrt{\text{Log } 2/\pi}}{\Delta\nu_D} = C \cdot N_1 \quad (\text{A - 26})$$

Le nombre de molécules par unité de volume N_1 étant proportionnel à la pression, le coefficient d'absorption maximum est proportionnel à la pression.

b - ELARGISSEMENT DU AUX CHOCS MOLECULES-MOLECULES OU/ET MOLECULES-PAROIS
POUR UN GAZ PUR

α) Les raies élargies par pression ont une forme de Lorentz donnée par :

$$S(\nu) = \frac{1}{\pi} \frac{\Delta\nu}{(\nu - \nu_0)^2 + (\Delta\nu)^2} \quad (\text{A - 27})$$

où $\Delta\nu = \frac{1}{2\pi\tau}$ est la demi largeur à mi hauteur et τ le temps moyen entre deux chocs.

L'absorption maximum a lieu pour $\nu = \nu_0$ et on a :

$$\alpha_{\text{max}}^{\text{MM}} = \frac{8\pi^2 \nu_0^2}{3 c k T (4\pi\epsilon_0)} |\langle 1 | \vec{\mu} | 2 \rangle|^2 \frac{N_1}{\Delta\nu^{\text{MM}}} \quad (\text{A - 28})$$

Dans un gaz i , à basse pression et température constante, le temps moyen τ entre deux collisions est inversement proportionnel à la pression [HIRSCHFELDER et al, 1954] ; la largeur est donc proportionnelle à la pression:

$$\Delta\nu_i^{\text{MM}} = a_{ii} p_i$$

où a_{ii} est le paramètre d'élargissement caractéristique de la molécule et de la transition étudiées. Il s'exprime habituellement en MHz/Torr et peut prendre des valeurs comprises entre quelques MHz/Torr et quelques dizaines de MHz/Torr. (La pression habituelle de travail étant comprise entre 10 et 100 mtorr environ, l'élargissement par pression sera toujours supérieur à une centaine de kHz). Le rapport $\frac{N_1}{\Delta\nu^{\text{MM}}}$ étant alors indépendant de la pression, il en est de même pour $\alpha_{\text{max}}^{\text{MM}}$.

β) L'élargissement dû aux chocs entre les molécules et les parois intervient dès que la pression est suffisamment faible pour que le libre parcours moyen λ des molécules devienne du même ordre de grandeur que les dimensions de la cellule.

Le temps nécessaire à la diffusion d'une molécule vers la paroi d'un cylindre de longueur grande par rapport au diamètre $2R$ est [MITCHELL et

ZEMANSKY, 1961] : $\tau \sim \frac{3R^2}{\pi^2 \lambda \bar{v}}$

où \bar{v} est la vitesse moyenne des molécules $\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$

Si $\lambda \sim R$, on obtient pour demi largeur à mi hauteur

$$\Delta \nu^{MP} = \frac{1}{2\pi\tau} = \frac{\pi\bar{v}}{6R}$$

En exprimant $\Delta \nu^{MP}$ en kHz et les autres grandeurs en C.G.S ; on a :

$$\Delta \nu^{MP} = \frac{7,59}{R} \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (A - 29)$$

où M est la masse molaire de la molécule.

On trouve dans la littérature d'autres expressions dérivées de la théorie cinétique des gaz et qui donnent toutes des résultats sensiblement équivalents :

$$\textcircled{\ast} \Delta \nu^{MP} = \frac{S}{V} \sqrt{\frac{RT}{2\pi M}} \quad [SUGDEN \text{ et al, } 1965]$$

qui donne pour une cellule cylindrique de rayon R :

$$\Delta \nu^{MP} = \frac{7,82}{R} \sqrt{\frac{T}{M}} \quad \text{avec les mêmes unités que dans (A - 29)}$$

$$\textcircled{\ast} \Delta \nu^{MP} = 5 \left(\frac{1}{a} + \frac{1}{b} + \frac{1}{c} \right) \sqrt{\frac{T}{M}} \quad \text{pour une cellule parallélépipédique de}$$

côtes a, b, c [GORDY et al, 1970]

Ordre de grandeur : Le tableau A - IV donne quelques valeurs typiques en
----- kHz de l'élargissement par chocs sur les parois, dans
le cas d'une cellule cylindrique de rayon R :

TABLEAU A - IV

R cm	1	2	3	4	5
M = 17	32	16	11	8	6
M = 33	23	11	8	6	4
M = 48	19	9	6	5	4

Si l'on tient compte à la fois des chocs molécules-molécules et molécules-parois, LUIJ DENDIJK (1973) a montré que le coefficient d'absorption était décrit par une expression de type :

$$\alpha^c(\nu) = \frac{8\pi^2 N_1 \nu_0^2}{3 c k T (4\pi\epsilon_0)} \left| \langle 1 | \vec{\mu} | 2 \rangle \right|^2 \frac{1}{\Delta\nu_{MM}} \cdot \frac{1}{1+k^2} \left\{ 1 - \frac{1-k^2}{r(1+k^2)} + \epsilon \right\}$$

où l'on a posé : $k = \frac{\nu - \nu_0}{\Delta\nu_{MM}}$ $r = \frac{\Delta\nu_{MM}}{\Delta\nu_{MP}}$

ϵ est une quantité très petite qui, pour les grandes valeurs de r (r>20), devient inférieur à 10^{-4} et pourra donc être négligée.

Le coefficient d'absorption maximum lié aux chocs s'écrit :

$$\alpha_{\max}^c = \frac{8\pi^2 v_0^2 N_1}{3 c k T} \left| \langle 1 | \vec{\mu} | 2 \rangle \right|^2 \frac{1}{\Delta v_{MM}} \left\{ \frac{r-1}{r} \right\} \quad (\text{A - 30})$$

Dans ces conditions, on montre que la forme de raie reste représentée avec une très bonne approximation par une forme de Lorentz, caractérisée par une demi largeur à mi hauteur :

$$\Delta v^c = \Delta v^{MM} \frac{r}{r-1} \approx \Delta v^{MM} \left(1 + \frac{1}{r} \right)$$

soit $\Delta v^c \approx \Delta v^{MM} + \Delta v^{MP}$ (A - 31)

LUIJDENDIJK a montré que cette relation rendait compte des mesures à mieux de 1% près dès que $r > 20$.

Compte tenu des valeurs de Δv^{MP} présentées dans le tableau A - IV, il est clair que cette contribution sera toujours négligeable devant l'élargissement par chocs molécule-molécule.

C - ABSORPTION MAXIMALE ET LARGEUR DE RAIE COLLISIONNELLE DANS UN MELANGE DE GAZ

Dans ce paragraphe, nous ne considérerons donc que l'élargissement dû aux chocs molécule-molécule. La relation (A - 28) donne le coefficient d'absorption maximum d'une transition de l'espèce i :

$$\alpha_{\max}^{MM,i} = \frac{8\pi^2 v_0^2}{3 c k T (4\pi\epsilon_0)} \left| \langle 1 | \vec{\mu} | 2 \rangle \right|^2 \frac{N_i}{\Delta v_i} = C \frac{N_i}{\Delta v_i}$$

La demi largeur Δv_i de la transition est donnée par

$$\Delta v_i^{MM} = \sum_j a_{ij} p_j$$

où p_j est la pression partielle de l'espèce j, a_{ij} le paramètre d'élargissement caractéristique des chocs entre les molécules i et j.

On montre aisément à partir des équations (A - 22, 27 et 28) que l'on a :

$$\alpha_{int}^i = \frac{8\pi^3 N_i v_o^2}{3 c k T (4\pi\epsilon_o)} |\langle 1 | \vec{\mu} | 2 \rangle|^2 = \pi \alpha_{max}^i \cdot \Delta v_i = CN_i \quad (A - 32)$$

L'intensité intégrée est proportionnelle au nombre de molécules absorbantes. La relation (A - 32) permet de déterminer une quantité proportionnelle au nombre de molécules présentes dans le milieu, en mesurant la largeur de raie et le coefficient d'absorption maximum. Cette relation sera utilisée ultérieurement pour des analyses qualitatives de la composition d'un gaz.

Jusqu'ici, nous avons considéré des molécules stables. Dans le cas de molécules à courte durée de vie, la pression partielle p_i de l'espèce absorbante varie d'un point à l'autre de la cellule d'absorption par suite des réactions de recombinaison qui se produisent. Comme les pressions partielles p_j des produits de recombinaison sont gouvernées par la pression partielle p_i , la largeur Δv_i d'une transition de la molécule étudiée est donc une fonction en général compliquée de la concentration de cette molécule. Elle varie en tout point de la cellule. Il en est évidemment de même du coefficient d'absorption maximum α_{max} . Par contre la relation (A - 32) reste valable en chaque point du milieu.

Une évaluation quantitative de l'influence de ces problèmes sur la résolution et la sensibilité d'un spectromètre pour molécules instables ne pourra être faite qu'après l'étude des phénomènes de transport et des réactions chimiques qui ont lieu dans la cellule d'absorption.

d - AUTRES CAUSES D'ELARGISSEMENT DES RAIES

a) Elargissement par saturation

Lorsque l'intensité du champ électromagnétique est importante, la résolution approchée de l'équation de Schrödinger, évoquée au paragraphe I - 2, devient insuffisante pour rendre compte des faits expérimentaux.

La résolution exacte, possible dans le cas d'un système à deux niveaux, conduit alors à une forme de raie donnée par :

$$g(\omega) = \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{1}{\tau^2} + x^2} \frac{1}{(\omega - \omega_0)^2 + \frac{1}{\tau^2} + x^2}$$

où $x^2 = \frac{4}{\hbar^2} |\langle 1 | \vec{\mu} | 2 \rangle|^2 E^2$; E étant l'amplitude du champ électrique de l'onde.

Cette expression montre que la raie a encore une forme de Lorentz, de demi largeur à mi hauteur :

$$\Delta\omega^S = 2\pi \Delta\nu^S = \sqrt{\frac{1}{\tau^2} + x^2} \quad \text{qui peut encore s'écrire}$$

$$\Delta\nu^S = \Delta\nu^0 \sqrt{1 + x^2 \tau^2}$$

où $\Delta\nu^0$ est la demi largeur à mi hauteur en absence de saturation.

A titre d'exemple, nous prendrons le cas d'une transition caractérisée par un élément de matrice de 0,5 Debye et une demi largeur de 0,5 MHz. Le tableau A - V donne l'évolution du rapport $\Delta\nu^S/\Delta\nu^0$ en fonction de la puissance par unité de surface, exprimée en mW/cm^2 .

TABLEAU A - V

P	0,5	1	2	4	10
$\frac{\Delta\nu^S}{\Delta\nu^0}$	1,06	1,12	1,41	2,24	5,10

Ce tableau montre donc que dès que l'on a affaire à des molécules fortement polaires, l'élargissement par saturation peut avoir une contribution très importante.

β) Elargissement par modulation :

L'utilisation de dispositif de modulation de l'absorption permet d'accroître la sensibilité des spectromètres microonde . L'apparition de bandes latérales augmente alors la largeur des raies observées.

Si la fréquence de modulation reste faible devant la largeur de raie, on a :

$$\Delta\nu = \Delta\nu_0 \left[1 + \frac{1}{4} \left(\frac{f}{\Delta\nu_0} \right)^2 \right]$$

où f est la fréquence de modulation

$\Delta\nu_0$ la demi largeur vraie de la transition

$\Delta\nu$ la demi largeur observée.

Dès que la fréquence de modulation est inférieure à $\Delta\nu_0/5$, l'élargissement lié à la modulation est inférieure à 1%.

Dans certains cas, il est nécessaire d'utiliser une technique de modulation en fréquence de la source microonde. Cette technique, connue sous le nom de "double modulation", peut être utilisée par exemple quand l'effet stark de la molécule est insuffisant pour que la modulation de l'absorption soit complète avec les champs électriques réalisables expérimentalement. Cette méthode conduit également à un élargissement des transitions qui dépend de l'amplitude de modulation et est facilement contrôlable. Elle a été fréquemment utilisée dans les études d'élargissement par pression des transitions microonde [RINEHART et al, 1960 - LEGAN et al, 1965 - RINEHART et al, 1965] .

γ) Elargissement par inhomogénéité des champs statiques

L'inhomogénéité des champs électriques ou magnétiques de modulation contribue également à l'élargissement des raies. Quand c'est nécessaire, il est possible de réduire cette contribution par des réalisations expérimentales particulières : cellule plan parallèle par exemple.

A ces causes d'élargissements communes à toutes les molécules, il faut ajouter l'effet Zeeman lié au champ magnétique terrestre, puisque les radicaux libres sont des molécules paramagnétiques. Ce champ, qui peut en

première approximation être considéré comme uniforme, est responsable d'un dédoublement de la transition en 2 types de composantes Zeeman : les composantes caractérisées par la règle de sélection $\Delta M = 0$ dont la fréquence est au premier ordre égale à la fréquence en champ nul et les composantes caractérisées par $\Delta M = \pm 1$ donnant naissance à 2 groupes de transitions symétriques par rapport aux précédentes [DESTOMBES et al, 1974].

Le déplacement Zeeman pouvant atteindre pour certains radicaux 1MHz/G, le champ magnétique terrestre ($B \approx 0,5G$) est responsable d'un élargissement important des transitions si aucune précaution n'est prise pour le compenser.

III - SPECTROSCOPIE DU MILIEU INTERSTELLAIRE

Comme nous l'avons déjà remarqué au paragraphe I - 5, les conditions physiques du milieu interstellaire sont essentiellement différentes de celles du laboratoire. Il en est de même des conditions d'observation, puisqu'il n'est évidemment pas question d'agir sur le milieu étudié, et l'information reçue reste fragmentaire dans la mesure où la résolution spatiale est limitée, notamment dans les observations avec une antenne unique. De meilleures résolutions ont pu être obtenues grâce à des mesures interférométriques à très grandes bases, qui n'ont été appliquées jusqu'ici qu'à un nombre restreint de sources intenses.

Le spectroscopiste de laboratoire étant peu familiarisé avec les difficultés rencontrées dans l'interprétation des observations radioastronomiques, il nous a semblé intéressant de rappeler les notions qui permettent de déduire de ces observations les conditions physiques du milieu étudié. Pour plus de détails, on pourra se reporter aux nombreux articles de revue récents que nous avons largement utilisés dans la rédaction de cette partie [CARSON et ROBERTS, 1972 - BALIAN et al, 1974 - WINNEWISSER et al, 1974 - BAUDRY, 1975 - LEQUEUX, 1976, 1977 - NGUYEN.Q. RIEU et GUIBERT, 1977] .

III - 1 : GENERALITES

Dès 1937, trois molécules simples CH, CH⁺ et CN étaient mises en évidence dans le milieu interstellaire diffus par l'observation de certaines raies d'absorption de leur spectre optique [SWINGS et ROSENFELD, 1937] .

L'accroissement de sensibilité des radiotélescopes permet en 1963, la détection des transitions de dédoublement Λ du radical OH à 18 cm de longueur d'onde. [WEINREB et al, 1963] . Quelques années plus tard, la découverte des molécules triatomiques H₂O [CHEUNG et al, 1969] et NH₃ [CHEUNG et al, 1968] ainsi que de la première molécule organique H₂CO [SNYDER et al, 1969] montre que le milieu interstellaire est beaucoup plus complexe qu'on ne l'imaginait jusqu'alors. Il apparaît en effet clairement que ce milieu est loin d'être homogène et que, au moins dans certaines régions (nuages moléculaires), les processus chimiques de formation sont suffisamment efficaces et la destruction par le rayonnement UV suffisamment faible pour que des molécules organiques complexes puissent survivre. A l'heure actuelle, 46 molécules ont été identifiées dans le milieu interstellaire. Elles sont toutes composées à partir des éléments H, O, C, N, Si et S en raison de l'abondance de ces éléments dans l'univers. Le tableau A - VI, en donne une liste arrêtée en Juin 1977 [J.LEQUEUX, 1977] .

La découverte de ces molécules et l'observation systématique de certaines d'entre elles (OH, CO, H₂O, H₂CO...) par les techniques radioastronomiques ont permis d'obtenir des renseignements très importants et difficilement accessibles par d'autres méthodes sur les conditions physiques qui règnent dans le milieu interstellaire et dans les enveloppes circumstellaires = température, densité, gradient de vitesse, champ magnétique. Ces conditions physiques, toujours très différentes de celles du laboratoire, sont extrêmement variées. Mais, bien qu'il n'y ait pas de nuage de gaz standard et que les masses comme les tailles soient distribuées très irrégulièrement, on peut tenter de définir trois types principaux de nuages : les nuages diffus, les nuages denses et les nuages compacts [ENCRENAZ, 1977] . Les caractéristiques essentielles de ces nuages sont rassemblées dans le tableau A - VII.

Les résultats obtenus débouchent directement sur des études fondamentales en astrophysique, telles que l'abondance isotopique des éléments, liée à la fois à l'évolution stellaire et à la chimie du milieu interstellaire, ou encore la formation des étoiles.

TABLEAU A . VI

MOLECULES INTERSTELLAIRES
(septembre 1977)

2 ATOMES	3	4	5	6	7	8	9
H ₂ , HD	H ₂ ¹⁶ O, HD ¹⁶ O	H ₂ ^{12 16} CO, H ₂ ^{13 16} CO	HCOOH	H CH ₂ OH	CH ₃ C ₂ H	CH ₃ COOH	(CH ₃) ₂ O
CH	H ^{12 16} CO ⁺ , D ^{12 16} CO ⁺	NH ₃ , NH ₂ D	H ¹³ CN et toutes substitutions C	NH ₂ CHO (NH ₂ CHO)	CH ₃ CHO		CH ₃ CH ₂ OH
¹² CH ⁺ , ¹³ CH ⁺	C ₂ H	HNCO	CH ₂ NH	CH ₃ CN	H C ₃ N		CH ₃ CH ₂ CN
CN	H ^{12 14} CN, D ^{12 14} CN	H ₂ CS	NH ₂ CN		CH ₃ NH ₂		
^{12 16} CO, ^{13 16} CO, ^{12 17} CO	H ^{13 14} CN, H ^{12 15} CN	C ₃ N	H ₂ CCO		CH ₂ CHCN		
^{12 10} CO, ^{13 18} CO	HNC, DNC						
^{12 32} CS, ^{13 32} CS, ^{12 33} CS	N ₂ ⁺ , N ₂ D ⁺						
^{12 14} CS	H ₂ S						
¹⁶ OH, ¹⁸ OH	OCS						
SO	SO ₂						
NS	HNO						
SiO							
Si S							
(He H ⁺)							
C ₂							

BUS LILLE



TABLEAU A - VII

Caractéristiques physiques des nuages interstellaires

	dimensions l (cm)	densité H_2 (cm^{-3}) (*)	T_c (K)	Δv ($km\ s^{-1}$)	champ de rayonnement	B (G)	Type de molécules
nuages diffus	10^{19}	$10 - 50$	100		U.V. intense à $\lambda > 912 \text{ \AA}$		$H_2 - CH - CH^+$ $CN - CO - OH$
nuages denses	10^{18}	$10^3 - 10^6$ (jusque 10^9 dans certains nuages)	10 - 20	1 - 5	U.V. réduit I.R. présent (poussières)	$5 \cdot 10^{-6}$	molécules organiques complexes
masers stellaires	10^{14}	$10^3 - 10^7$	100	1	I.R. lointain	10^{-3}	$OH - H_2O - SiO$

(*) le principal constituant gazeux du milieu interstellaire est l'hydrogène moléculaire
la densité des autres molécules I.S. reste très faible devant celle de l'hydrogène :
 $CO/H_2 = 7 \cdot 10^{-5}$; $OH/H_2 = 10^{-6}$

Ces observations ont fourni également d'importants résultats en physique moléculaire puisque les premiers spectres microonde d'ions moléculaires (N_2H^+ , HCO^+) ont été détectés dans le milieu interstellaire. Il en est de même pour certaines molécules instables : HNC, CH, CCH, C_3N . L'identification d'une molécule inconnue au laboratoire à partir de l'observation de raies interstellaires est un problème difficile. En général, il est nécessaire de s'appuyer sur des calculs ab initio et sur des considérations spectroscopiques basées sur la structure fine ou hyperfine des raies. Mais l'intuition joue également un grand rôle ! Un cas particulièrement frappant est celui de HCO^+ ; cette molécule dont l'état fondamental est un état $^1\Sigma$, sans structure fine ou hyperfine, a été proposée par KLEMPERER (1970) pour expliquer la raie non identifiée U 89,190 plusieurs années avant son observation au laboratoire par WOODS et al (1975). Quand une molécule n'a pas encore été observée au laboratoire en raison notamment de sa très faible durée de vie, il est néanmoins possible de confirmer l'identification en observant dans le milieu interstellaire les substitutions isotopiques de la molécule (tableau A - VI).

D'une manière générale, l'identification d'une molécule ne peut être considérée comme acquise que si plusieurs raies ont pu être observées, si possible dans des variétés isotopiques différentes. Un important travail reste à faire dans ce domaine puisque de nombreuses raies IS restent non identifiées [LOVAS, 1977] .

Enfin, les observations de ces molécules, en particulier OH, H_2O , SiO, H_2CO , CH ont montré que le milieu interstellaire, beaucoup plus diffus que le milieu terrestre, était en général hors de l'équilibre thermodynamique et que la compétition entre les processus chimiques, collisionnels et radiatifs pouvait conduire à des inversions de population entre certains niveaux d'énergie de la molécule (masers et "antimasers" naturels). L'interprétation de ces observations fait appel à des données fondamentales telles que sections efficaces individuelles et coefficients d'Einstein dont la connaissance est indispensable pour décrire les mécanismes d'excitation ou pour évaluer la répartition des populations entre les différents niveaux de la molécule.

III - 2 : CARACTERISTIQUES D'UNE SOURCE

Une source S est caractérisée par sa brillance spectrale énergétique $I(\nu)$ ($\text{Wm}^{-2} \text{Hz}^{-1} \text{st}^{-1}$) (intensité spécifique), qui peut être considérée comme la puissance reçue par une surface unité perpendiculaire à la direction de S, par unité d'intervalle de fréquence et par unité d'angle solide

Si la source est un corps noir porté à la température T, on a (loi de Planck) :

$$I(\nu) = \frac{2h\nu^3}{c^2} \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1} \quad (\text{Wm}^{-2} \text{Hz}^{-1} \text{st}^{-1}) \quad (\text{A} - 33)$$

qui, dans le domaine radiofréquence ($h\nu/kT < 1$) se réduit à la loi de Rayleigh-Jeans :

$$I(\nu) = \frac{2 kT \nu^2}{c^2} \quad (\text{A} - 34)$$

Dans le cas général, la source n'est pas un corps noir et la température, donc la brillance, est fonction de la position dans la source $I(\nu; \theta, \phi)$. Il est cependant toujours possible de définir une quantité formelle appelée température de brillance qui est la température du corps noir qui aurait la même brillance spectrale énergétique.

Pour une source localisée, on définit la densité de flux ($\text{Wm}^{-2} \text{Hz}^{-1}$), équivalente à l'intensité du champ électromagnétique introduite au paragraphe II - 2 :

$$S(\nu) = \iint_{\Omega \text{ source}} I(\nu; \theta, \phi) d\Omega$$

$S(\nu)$ est typiquement de l'ordre de $10^{-26} \text{Wm}^{-2} \text{Hz}^{-1}$ (une unité de flux = un jansky = $10^{-26} \text{Wm}^{-2} \text{Hz}^{-1}$)

Les observations radioastronomiques se ramènent en fait simplement à la mesure du flux d'énergie émis par la source en fonction de la position dans la source et de la fréquence. Cette énergie est captée par une antenne caractérisée par sa

surface effective A_e (de l'ordre de 50 à 60% de la surface géométrique) et par son diagramme de rayonnement en puissance $P_n(\theta, \rho)$.

On montre aisément que la puissance disponible aux bornes de l'antenne dans la bande de fréquence $\Delta\nu$, peut se mettre sous la forme :

$$w = kT_A \cdot \Delta\nu \quad [KRAUS, 1966]$$

Elle est donc égale à la puissance de bruit qui serait fournie par la résistance d'antenne portée à une certaine température T_A , dite température d'antenne.

Cette température d'antenne est directement reliée à la température de brillance de la source T_a observée. Pour obtenir cette relation, il faut tenir compte des caractéristiques de l'antenne et de la source et, essentiellement, des extensions angulaires respectives de la source et du lobe principal de l'antenne [KRAUS, 1966] .

On peut caractériser globalement le radiotélescope par son rendement η et l'on a alors :

$$T_A = \eta T_a = \eta \frac{I(\nu) c^2}{2 k \nu^2}$$

III - 3 : EQUATION DE TRANSFERT. EPAISSEUR OPTIQUE.

En raison des densités extrêmement faibles du milieu interstellaire, nous avons vu qu'il n'est généralement pas possible de négliger l'émission spontanée. Dans ces conditions le bilan d'énergie établi en II - 1 doit être modifié.

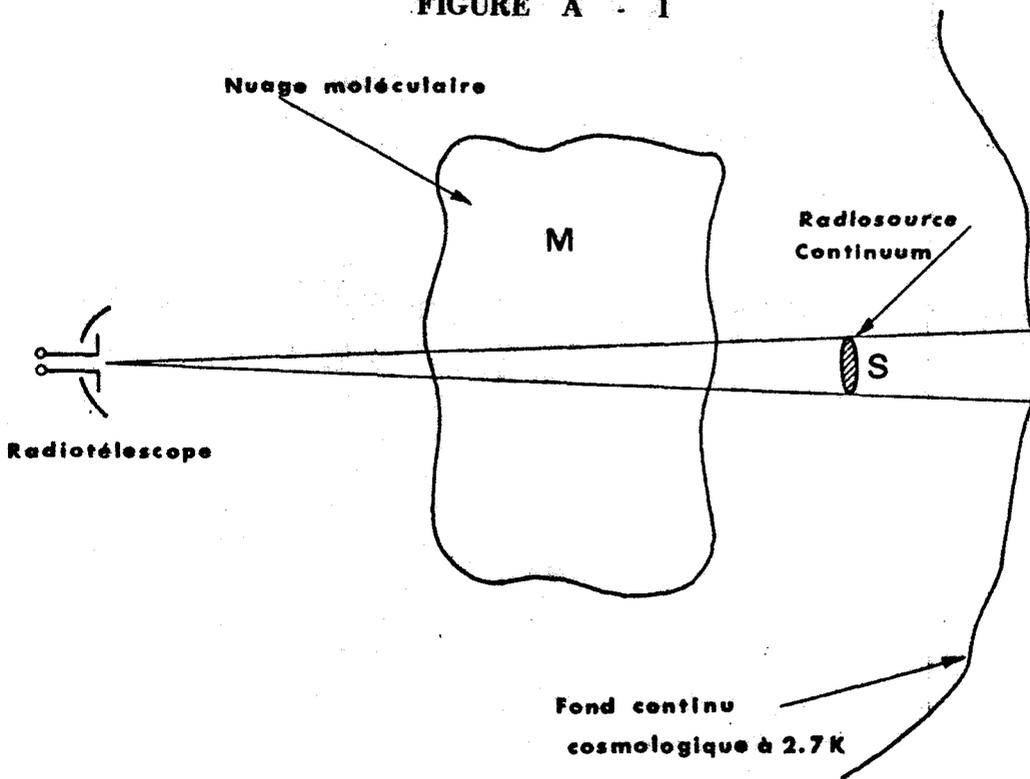
Si une source S est observée à travers un nuage moléculaire homogène (figure A - 1), de densité uniforme, on montre aisément que l'on a :

$$\begin{aligned} \frac{dI(\nu)}{dz} &= h\nu \left[(N_2 - N_1) \frac{B}{c} I(\nu) + \frac{A_{21} N_2}{4\pi} \right] g(\nu) \\ &= h\nu \left[(N_2 - N_1) B' I(\nu) + \frac{A_{21} N_2}{4\pi} \right] g(\nu) \end{aligned} \quad (A - 35)$$

en introduisant, comme il est courant en astrophysique un coefficient d'Einstein $B' = \frac{B}{c}$, lié à A_{21} par la relation

$$B' = \frac{c^2}{8\pi h \nu^3} A_{21}, \quad [\text{JEFFERIES, 1968}]$$

FIGURE A - I



Dans l'établissement de cette expression, on admet en général que la forme de raie $g(\nu)$ est la même pour l'émission spontanée, l'émission stimulée et l'absorption. Ceci n'est probablement pas vrai dans le cas des masers saturés [GOLDREICH et KWAN, 1974] .

En introduisant la température de brillance équivalente et en tenant compte de la relation liant les coefficients d'Einstein, on obtient :

$$\frac{dT(\nu)}{dz} = h\nu \left[\frac{c^2}{8\pi k \nu^2} N_2 A_{21} + (N_2 - N_1) \frac{c^2 A_{21}}{8\pi h \nu^3} T(\nu) \right] g(\nu)$$

(A - 36)

Il est commode de définir la température d'excitation des niveaux 1 et 2 (supposés non dégénérés) par :

$$N_2/N_1 = e^{-\frac{h\nu}{k T_{\text{ex}}}} = 1 - \frac{h\nu}{k T_{\text{ex}}}$$

La température d'excitation est égale à la température cinétique T_c du milieu quand les niveaux d'énergie sont à l'équilibre thermodynamique. Ce n'est généralement pas le cas dans le milieu interstellaire. Notons également qu'une inversion de population correspond à $T_{\text{ex}} < 0$.

L'équation (A - 36) se met alors sous la forme :

$$\frac{dT(\nu)}{dz} = \frac{8\pi^3 \nu_0^2 N_1}{3 c k T_{\text{ex}} (4\pi\epsilon_0)} |u_{12}|^2 g(\nu) \left[T_{\text{ex}} - T(\nu) \right]$$

où l'on voit apparaître le coefficient d'absorption $\alpha(\nu)$.

En introduisant l'épaisseur optique du milieu $d\tau = \alpha(\nu) dz$ on obtient finalement :

$$\frac{dT(\nu)}{T_{\text{ex}} - T(\nu)} = \alpha(\nu) dz = d\tau \quad \text{qui conduit à}$$

$$T_a = (T_i + T_s) e^{-\tau} + T_{\text{ex}} (1 - e^{-\tau}) \quad (\text{A - 37})$$

valable uniquement dans l'approximation de Rayleigh-Jeans

$$(h\nu/k \ll T_{\text{ex}} \text{ et } T_{\text{s}} + T_{\text{i}})$$

Le premier terme représente la contribution du rayonnement continuum de la radiosource à la température T_{s} et du rayonnement isotrope d'origine cosmologique caractérisé par la température $T_{\text{i}} = 2,7 \text{ K}$. $T_{\text{i}} + T_{\text{s}}$ peut être obtenu directement en observant la source en dehors du profil de raie ($\tau = 0$).

Le second terme correspond à l'émission propre du nuage, diminuée de l'autoabsorption.

L'épaisseur optique τ (opacité) s'obtient en intégrant sur la ligne de visée :

$$\tau = \int d\tau = \alpha \int N_1 dz = \alpha N_1$$

$N_1 = \int N_1 dz$ est la densité de colonne ou densité projetée pour le niveau inférieur de la transition.

Dans la pratique, on mesure

$$\Delta T_{\text{a}} = T_{\text{a}} - T_{\text{s}} = (1 - e^{-\tau}) (T_{\text{ex}} - T_{\text{s}}) \quad (\text{A} - 38)$$

- si $T_{\text{ex}} - T_{\text{s}} > 0$, la raie apparaît en émission
- si $T_{\text{ex}} - T_{\text{s}} < 0$, la raie apparaît en absorption
- si $T_{\text{ex}} - T_{\text{s}} = 0$, le nuage moléculaire est transparent.

En général, la température de brillance d'une source continuum diminue quand la fréquence augmente. Ceci implique que, dans le domaine millimétrique, les transitions sont pratiquement toujours vues en émission, alors que dans le domaine centimétrique, on peut les observer à la fois en absorption ou en émission.

III - 4 : DETERMINATION DE L'ABONDANCE DES MOLECULES

La détermination de l'abondance des molécules à partir de la mesure de T_{A} pose de nombreux problèmes et ne peut être menée à bien que dans certains cas.

Dans le domaine radio, on a :

$$\tau = \frac{K \int N_1 dz}{T_{\text{ex}}} = \frac{K N_1}{T_{\text{ex}}} = K' \frac{A_{21} N_1}{T_{\text{ex}}}$$

Si la raie est vue en absorption, l'intensité est proportionnelle à τ et donc à N_1/T_{ex} . Il n'est possible de calculer N_1 que si T_{ex} est connue.

Si la raie est vue en émission, il faut distinguer deux cas :

* le milieu est optiquement mince ($\tau \ll 1$):

$$T_a - T_s \approx \tau (T_{\text{ex}} - T_s)$$

soit

$$T_a \approx \tau T_{\text{ex}} = K' A_{21} N_1$$

Dans ce cas, on obtient directement la densité de colonne, mais il est nécessaire de s'assurer que le nuage est optiquement mince.

* le milieu est optiquement épais ($\tau \gg 1$):

$$T_a \approx T_{\text{ex}}$$

L'observation ne fournit que la température d'excitation.

Pour évaluer l'abondance des molécules, il est donc indispensable de pouvoir atteindre les trois quantités τ , T_{ex} et N_1 .

Épaisseur optique : elle peut s'obtenir en observant les substitutions isotopiques de la molécule étudiée. Si le rapport des intensités des transitions est très supérieur au rapport des abondances isotopiques prévisibles, la raie de la molécule la plus abondante est optiquement épaisse. C'est le cas général pour la molécule CO.

On peut également, quand c'est possible, observer les intensités relatives des composantes hyperfines d'une transition. Il faut néanmoins rester prudent dans l'interprétation des résultats car l'étude d'HCN a montré qu'un rapport d'intensité voisin du rapport théorique ne signifie pas nécessairement que la raie est optiquement mince [WANNIER et al, 1974]

Température d'excitation : elle est le plus souvent très différente de la température cinétique du milieu en raison de l'extrême dilution du milieu

interstellaire. La valeur de T_{ex} est obtenue directement si on observe une transition optiquement épaisse en émission (cas de C^{12}O). Elle peut également être obtenue par deux mesures, l'une dans la direction de la source continuum située derrière le nuage et l'autre dans une direction adjacente. On obtient dans ce cas simultanément τ et T_{ex} [KRAUS, 1966]. De telles mesures n'ont pu être faites jusqu'ici que sur les molécules CH, NH_3 et OH.

Des indications sur T_{ex} peuvent également être obtenues à partir des processus d'excitation des molécules. Dans ce cas il est nécessaire de s'appuyer sur un modèle et la détermination des paramètres physiques du nuage se fait en confrontant les valeurs de τ et T_{ex} obtenues théoriquement et expérimentalement.

Densité de colonne N_j : l'abondance totale des molécules est la somme des abondances dans chacun des niveaux

$$N_{\text{tot}} = \sum_j N_j$$

Il est souvent impossible d'obtenir cette information car on observe rarement un grand nombre de raies et il n'y a aucune raison de supposer que la température d'excitation est la même pour toutes les transitions.

III - 5 : NOTIONS SUR LES MASERS INTERSTELLAIRES.

Dans ce qui précède nous avons pu obtenir une description phénoménologique des observations en caractérisant la différence de population $N_1 - N_2$ par la température d'excitation T_{ex} , en général différente de la température cinétique T_c , sans chercher à savoir quel est le processus qui permet d'établir et de conserver cette différence. Pour décrire dans le détail les phénomènes d'excitation des molécules, il est nécessaire d'explicitier l'évolution des populations N_1 et N_2 sous l'influence des transitions radiatives, mais aussi des transitions induites par les collisions, en résolvant les équations dites de l'équilibre statistique :

$$\frac{dN_1}{dt} = \frac{dN_2}{dt} = 0$$

qui expriment que le taux de dépeuplement d'un niveau est égal au taux de peuplement provenant de tous les autres niveaux.

N_1 et N_2 dépendent évidemment de $I(\nu)$ et le rayonnement émergent du nuage est alors obtenu par résolution du système d'équations couplées transfert/équilibre statistique. Pour obtenir une description complète, il faut résoudre le système d'équations pour chaque couple de niveaux connectés par une transition autorisée. Dans le cas de OH par exemple, il peut être nécessaire de tenir compte de 28 niveaux.

L'hypothèse d'une amplification du rayonnement par des phénomènes du type maser naturel s'est en effet révélée indispensable pour expliquer l'émission non thermique de certaines molécules telles que OH, H_2O , SiO. Cette hypothèse est essentiellement basée sur les 4 propriétés suivantes :

a - Température de brillance très élevée, parfois supérieure à 10^{15} K. Compte tenu des dimensions des sources, une explication basée sur la seule émission spontanée nécessiterait des densités très élevées ($\sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$), très supérieures à la densité que l'on peut déduire de la largeur des raies en admettant qu'elles sont élargies par pression uniquement.

b - Rapport d'intensité non thermique et finesse des raies. L'observation des raies hyperfines de OH montre que l'on n'a pratiquement jamais un rapport d'intensité égal au rapport à l'équilibre thermique et qu'une composante peut être largement privilégiée par rapport aux autres. Ces anomalies d'intensité sont accompagnées en général par une largeur de raie très faible. Dans OH par exemple, les raies des états excités $J = 1/2$ ($2\pi_{1/2}$) et $J = 5/2$ ($2\pi_{3/2}$) ont des largeurs de quelques kHz, correspondant à des températures cinétiques de quelques dizaines de K, tout à fait insuffisantes pour peupler de manière significative ces mêmes états excités dans l'hypothèse d'une répartition thermique des populations.

c - Variations temporelles. La plupart des sources OH et H_2O présentent des variations temporelles d'intensité avec des périodes de une à plusieurs semaines. Ces périodes sont supérieures au temps de parcours de la lumière dans le milieu ($\Delta t = \frac{l}{c} \sim$ quelques mn) et ne peuvent pas non plus être interprétées par l'émission spontanée dont les variations temporelles se produiraient avec des temps caractéristiques de l'ordre de $1/A_{21} \approx 300$ ans pour OH.

Enfin, il semble que l'émission microonde des sources OH et H₂O associées à des étoiles IR soit corrélée à l'activité optique et IR de ces étoiles.

d - Polarisation Le rayonnement émis par les sources OH est souvent polarisé circulairement avec des taux très variables allant de 10 à 100%. L'interprétation en est fort difficile, mais exclut, au moins dans le domaine microonde, la possibilité d'un rayonnement purement thermique.

Il y a amplification par effet maser naturel dès qu'il y a inversion de population entre les deux niveaux N₁ et N₂. Dans ce cas la température T_{ex} et l'opacité sont négatives.

Les taux d'absorption W₁₂ et d'émission stimulée W₂₁ sont proportionnels à l'intensité du champ. Dans le cas d'un milieu où I(ν) varie peu avec la direction, on peut écrire

$$W_{if} = B'_{if} I(\nu) \frac{\Omega}{4\pi}$$

où Ω, angle solide dans lequel le faisceau se propage, dépend de la géométrie du milieu.

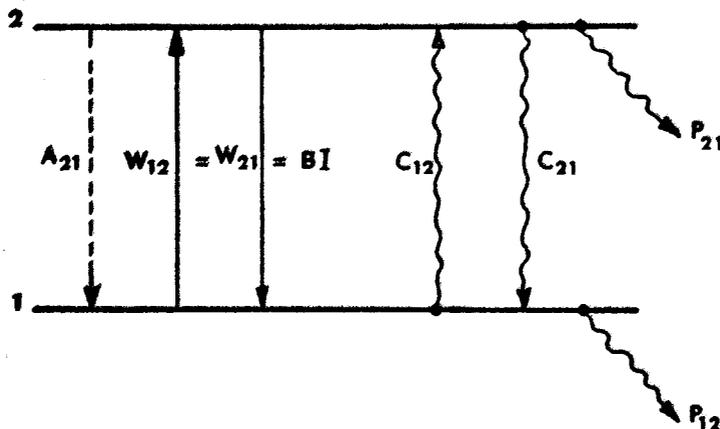


FIGURE A - II

Si C_{if} désigne la probabilité de transition collisionnelle entre les niveaux i et f concernés par l'effet maser et P_{if} la probabilité de transfert de population entre i et f par l'intermédiaire des autres niveaux k de la molécule (figure A - II), les équations de l'équilibre statistique conduisent alors à :

$$N_2 \left[W_{21} + A_{21} + C_{21} + P_{21} \right] = N_1 \left[W_{12} + C_{12} + P_{12} \right] \quad (\text{A} - 39)$$

L'inversion de population $\Delta N_0 = N_2^0 - N_1^0$ réalisée initialement n'est maintenue que si les collisions et le couplage radiatif entre ces niveaux restent faibles. A l'aide de la relation précédente, on montre aisément que dans un régime stationnaire, l'inversion effective $\Delta N = N_2 - N_1$ est liée à ΔN_0 par :

$$\Delta N = \Delta N_0 \frac{P_{12} - P_{21} + C_{12} - C_{21} - A_{21}}{1 + \frac{C_{12} + C_{21} + 2W_{21} + A_{21}}{P_{12} + P_{21}}} \cdot \frac{1}{P_{12} - P_{21}}$$

Dans le domaine microonde, $h\nu < k T_c$, et l'on a :

$C_{21} = C_{12} e^{\frac{h\nu}{k T_c}} \approx C_{12}$. On peut par ailleurs en général négliger l'émission spontanée du niveau 2 :

$$\Delta N = \frac{\Delta N_0}{1 + 2 \frac{W_{21} + C_{21}}{P_{12} + P_{21}}} \quad (\text{A} - 40)$$

L'équation de transfert s'écrit alors, en négligeant les collisions à l'intérieur de la transition maser :

$$\frac{dI(\nu)}{dz} = \frac{h\nu}{4\pi \Delta\nu} B' \frac{\Delta N_0}{1 + 2 \frac{\frac{B'\Omega}{4\pi} I(\nu)}{P_{12} + P_{21}}} I(\nu) g(\nu) \quad (\text{A} - 41)$$

qui se réécrit sous la forme :

$$\frac{dI(\nu)}{dz} = \alpha(\nu) \frac{I(\nu)}{1 + I(\nu)/I_s}$$

en posant

$$I_s = \frac{2\pi (P_{12} + P_{21})}{B' \Delta \Omega}$$

L'intégration donne aisément :

$$\text{Log} \frac{I(\nu, z)}{I(\nu, 0)} + \frac{I(\nu, z) - I(\nu, 0)}{I_s} = \alpha(\nu) z \quad (\text{A} - 42)$$

● Maser non saturé :

Si $I(\nu, 0) \ll I_s$, l'émission stimulée de 2 vers 1 reste faible devant la vitesse de pompage et l'on a :

$$I(\nu, z) = I(\nu, 0) e^{\tau(\nu)} \quad (\text{A} - 43)$$

Il y a amplification du rayonnement incident constitué par le rayonnement cosmologique et/ou celui de la radiosource située derrière le nuage, ou bien encore constitué par l'émission spontanée elle-même. Le gain du maser est défini par $e^{\tau(\nu)}$.

La relation précédente permet d'interpréter les températures de brillance très élevées observées dans les sources OH ou H₂O. Avec une température initiale de 10² K et une température observée de 10¹³ K, on calcule que τ_0 au centre de la raie est de l'ordre de 28. Dans le cas d'un milieu homogène, de densité uniforme et de longueur ℓ , on a :

$$\tau_0 = \frac{\lambda^2}{8\pi \Delta \nu} A_{21} \Delta N_0 \ell$$

Dans le cas de OH, $A_{21} \approx 10^{-10} \text{ s}^{-1}$, $\Delta \nu$ liée à l'effet Doppler de l'ordre de 10 kHz, $\ell \approx 10^{14} \text{ cm}$ et $\Delta N_0 / (N_1 + N_2) \approx 1\%$. On obtient alors comme densité : $N_1 \approx N_2 \approx 10^2 \text{ cm}^{-3}$, valeur beaucoup plus raisonnable que celle nécessaire dans une explication basée sur la seule émission spontanée.

Les observations montrent par ailleurs que les signaux issus des masers naturels, obtenus par amplification d'un rayonnement continuum ou de l'émission spontanée, sont de type gaussien. La largeur des raies est en général plus grande que la largeur homogène et est due essentiellement à l'effet Doppler.

En adoptant comme profil initial :

$$I(\nu, 0) = I(\nu_0, 0) e^{-\frac{(\nu - \nu_0)^2}{\Delta \nu_D^2}}$$

et comme profil au point z :

$$I(\nu, z) = I(\nu_0, z) e^{-\frac{(\nu - \nu_0)^2}{\Delta \nu^2(z)}}$$

L'équation (A - 43) permet d'exprimer la largeur de raie $\Delta \nu(z)$:

$$\Delta \nu(z) = \frac{\Delta \nu_0}{\sqrt{1 + \tau(z)}} \quad (\text{A - 44})$$

(Ce résultat s'obtient en développant en série les exponentielles et en identifiant les termes constants et les termes en $(\nu - \nu_0)^2$ [LITVAK, 1972]).

En régime non saturé, il y a retrécissement des raies par rapport à la largeur Doppler. Dans l'exemple précédent, on a $\Delta \nu(z) = \Delta \nu_D / 5$.

● Maser saturé : quand $I(\nu, z) > I_s$, la vitesse de pompage ne compense plus la vitesse d'émission stimulée ; le gain du maser a alors tendance à diminuer quand z croît.

L'équation (A - 42) montre alors que l'intensité croît linéairement avec z :

$$I(\nu, z) = I(\nu, 0) + \alpha(\nu) \cdot I_s \cdot z \quad (\text{A - 45})$$

relation qui montre en outre que dans le cas d'un maser saturé, la largeur de raie augmente pour tendre de nouveau vers la largeur Doppler.

GOLDREICH et KWAN (1974) ont cependant montré que ce raisonnement n'était plus vrai dans le cas où il y a emprisonnement du rayonnement dans des raies IR connectées aux deux niveaux concernés par l'émission maser. Dans ce cas, il peut y avoir retrécissement des raies durant l'amplification, même en régime saturé.

La théorie élémentaire exposée ci-dessus fait apparaître les principales caractéristiques des masers naturels mais ne peut pas prétendre rendre compte des observations dans le détail. Pour traiter rigoureusement la formation des raies, il faut résoudre les équations couplées transfert-équilibre statistique en chaque point du nuage, en introduisant tous ses paramètres physiques (dimensions, vitesse, densité...).

Il apparaît alors clairement que la détermination des caractéristiques des masers interstellaires à partir des observations est un problème extrêmement difficile dont la résolution ne peut être menée à bien que si l'on sait construire un modèle adapté au nuage considéré. [GUIBERT et NGUYEN - Q.RIEU, 1977 - GUIBERT et al, 1977] . Notre connaissance de ces objets reste donc encore très incomplète. Cependant, à côté d'émissions masers relativement faibles ($T_B \approx 5K$) provenant de régions très étendues ($\sim 10^5$ U.A.; 1 U.A. = $1,5 \cdot 10^8$ km) et de densité moyenne ($n_{H_2} \approx 10^3 \text{ cm}^{-3}$), des émissions très intenses ($T_B \approx 10^{15}$ K) provenant de régions beaucoup plus compacte (~ 10 U.A.) et relativement denses (10^4 à 10^7 cm^{-3}) ont été mises en évidence par des mesures interférométriques à très grandes bases. Le tableau A - VIII donne les paramètres physiques de quelques masers OH et H_2O caractéristiques.

La physique de ces masers naturels présente un intérêt considérable dans la mesure où ils sont souvent associés à des étoiles IR et sont donc susceptibles d'apporter de précieuses informations sur la genèse et l'évolution de ces objets.

TABLEAU A - VIII

Propriétés physiques des Masers OH et H₂O. Caractéristiques des quelques composantes spectrales les plus brillantes (d'après BAUDRY, 1975)

Source	Fréquence (GHz)	Distance (kpc)	Luminosité dans une seule composante (erg/s)	Largeur de raie (kHz)	Dimension (cm)	Dimension Maximum (cm)	Température de brillance (K)	Opacité microonde (maser non saturé)
W49	1.665	14.5	5×10^{29}	5	10^{16}		10^{11}	> 18
W3 (OH)	1.665	3	10^{28}	2	2×10^{14}	$< 10^{17}$	10^{13}	> 23
Orion	1.665	0.5	5×10^{25}	6	$< 3 \times 10^{13}$		$> 10^{12}$	> 21
NMLCyg	1.612	0.5	5×10^{27}	4	6×10^{14}		4×10^{10}	> 11
W49	22.235	14.5	5×10^{32}	50	7×10^{13}	$< 10^{16}$	10^{15}	> 28
W3 (OH)	22.235	3	10^{30}	80	$< 7 \times 10^{13}$		$> 3 \times 10^{12}$	> 22
Orion	22.235	0.5	10^{29}	50	6×10^{12}	$< 10^{16}$	3.5×10^{13}	> 24
VYCMa	22.235	1	2×10^{29}	70	$< 3 \times 10^{13}$		$> 3 \times 10^{12}$	> 22



B - SPECTROSCOPIE EXPERIMENTALE

DES MOLECULES INSTABLES

Les molécules instables apparaissent comme espèces transitoires au cours de certaines réactions chimiques. Par suite des réactions de recombinaison, ces molécules ont une durée de vie limitée qui dépend de la nature du radical et des conditions expérimentales. Dans les conditions de pression et de température de la spectroscopie MO classique, elle peut aller de quelques centaines de ms pour le radical SO à moins de 10 ms pour OH. Des durées de vie encore plus courtes doivent être envisagées pour des molécules telles que CN, CO⁺, N₂H⁺ dont la détection au laboratoire n'a été faite que très récemment, grâce à des spectromètres utilisant des dispositifs de traitement numérique du signal [WOODS, 1974] .

La production des radicaux libres et des molécules instables nécessite donc que l'enceinte où se fait l'observation soit vidée en permanence des produits de recombinaison du radical et que les réactions chimiques utilisées pour les produire soient suffisamment efficaces pour obtenir une concentration stationnaire élevée dans la cellule d'absorption. Par ailleurs, la concentration de l'espèce instable varie d'un point à l'autre de la cellule. Pour connaître la concentration en un point, il est donc nécessaire de tenir compte des phénomènes de transport (diffusion, pompage) et des réactions de création et de recombinaison du radical. En raison de ces nombreux problèmes spécifiques, il est clair que les spectromètres utilisés dans l'étude des molécules stables ne conviennent plus et qu'il est nécessaire de concevoir des cellules d'absorption adaptées à l'étude des espèces transitoires.

I : FORMATION ET DESTRUCTION DES MOLECULES INSTABLES

Dans la plupart des méthodes de production couramment utilisées en spectroscopie MO, les réactions qui créent les radicaux ont lieu en phase gazeuse. Par contre, les réactions de recombinaison du radical peuvent être de deux types :

- * réactions en phase gazeuse, dont l'importance dépend des constantes de vitesse des réactions et des concentrations des différentes molécules présentes dans le mélange.

- * réactions sur les parois de la cellule d'absorption, qui dépendent, pour une molécule donnée, de la nature de la paroi et des traitements qu'elle a subi.

Pour évaluer l'importance relative des différents processus qui déterminent la concentration d'une espèce en un point du milieu réactionnel, nous considérerons la structure type d'un spectromètre à radicaux qui comprend :

- * une cellule d'absorption constituée d'un tube de pyrex de diamètre $2R$.

- * un tube d'arrivée de gaz dans lequel le radical est créé (diamètre $2r$).

L'injection du radical se fait donc en point de la cellule d'absorption. Les conclusions que nous tirerons de cette étude ne s'appliqueront pas au cas où les radicaux sont créés en tout point de la cellule d'absorption, par exemple au sein d'une décharge électrique.

La détermination des concentrations de chacun des n constituants du mélange gazeux nécessite la résolution d'un système de n équations aux dérivées partielles non linéaires couplées. La résolution exacte d'un tel système ne peut se faire qu'à l'aide du calcul numérique. La mise en oeuvre de techniques aussi élaborées serait sans rapport avec le but recherché dans cette partie, qui est de dégager les caractéristiques

principales d'un spectromètre pour molécules instables à partir d'une évaluation semi quantitative des propriétés chimiques du milieu réactionnel. Nous nous contenterons donc d'expressions littérales simples en précisant à chaque fois les approximations faites.

I - 1 : RÉACTIONS EN PHASE GAZEUSE

a - GENERALITES

Aux faibles pressions propres à la spectroscopie MO, seules les réactions bimoléculaires sont importantes [BENSON, 1960] .

Si on considère la réaction :

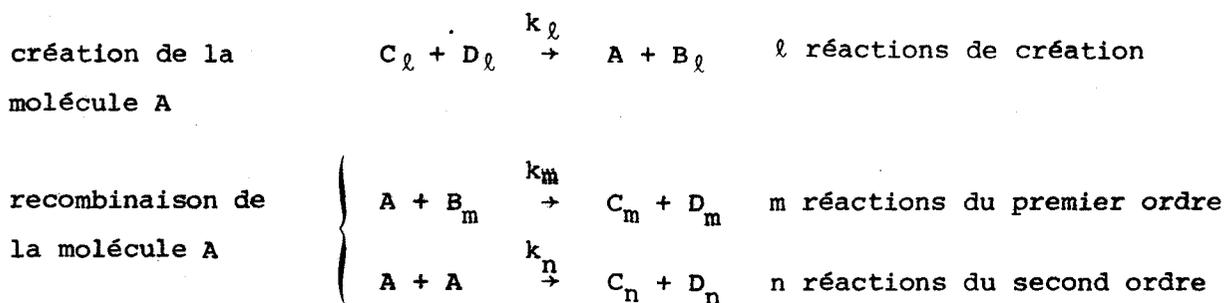


on sait que la concentration des différents constituants du mélange est à tout instant régie par :

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A][B] = -\frac{d[B]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} = \frac{d[D]}{dt}$$

où k est la constante de vitesse de la réaction étudiée, que nous exprimerons en $\text{cm}^3 \text{molécule}^{-1} \text{s}^{-1}$.

Dans le cas général où plusieurs réactions concurrentes se produisent simultanément, on peut avoir :



On a alors :

$$\frac{d[A]}{dt} = R_A = \sum_{\ell} k_{\ell} [C_{\ell}][D_{\ell}] - \sum_m k_m [A][B_m] - \sum_n 2k_n [A]^2$$

En tenant compte du transport des molécules d'une part par diffusion et d'autre part par pompage, REED et RABINOVITCH (1955) ont établi l'équation de diffusion qui fixe la concentration stationnaire de A en tout point (z,r) d'un tube cylindrique :

$$D_A \nabla^2 [A] - v \frac{\partial [A]}{\partial z} + R_A = 0 \quad (B - 3)$$

où v est la vitesse moyenne du flux gazeux, supposée indépendante de r.

D_A est le coefficient de diffusion de A dans le mélange.

Le calcul de D_A se fait par la relation: [PACEY et POLANYI, 1971]

$$\frac{1}{D_A} = \frac{1}{1 - \frac{[A] M_A}{\sum_j [j] M_j}} \sum_{j \neq A} \frac{x_j}{D_{Aj}} \quad (B - 4)$$

où j désigne les différents constituants du mélange

- . M_j et $[j]$ respectivement leur masse molaire en g et leur concentration en cm^{-3} .
- . x_j est la fraction molaire de l'espèce j.
- . D_{Aj} est le coefficient de diffusion binaire de A dans j.

$$D_{Aj} \text{ est donné par } D_{Aj} = \frac{1,4123 \cdot T^{3/2}}{p \sigma_{Aj}^2 \Omega_{D_{Aj}}} \sqrt{\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_j}}$$

Dans cette expression :

- . p est la pression totale exprimée en torr
- . σ_{Aj} le diamètre de collision en Å
- . $\Omega_{D_{Aj}}$ est une intégrale d'interaction dont la valeur est voisine de 1 [HIRSCHFELDER et al, 1954].

Dans ces conditions, le coefficient de diffusion s'exprime en $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$.

Dans l'hypothèse où $\Omega_{D_{Aj}}$ est égal à 1, on retrouve le résultat obtenu en théorie cinétique des gaz dans l'hypothèse des sphères rigides :

$$D_{Aj} = \frac{1,4123 \cdot T^{3/2}}{p \sigma_{Aj}^2} \sqrt{\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_j}} \quad (B - 6)$$

avec les mêmes unités que précédemment.

Pour effectuer les calculs, nous supposons que la concentration [A] est indépendante de r. Cette hypothèse est bien vérifiée si les dimensions transversales sont suffisamment faibles pour que la diffusion radiale soit rapide devant la diffusion longitudinale. Ceci est vrai tant que la pression est faible ($p < 1$ torr), ce qui est toujours le cas en spectroscopie MO.

Remarque : En fait, dans le cas général des réactions en phase gazeuse, l'écoulement se fait en régime laminaire et la concentration de A présente un profil transversal parabolique - POIRIER et CARR (1971) ont développé une méthode générale valable dans une très large gamme de pression. Comme dans ce paragraphe, nous ne cherchons qu'à fixer l'ordre de grandeur des processus qui interviennent, nous nous contenterons de l'approximation précédente, assez bien vérifiée dans le domaine de pression qui nous intéresse.

Nous prendrons comme condition aux limites :

$$[A]_{z=0} = [A]_0$$

$$\lim_{z \rightarrow \infty} [A] = 0, \quad \lim_{z \rightarrow \infty} \frac{d[A]}{dz} = 0 \quad (B - 7)$$

ce qui correspond au cas d'un radical créé hors de la cellule et introduit dans celle-ci au point $z = 0$. Dans le cas général de plusieurs réactions de recombinaison concurrentes d'ordres différents, il n'est pas possible d'obtenir de solution analytique de l'équation de diffusion (B - 3). Nous envisagerons donc successivement le cas des réactions du premier ordre et du second ordre.

b - REACTIONS DU PREMIER ORDRE

On a dans ce cas $R_A = k [B] [A]$

L'équation de diffusion (B - 3) possède une solution analytique :

$$[A] = [A]_0 \exp [(\alpha - \beta)z]$$

$$\text{où } \alpha = \frac{v}{2D_A}$$

$$\beta^2 = \alpha^2 + \frac{k [B]}{D_A}$$

Cette solution présente deux cas limites :

$$\text{* diffusion prépondérante : } [A] = [A]_0 \exp\left(-\sqrt{\frac{k [B]}{D_A}} z\right) \quad (\text{B - 8})$$

$$\text{* pompage prépondérant : } [A] = [A]_0 \exp\left(-\frac{k [B]}{v} z\right) \quad (\text{B - 9})$$

Appliquons ces résultats au calcul de la concentration d'une molécule instable dont la recombinaison est caractérisée par la constante $K = k [B]$, exprimée en s^{-1} ; nous envisageons successivement le cas de la cellule d'absorption ($L = 50 \text{ cm}$; $\varnothing = 12 \text{ cm}$) et un tube d'entrée de gaz ($l = 15 \text{ cm}$; $\varnothing = 2 \text{ cm}$). La circulation des gaz est assurée par une pompe dont le débit est $Q = 20 \text{ l/s}$ à la pression de travail dans la cellule d'absorption $p_0 = 10 \text{ mtorr}$.

L'affectation de valeurs numériques aux différents paramètres rend l'exposé plus lourd mais est indispensable si l'on veut chiffrer l'importance relative des différents processus. Nous nous placerons toujours dans les conditions typiques d'une expérience sur le radical OH produit par réaction entre NO_2 et l'hydrogène atomique (cf. chapitre II).

a) Cellule d'absorption. Son diamètre étant important, on peut négliger les pertes de charge. Dans ces conditions, le débit de 20 l/s confère au gaz une vitesse constante d'environ $1,5 \text{ m/s}$. A une pression de 10 mtorr , les équations (B4 et B6) permettent de calculer pour OH un coefficient de diffusion de $27000 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Les résultats obtenus à l'aide de

ces valeurs sont reportés sur la figure B - I qui montre que le transport dans lacellule d'absorption est assuré entièrement par la diffusion et que l'influence du pompage est négligeable, au moins pour une molécule légère telle que OH.

β) Tubes d'arrivée de gaz. Ces tubes étant de faible diamètre, la vitesse et la pression du gaz varient en chaque point en raison de pertes de charges importantes. Compte tenu des débits réalisables dans nos conditions, l'écoulement reste cependant laminaire et on montre aisément que la pression en tout point z du tube est donnée par :

$$p(z) = p_0 \sqrt{1 + \frac{256\mu Q(\ell - z)}{\pi p_0 d^4}} \quad (\text{C.G.S.})$$

où μ est le coefficient de viscosité dynamique.

La vitesse est alors :

$$v(z) = \frac{4p_0 Q}{\pi d^2} \frac{1}{p(z)}$$

Il est commode de définir une vitesse et une pression moyenne :

$$\bar{v} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{p_0 Q}{\pi \mu \ell}}$$

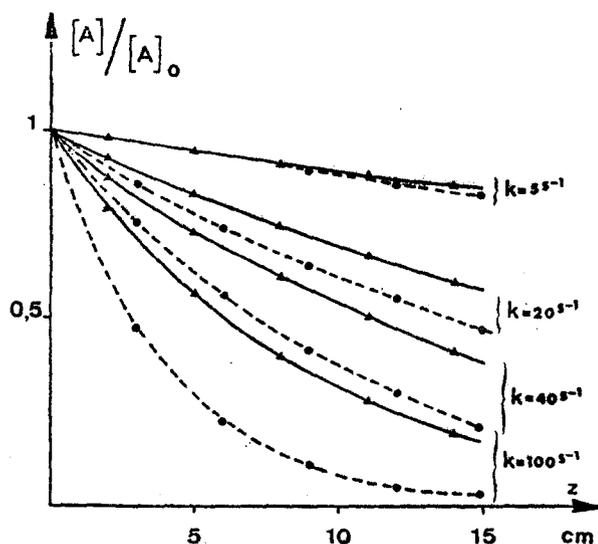
$$\bar{p} = \frac{10}{d^2} \sqrt{\frac{p_0 \cdot \mu \cdot Q \cdot \ell}{\pi}}$$

En adoptant pour μ la valeur $90 \cdot 10^{-6}$ poise correspondant à l'hydrogène, on trouve alors :

$$\bar{v} = 400 \text{ cm s}^{-1} \quad \text{et} \quad \bar{p} = 200 \text{ mtorr}$$

A cette pression le coefficient de diffusion est de l'ordre de $4000 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. La figure B - 1 présente l'évolution du rapport $[A] / [A_0]$ en fonction de la distance z pour différentes valeurs du paramètre K. On constate que pour des valeurs de K faibles, l'essentiel du transport se fait par pompage, mais que la diffusion devient rapidement importante dès que K augmente.

FIGURE B - I : Recombinaison du radical OH - Concentration en fonction de la distance - Réaction du 1er ordre - Débit : $Q = 20 \text{ l s}^{-1}$



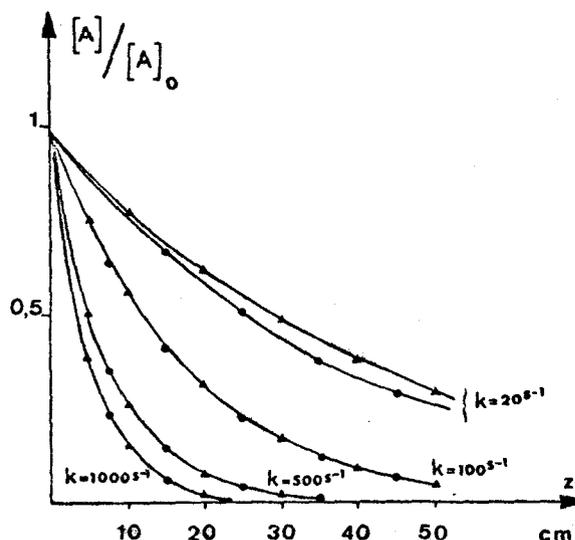
Arrivée de gaz ($\phi=2 \text{ cm}$, $l=15 \text{ cm}$)

▲ : pompage + diffusion

○ : pompage seul

$D_A = 4\,000 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$

$p = 200 \text{ mtorr}$



Cellule d'absorption ($\phi=12 \text{ cm}$)

▲ : pompage + diffusion

○ : diffusion seule

$D_A = 27\,000 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$

$p = 10 \text{ mtorr}$

Nous avons envisagé ici le cas extrême de l'hydrogène moléculaire. Pour une molécule plus lourde telle que le radical SO, on montrerait aisément que le mode de transport prépondérant est le pompage et qu'il y a donc intérêt à augmenter le débit de la pompe afin d'obtenir dans la cellule d'absorption une concentration initiale maximum. Ceci est bien illustré par la figure B - II qui donne la concentration à l'extrémité du tube d'arrivée de gaz en fonction du débit Q , pour différentes valeurs de K .

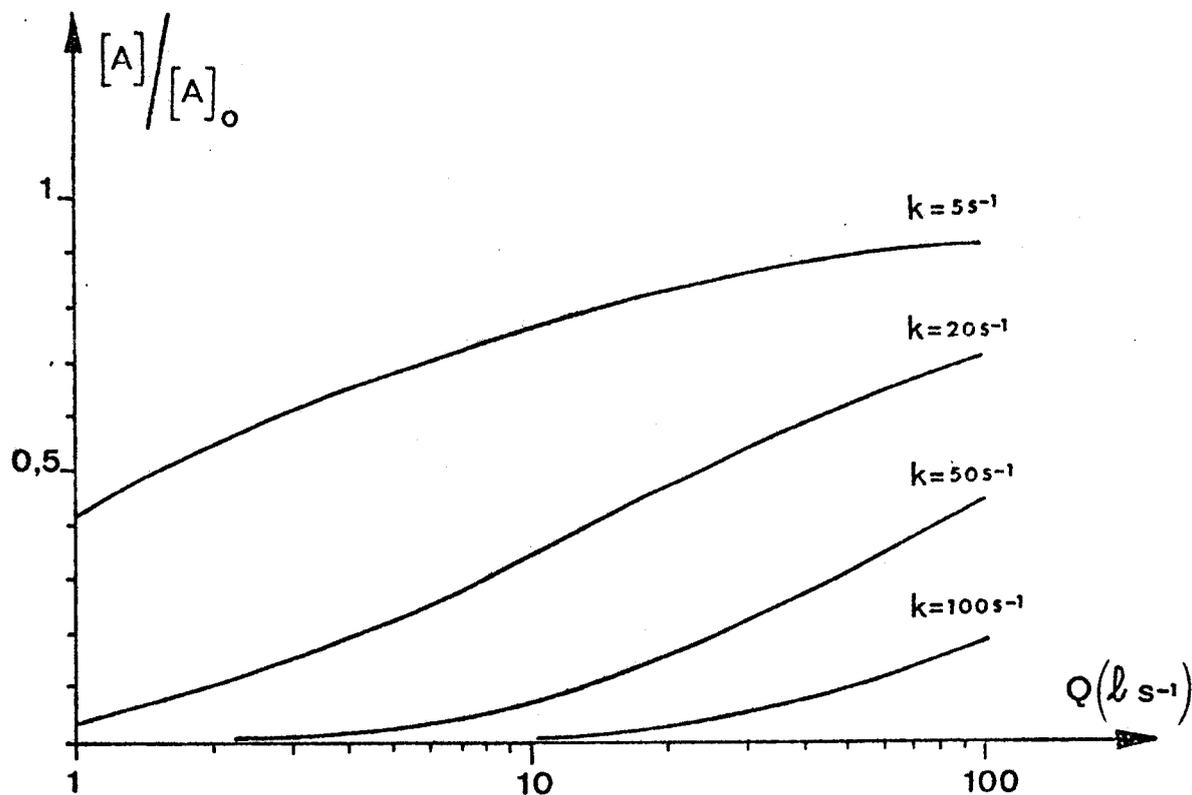


FIGURE B - II

Réaction du premier ordre - Concentration en fonction du débit, à l'extrémité d'un tube d'arrivée de gaz ($l=15$ cm).

c - REACTIONS DU SECOND ORDRE

On a cette fois $R_A = -k[A]^2$

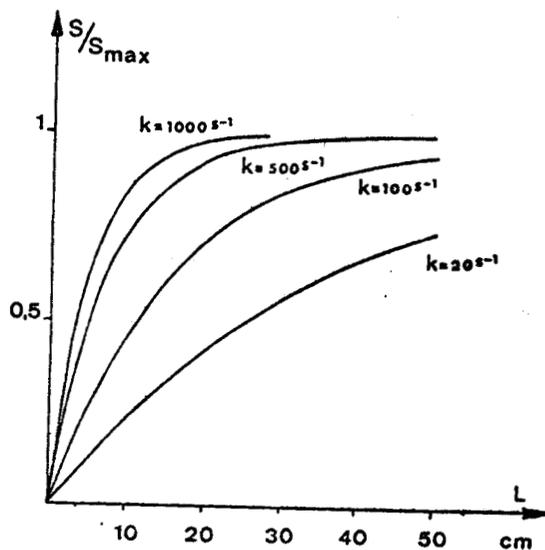
L'équation de diffusion (B - 3) ne possède pas de solution littérale dans ce cas. Nous pouvons cependant la simplifier en remarquant que la "consommation" du radical par une réaction du second ordre est du même ordre de grandeur que celle obtenue par les réactions du premier ordre étudiées précédemment. On pourra donc comme ci-dessus négliger la diffusion dans les tubes d'arrivée de gaz et le pompage dans la cellule d'absorption.

On obtient alors, pour un tube d'arrivée de gaz :

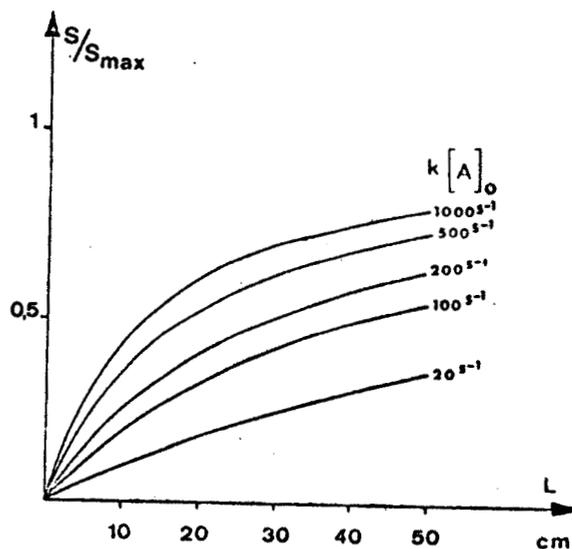
$$[A] = \frac{[A]_0}{\frac{k[A]_0}{v}z + 1} \quad (B - 10)$$

dont l'évolution en fonction de z est donnée sur la figure B - III, pour différentes valeurs de $k [A]_0$.

FIGURE B - III



Arrivée de gaz $p = 200$ mtorr



Cellule d'absorption $p = 10$ mtorr

Recombinaison du radical OH - Concentration en fonction de la distance - Réaction du second ordre - $Q = 20 \text{ l s}^{-1}$

En négligeant le pompage, on obtient dans la cellule d'absorption :

$$[A] = \frac{[A]_0}{\left(\sqrt{\frac{k [A]_0}{6 D_A}} z + 1 \right)^2} \quad (\text{B} - 11)$$

dont la variation est donnée sur la figure B - III



d - CALCUL DU SIGNAL OBSERVE

La puissance absorbée à la fréquence de résonance $\nu = \nu_0$ par une tranche de gaz d'épaisseur dz de coordonnée z est donnée par :

$$\frac{dI}{I} = - \alpha(z) dz$$

avec $\alpha_{\max}(z) = C \cdot \frac{[A(z)]}{\Delta \nu(z)}$ (cf eq (A - 26))

Si la concentration de l'espèce instable est faible devant celle des autres constituants du mélange gazeux, l'élargissement de la transition observée provient essentiellement des chocs avec les molécules étrangères. Dans ces conditions, on peut admettre que $\Delta \nu(z)$ est constant en tout point de la cellule d'absorption et l'on a :

$$\frac{dI}{I} = - C' [A(z)] dz$$

Si la cellule a une longueur L :

$$\int_0^L \frac{dI}{I} = - C' \int_0^L [A(z)] dz$$

soit

$$I = I_0 e^{-C' \int_0^L [A(z)] dz} \approx I_0 \left(1 - C' \int_0^L [A(z)] dz \right)$$

On a donc : $\Delta I = I_0 C' \int_0^L [A(z)] dz$

Dans les conditions habituelles de la spectroscopie MO, la détection est linéaire : le signal observé S est proportionnel à ΔI , soit :

$$S = F \cdot \Delta I = F \cdot I_0 C' \int_0^L [A(z)] dz \quad (B - 12)$$

a) Réactions du 1er ordre : Dans la cellule d'absorption,

on a $[A(z)] = [A]_0 \exp\left(-\sqrt{\frac{K}{D_A}} z\right)$ (eq(B - 8))

soit $S = F P_0 \cdot C' [A]_0 \sqrt{\frac{D_A}{K}} \left[1 - \exp\left(-\sqrt{\frac{K}{D}} L\right)\right]$

Quand $L \rightarrow \infty$, $S \rightarrow F I \cdot C' [A]_0 \sqrt{\frac{D_A}{K}} = S_{\max}$

qui représente le signal maximum susceptible d'être observé.

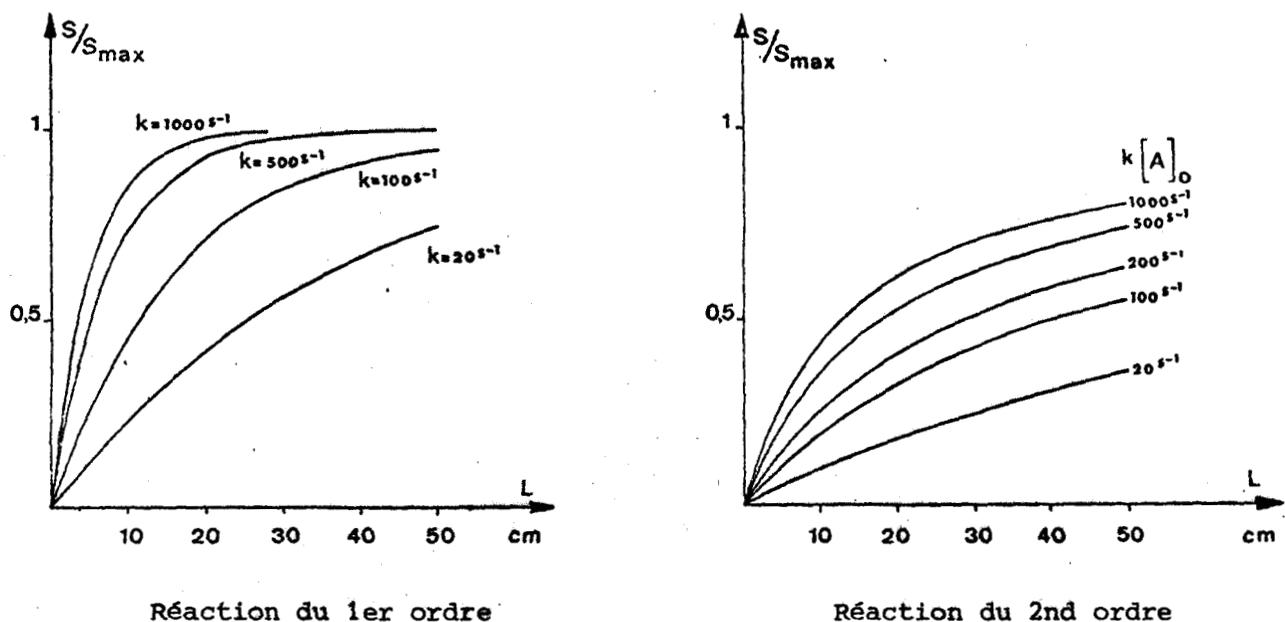
La figure (B - IV) donne l'évolution du rapport

$$\frac{S}{S_{\max}} = 1 - \exp\left(-\sqrt{\frac{K}{D_A}} L\right) \quad (B - 13)$$

en fonction de L , pour différentes valeurs de K .

Pour des molécules instables dont la durée de vie est de l'ordre de 10 ms ou inférieure, 90% du signal d'absorption maximum est obtenue avec des cellules de moins de 50 cm de long.

FIGURE B - IV



Recombinaison du radical OH - Calcul du signal observé en fonction de la longueur de la cellule.

B) Réactions du second ordre : dans la cellule d'absorption

on a cette fois :

$$[A(z)] = \frac{[A]_0}{\left(\sqrt{\frac{k [A]_0}{6 D_A}} z + 1 \right)^2}$$

En posant $a = \sqrt{\frac{k [A]_0}{6 D}}$, on obtient :

$$\frac{\Delta I}{I} = \frac{C' [A]_0}{a} \frac{aL}{aL + 1} \quad \text{soit} \quad S = F \cdot I_0 \frac{C' [A]_0}{a} \frac{aL}{aL + 1}$$

Quand $L \rightarrow \infty$, $S \rightarrow S_{\max} = F I_0 \frac{C' [A]_0}{a}$

et

$$\frac{S}{S_{\max}} = \frac{aL}{aL + 1} \quad (B - 14)$$

L'évolution de ce rapport en fonction de L est donnée sur la figure B - IV. Dans le cas de réactions du second ordre, même rapides, l'absorption observée dans une cellule de 50 cm ne représente que 60% de l'absorption maximum.

I - 2 : REACTIONS SUR PAROI

Des réactions hétérogènes de recombinaison peuvent se produire au niveau des parois. L'importance relative de ces réactions par rapport aux réactions homogènes sera d'autant plus grande que la diffusion sera le mode de transport prépondérant des molécules, donc que la pression sera plus faible.

L'étude de la cinétique de ces réactions a montré qu'elles étaient, dans une large gamme de pression, du premier ordre par rapport à la concentration en radicaux [LAIDLER, 1949].

L'interaction entre la surface et le gaz est caractérisée par le coefficient γ qui représente la probabilité qu'a une molécule atteignant la surface de disparaître par réaction avec une espèce adsorbée sur la paroi.

Ce coefficient varie donc entre 1 (toute molécule atteignant la surface disparaît) et 0 (la surface est totalement inerte pour la molécule considérée). Pour une espèce chimique donnée, la valeur de γ dépend de la nature de la surface : pour les atomes d'hydrogène par exemple, γ vaut environ 0,1 à 0,2 pour la plupart des métaux, 10^{-3} pour l'aluminium et $7,5 \cdot 10^{-4}$ pour le pyrex [WOOD et WISE, 1958].

a - CALCUL DE LA CONCENTRATION EN TOUT POINT DE LA CELLULE

WISE et ABLow (1958) ont étudié la recombinaison hétérogène des atomes à la surface de cellules cylindriques, en régime stationnaire et en cellules closes. Cette théorie s'applique sans difficulté au cas des molécules instables dans nos conditions expérimentales puisque comme précédemment, il est possible de négliger le pompage dans la cellule d'absorption.

Si on considère avec ces auteurs un tube de rayon R infiniment long, la solution de l'équation de diffusion est donnée par l'expression suivante, qui fixe la concentration de la molécule en tout point (z,r) du tube :

$$\frac{[A]}{[A]_0} = 2 \sum_{i=1}^{\infty} \frac{J_0(\alpha_i \frac{r}{R}) \exp(-\alpha_i \frac{z}{R})}{\alpha_i (1 + \delta^2 \alpha_i^2) J_1(\alpha_i)} \quad (B - 15)$$

en adoptant les mêmes conditions aux limites que précédemment.

Dans cette expression, δ est un nombre sans dimension défini par :

$$\delta = \frac{4D}{\gamma \bar{c} R}$$

où D est le coefficient de diffusion de la molécule dans le mélange et \bar{c} la vitesse quadratique moyenne de l'espèce qui réagit :

$$\bar{c} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$$

J_0 et J_1 sont les fonctions de Bessel de première espèce. Les quantités α_i sont les racines de l'équation :

$$J_0(\alpha_i) = \delta \alpha_i J_1(\alpha_i)$$

Ces racines sont tabulées dans l'article de WISE et ABLOW (1958).

Le calcul des premiers termes de l'équation (B - 15) montre que si le rapport z/r est supérieur à 1, on peut, avec une bonne approximation, ne tenir compte que du premier terme.

D'autre part, si $\delta > 1$:

$$\alpha_1 \approx \sqrt{\frac{2}{\delta}} \quad \text{et} \quad J_1(\alpha_1) \approx \frac{\alpha_1}{2} \approx \sqrt{\frac{1}{2\delta}}$$

Dans ces conditions, on a :

$$J_0\left(\alpha_1 \frac{r}{R}\right)_{r=R} = J_0(\alpha_1) \approx \left(1 - \frac{\alpha_1^2}{4}\right) \approx 1 = J_0\left(\alpha_1 \frac{r}{R}\right)_{r=0}$$

qui montre que la concentration du radical est pratiquement indépendante de r .

La concentration en z est alors :

$$\frac{[A]}{[A]_0} = \frac{2 \exp\left(-\alpha_1 \frac{z}{R}\right)}{\alpha_1 (1 + \delta^2 \alpha_1^2) J_1(\alpha_1)} = \frac{2\delta}{1 + 2\delta} \exp\left(-\sqrt{\frac{2}{\delta}} \frac{z}{R}\right) \quad (\text{B} - 16)$$

Pour préciser l'importance de ces réactions de paroi aux pressions utilisées en spectroscopie M.O., nous prendrons encore l'exemple du radical OH pour lequel nous avons à 10 mtorr et 300° K :

$$D_{\text{OH}} \approx 30\,000 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \quad \text{et} \quad \bar{c} \approx 60\,000 \text{ cm s}^{-1}$$

soit, en unités C.G.S., $\delta \approx \frac{2}{\gamma R}$ qui montre qu'avec les valeurs numériques habituelles $\delta > 100$.

L'équation précédente devient :

$$\frac{[A]}{[A]_0} = \exp\left(-\sqrt{\frac{2}{\delta}} \cdot \frac{z}{R}\right)$$

Il convient de rappeler que cette expression a été obtenue en supposant que les radicaux se détruisent uniquement par réactions sur la paroi.

Cette équation présente une analogie formelle avec celle obtenue dans le cas d'une réaction homogène du premier ordre (ep B - 8). On peut alors introduire une constante de recombinaison sur la paroi k_p , définie par la relation :

$$\sqrt{\frac{k_p}{D}} = \frac{1}{R} \sqrt{\frac{2}{\delta}}$$

Compte tenu de l'expression de δ , on retrouve la relation bien connue [Ter MEULEN, 1970 - MORGAN et SCHIFF, 1963] :

$$k_p = \frac{\bar{\gamma}c}{2R} \quad (B - 17)$$

b - CALCUL DU SIGNAL OBSERVE

L'influence des parois sur le signal observé apparaît clairement si on calcule la puissance absorbée dans une cellule de longueur L , pour différentes valeurs de son diamètre $2R$.

D'une manière analogue à celle du paragraphe I - 1 - d, on montre que le signal observé S est donné par :

$$S = F \cdot I_0 \cdot C' [A]_0 \left(\frac{1}{R} \sqrt{\frac{2}{\delta}} \right)^{-1} \left\{ 1 - \exp \left(- \sqrt{\frac{2}{\delta}} \cdot \frac{L}{R} \right) \right\}$$

En l'absence de toute réaction de paroi, le signal observé serait :

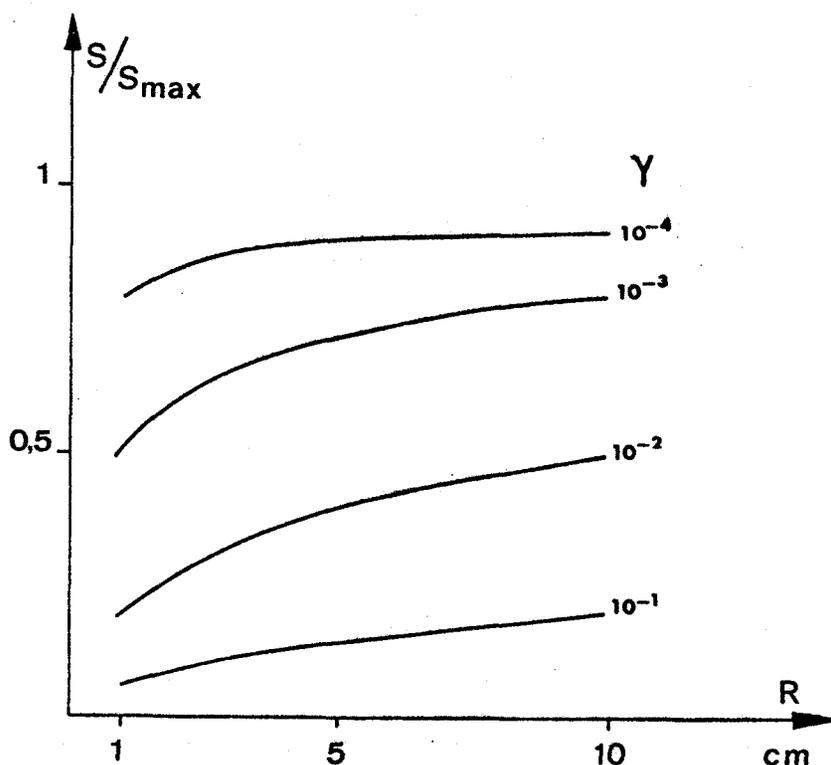
$$S_{\max} = F \cdot I_0 \cdot C' [A]_0 L, \quad \text{puisque nous avons}$$

admis que seules les réactions de paroi intervenaient pour détruire la molécule étudiée.

On a donc :

$$\frac{S}{S_{\max}} = \frac{1 - \exp \left\{ - \frac{L}{R} \sqrt{\frac{2}{\delta}} \right\}}{\frac{L}{R} \sqrt{\frac{2}{\delta}}} \quad (B - 18)$$

FIGURE B - V



Recombinaison du radical OH - Réaction de paroi -
Signal observé en fonction du rayon de la cellule.

La figure B - V montre l'évolution de ce rapport en fonction du diamètre de la cellule, pour différentes valeurs de γ . On constate que pour des surfaces métalliques ($\gamma \sim 10^{-1}$), l'effet des parois est catastrophique quel que soit le diamètre de la cellule. Pour des cellules en pyrex au contraire ($\gamma \sim 10^{-3}$), on arrive assez vite ($R \sim 5$ à 6 cm) à des valeurs de S/S_0 voisines de 70%. Un gain supplémentaire ne pourrait être obtenu qu'en augmentant de manière prohibitive le diamètre de la cellule d'absorption.

Dans ce paragraphe, nous avons limité notre étude à des problèmes à symétrie cylindrique. Grâce à un certain nombre d'approximations qui ont été précisées, nous avons pu obtenir des expressions littérales relativement simples permettant d'interpréter au moins semi quantitativement les phénomènes de recombinaison qui interviennent dans les tubes d'arrivée de gaz ou dans les cellules d'absorption à propagation libre. Comme nous le verrons dans

le paragraphe suivant, d'autres types de cellules peuvent néanmoins être utilisés. Dans ce cas, les résultats précédents permettront de prévoir qualitativement les phénomènes, en assimilant le diamètre $2R$ à une dimension caractéristique du dispositif expérimental : dans le cas très fréquemment rencontré d'une cellule plan-parallèle, cette grandeur sera évidemment la distance entre les deux plateaux.

II : APPLICATION A LA CONCEPTION D'UN SPECTROMETRE MICROONDE

DESTINE A L'ETUDE DES MOLECULES INSTABLES

Nous allons utiliser les considérations générales développées dans les paragraphes précédents pour tenter de dégager les caractéristiques essentielles d'un spectromètre bien adapté à l'étude des espèces transitoires. Nous passerons ensuite en revue les principaux types de spectromètres déjà décrits dans la littérature.

II - 1 : CONCEPTION GENERALE

Plus encore qu'en spectroscopie des molécules stables, les deux problèmes principaux rencontrés dans l'étude des espèces instables sont la sensibilité et la résolution. Il est en effet généralement difficile d'obtenir de fortes concentrations par suite de la réactivité de ces molécules. Par ailleurs, la pression relativement élevée du milieu réactionnel contribue notablement à l'élargissement des raies.

On admet qu'il est possible de distinguer deux raies voisines dès que leur différence de fréquences est supérieure à leur largeur à mi hauteur. La résolution maximum est donc limitée en spectroscopie conventionnelle par la largeur liée à l'effet Doppler.

Dans un gaz pur, nous avons vu que α_{\max} est indépendant de la pression dans la mesure où l'élargissement collisionnel reste prépondérant. Le meilleur

compromis sensibilité-résolution est donc obtenu en se plaçant à la pression minimum pour laquelle cette condition est réalisée.

Dans un mélange, la situation est beaucoup plus complexe. En effet la largeur et par conséquent le coefficient d'absorption d'une transition de la molécule A diluée dans un mélange, dépendent de la composition de ce mélange et de la nature des molécules présentes. En général, les raies de la molécule A sont suffisamment élargies par collision avec les molécules étrangères pour que l'on puisse négliger l'élargissement lié à l'effet Doppler, même si la molécule absorbante est en concentration très faible.

Il n'est évidemment pas possible de donner des indications valables dans tous les cas. Néanmoins, pour illustrer quantitativement les problèmes qui apparaissent, il suffit de considérer un mélange binaire de molécules A et B. Sa composition sera caractérisée par la pression partielle P_A du gaz A dont on observe une transition et la pression totale P_t . Les paramètres d'élargissement de la molécule A sont a_{AA} et a_{AB} .

$$\text{On a alors } \alpha_{\max}^{(A,B)} = C \frac{P_A}{\Delta v_A} \quad \text{et} \quad \frac{\Delta v_A}{P_A} = a_{AA} + \left(\frac{P_t}{P_A} - 1 \right) a_{AB}$$

Comme dans la pratique on a toujours $\frac{a_{AA}}{10} < a_{AB} < 10 a_{AA}$, dès que la concentration de l'espèce instable $x = P_A/P_t$ est suffisamment faible, on peut écrire :

$$\left\{ \begin{array}{l} \alpha_{\max}^{(A,B)} \approx C \frac{P_A}{P_t} a_{AB} \\ \Delta v_A \approx P_t \cdot a_{AB} \end{array} \right.$$

On peut comparer $\alpha_{\max}^{(A,B)}$ au coefficient d'absorption maximum qui serait observé si le gaz A était pur, puisque dans ce cas, $\alpha_{\max}^{(A,A)} = C \frac{1}{a_{AA}}$ est indépendant de P_A :

$$\text{on a alors : } \frac{\alpha_{\max}^{(A,B)}}{\alpha_{\max}^{(A,A)}} = x \cdot \frac{a_{AB}}{a_{AA}}$$

Dans le cas de molécules ou d'ions moléculaires à très courte durée de vie la concentration peut être aussi faible que 10^{-7} . Le coefficient d'absorption observé est alors de l'ordre de 10^{-12} cm^{-1} en prenant

$$\alpha_{\text{max}}^{(A,A)} \approx 10^{-4} \text{ cm}^{-1} \text{ et } \frac{a_{AB}}{a_{AA}} \approx 10$$

Il n'est évidemment plus question d'utiliser les spectromètres conventionnels pour étudier de telles molécules.

Pour obtenir le meilleur compromis résolution-sensibilité, il faudrait donc avoir la pression partielle P_A la plus élevée possible et ceci pour la pression totale la plus basse possible. Dans la pratique, l'expérimentateur est difficilement maître de la concentration du radical étudié. Elle dépend en effet des réactions chimiques utilisées pour produire le radical, mais aussi des réactions de recombinaison. Pour accroître la concentration de l'espèce étudiée, il est donc nécessaire d'utiliser les réactions chimiques les plus efficaces dans les conditions de la spectroscopie microonde conventionnelle = température ne dépassant pas quelques centaines de degrés, pressions basses, inférieures à 100 mtorr.

Une fois la réaction de production choisie, il faut éviter au maximum la recombinaison du radical. Celle-ci se fait suivant deux processus distincts (cf paragraphe I - 1 et 2).

* en phase gazeuse par réaction avec les molécules présentes dans le mélange. Il est possible de diminuer l'importance de ces processus en diluant fortement les molécules réactives dans un gaz inerte, He ou Ar. Cette technique, utilisée couramment dans d'autres méthodes d'études des radicaux libres (RPE [CARRINGTON, 1974] ; fluorescence optique [CLYNE et DOWN, 1973 - ATKINSON et al, 1975]), n'est guère utilisable en spectroscopie microonde. En effet, même si les élargissements causés par He ou Ar restent faibles (quelques MHz/torr), l'adjonction d'un gaz inerte en forte proportion élargit les raies de manière prohibitive et diminue par là même le coefficient d'absorption observé.

* au niveau des parois. Ce processus caractérisé par la probabilité de recombinaison γ n'est pas négligeable car nous avons vu que dans nos conditions expérimentales, la diffusion est un mode de transport

important. L'étude du paragraphe I - 2 nous a montré en particulier qu'il fallait exclure tous les métaux dans la conception d'une cellule d'absorption destinée à étudier des molécules très réactives. En général les cellules seront réalisées à l'aide de tube en pyrex ($\gamma < 10^{-3}$) de 10 à 15 cm de diamètre.

Dans les cas où il n'est pas possible d'éviter la présence de parties métalliques de grande surface (en particulier si on désire appliquer un champ électrique de modulation), il est indispensable de protéger ces surfaces par un revêtement inerte chimiquement vis à vis de la molécule étudiée.

Dans les tubes d'arrivée de gaz dont le diamètre est de l'ordre de 1,5 à 2 cm, l'effet des parois est très important même pour des coefficients γ relativement faibles. Il est alors nécessaire de traiter leur surface de manière à réduire les recombinaisons.

Par ailleurs, dans un tube de faible diamètre, le pompage devient le mode de transport prépondérant. Pour diminuer le temps de transit des molécules, il y a donc intérêt à augmenter au maximum la vitesse de pompage.

En résumé, un spectromètre pour l'étude des molécules instables présentera les caractéristiques de base suivantes :

1 - Une cellule d'absorption ayant un grand rapport V/S. Elle est généralement réalisée à l'aide d'un tube de pyrex de 10 à 15 cm de diamètre. Toutes les parties métalliques sont protégées par un revêtement chimiquement inerte.

2 - Des tubes d'arrivée de gaz où sont créées les espèces instables. Ces tubes, réalisés généralement en quartz ou en pyrex sont de faible diamètre et il est nécessaire de traiter leur surface interne de manière à limiter au maximum les recombinaisons hétérogènes. Enfin, dans ces tubes, le mode de transport prépondérant étant le pompage, il y a lieu d'utiliser un pompage très efficace afin d'obtenir une concentration maximum à l'entrée dans la cellule d'absorption.

3 - Pour obtenir le meilleur compromis sensibilité-résolution, il faut choisir les réactions chimiques qui donnent la concentration maximum de la molécule étudiée, pour une pression totale la plus faible possible.

II - 2 : REVUE DES DIFFERENTS TYPES DE SPECTROMETRES

Pour produire les molécules instables en concentration compatible avec la sensibilité de la spectroscopie microonde, il faut disposer d'un appareillage tel que ces molécules soient créées par réactions chimiques dans la cellule d'absorption elle même pour les molécules à très courte durée de vie, ou à son voisinage immédiat pour les espèces moins réactives.

La réalisation pratique d'un spectromètre microonde destiné à ce genre d'études résulte donc d'un compromis entre deux types de contraintes parfois contradictoires. D'une part, les problèmes liés à la chimie des radicaux libres imposent comme on l'a vu précédemment que la cellule ait un grand rapport V/S et une structure simple pour que les parties métalliques puissent être protégées efficacement. D'autre part, la nécessité d'une haute sensibilité et d'une bonne résolution exige que la structure utilisée permette le guidage de l'onde hyperfréquence et l'application éventuelle de champs électrique ou magnétique de modulation.

La conception du spectromètre est donc étroitement liée aux réactions utilisées pour produire la molécule étudiée. Différentes solutions ont été apportées à cet ensemble de problèmes techniques et nous décrirons successivement les principaux types de cellules et les méthodes de production utilisées dans l'étude des molécules instables.

a - CELLULES D'ABSORPTION

a) Cellule à "propagation libre" (figure B - VI)

Ce type de cellule a été développé initialement par C.C.COSTAIN (1957). Elle est constituée par un tube de pyrex de 12 cm de diamètre et de 125 cm de long. L'onde hyperfréquence est introduite à l'aide d'un cornet et d'une lentille diélectrique qui fait office de fenêtre d'étanchéité. Un dispositif analogue reçoit l'onde hyperfréquence ayant traversé la cellule. Dans ces conditions, COSTAIN indique une atténuation de 2,4 dB pour une fréquence de 35 GHz. Le tube de pyrex se comporte donc comme un guide d'onde diélectrique et COSTAIN a montré expérimentalement que le diamètre optimum était donné par $D = \sqrt{1,2 \lambda L}$ où λ est la longueur d'onde et L la longueur de la cellule.

Dans la pratique, on choisit le diamètre correspondant à la longueur d'onde la plus grande susceptible d'être propagée, de manière à conserver un grand rapport V/S. (Nous avons effectué quelques essais à une longueur d'onde de 5 mm et nous avons obtenu pour une cellule de 12 cm de diamètre, longue de 1 m, une atténuation de 5 dB.)

Ces cellules sont utilisées couramment avec des dispositifs de modulation Zeeman ou de double modulation. Depuis quelques années, des techniques de traitement numérique du signal ont permis d'accroître considérablement la sensibilité des spectromètres de type vidéo [WINNEWISSER, 1971 - WOODS, 1973]. Il est alors possible d'utiliser les cellules à propagation libre pour étudier des molécules très réactives diamagnétiques sans avoir à introduire dans la cellule des plateaux métalliques nécessaires à l'application d'une modulation Stark.

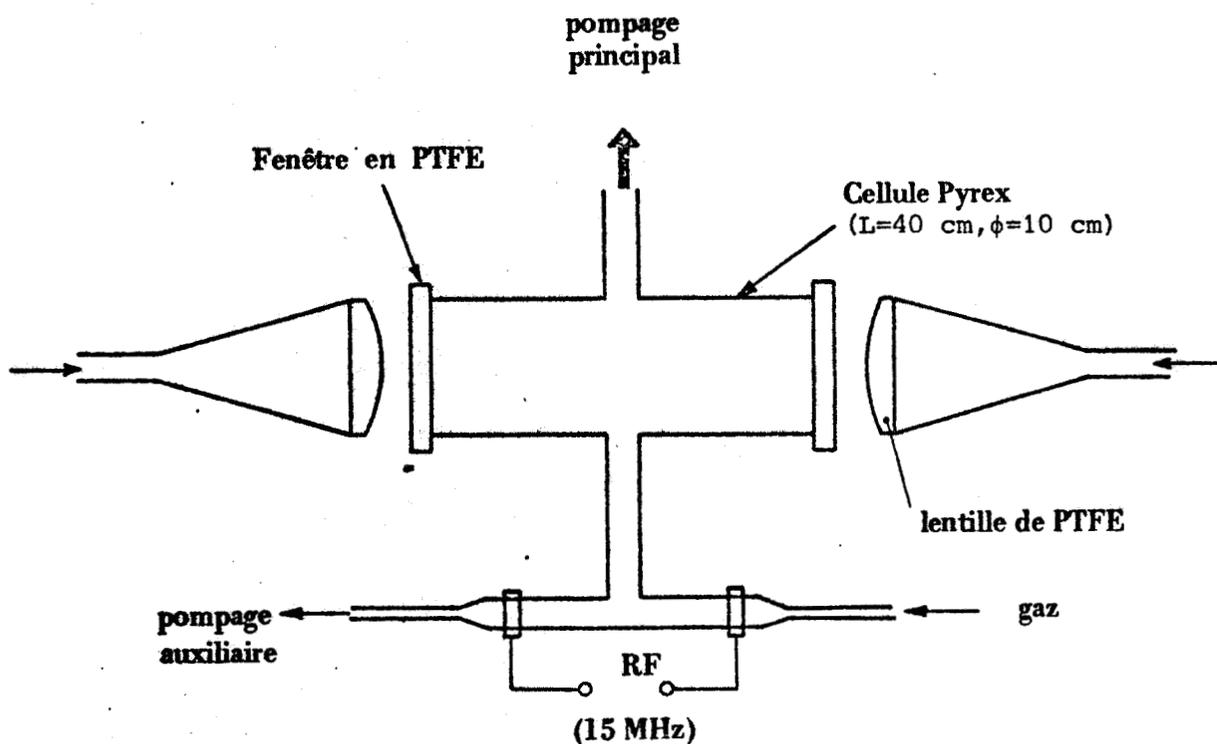


FIGURE B . VI : Cellule à propagation libre.
D'après KEWLEY et al (1963)

Dans le domaine des molécules instables, ce genre de cellule a été utilisé avec succès dans l'étude de CS [KEWLEY et al, 1963 - fig. B - VI], NF_2 [BROWN et al, 1974], CO^+ [DIXON et WOODS, 1975], HCO^+ [WOODS et al, 1975],

N_2H^+ [SAYKALLY et al, 1976] etc...

B) Cellules de type coaxial

Dans ce type de cellule, le guidage de l'onde hyperfréquence est assuré par un cylindre de quartz de quelques mm de diamètre placé suivant l'axe de la cellule, elle même constituée par un tube de pyrex de quelques cm de diamètre.

L'étude théorique et expérimentale de la propagation d'une onde hyperfréquence le long d'un cylindre diélectrique a été faite par CHANDLER (1949) et ELSASSER (1949). Cette propagation a été adaptée aux problèmes de la spectroscopie microonde par BRACKETT et al (1957) qui annoncent une atténuation de 3 dB à 24 GHz pour une cellule de 90 cm. L'utilisation d'une modulation Zeeman leur a permis d'observer le radical OH dans de bonnes conditions. Plus récemment, JOHNSON et LIN (1967) ont repris ce type de cellule pour étudier l'effet Zeeman de ce même radical. La figure B - VII reproduit le dispositif qui a été utilisé.

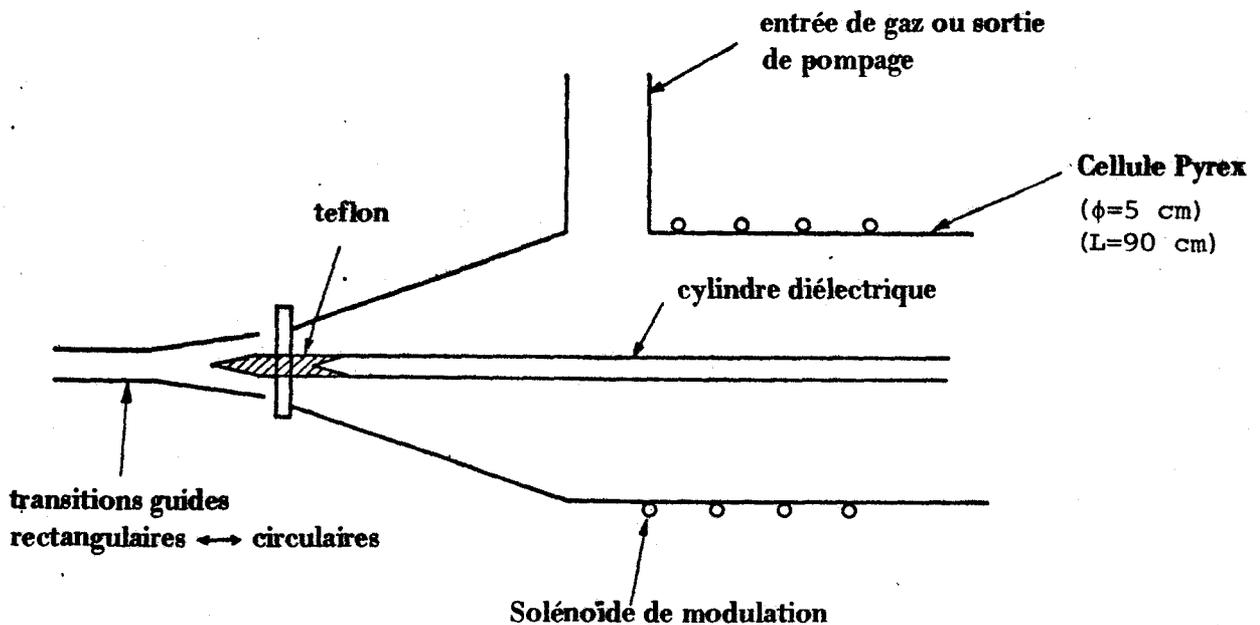


FIGURE B . VII : Cellule coaxiale à propagation diélectrique
(d'après JOHNSON et LIN, 1967)

HURLE et al (1958) ont décrit un spectromètre réalisé avec un tube de pyrex de 35 mm de diamètre et de 3 m de long. Un fil de cuivre de 0,4 mm de diamètre placé suivant l'axe de ce tube assure le guidage de l'onde hyperfréquence qui est introduite à l'aide de transformateurs guide rectangulaire - ligne coaxiale. L'atténuation totale d'une telle cellule est de 18 dB à 20 GHz et de 25 dB à 60 GHz. Les auteurs ont pu observer de cette manière la formation de la molécule instable CS dans une décharge électrique située dans la cellule d'absorption elle même.

γ) Cellules réalisées en guide métallique

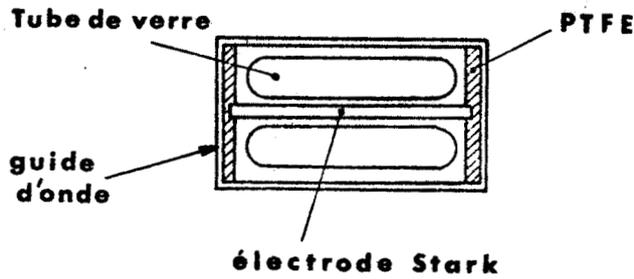
Une première solution consiste à utiliser une section de guide conventionnel à l'intérieur duquel on introduit une enveloppe de verre à faible perte diélectrique. Les radicaux issus d'une décharge électrique extérieure sont pompés à travers cette enveloppe qui les isole ainsi des parois métalliques du guide.

Le guide peut être rectangulaire (figure B - VIII -a) comme chez EHRENSTEIN (1963) pour l'étude du radical O^17H , ce qui permet d'utiliser une modulation Stark, ou cylindrique comme chez DOUMANIS et al (1955) ou LOW et RAMBERG (1955) qui utilisent tous la modulation Zeeman.

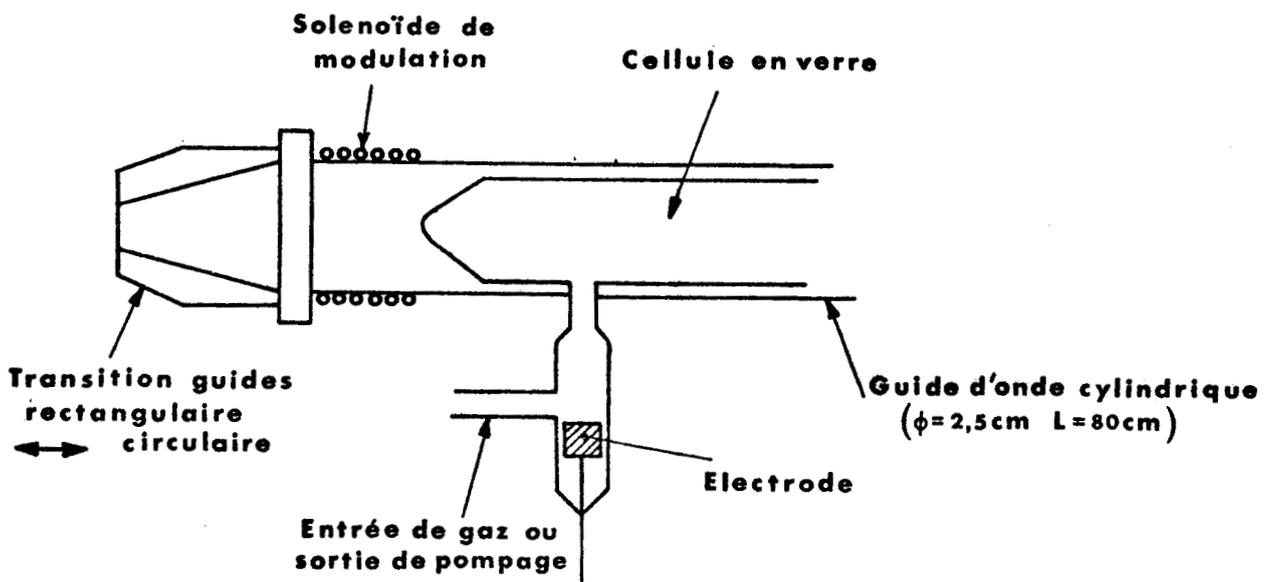
Néanmoins la solution la plus couramment utilisée est la cellule "plans parallèles". Développée initialement pour la mesure précise des moments dipolaires [MARSHALL et WEBER, 1957 - O.FUJII, 1954] elle s'est révélée particulièrement bien adaptée à l'étude des radicaux libres car sa structure simple la rend facile à protéger par différents revêtements. En effet, elle est composée de deux plateaux métalliques, parallèles séparés par des cales calibrées (figure B - IX). Ces plateaux servent au guidage de l'onde hyperfréquence et permettent l'application d'un champ électrique de modulation.

Le couplage de l'onde hyperfréquence se fait à l'aide de cornets spécialement construits pour passer d'un guide rectangulaire standard aux dimensions de la cellule (en général 6 à 10 cm de large, 1 à 2 cm d'écartement) L'adjonction de lentilles plan-convexes permet d'améliorer la transmission de la cellule et d'assurer une répartition uniforme du champ électrique microonde tout au long de la cellule [HUIZON, 1966 - WINNEWISSER et COOK, 1968 - BOUCHER, 1974] . Des atténuations de l'ordre de 15 dB pour une cellule

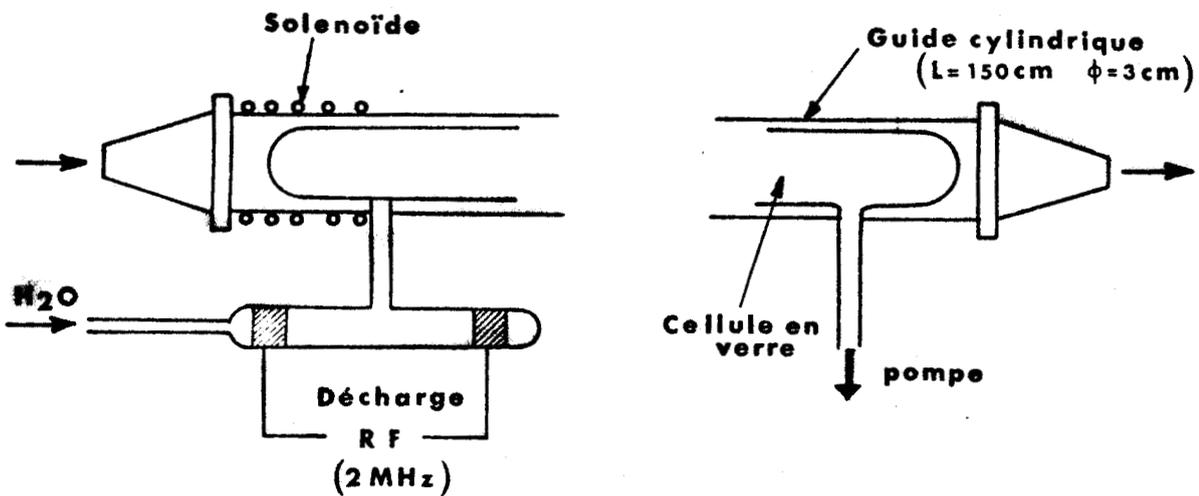
FIGURE B - VIII



(a)



(b)



(c)

- (a) - cellule en guide rectangulaire d'après EHRENSTEIN (1963)
- (b) - Cellule en guide cylindrique à décharge électrique interne. D'après LOW et RAMBERG (1955)
- (c) - Cellule en guide cylindrique à décharge électrique externe. D'après DOUSMANIS et al (1955)



de 1 m peuvent alors être obtenues dans une très large gamme.

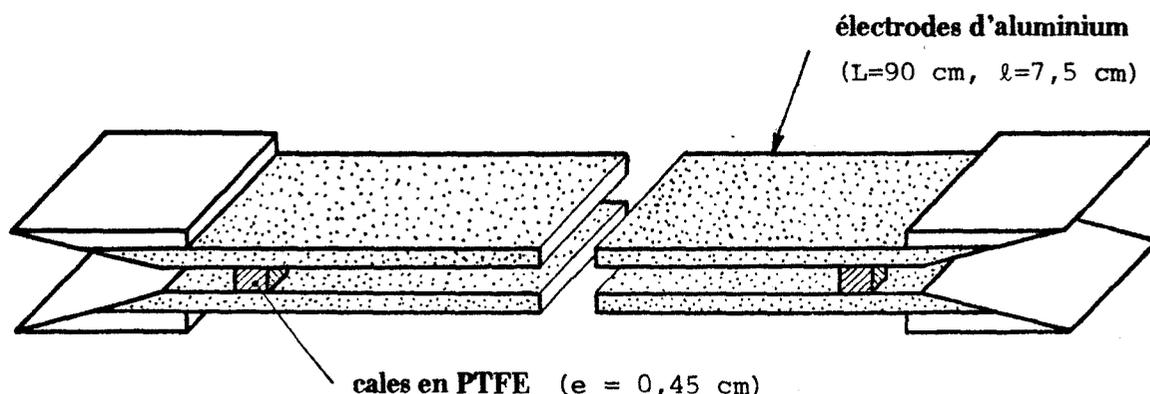


FIGURE B - IX : Cellule plans-parallèles d'après WINNEWISSER et COOK (1968)

δ) Autres types de spectromètres

Les spectromètres décrits ci-dessus sont des spectromètres à ondes progressives. Des spectromètres à cavité ont également été utilisés dans l'étude des molécules instables [RADFORD, 1968 - HRUBESCH et al, 1971 - WOLLRAB et RASMUSSEN, 1973 - CHARRU et al, 1974] . Ce type de spectromètre, réalisé à partir d'un interféromètre Perot-Fabry présente en effet un grand rapport V/S et permet d'obtenir de grandes longueurs équivalentes même s'il n'est pas possible de créer la molécule dans un volume important. Par contre, il est nécessaire de disposer de plusieurs interféromètres si l'on veut couvrir dans de bonnes conditions la gamme habituelle 8 - 120 GHz. Par ailleurs, la recherche systématique de transitions de nouvelles molécules instables exige un dispositif d'asservissement de la fréquence de la source à la fréquence de résonance de la cavité, ce qui complique notablement la conception du spectromètre.

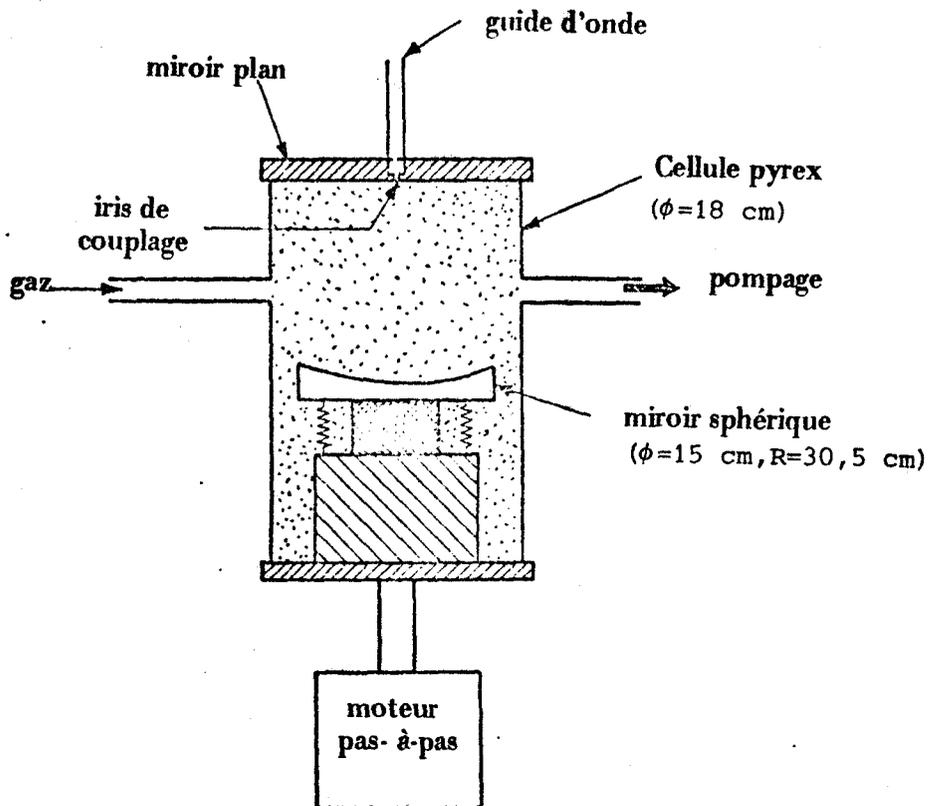


FIGURE B - X : Spectromètre à cavité

La seule description détaillée d'un tel spectromètre couvrant une gamme importante (18 à 26 GHz) est celle de HRUBESCH et al (1971). La figure B - X donne à titre indicatif un schéma de la cellule et de l'interféromètre utilisés.

b - METHODES DE PRODUCTION DES MOLECULES INSTABLES

Les espèces peuvent être produites soit par cracking d'une molécule simple dans des décharges électriques de natures diverses, soit par réactions chimiques entre une molécule stable et un atome réactif obtenu par cracking d'une molécule simple.

a) Cracking d'une molécule simple dans une décharge

électrique

Dans cette méthode, la molécule est dissociée en plusieurs fragments atomiques ou moléculaires :



Le mélange de gaz issu de la décharge contient, outre la molécule recherchée, des espèces instables et les produits de leur recombinaison. Par ailleurs, certaines espèces sont parfois créées dans des états excités, vibrationnels ou électroniques [SAITO, 1970].

* Décharge électrique continue : des électrodes en contact ou non avec le gaz sont soumises à une différence de potentiel importante. C'est la technique qui a été utilisée dans les premières études de molécules instables en spectroscopie microonde. [SANDERS et al, 1953. - DOUSMANIS, 1954]

Une méthode analogue a permis à MOCKLER et BIRD (1955) d'observer la molécule instable CS. Au cours de cette étude, ces auteurs ont mis en évidence la création de CS directement dans la cellule par cracking de CS₂ dans le champ électrique de modulation.

LOW et RAMBERG (1955) ont décrit en détail un spectromètre où une décharge électrique continue est réalisée dans un tube de pyrex placé à l'intérieur d'un guide d'onde circulaire (figure B - VIII). Ils ont pu ainsi détecter en modulation Zeeman deux transitions du radical OH au sein d'une décharge dans la vapeur d'eau.

Les problèmes posés par la présence d'un milieu ionisé à l'intérieur de la cellule semblent avoir fait abandonner ces spectromètres à décharges internes pendant de nombreuses années. Il faut en effet attendre 1973 pour que WOODS décrive un spectromètre de ce type. La figure B - XI donne un schéma d'ensemble de la cellule d'absorption : la décharge se fait entre deux électrodes distantes de 300 cm et des courants atteignant 250 mA sous des tensions de 500 à 800 V peuvent être utilisées sans que la densité du plasma gêne l'observation des spectres microonde.

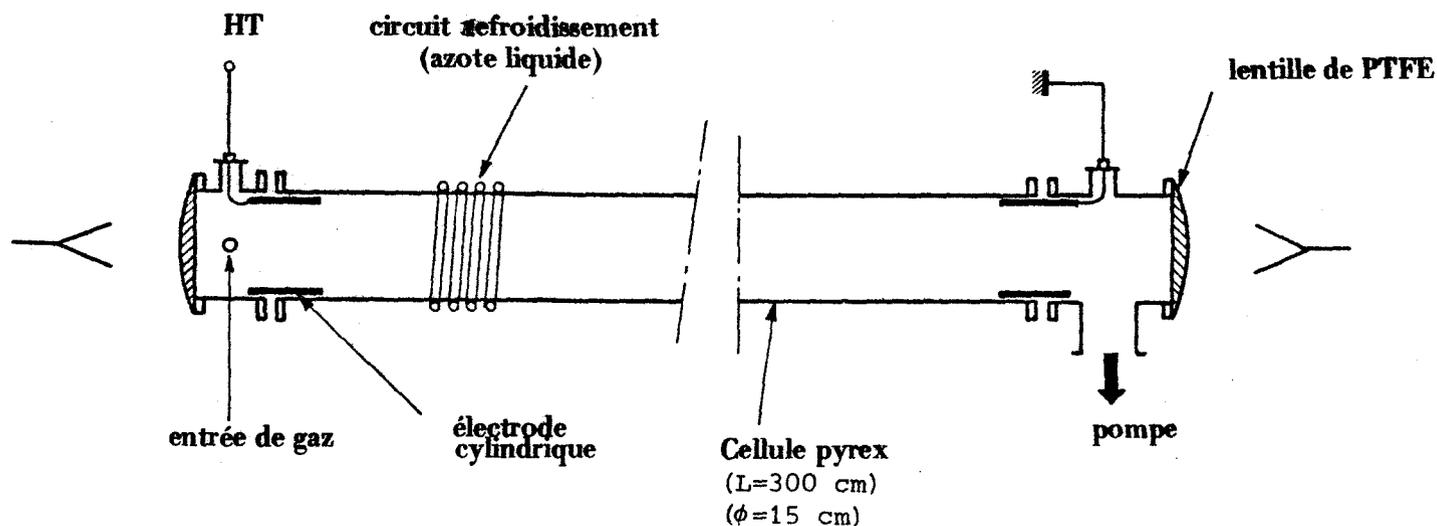


FIGURE B - XI : Cellule à propagation libre à décharge électrique interne (d'après WOODS, 1977)

* Décharge radiofréquence : le flux gazeux est soumis à une excitation radiofréquence soit dans la bobine d'un oscillateur [AMANO et al, 1967 - POWELL et LIDE, 1964] (figure B - XII), soit par l'intermédiaire de deux électrodes externes [DOUSMANIS et al, 1955 - KEWLEY et al, 1963] (figures B - VI et VIII). La puissance de ces oscillateurs qui fonctionnent en général à une fréquence de quelques MHz, atteint couramment plusieurs centaines de W.

Ce type de décharge pose en spectroscopie microonde de nombreux problèmes : les dispositifs de stabilisation de phase des sources hyperfréquence et ceux de détection sont en effet particulièrement sensibles à la présence d'une puissance radiofréquence importante située dans leur voisinage immédiat et leur protection est souvent difficile.

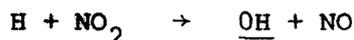
* Décharge microonde : l'excitation du gaz est réalisée à l'intérieur d'une cavité résonante alimentée par un magnétron fonctionnant à 2450 MHz, et délivrant une puissance maximum de 200 w.

Des cavités ont été spécialement étudiées pour la production d'espèces moléculaires ou atomiques réactives. La plus utilisée est celle développée par FEHSENFELD et al (1965). Compte tenu des dimensions imposées par la cavité, ce type de décharge ne peut se faire que dans des tubes dont le diamètre n'excède pas 2 cm et donc nécessairement à l'extérieur de la cellule d'absorption [MORINO, 1973]. Dans la plupart des cas, la décharge microonde remplace avantageusement la décharge radiofréquence car il n'y a aucun rayonnement parasite susceptible de perturber l'appareillage électronique.

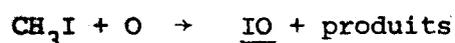
β) Réaction entre une espèce monoatomique et une molécule stable

L'espèce recherchée est produite au sein d'une décharge électrique dans un gaz convenable. Les produits de cette décharge sont mélangés à un gaz stable susceptible de réagir pour former la molécule instable étudiée.

Exemple : - décharge dans $H_2 \rightarrow H$



- décharge dans $O_2 \rightarrow O$

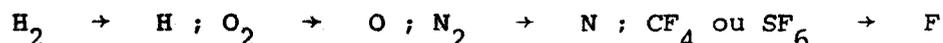


- décharge dans $CF_4 \rightarrow F$



C'est la méthode de production la plus utilisée, car elle permet de former des molécules instables qu'il est impossible d'obtenir par cracking d'une molécule simple.

L'espèce atomique est obtenue par une des méthodes décrites précédemment, le plus souvent à l'aide d'une décharge radiofréquence ou microonde :



La réaction entre l'atome et la molécule peut se faire à l'intérieur de la cellule d'absorption elle-même ; les gaz peuvent être injectés face à face ou de manière concentrique (figure B - XII). Elle peut également avoir lieu à l'extérieur de la cellule d'observation. Dans ce cas un certain nombre de

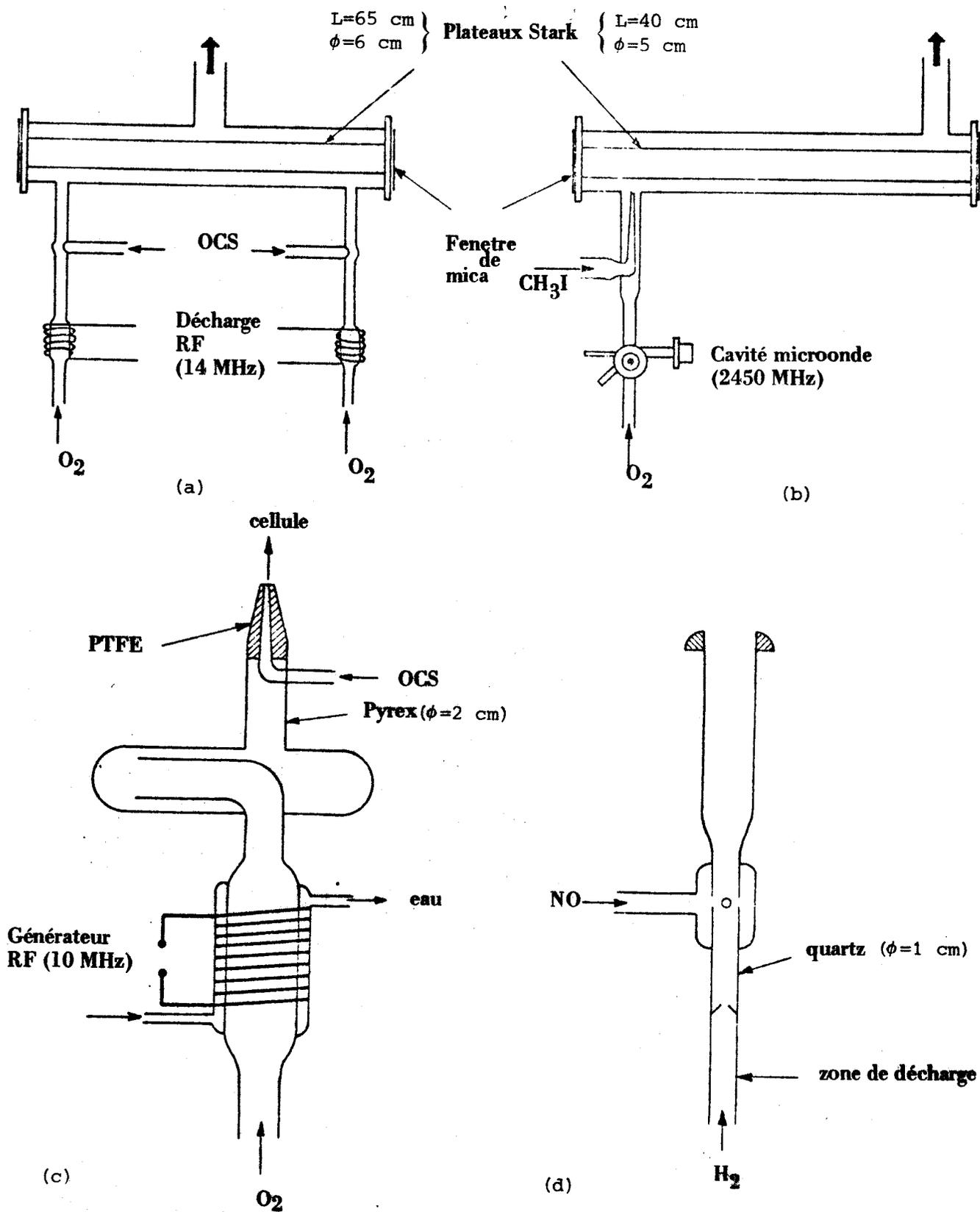


FIGURE B - XII : Différents dispositifs utilisés pour les réactions entre une espèce atomique et une molécule stable.

(a) - d'après AMANO et al (1967)

(b) - d'après SAITO (1973)

(c) - d'après POWELL et LIDE (1964)

(d) - d'après SAITO et TAKAGI (1973)



dispositifs ont été mis au point, en fonction des propriétés chimiques de la molécule instable considérée : la figure B - XII présente quelques exemples caractéristiques de montages utilisés.

γ) Autres méthodes de production

Les méthodes précédentes sont les plus efficaces pour produire la plupart des molécules instables diatomiques et triatomiques. Elles ont également été utilisées pour produire des molécules instables plus lourdes telles que CH_2NH qui apparaît dans la réaction $\text{F} + \text{CH}_3\text{NH}_2$. [JOHNSON et LOVAS, 1972]

Néanmoins d'autres méthodes de production sont envisageables. La photolyse UV paraît être à priori une méthode intéressante puisqu'elle est utilisée couramment pour produire les spectres optiques de molécules instables et d'ions moléculaires. Cependant nous n'avons trouvé dans la littérature que deux descriptions de spectromètres microonde utilisant cette méthode de production, qui ne semble pas avoir conduit à des résultats expérimentaux positifs [HURLE et SUGDEN, 1958 - BROWN et al, 1974].

Une autre technique a par contre connu un développement important : la pyrolyse d'une molécule stable. Elle a été introduite pour la première fois par SAITO (1969) qui a pu observer la formation du radical SO dans la pyrolyse de l'éthylène episulfoxide à une température de l'ordre de 700°C .

La figure B - XIII montre le dispositif qui a été utilisé.

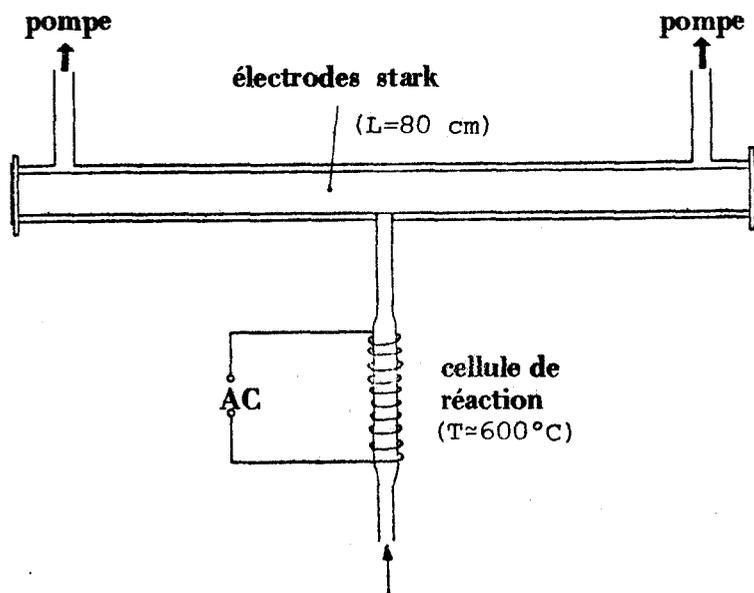


FIGURE B - XIII : Cellule pour étude de la pyrolyse, d'après SAITO (1969)

Cette technique a par la suite été appliquée avec succès à la production de molécules polyatomiques dont la durée de vie est de l'ordre de plusieurs secondes : H_2CS [KROTO et al, 1972 a], F_2CS [KROTO et al, 1972 b], $(\text{CH}_3)_2\text{CS}$ [KROTO et al, 1974] , etc...

Pour conclure ce paragraphe, nous avons rassemblé dans le tableau B - I une liste des radicaux libres étudiés par spectroscopie microonde, en indiquant la méthode de production utilisée et les auteurs de la première observation.



TABLEAU B - I

Radicaux libres instables et ions moléculaires dont le spectre hertzien est connu au moins partiellement

Molécules	Auteurs	Année	Principales méthodes de production	Molécules	Auteurs	Année	Principales méthodes de production
$OR(X^2 \pi)$	SANDERS et al.	1953	$\{H_2O\}; H + NO_2$	$NCO(X^2 \pi)$	SAITO et AMANO	1970	F + HNCO
$SH(X^2 \pi)$	MEERTS et DYMANUS	1975	$H + H_2S$	HO_2	BEERS et HOWARD	1975	F + H_2O_2 ;
$SF(X^2 \pi)$	AMANO et HIROTA	1973		$BO_2(X^2 \pi)$	KIM et al.	1976	O + CH_2CHCH_2OH
$SO(X^3 \Sigma^-)$	(WINNEWISSER et al.) POWELL et LIDE	1964 1964	$\{SO_2\}; O + OCS$ $O + CS_2; O + H_2S$	$H_2^+(X^2 \Sigma^+)$	JEFFERTS	1968	O + BCl_3
$SO(a^1 \Delta)$	SAITO	1970	$O + OCS; O + H_2S$	$CO(X^2 \Sigma^-)$	DIXON et WOODS	1975	$H_2 + e^-$
$LiO(X^2 \pi)$	FREUND et al.	1972		$HCO^+(X^1 \Sigma^+)$	WOODS et al.	1975	$\{He + CO\}$
$NS(X^2 \pi)$	AMANO et al.	1969	$\{N_2 + SCl_2\}; \{N_2 + S_2C_2O_2\}$	N_2H^+	SAYKALLY et al.	1976	$\{H_2 + CO\}$
$ClO(X^2 \pi)$	AMANO et al.	1968	$\{Cl_2 + O_2\}; \{FCIO_3\}$				$\{H_2 + N_2\}$
$BrO(X^2 \pi)$	POWELL et JOHNSON	1969	$O + Br_2$				
$IO(X^2 \pi)$	SAITO	1973	$O + CH_3I$				
$BiCl(O^+)$	KUIJPERS et al.	1976.b	$BiCl_3$ à 500°C				
$BiBr(O^+)$	KUIJPERS et DYMANUS	1976					
$BiI(O^+)$	KUIJPERS et al.	1976.a					
$CN(X^2 \Sigma^-)$	DIXON et WOODS	1976	$\{N_2 + C_2N_2\}$				
$HCO(X^2 A)$	BOWATER et al.	1971	$F + H_2CO$				
$NH_2(X^2 B_1)$	COOK et al.	1976	$\{H_2O\} + N_2H_4$	C_3N	GUELIN et THADDEUS	1976	
$NF_2(X^2 B_1)$	HRUBESCH et al.	1970	N_2F_4 à 60°C	CH	TURNER et ZUCKERMAN	1974	
				CCH	TUCKER et al.	1974	

MOLECULES CONNUES UNIQUEMENT PAR DES
OBSERVATIONS RADIOASTRONOMIQUES

Remarque : { } ≡ décharge électrique dans le mélange indiqué

CHAPITRE II

Etude du Radical Hydroxyle

A - ETUDE EXPERIMENTALE

I : DESCRIPTION DES SPECTROMETRES DEVELOPPES A LILLE

La figure A - I présente le schéma synoptique de base des spectromètres, qui comprend cinq parties principales :

- les sources hyperfréquence et leur dispositif de stabilisation de phase et de balayage de fréquence
- la chaîne de détection et de traitement de signal
- les cellules d'absorption
- les dispositifs de création des molécules instables
- les dispositifs de modulation de l'absorption

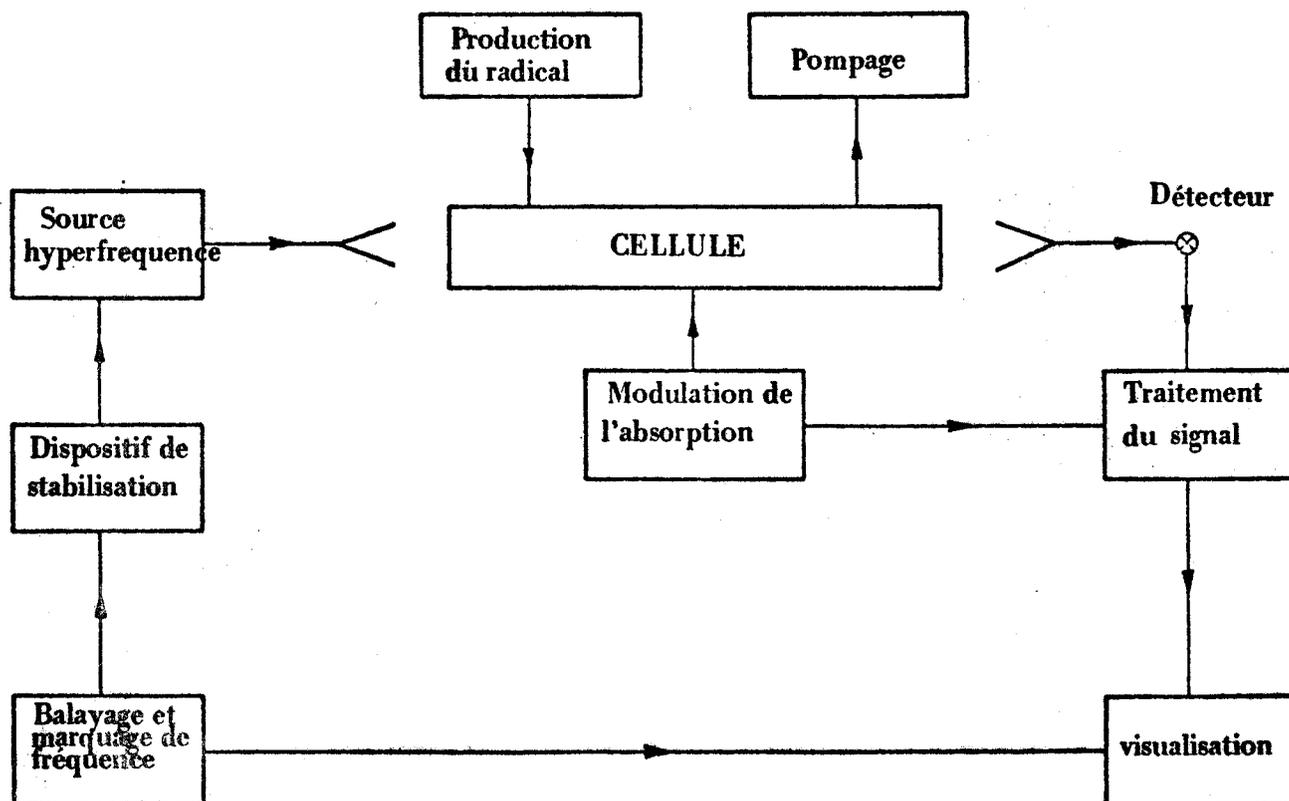
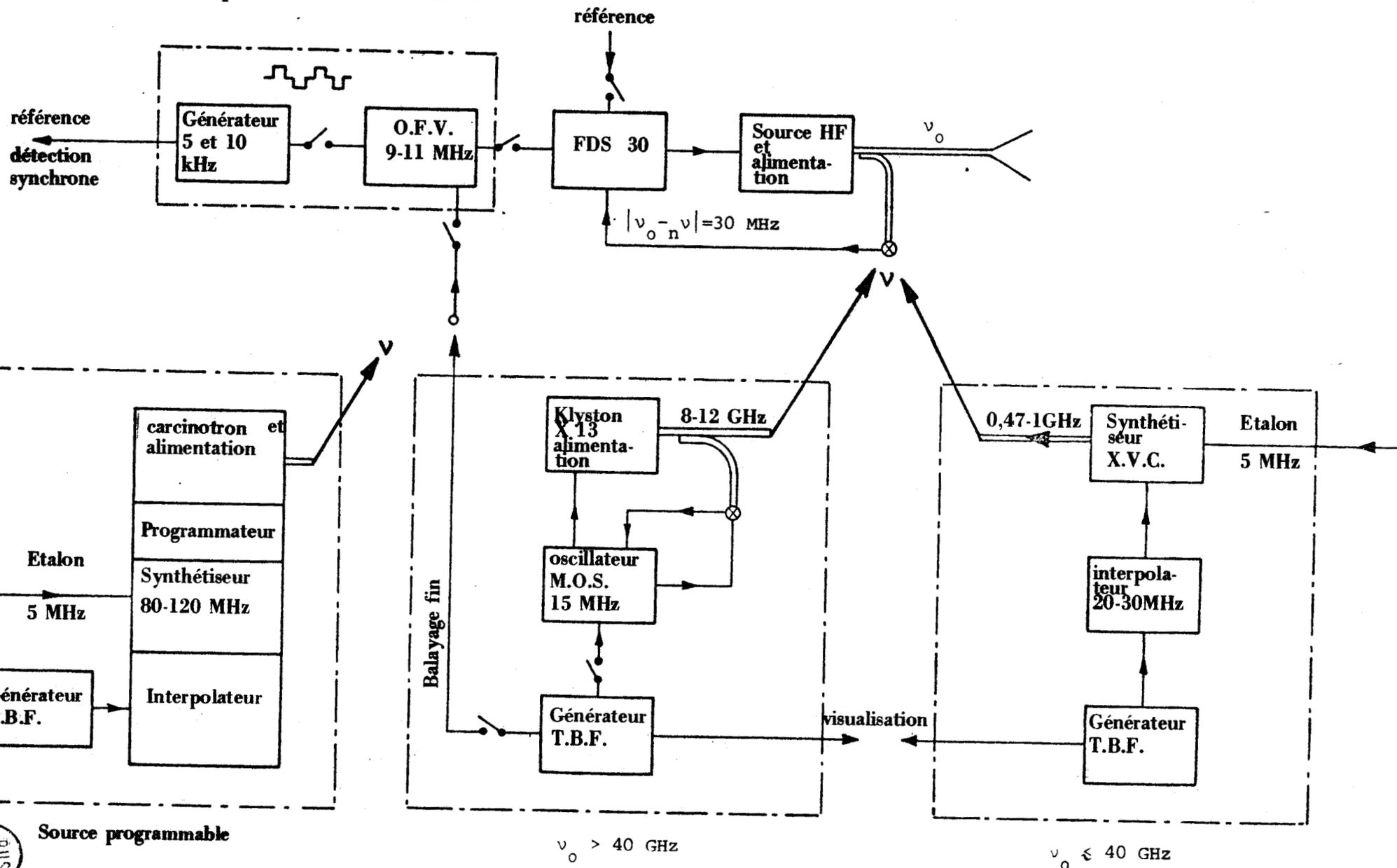


FIGURE A - I

FIGURE A - II : Dispositifs de stabilisation

Dispositif de double modulation



Les deux premières parties sont essentiellement les mêmes que celles utilisées dans les spectromètres du laboratoire. Elles ont déjà été décrites [JOURNEL, 1969 - DUBRULLE, 1972] et nous n'en rappellerons que les caractéristiques essentielles pour nous intéresser plus spécialement aux trois dernières parties dont de nombreux aspects sont spécifiques des molécules instables.

I - 1 : SOURCES HYPERFREQUENCE ET DISPOSITIFS DE STABILISATION

Les sources hyperfréquence sont, suivant les cas, des klystrons ou des carcinotrons qui permettent de couvrir la gamme 8 - 115 GHz. L'obtention de fréquences plus élevées se fait à l'aide de multiplicateurs Custom Microwave.

Pour obtenir la sensibilité maximum et la meilleure résolution, il est nécessaire de réduire la bande passante de la détection, déterminée essentiellement par la vitesse de balayage. On utilise couramment des temps de passage sur les raies de plusieurs minutes. Or la plupart des sources présentent des dérives en fréquence de plusieurs dizaines à quelques centaines de kHz par minute. Ces dérives étant du même ordre de grandeur que la largeur des raies, il est donc indispensable de réduire ces fluctuations à une valeur négligeable par un procédé de stabilisation.

Le procédé utilisé dans le laboratoire est l'asservissement en phase, déjà abondamment décrit [JOURNEL, 1969 - DUBRULLE, 1972 - BURIE et al, 1976] : un signal de fréquence ν_0 prélevé sur la source à stabiliser est mélangé à un signal obtenu par multiplication de la fréquence ν issue d'un oscillateur étalon. Le mélange, de fréquence voisine de 30 MHz, est appliqué à l'entrée d'un synchrinateur de phase SCHOMANDL FDS 30 qui fournit une tension d'erreur à l'électrode de commande de la source hyperfréquence (figure A - II).

Pour stabiliser les sources de fréquence inférieure à 40 GHz environ, l'oscillateur étalon est un synthétiseur XVC Rhode et Schwartz, piloté par le quartz étalon Général Radio 1115 B du laboratoire. Cet oscillateur fournit une fréquence F multiple de 10 MHz, comprise entre 470 et 1000 MHz. Les fréquences intermédiaires sont obtenues par interpolation à l'aide d'un oscillateur à fréquence variable.

Le balayage de la fréquence ν_0 de la source s'effectue en faisant varier la fréquence de l'oscillateur étalon par wobulation de la fréquence d'interpolation du synthétiseur XUC.

Pour des fréquences supérieures à 40 GHz, on utilise un dispositif de stabilisation à deux étages dans lequel une première source étalon fournit une fréquence ν' synthétisée, située dans la gamme 8 - 12 GHz (figure A - II).

Deux types de source étalon ont été réalisées au laboratoire.

⊙ Dans le premier dispositif, un klystron X13 Varian est synchronisé sur un quartz dont la fréquence se situe vers 15 MHz, à l'aide d'un oscillateur de référence MOS de Microwave Systems. Une amplitude de balayage de plusieurs MHz peut être obtenue en wobulant la fréquence du quartz. Un balayage plus fin s'effectue en faisant varier la fréquence de référence du synchriminateur Schomandl FDS 30 utilisé pour stabiliser la source haute fréquence. La fréquence fournie est définie à 10^{-8} près.

⊙ Le second dispositif est réalisé à partir d'un carcinotron WATKINS - JOHNSON, qui fournit un signal de fréquence comprise entre 8 et 12 GHz. (figure A - II). Cette source est stabilisée en phase à l'aide d'un synchriminateur Schomandl FDS 30 sur le signal issu d'un synthétiseur Adret 6100 (80 - 120 MHz). La gamme entière peut être couverte à l'aide d'un dispositif de programmation pilotant à la fois le synthétiseur et l'alimentation du carcinotron [ROSSELS et LESECQ, 1975 - BURIE et al, 1976]. Des balayages de fréquence plus limités, de l'ordre de quelques MHz, s'effectuent en appliquant à l'interpolateur du synthétiseur Adret une tension en dent de scie de quelques volts.

I - 2 : CHAÎNE DE DETECTION ET DE TRAITEMENT DU SIGNAL

L'absorption d'énergie électromagnétique par le gaz se traduit par une faible modification (10^{-3} à 10^{-4}) d'un signal important correspondant à la puissance incidente qui peut atteindre quelques mW. Le signal correspondant à l'absorption est détecté à l'aide de cristaux mélangeurs montés en cartouche (1N23 dans la gamme 8 - 12 GHz ; 1N26 de 12 à 50 GHz ; 1N53 de 50 à 80 GHz).

Le signal détecté est appliqué à l'entrée d'un amplificateur à bande étroite centrée sur la fréquence de modulation de l'absorption (5 à 25 kHz)

Le signal issu de cet amplificateur est ensuite traité à l'aide d'un démodulateur synchrone PAR 121.

Il est parfois avantageux de faire suivre la détection synchrone d'un échantillonnage. On utilise alors un échantillonneur analogique PAR TDH9, ou numérique SCHLUMBERGER MN2V-256. Dans ce cas, le balayage de la source s'effectue à une cadence de l'ordre de 5 Hz pour une bande passante de la détection synchrone supérieure à 1 kHz. Ce dispositif permet de détecter rapidement une transition de fréquence mal connue dans un intervalle de 10 à 20 MHz. Il permet également d'éliminer des signaux aléatoires liés par exemple à des effets microphoniques ou dus à la présence de charges électriques dans la cellule. Cette méthode s'est révélée indispensable dans les études de largeur de raies et dans les mesures de double irradiation radiofréquence microonde.

I - 3 : CELLULES D'ABSORPTION

a - CELLULES A "PROPAGATION LIBRE" ET ENCEINTES A VIDE

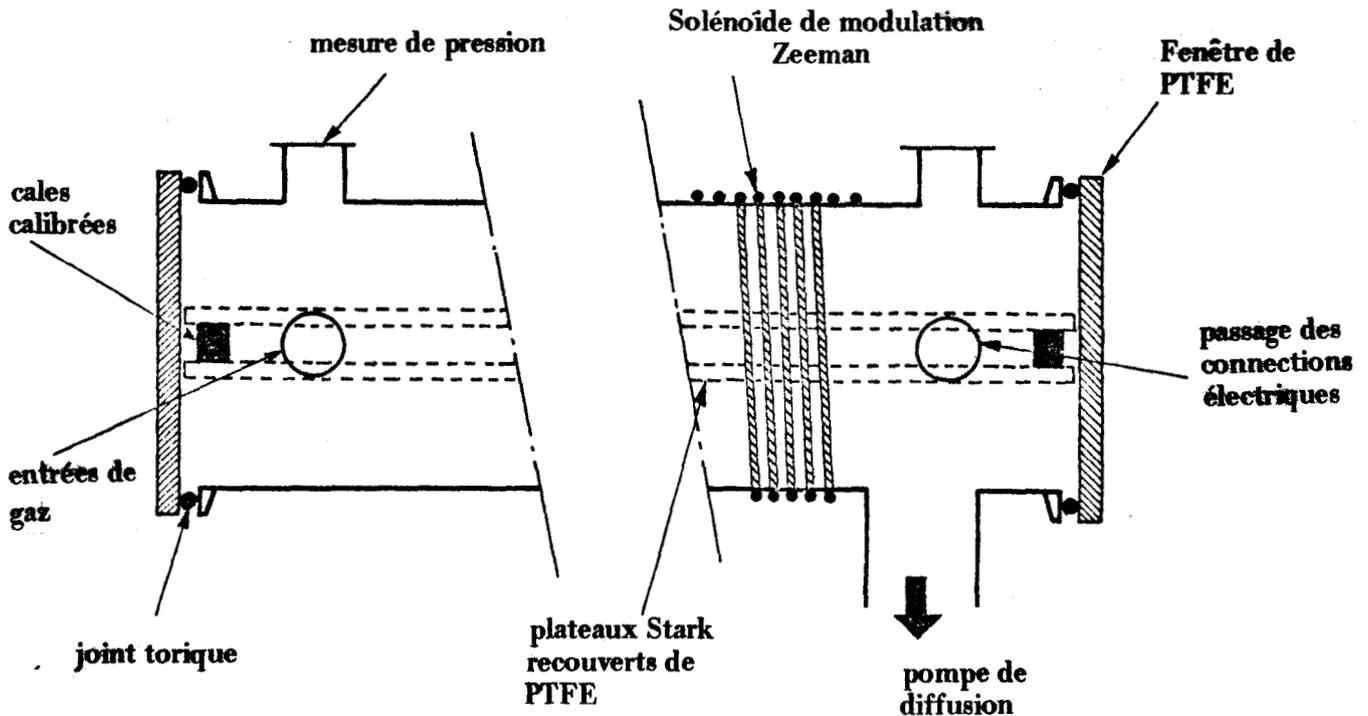
Les cellules d'absorption à "propagation libre" sont également utilisées comme enceintes à vide pour les cellules du type plans parallèles. Elles sont constituées de tubes de pyrex de 13 cm de diamètre, dont la longueur peut varier entre 20 et 100 cm.

Elles sont fermées par deux fenêtres de PTFE de 10 mm d'épaisseur, transparentes aux ondes hyperfréquence et inertes chimiquement. L'étanchéité est assurée par deux joints en Viton qui s'appliquent sur deux rodages plans (figure A - III)

Un certain nombre d'entrées étanches de 2,5 cm de diamètre permettent d'introduire les gaz nécessaires aux réactions chimiques, de mesurer la pression et d'effectuer des connexions pour l'application éventuelle d'un champ électrique de modulation.

En général, l'orifice de pompage a un diamètre de 5 cm et le raccordement au groupe de pompage se fait par l'intermédiaire d'une vanne EDWARDS 2", qui permet le réglage du débit. Pour obtenir des débits plus importants, nous utilisons une cellule ayant un orifice de pompage de 10 cm de diamètre ; dans ce

FIGURE A - III : Schéma général d'une cellule d'absorption.



cas elle est montée directement sur le groupe de pompage.

Celui-ci est constitué par une pompe à diffusion de 1300 l/s (E06 - EDWARDS) évacuée par une pompe primaire à deux étages d'un débit de 35 m³/h (ALCATEL 2030C, modèle avec revêtement de PTFE pour produits corrosifs). La pompe à diffusion est précédée d'un piège à azote liquide destiné à éviter la destruction rapide de l'huile par les corps utilisés pour produire les molécules instables (NO₂ - CS₂ - SCl₂ - etc...). Par ailleurs, comme la plupart de ces molécules sont piégées à la température de l'azote liquide, ce piège permet de faire travailler la pompe à diffusion dans de bonnes conditions, puisque celle-ci n'évacue alors principalement que les molécules non condensables (H₂ - O₂ - N₂).

A la fin d'un cycle d'expériences, les corps ainsi piégés sont évacués

directement par la pompe primaire par l'intermédiaire d'un piège réalisé en pyrex, porté à la température de l'azote liquide.

Des mesures effectuées en pompant une quantité connue d'un corps condensable ont montré que des débits maximum de l'ordre de 20 l/s pouvaient être obtenus avec un orifice de pompage de 5cm de diamètre et de 100 l/s avec un orifice de 10 cm de diamètre, pour une pression de 20 mtorr. Au delà de cette pression, il y a désamorçage progressif de la pompe secondaire, ce qui se traduit par une chute rapide du débit. Dans le cas d'un corps non condensable, ce désamorçage s'accompagne d'importantes variations aléatoires du débit, qui affectent le taux de production des molécules instables.

La mesure de la pression est en général effectuée par une jauge Pirani (LKB Autovac 3294B) dont les indications sont corrigées en fonction de la nature du gaz. Pour les études de largeur de raies, il est nécessaire de disposer d'un dispositif de mesure de pression indépendant de la nature du gaz. Nous avons utilisé la mesure de pression de BAROCEL - DATAMETRICS modèle 1173, équipé d'un capteur capacitif 570A - 10T. prévu pour l'étude des corps corrosifs. L'adjonction d'une embase thermique s'est révélée nécessaire afin de garder un étalonnage constant au cours d'une série d'expériences.

b - CELLULES PLANS - PARALLELES

Les cellules plans parallèles sont constituées de plateaux d'aluminium de 8 cm de large et de 1 cm d'épaisseur ; nous disposons de deux cellules, l'une de 50 cm de long, l'autre de 100 cm. L'écartement entre les plateaux est réalisé à l'aide de cales en verre calibrées de 15 mm \pm 0,01 mm d'épaisseur.

Comme nous l'avons remarqué dans le chapitre I, paragraphe B - II, cette distance peut être prise comme dimension caractéristique de la cellule d'absorption. La figure B - V de ce même chapitre montre alors que la recombinaison sur les parois est très importante, même pour des molécules peu réactives. Il est donc indispensable de recouvrir les plateaux d'un revêtement inerte. Après différents essais décevants (PTFE en aérosol ou feuilles de PTFE collées) nous avons opté pour un revêtement de type industriel COTHAL C4500, réalisé par la firme BSL. Ce revêtement, d'une épaisseur de 0,45 mm nous a donné entière satisfaction tant du point de vue chimique que du point de vue résistance mécanique. Notons cependant qu'il est possible de protéger efficacement et rapidement une cellule plan parallèle quelconque en

enroulant autour des plateaux un ruban de PTFE (12,7 mm de large, 0,08 mm d'épaisseur). Cette méthode permet d'obtenir un état de surface très satisfaisant ayant les propriétés chimiques requises, mais qui résiste mal à des montages et démontages trop nombreux.

c - DISPOSITIFS DE COUPLAGE HYPERFREQUENCE

L'énergie hyperfréquence est transmise à la cellule par l'intermédiaire de cornets commerciaux dans le cas où la cellule est utilisée en propagation libre. Pour la cellule plan parallèle, il a fallu réaliser des cornets spéciaux qui permettent de passer d'un guide 1,25 cm RG 53 aux dimensions internes de la cellule d'absorption 8 x 1,5 cm ; ils sont réalisés en aluminium et ont 30 cm de longueur.

L'optimisation de la transmission de la cellule s'effectue en modifiant la figure d'ondes stationnaires par déplacement de la source hyperfréquence ou du détecteur. Pour cela, la tête hyperfréquence et le cornet de couplage sont placés sur un plateau à 6 degrés de liberté autorisant toute translation dans un plan horizontal ou vertical et une rotation autour d'un axe vertical ou horizontal perpendiculaire à l'axe de la cellule. Un dispositif analogue permet d'optimiser le réglage du détecteur.

I - 4 : PRODUCTION DES MOLECULES INSTABLES

a - TECHNIQUES UTILISANT DES DECHARGES ELECTRIQUES

Les méthodes de production des molécules instables qui ont été décrites précédemment, ont été utilisées avec succès pour produire des molécules telles que CS - NS - SO ou OH, soit par cracking d'une molécule, soit par réaction entre une espèce atomique et une molécule stable.

Après quelques essais effectués à l'aide de décharges radiofréquence [MARLIÈRE, 1973], nous avons définitivement adopté comme méthode de cracking la décharge microonde car elle est d'un emploi beaucoup plus aisé que les précédentes dans un environnement électronique particulièrement sensible à tout rayonnement parasite. Nous disposons d'un générateur microonde commercial (MICROTRON 200) équipé d'un magnétron de 200 W émettant à la fréquence 2450 MHz. La présence sur ce générateur d'une indication de la puissance

réfléchi par la cavité microonde permet d'optimiser le réglage de celle-ci et d'augmenter l'efficacité de la décharge électrique.

Les cavités microonde sont de deux sortes :

- cavité type Evenson - Broida [FEHSENFELD et al, 1965]
- cavité type Dupret [DUPRET et al, 1970]

Elles ont été fabriquées au laboratoire. Dans nos conditions expérimentales, nous n'avons pas mis en évidence de différence sensible entre ces deux types de cavité quand on les utilise en fonctionnement continu. Par contre, dans le cas où le magnétron est modulé par tout ou rien nous avons constaté que la cavité Evenson - Broida (même améliorée suivant les indications de Mc CARROLL, [1970]), rayonne vers l'extérieur une partie non négligeable d'énergie électromagnétique qui est reçue par le cristal du détecteur hyperfréquence. Malgré de nombreuses précautions, ceci se traduit, à la commutation, par d'importants signaux transitoires. L'utilisation d'une cavité Dupret modifiée par l'adjonction d'un tube métallique de 16 mm de diamètre, d'une longueur de 6,1 cm ($= \frac{\lambda}{2}$), a permis d'éliminer entièrement ces phénomènes.

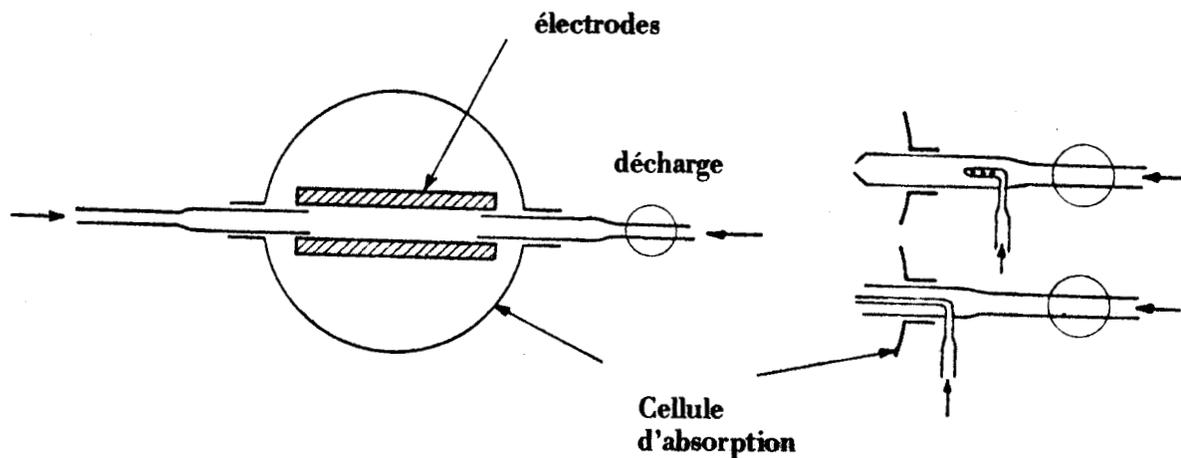
La décharge microonde doit être située le plus près possible de la cellule soit, dans la pratique, à environ 10 cm de celle-ci. Les tubes d'entrée de gaz qui traversent la cavité sont réalisés en quartz car ses pertes diélectriques sont plus faibles que celle du pyrex ; il résiste par ailleurs à des températures plus élevées. Ces tubes, d'environ 1,5 cm de diamètre sont de plusieurs types (figure A - IV) :

- tubes d'entrée situés face à face
- tubes concentriques débouchant directement dans la cellule.

Ces dispositifs permettent de réaliser les réactions chimiques in situ et sont bien adaptés à la création de molécules à faible durée de vie. Cependant, les réactions ont alors lieu à la pression de travail dans la cellule d'absorption. Cette pression relativement basse (quelques dizaines de mtorr), n'est pas nécessairement celle qui permet d'obtenir le "rendement" maximum de la réaction chimique.

- tubes concentriques permettant un mélange des gaz avant l'entrée dans la cellule. La réaction se produit donc à plus haute pression et favorise la création de forte concentration de molécules instables. Cet avantage est compensé par l'importance accrue des réactions de recombinaison homogènes ou hétérogènes rapides. Dans ces conditions, pour les réactions que nous avons testées, cette méthode a toujours donné des résultats sensiblement équivalents à ceux obtenus avec les dispositifs précédents.

FIGURE A - IV : Différents types d'injecteurs.



En revanche, dans le cracking d'une molécule pour obtenir soit directement le radical recherché soit une espèce atomique instable, il est parfois intéressant d'effectuer la décharge électrique à une pression relativement élevée (0,1 à 1 Torr) : pour cela, on réalise un étranglement à l'extrémité du tube d'entrée de gaz, ou même simplement on obture le tube avec un bouchon de laine de verre. Ce dernier procédé permet en outre de diminuer la densité des charges électriques qui pénètrent dans la cellule et qui sont susceptibles de créer des phénomènes parasites [BURKE, 1974].

b - AUTRES METHODES

α) "Mise en évidence en spectroscopie hertzienne des radicaux libres SO et CS produits par photolyse" Compte rendus de l'Académie des Sciences 277, 427 (1973)

SPECTROSCOPIE HERTZIENNE. — *Mise en évidence en spectroscopie hertziennne des radicaux libres SO' et CS produits par photolyse.* Note (*) de M. Jean-Luc Destombes et M^{me} Claire Marlière, présentée par M. Alfred Kastler.

Les radicaux SO' et CS, produits à basse pression par photolyse de SO₂ et CS₂ dans la gamme 2 300-2 800 Å sont mis en évidence par l'observation de leur spectre hertzien. Le taux de production est comparé à celui obtenu par craquage des mêmes molécules dans une décharge hyperfréquence à 2 450 MHz.

Le radical SO' est également mis indirectement en évidence dans la photolyse d'un mélange de CS₂ et NO₂.

L'étude des radicaux libres s'étant beaucoup développée récemment, les spectres hertziens de nombreux radicaux sont maintenant connus ⁽¹⁾. Alors que l'étude systématique de leur spectre nécessitait des méthodes de production particulièrement efficaces (décharges radiofréquence dans un gaz ou un mélange de gaz, réaction entre un gaz mono-

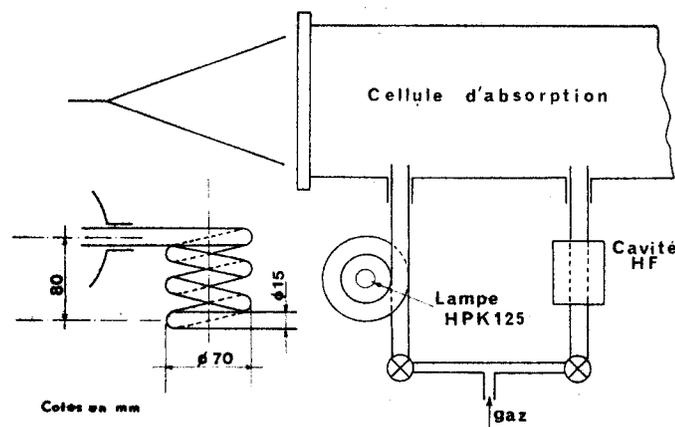


Fig. 1

atomique et une molécule stable), il devient maintenant possible d'envisager d'autres techniques de production. L'observation du spectre hertzien du radical est alors un moyen de suivre les phases intermédiaires de réactions, dans un domaine de pression allant de quelques millitorrs à quelques centaines de millitorrs. S. Saito a pu suivre de cette manière la production de SO' dans la pyrolyse de l'éthylène épisulfoxyde (CH₂)₂SO ⁽²⁾. Bien que plusieurs auteurs aient signalé la possibilité d'utiliser la spectroscopie hertziennne pour étudier des radicaux produits par photolyse [⁽³⁾, ⁽¹⁾], à notre connaissance aucune étude de ce type n'a été publiée jusqu'à présent. Cette Note présente les résultats préliminaires obtenus dans ce domaine.

1. DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL. — Nous disposons d'un spectromètre à grande sensibilité, équipé de trois types de modulation : par effet Stark, par effet Zeeman, ou par double modulation [⁽⁴⁾, ⁽⁵⁾]. Afin de pouvoir l'utiliser sans modifications profondes, nous avons été amenés à créer les radicaux à l'extérieur de la cellule d'absorption. Les radicaux SO' et CS ont été choisis en raison de leur durée de vie importante.

Les gaz SO_2 ou CS_2 , circulant dans un serpentin de quartz sont soumis à l'irradiation d'une lampe à vapeur de mercure à haute pression (Philips HPK 125) placée suivant l'axe de la spirale, et délivrant une puissance d'environ 18 W dans la gamme 2 300-3 200 Å. Afin d'effectuer des mesures comparatives, les radicaux peuvent être également créés par passage de CS_2 ou SO_2 dans une cavité hyperfréquence à 2 450 MHz excitée par un magnétron (microtron 200). La figure 1 présente un schéma du montage utilisé.

2. RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX. — La mesure absolue des concentrations est un problème mal résolu en spectroscopie hertzienne, surtout lorsqu'il s'agit d'espèces instables. Nous nous sommes donc limités à comparer les concentrations obtenues par irradiation ultraviolette et par passage du gaz dans une cavité hyperfréquence excitée par une puissance constante d'environ 15 W.

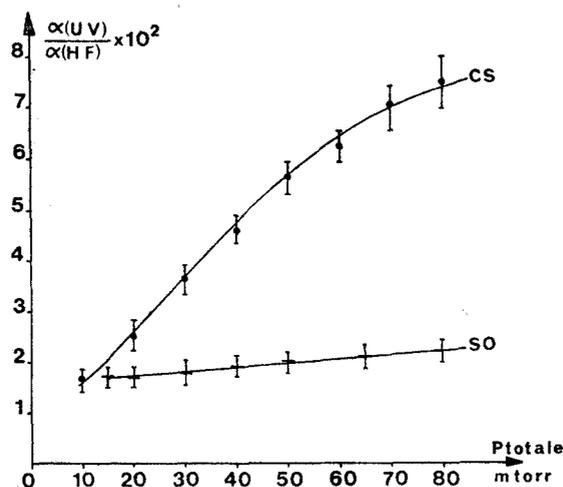


Fig. 2

En effet la concentration n en radicaux libres est liée au coefficient d'absorption maximale d'une transition par une relation de la forme $\alpha_{\max} = C(n/a)$ où a est la largeur à mi-hauteur de la transition concernée⁽⁶⁾. Les concentrations obtenues étant toujours très faibles (quelques pour-cent), l'élargissement lié aux chocs provient essentiellement des chocs molécules-radicaux, les chocs radicaux-radicaux intervenant peu; il varie donc très peu avec la concentration en radicaux.

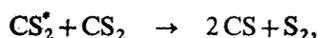
Dans ces conditions, pour une pression totale donnée, le rapport des coefficients d'absorption maximale pour les deux méthodes de production envisagées est sensiblement égal au rapport des concentrations correspondantes.

— Nous avons observé la transition $J = 0 \rightarrow 1, v = 0$, de CS dans l'état fondamental $^1\Sigma$ en modulation Stark, et la transition $J = 1 \rightarrow 2, K = 0 \rightarrow 1, v = 0$ de SO dans l'état fondamental $^3\Sigma$ en modulation Zeeman.

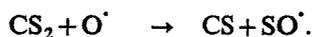
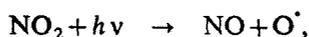
Dans les deux cas, l'observation des raies d'absorption s'effectue facilement, les signaux obtenus étant très intenses. La figure 2 présente l'évolution des rapports des concentrations obtenues en fonction de la pression totale. Par interposition d'un filtre de pyrex, nous avons pu vérifier que la gamme d'irradiation efficace ne s'étend que de 2 300 à 2 800 Å.

De plus, la photodissociation de CS_2 en $\text{CS} + \text{S}$, et de SO_2 en $\text{SO} + \text{O}$, n'est possible que pour des longueurs d'onde inférieures à 2 200 Å [(7), (8)]. Elle ne peut donc être

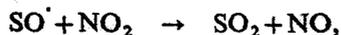
invoquée ici, et la formation des radicaux se fait par l'intermédiaire des molécules CS_2^* et SO_2^* dans des états électroniques excités, suivant les mécanismes [(⁷), (⁸)] :



— Nous avons ensuite tenté d'étudier par la même méthode la photolyse d'un mélange de CS_2 et NO_2 , dont les réactions d'initiation s'écrivent [(⁸), (⁹)] :



Mais de très nombreuses réactions secondaires interviennent, les plus rapides étant (⁹) :



Ceci explique que, dans la disposition expérimentale actuelle, nous n'ayons pas observé les radicaux CS et SO^{\cdot} dans la cellule d'absorption. Par contre, nous avons mis aisément en évidence SO_2 à partir de son spectre hertzien, et le rapport des concentrations obtenues d'une part par photolyse, d'autre part par décharge hyperfréquence, est de l'ordre de 0,25.

La construction actuellement en cours d'un spectromètre permettant l'irradiation à l'intérieur même de la cellule nous conduira à approfondir l'étude de réactions de ce type.

(*) Séance du 23 juillet 1973.

(¹) K. N. RAO et C. W. MATHEWS, *Molecular Spectroscopy : Modern Research*, Academic Press, 1972.

(²) S. SAITO, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 42, 1959, p. 667.

(³) I. R. HURLE et T. M. SUGDEN, *J. Sci. Instr.*, 35, 1958, p. 319.

(⁴) M^{me} C. MARLIÈRE, *Thèse de Doctorat de Spécialité*, Lille, 1973.

(⁵) M^{me} C. MARLIÈRE, J. BURIE et J. L. DESTOMBES, *Comptes rendus*, 275, série B, 1972, p. 315.

(⁶) A. DYMANUS, H. A. DIKERMAN et G. R. D. ZIJDERVELD, *J. Chem. Phys.*, 32, 1960, p. 717.

(⁷) M. DE SORGO, A. J. YARWOOD, O. P. STRAUZ et H. E. GUNNING, *Can. J. Chem.*, 43, 1965, p. 1886.

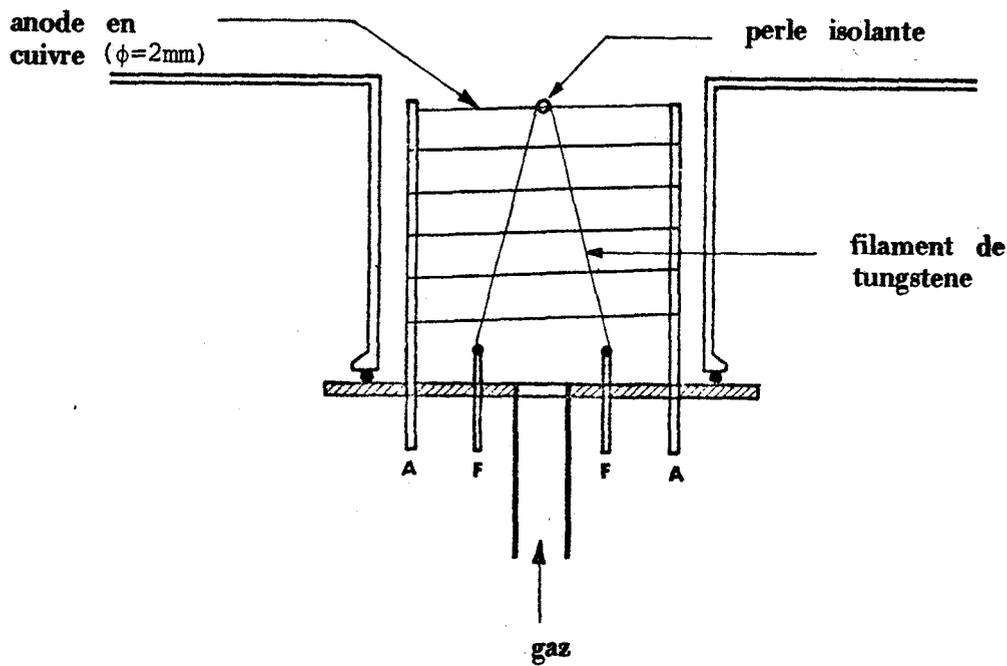
(⁸) J. G. CALVERT et J. N. PITTS, *Photochemistry*, John Wiley, 1966.

(⁹) R. D. SUART, PH. DAWSON et G. H. KIMBELL, *J. Appl. Phys.*, 43, 1972, p. 1022.

Laboratoire de Spectroscopie hertzienne,
Équipe de Recherche associée au C. N. R. S.,
Université des Sciences et Techniques de Lille,
B. P. n° 36,
59650 Villeneuve d'Ascq.

β) Bombardement électronique Dans cette technique qui s'apparente au cracking d'une molécule, un gaz stable est bombardé par des électrons possédant une énergie de quelques centaines d'eV. Cette méthode est utilisée couramment pour produire les spectres optiques de radicaux libres ou d'ions moléculaires. Nous avons construit un canon à électron sommaire dérivé de celui utilisé par HORANI (1967), mais adapté à nos conditions expérimentales. Le schéma d'ensemble est donné sur la figure A - V.

FIGURE A - V : Canon à électrons



BUS
CELLE

La cathode est constituée par un fil de tungstène de 0,16 mm de diamètre et d'une longueur de 10 cm, chauffé sous environ 20 V, 3 A.

L'anode est réalisée à l'aide d'un fil de cuivre de 2 mm de diamètre bobiné avec un pas de 1 cm sur un diamètre de 8 cm. Cette structure permet de réduire la surface des parties métalliques et diminue donc la probabilité de recombinaison hétérogène des molécules instables.

La pression de travail est limitée à quelques mtorr environ, car le filament se détruit rapidement aux pressions élevées, en particulier dans les

gaz contenant de l'oxygène = H_2O , OCS , SO_2 ..

Cette technique a donné de bons résultats quand les molécules instables peuvent être produites par bombardement d'une molécule simple. Dans le cas de SO_2 ou CS_2 à une pression de 10 mtorr, nous avons obtenu avec un courant anodique de 600 mA sous 150 V, des concentrations en SO ou CS équivalentes à celles réalisées dans une décharge microonde de 80W dans un gaz à environ 100 mtorr.

Le bombardement de la molécule OCS a montré que cette molécule était détruite à 80% avec des courants de 900 mA. Une très faible quantité de CS a pu être observée mais l'absence de sources hyperfréquence ne nous a pas permis de mettre directement en évidence la formation de la molécule CO à l'époque de ces expériences. Nous avons pu d'autre part observer la présence d'une forte proportion de molécules OCS excitées dans l'état de vibration v_3 [BOGEY et DESTOMBES, 1973]. Quand le courant anodique dépasse 800 mA, le signal correspondant à la transition (001) $J = 4 \rightarrow 5$ devient nettement plus important que celui correspondant à la transition (010) $J = 4 \rightarrow 5$. La relaxation rotationnelle étant toujours plus rapide que la relaxation vibrationnelle, il y a alors inversion de population entre les états v_2 et v_3 . Cette observation peut s'interpréter en faisant intervenir un transfert d'énergie entre les molécules CO excitées et les molécules OCS non détruites suivant un processus analogue à celui étudié par BOGEY et al (1974) dans le cas de l'azote activé.

Pour le moment, cette méthode de production reste cependant limitée à l'étude de molécule à durée de vie assez longue. Pour des molécules à plus faible durée de vie telle que OH, un taux de production suffisant ne peut en effet être obtenu que pour des courants anodiques importants supérieurs à 1A. Dans ces conditions, le gaz de la cellule est fortement ionisé et perturbe le fonctionnement du spectromètre. Si les problèmes liés à la présence d'un plasma dans la cellule peuvent être résolus, cette méthode pourra être utilisée pour étudier le spectre microonde d'ions moléculaires.

I - 5 : DISPOSITIFS DE MODULATION

a - "DISPOSITIFS DE MODULATION ZEEMAN POUR L'ETUDE DES RADICAUX LIBRES EN SPECTROSCOPIE HERTZIENNE"

Dispositifs de modulation Zeeman pour l'étude des radicaux libres en spectroscopie Hertzienne

Jean-Luc Destombes, Claire Marliere and Pierre Rosseels
Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne, Equipe associée
au CNRS, Université de Lille 1, BP 36, 59650, Villeneuve-
d'Ascq, France

Reçu le 21 Mai 1974

Résumé Deux types de modulation Zeeman sont décrits. Le premier dispositif permet de réaliser dans un solénoïde un champ magnétique dont l'amplitude est modulée par tout ou rien à la fréquence de 1 kHz. Le second fournit par l'intermédiaire de deux paires orthogonales de bobines en position de Helmholtz un champ magnétique d'amplitude réglable de 0-10 G, dont la direction varie sinusoidalement à la fréquence de 12.5 kHz. Les performances de l'appareillage tant en sensibilité qu'en résolution, ont permis l'observation de nouvelles transitions de dédoublement du radical OH, ainsi que la mise en évidence de l'effet Zeeman lié au champ magnétique terrestre sur une transition du radical SO.

Zeeman modulation devices for microwave spectroscopy of unstable species

Abstract Two Zeeman modulation devices are described. In the first one, the magnetic field in a solenoid is square wave modulated at 1 kHz. The second one uses two orthogonal sets of Helmholtz coils. The direction of the magnetic field is sine modulated at 12.5 kHz and its amplitude may be chosen in the 0-10 G range. The resolution and the sensitivity of the apparatus made it possible to measure new Λ doubling transitions of OH. The Zeeman splitting in the earth magnetic field has also been observed on the SO radical.

1 Introduction

L'étude des radicaux libres en spectroscopie Hertzienne exige des spectromètres extrêmement sensibles. Si les récentes techniques de traitement numérique du signal permettent d'augmenter considérablement la sensibilité d'un spectromètre de type vidéo (Winnewisser 1971), la technique la plus couramment utilisée reste cependant la modulation de l'absorption par effet Zeeman ou par effet Stark.

La présence de métal favorisant la recombinaison des espèces instables, les électrodes nécessaires à la modulation Stark doivent être protégées par un revêtement de Teflon. Les charges statiques qui apparaissent lors de la formation des radicaux libres ne peuvent alors pas s'écouler et donnent naissance à un champ électrostatique parasite qui peut atteindre plusieurs centaines de $V\text{ cm}^{-1}$. Ces phénomènes peuvent

Zeeman modulators for microwave spectroscopy

être éliminés par l'utilisation d'un champ électrique de modulation à valeur moyenne nulle (Destombes et Marliere 1974).

Cependant, les radicaux libres étant généralement paramagnétiques, la modulation Stark peut avantageusement être remplacée par la modulation Zeeman; le champ magnétique de modulation est alors appliqué à l'aide de bobines situées à l'extérieur de la cellule d'absorption.

2 Modulation par tout ou rien à la fréquence de 1 kHz

Ce type de modulation est le plus couramment utilisé (Hrubesch *et al.* 1971, Johnson *et al.* 1965). Le champ magnétique de modulation est produit dans un solénoïde de 1 m de long et 12 cm de diamètre, qui comporte 80 spires, présente un coefficient de self induction $L=0.16$ mH, et dont la résistance est négligeable. La forte valeur de l'inductance interdit l'emploi d'une fréquence de modulation élevée, dans la mesure où l'on impose un temps de montée du créneau inférieur à 10% de la période. Le courant en créneau, réglable de 0-15 A, est fourni par un générateur à contre réaction de courant, dont le schéma est donné figure 1.

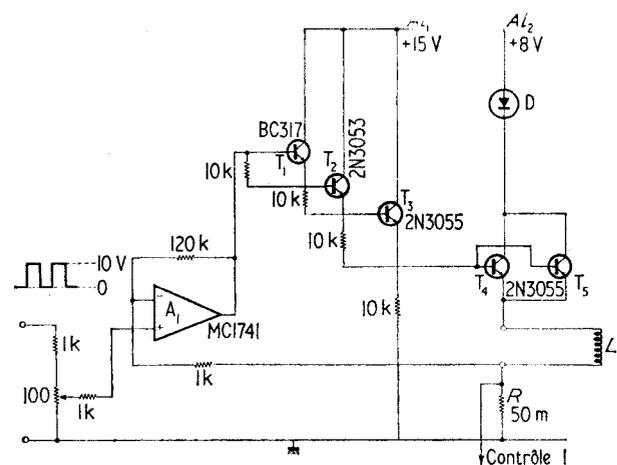


Figure 1 Modulateur par tout ou rien à 1 kHz

Figure 1 1 kHz modulator

La constante de temps d'un circuit R, L étant $\theta=L/R$, on réalise habituellement un établissement rapide du courant en ajoutant en série avec la bobine une résistance importante, ce qui entraîne une grande dissipation d'énergie par effet Joule.

Le principe adopté ici, qui permet de limiter la puissance consommée, consiste à utiliser deux alimentations distinctes. L'une $A_1=+15$ V, permet l'établissement et la rupture rapides du courant: tant que le temps d'établissement Δt est petit devant θ , il s'exprime en effet par $\Delta t=L/V \Delta i$, soit pour cet appareillage, $\Delta t \approx 10 \mu s A^{-1}$. Lorsque le courant a atteint l'intensité désirée, il est maintenu constant à l'aide de la seconde alimentation $A_2=+8$ V. T_3 est utilisé en commutateur de l'alimentation $A_1=+15$ V; T_4 et T_5 , alimentés par A_2 pendant le temps du palier, sont contrôlés par T_3 , A_1 et l'information de contre réaction RI . De même pendant le temps de descente du créneau, une tension égale à -15 V est maintenue aux bornes du solénoïde par les émetteurs de T_4 et T_5 .

3 Modulation sinusoïdale à 12.5 kHz de la direction du champ magnétique

Cette méthode introduite par Wittke et Dicke (1956) a été adaptée par Radford (1966) aux problèmes posés par la

spectroscopie Hertzienne. Les composantes $\pi (\Delta M=0)$ et $\sigma (\Delta M=\pm 1)$ d'une transition de type dipolaire électrique apparaissent respectivement lorsque le champ magnétique est parallèle et perpendiculaire au champ électrique hyperfréquence. A une rotation à la fréquence f de la direction d'un champ magnétique d'amplitude constante correspond donc une modulation de l'absorption de la fréquence $2f$.

L'utilisation d'une modulation sinusoïdale permet d'augmenter la fréquence de modulation, et donc d'améliorer la sensibilité du spectromètre. En outre, les problèmes de rayonnement sont considérablement réduits, car la détection s'effectue à une fréquence double de celle de modulation.

Le champ magnétique est obtenu par composition de deux inductions orthogonales de fréquence 12.5 kHz déphasées de $\pi/2$, et créées par deux paires de bobines en position de Helmholtz, de rayon 15 cm. Les bobines qui comportent chacune 56 tours de fil émaillé, sont couplées deux à deux en série, et chaque paire présente un coefficient de self-induction mesuré de 4.3 mH. Pour obtenir un champ résultant de 10 G, elles sont parcourues par un courant de crête de 3 A, ce qui entraîne une tension d'environ 1000 V à leurs bornes. Afin d'éviter tout risque de claquage, chaque bobine est formée de 7 couches successives isolées par du Téflon.

Pour adapter chacun de ces circuits réactifs à son générateur, on le transforme en un circuit résonnant série accordé sur 12.5 kHz, grâce à un condensateur convenable, ajusté après la mise en place des bobines. Les caractéristiques du circuit sont: fréquence de résonance $f=12.5$ kHz, inductance $L=4.3$ mH; capacité d'accord $C \approx 40$ nF; résistance $r=5.6 \Omega$; coefficient de qualité $Q \approx 60$.

La puissance dissipée par circuit est alors de l'ordre de 30 W, et peut être aisément fournie par un générateur à transistors de puissance.

La déphasage entre les deux voies amplificatrices est obtenue par deux cellules RC. Les signaux déphasés de $\pi/2$ sont transmis à travers des transistors suiveurs aux amplificateurs de puissance.

La figure 2 présente un schéma synoptique du montage.

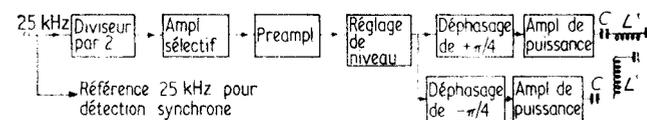


Figure 2 Modulateur à 25 kHz: schéma synoptique

Figure 2 25 kHz modulator: schematic diagram

4 Performances de l'appareillage

Le spectromètre et les techniques de production des radicaux libres ont déjà été décrits (Marliere *et al.* 1972).

Le modulateur à 1 kHz fournit un champ magnétique sensiblement homogène dans tout le volume intérieur au solénoïde, ce qui permet d'utiliser une cellule d'absorption en Pyrex de 100 cm de longueur et 12 cm de diamètre.

Le second dispositif, qui ne réalise un champ magnétique homogène que dans un espace beaucoup plus réduit, est associé à une cellule analogue longue de 50 cm. La perte de sensibilité correspondante est compensée par l'amélioration liée à l'utilisation d'une fréquence de modulation plus élevée.

Dans les deux cas, la sensibilité est estimée à 10^{-8} cm^{-1} .

4.1 Radical SO

L'enregistrement de la transition $J=0; N=1 \rightarrow J=1; N=0$ de SO, présenté sur la figure 3, a été obtenu en utilisant le modulateur à 1 kHz. Compte-tenu de la sensibilité du spectromètre,

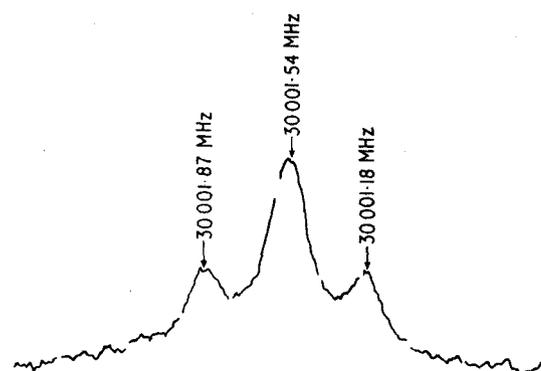


Figure 3 Radical SO: $J=0$; $N=1 \rightarrow J=1$; $N=0$.
Modulation Zeeman à 1 kHz, pression totale: $P=4$ mTorr

Figure 3 Radical SO: $J=0$; $N=1 \rightarrow J=1$; $N=0$.
Zeeman modulation at 1 kHz, total pressure $P=4$ mTorr

le radical SO, produit par passage de SO_2 dans une décharge hyperfréquence, est observé à une pression totale de 4 mTorr. L'homogénéité du champ magnétique de modulation permet d'obtenir une résolution suffisante pour mettre en évidence l'effet Zeeman lié au champ magnétique terrestre.

Le déplacement Zeeman des composantes σ est de la forme

$$\Delta\nu = \pm 0.3105 g_s \mu_B B_0$$

où g_s est le facteur de Landé; μ_B le magnéton de Bohr et B_0 le champ magnétique (Solomon *et al.* 1968). L'écart moyen entre ces deux composantes, mesuré sur plusieurs enregistrements: $2|\Delta\nu|=0.70$ MHz, conduit à $B_0=0.37$ G. Un résultat analogue a été obtenu en modulation Stark à partir d'une transition de dédoublement Λ du radical OH (Powell et Lide 1965).

4.2 Radical OH

Le radical hydroxyl est produit par action de l'hydrogène atomique sur le peroxyde d'azote. Compte-tenu de sa faible durée de vie, il ne peut être obtenu en concentration suffisante que sur une longueur d'environ 40 cm, et le second dispositif de modulation est le mieux adapté à son étude. Le spectromètre ainsi équipé a permis de poursuivre l'étude du spectre de dédoublement Λ de l'état $^2\pi_{3/2}$ de ce radical, dont les transitions les plus hautes en fréquence publiées jusqu'alors sont caractérisées par $J=11/2$, $\Delta F=0$ (Dousmanis *et al.* 1955, Poynter et Beaudet 1968, Mizushima 1972).

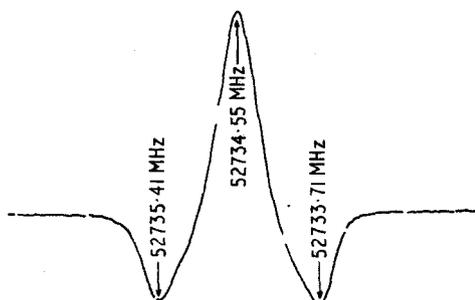


Figure 4 Radical OH: état $^2\pi_{3/2}-J=13/2$; $F=7 \rightarrow 7$.
Modulation Zeeman à 25 kHz, constante de temps de la
détection synchrone = 1 s, pression totale $P=18$ mTorr

Figure 4 Radical OH: $^2\pi_{3/2}-J=13/2$; $F=7 \rightarrow 7$.
Zeeman modulation at 25 kHz, time constant of the
synchronous detector = 1 s, total pressure $P=18$ mTorr

Les transitions principales $J=13/2$, $\Delta F=0$ ont été observées avec un rapport signal sur bruit supérieur à 100 (figure 4). Les transitions satellites $J=11/2$ et $J=13/2$, $\Delta F=+1$, bien que d'intensités très faibles, ont pu être détectées avec un rapport signal sur bruit de l'ordre de 3. Les fréquences de toutes ces transitions figurent dans le tableau 1.

Tableau 1 Fréquences mesurées des nouvelles transitions de l'état $^2\pi_{3/2}$ du radical OH

J	$F \rightarrow F'$	Fréquences (MHz)	ΔF (MHz)
11/2	5 \rightarrow 6	36 963.76	0.1
11/2	6 \rightarrow 5	37 014.58	0.1
13/2	6 \rightarrow 7	52 696.72	0.1
13/2	6 \rightarrow 6	52 722.04	0.03
13/2	7 \rightarrow 7	52 734.55	0.03
13/2	7 \rightarrow 6	52 759.89	0.1

5 Conclusion

La mise au point de l'appareillage conduit à l'observation de nouvelles transitions de radicaux libres produits par des méthodes classiques particulièrement efficaces (dissociation d'un gaz par passage dans une décharge hyperfréquence ou réaction entre un gaz stable et un gaz monoatomique).

La bonne sensibilité du spectromètre permet également de détecter des radicaux libres en concentration plus faible, et donc d'aborder l'étude de techniques de production nouvelles en spectroscopie Hertzienne, telles que la photolyse UV (Destombes et Marliere 1973), ou le bombardement électronique.

Références

- Destombes J L et Marliere C 1973 *C.R. Acad. Sci., Paris B* 277 427-9
- Destombes J L et Marliere C 1974 soumis à *J. Phys. E: Sci. Instrum.*
- Dousmanis G C, Sanders T M Jr et Townes C H 1955 *Phys. Rev.* 100 1735-54
- Hrubesch L W, Anderson R E et Rinehart E A 1971 *Rev. Sci. Instrum.* 42 789-96
- Johnson D R, Rinehart E A et Chun C Lin 1965 *Rev. Sci. Instrum.* 36 1664-6
- Marliere C, Burie J et Destombes J L 1972 *C.R. Acad. Sci., Paris B* 275 315-8
- Mizushima M 1972 *Phys. Rev. A* 5 143-57
- Powell F X et Lide D R Jr 1965 *J. Chem. Phys.* 42 4201-2
- Poynter R L et Beaudet R A 1968 *Phys. Rev. Lett.* 21 305-8
- Radford H E 1966 *Rev. Sci. Instrum.* 37 790-2
- Solomon J E, Johnson D R et Chun C Lin 1968 *J. Molec. Spectr.* 27 517-21
- Winnewisser M 1971 *Z. Phys.* 30 359-70
- Wittke J P et Dicke R H 1956 *Phys. Rev.* 103 620-31

b - "MODULATEUR STARK SPECIALEMENT CONÇU POUR L'UTILISATION D'ELECTRODES
PROTEGEES PAR UN REVETEMENT DE PTFE."

Journal of Physics E : Scientific Instrument 8, 383 (1975)

Résumé :

L'utilisation en spectroscopie microonde des radicaux libres d'électrodes protégées par un revêtement de PTFE fait apparaître des champs parasites, dus à l'accumulation de charges électriques sur la surface isolante. Un modulateur Stark spécial a été mis au point pour éliminer ces phénomènes parasites. Dans ce dispositif, la haute tension est appliquée alternativement à chaque électrode de telle sorte que la direction du champ électrique de modulation change à chaque période.

Special Stark modulator for use with PTFE coated electrodes

Jean Luc Destombes, Claire Marlière and Guy Gérard
Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne, Equipe associée
au C.N.R.S., Université de Lille I, B.P. 36, 59650
Villeneuve d'Ascq, France

Received 4 October 1974, in final form 2 January 1975

Abstract When using PTFE coated electrodes in microwave spectroscopy of free radicals, voltage fluctuations due to accumulation of electric charges appear. A special Stark modulator has been carried out to avoid these spurious features. With this device the high voltage is alternately applied to each electrode so that the direction of the modulation electric field changes at every period.

1 Introduction

The use of Stark modulation in microwave spectroscopy of free radicals presents some difficulties, because decomposition of unstable species is very fast on the surface of metal electrodes.

In order to avoid decomposition, different coatings are used, each of them with some disadvantages, for instance: a 'Teflon spray coating' is quickly destroyed by active species; a 'Corning K coating' (Powel and Lide 1964) gives voltage fluctuations. Gold plating surface is used, in some cases by Morino (1973) instead of 'Corning K coating', in spite of its low protection radical decomposition.

2 Experimental details

In our spectrometer (Marlière *et al.* 1972), a parallel plate absorption cell is used. The electrodes are coated with a 'Cothal C 4500', 0.1 mm thick PTFE film, which provides very good chemical protection and is also a very good electrical insulator. As free radicals are generally produced by passing a gas or gas mixture in a radio frequency or microwave discharge, the electric charges created in the discharge flow through the absorption cell. When applying a modulation electric field, E_M , a high voltage is applied to one of the electrodes, the other remains at ground. The electric charges settle on the electrodes, and induce a static, more or less homogeneous field, E_s , opposite to E_M . That phenomena gives, at least, anomalous features, such as frequency shifts, line broadening, or line 'overturning'.

The $|E_s|$ value reaches $|E_M/2|$ in a short time Δt . The modulation index becomes nearly zero and only a very small signal is detected for that $|E_M|$ value. The $|E_s|$ evolution can be followed by observing the peak absorption of the line, as shown in figure 1, which illustrates that for a SO_2 discharge,

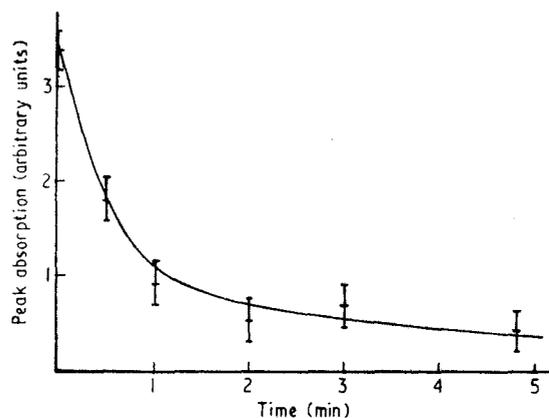


Figure 1 Time dependence of the SO line peak absorption in an SO_2 discharge when a conventional Stark modulator is used

Δt is typically 5 mn. For an O_2 discharge, similar experiments give a value of Δt less than 30 s. The value of Δt is strongly dependent on the initial static field and also on the chemical inert coat used.

If no new electric charges are introduced into the cell, the static field E_s remains constant for several hours and prevents normal use of the spectrometer. Figure 2(a) gives the shape of

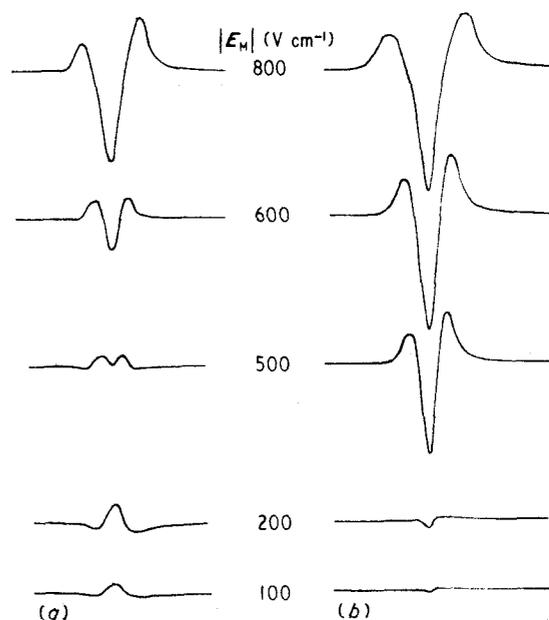


Figure 2 SO Radical, $J, N=1, 0 \rightarrow 2, 1$ transition. $P=10$ mTorr, lockin time constant $\tau=1$ ms. The SO radical is produced by a microwave discharge in SO_2 . (a) conventional square wave modulator. (b) special Stark modulator. The gain of the detection has been divided by 2

SO line for different $|E_M|$ values, obtained with a PTFE coated cell and a conventional Stark modulator. Before the recordings, a modulation electric field $|E_M|=500$ $V\ cm^{-1}$ has been maintained in the cell for 10 mn. As the recording time is much shorter than Δt , the static field $|E_s|$ remains nearly constant during that time and allows the observation of the lineshape evolution.

The electric charge accumulation can be avoided by

changing the direction of the modulation field E_M at every period by alternately applying a high voltage to each electrode.

To drive the Stark cell capacitive load as described above, it is necessary to have 4 switches (figure 3): in the first period, the

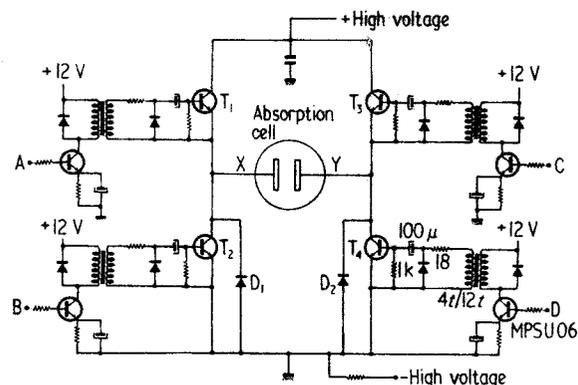


Figure 3 Modulator

transistors T_1 and T_4 are used for charging one plate of the cell from the high voltage power supply, and the discharge is made through the transistor T_2 and the diode D_2 . In the second period, T_2 and T_3 are used for charging the other plate of the cell, the discharge being made through T_4 and D_1 . T_1 , T_2 , T_3 , T_4 are BUY 71 type transistors which give 1500 V square waves. Drivers are used to give convenient pulses to these transistors.

The pulse generator, shown in figure 4, provides convenient width pulses for triggering the modulator. The modulator

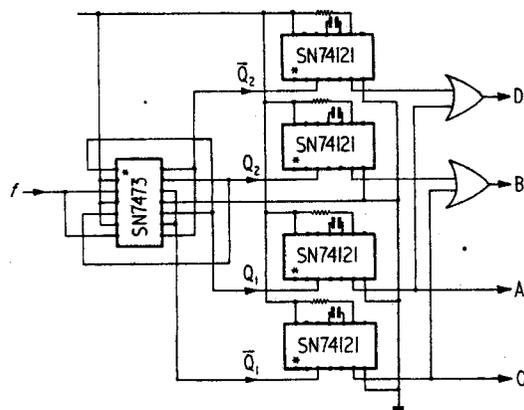


Figure 4 Pulse generator

frequency is 10 kHz, the rise and fall time being about 400 ns for 1500 V on a 100 pF capacitive load. Figure 5 shows the shape of the trigger pulses, the signals applied on the plates, and the modulation electric field.

Modulator protecting devices prevent the power transistors from eventual overcurrents and/or overvoltages, by blocking the signal from the 20 kHz generator (fast action) and by switching off the high voltage power supply.

With this special Stark modulator, all spurious features due to charge accumulation disappear. This confirms our previous interpretation. It is then possible to keep both the high sensitivity of the Stark modulation, and the advantages of the PTFE chemical inert coat. This is shown in figure 2.

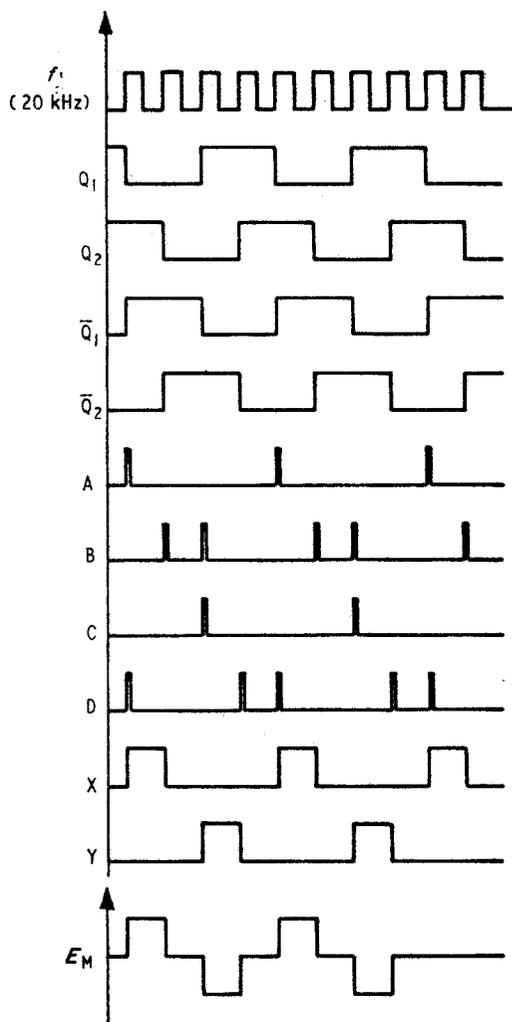


Figure 5 Shape of the signals at different points

References

Marlière C, Burie J and Destombes J L 1972 *C.R. Acad. Sci. Paris* B275 315-8
 Morino Y 1973 *J. Mol. Struct.* 19 1-19
 Powell F X and Lide D R Jr 1964 *J. Chem. Phys.* 41 1413-9

c - TECHNIQUE UTILISANT LA MODULATION EN FREQUENCE DE LA SOURCE

Cette technique est utilisée quand le déplacement en fréquence des composants Stark ou Zeeman devient inférieur à la largeur de la raie, rendant ainsi inefficace la modulation de l'absorption.

Dans la pratique, la fréquence de référence du synchroiseur Schomandl est modulée à une fréquence de 5 ou 10 kHz (figure A - II). Différentes formes de modulation peuvent être employées :

⊙ Une modulation carrée ou sinusoïdale conduit à un signal assimilable à la dérivée première de la raie. Elle permet de relier facilement la largeur de raie observée à la largeur vraie. Elle est utilisée couramment dans l'étude de l'élargissement collisionnel des transitions microonde [RINEHART et al, 1960 - LEGAN et al, 1965 - RINEHART et al, 1965]

⊙ Des formes plus complexes ont été proposées [BAKER et al, 1972]. En particulier, la forme en "carré alterné" décrite sur la figure A - II qui fournit un signal proportionnel en première approximation à la dérivée seconde de la raie, permet d'éliminer les figures d'ondes stationnaires qui limitent la sensibilité des spectromètres à double modulation.

La sensibilité maximum est également limitée par les effets microphoniques qui prennent une grande importance dans la mesure où la cellule d'absorption et les dispositifs hyperfréquence sont indépendants. Il est possible de les réduire par une construction soignée des différents supports et en utilisant des raccords souples pour relier la pompe primaire au reste de l'installation. Néanmoins, même dans ce cas, la sensibilité maximum ne peut être obtenue qu'en faisant suivre le détecteur synchrone par un moyenneur ; cette méthode a été décrite au paragraphe I - 2 de ce chapitre.

II : ETUDE CHIMIQUE DU RADICAL OH

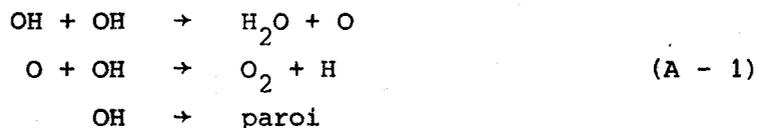
1 : GENERALITES

L'importance du radical OH dans un grand nombre de mécanismes chimiques a été démontrée depuis longtemps [STEACIE, 1954]. Ce radical apparaît en effet dans la plupart des réactions de combustion et sa grande réactivité en fait un intermédiaire chimique important dans des domaines aussi différents que la pollution atmosphérique, la constitution des atmosphères ou même la synthèse de molécules prébiologiques [FRISTON et WESTENBERG, 1965 - LEIGHTON, 1961 - FOX, 1965]

α) Dans la plupart des expériences de spectroscopie le radical OH est produit par la réaction chimique

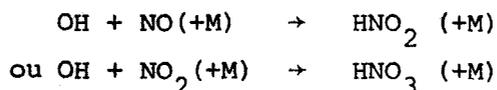


étudiée initialement par DEL GRECO et KAUFMAN (1961). Les réactions de recombinaison les plus importantes sont essentiellement :



dont les constantes de vitesse sont rassemblées dans le tableau A - I. Le radical hydroxyle peut également réagir avec l'hydrogène moléculaire mais la constante de vitesse est suffisamment faible pour que l'on puisse négliger l'influence de cette réaction aux faibles pressions ($p < 0,5$ torr).

Des réactions trimoléculaires telles que :



qui ont une grande importance dans la chimie de l'atmosphère peuvent habituellement être négligées dans nos conditions expérimentales.

La lecture du tableau A - I montre que même pour les réactions en phase gazeuse les plus étudiées, il subsiste des écarts importants entre les valeurs données par les différents auteurs. Ces fluctuations peuvent être attribuées à des réactions de parois qui détruisent une partie importante des radicaux formés et dont les constantes de vitesse dépendent beaucoup de la nature de la paroi (tableau A - I - c) [BREEN et GLASS, 1970 - MULCAHY et SMITH, 1971 - Mc KENZIE et al., 1973].

TABLEAU A - I

a - Réactions bimoléculaires

Réactions	Constante de vitesse ($\text{cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ sec}^{-1}$)	Auteurs
$\text{H} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{NO}$	$(4,8 \pm 0,5) 10^{-11}$ 300 K	PHILLIPPS et SCHIFF, 1962
$\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}$	$(2,5 \pm 0,6) 10^{-12}$ $(2,0 \pm 0,5) 10^{-12}$ $(2,6 \pm 0,2) 10^{-12}$ $(0,84 \pm 0,24) 10^{-12}$ $(2,1 \pm 0,5) 10^{-12}$ $(1,4 \pm 0,2) 10^{-12}$ $(2,1 \pm 0,2) 10^{-12}$ 300 K 300 K 300 K 298 K 300 K 298 K	Del GRECO et KAUFMAN, 1962 WESTENBERG et De HAAS, 1965 DIXON-LEWIS et al., 1966 BREEN et GLASS, 1970 Mc KENZIE et al., 1973 CLYNE et DOWN, 1974 TRAINOR et ROSENBERG, 1974
$\text{O} + \text{OH} \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}$	$(5 \pm 2) 10^{-11}$ $(4,3 \pm 1,3) 10^{-11}$ $(3,3 \pm 0,5) 10^{-11}$ 300 K	CLYNE et THRUSH, 1963 BREEN et GLASS, 1970 WESTENBERG et al., 1970
$\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$	$(6,5 \pm 0,3) 10^{-15}$ $(6,6 \pm 0,3) 10^{-15}$ $(7,1 \pm) 10^{-15}$ $(7,6 \pm) 10^{-15}$ $(6,97 \pm 0,7) 10^{-15}$ 300 K 301 K 298 K 298 K 298 K	DIXON-LEWIS et al., 1966 GREINER, 1967 STUHL et NIKI, 1972 WESTENBERG et de HAAS, 1973 ATKINSON et al., 1975





b - Réactions trimoléculaires

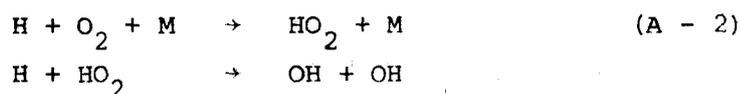
Réactions	Constante de vitesse ($\text{cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ sec}^{-1}$)	Auteurs
OH + H + M → produits	M = paroi M = Ar : $(4,25 \pm 0,43) 10^{-31}$ 298 K M = N ₂ : $(6,1 \pm 0,7) 10^{-31}$ 298 K	Mc KENZIE et al., 1973 } ATKINSON et al., 1975
OH + NO + M → HNO ₂ + M	M = He : $8,0 \cdot 10^{-31}$ 298 K M = Ar : $3,6 \cdot 10^{-31}$ 298 K M = He : $(3,3 \pm 0,7) 10^{-31}$ 295 K M = Ar : $(3,4 \pm 0,7) 10^{-31}$ 295 K M = N ₂ : $(5,8 \pm 1,2) 10^{-31}$ 295 K M = N ₂ : $(6,1 \pm 0,7) 10^{-31}$ 295 K	} WESTENBERG et de HAAS, 1972 } ANDERSON et al., 1974 } ATKINSON et al., 1975
OH + NO ₂ + M → HNO ₃ + M	M = He : $1,6 \cdot 10^{-30}$ 298 K M = Ar : $0,8 \cdot 10^{-30}$ 298 K M = Ar : $0,8 \cdot 10^{-30}$ 297 K M = He : $(1,0 \pm 0,2) 10^{-30}$ 295 K M = Ar : $(1,0 \pm 0,2) 10^{-30}$ 295 K M = N ₂ : $(2,3 \pm 0,5) 10^{-30}$ 295 K	} WESTENBERG et de HAAS, 1972 ANDERSON et KAUFMAN, 1972 } ANDERSON et al., 1974
H + O ₂ + M → HO ₂ + M	M = Ar : $(2,2 \pm 0,2) 10^{-32}$ M = He : $(2,1 \pm 0,2) 10^{-32}$ M = H ₂ O : $(5,2 \pm 2) 10^{-31}$	} CLYNE et THRUSH, 1963

c - Réaction de paroi

Réaction	Nature de la paroi	ϕ (cm)	Constante de vitesse (s ⁻¹)	γ	Auteurs
OH + paroi →	acide borique	2	124 ± 40	4.10 ⁻³	BREEN et GLASS, 1970
	acide borique	2,2	80	3.10 ⁻³	
	acide nitrique	2,2	230	7.10 ⁻³	} Mc KENZIE et al., 1973
	acide phosphorique	2,2	90	3.10 ⁻³	
	acide fluorhydrique	2,2	170	6.10 ⁻³	
	pyrex	2,8	50	2.10 ⁻³	CLYNE et DOWN, 1974
	acide borique	3	50	2,5.10 ⁻³	WESTENBERG et de HAAS, 1973
	acide phosphorique	2,5	40 ± 5	2.10 ⁻³	ANDERSON et KAUFMAN, 1972



β) Certains auteurs ont également utilisé une décharge électrique dans de la vapeur d'eau pour produire le radical OH [DOUSMANIS et al., 1955 - RADFORD, 1961 - EHRENSTEIN, 1963]. Dans ce cas, les réactions sont beaucoup plus complexes et mal connues dans la mesure où le radical OH n'est pas créé seulement dans la décharge, mais également de manière continue dans la cellule d'absorption par les réactions



[GIACHARDI et al., 1975 - KAUFMAN et DELGRECO, 1961 - CLYNE et THRUSH, 1963] La mise en évidence du radical HO₂ dans une décharge dans la vapeur d'eau a été faite par RADFORD et al. (1974).

- La réaction (A - 2), dont la constante de vitesse est relativement petite (tableau A - I - b) produit le radical OH en concentration plus faible que la réaction entre l'hydrogène atomique et le dioxyde d'azote. Le rendement peut cependant être augmenté en ajoutant de l'oxygène dans la décharge [HOWGATE, 1962].

II - 2 : PRODUCTION DU RADICAL OH

a - METHODE UTILISEE - ANALYSE SEMI QUANTITATIVE DU MELANGE GAZEUX

Nous avons choisi la réaction entre l'hydrogène atomique et le dioxyde d'azote :



L'hydrogène atomique est produit par une décharge microonde de l'ordre de 100 W dans un mélange d'hydrogène moléculaire et de vapeur d'eau circulant dans un tube de quartz de 16 mm de diamètre. Pour éviter les recombinaisons sur la paroi, ce tube est préalablement nettoyé à l'acide fluorhydrique puis rincé avec de l'acide phosphorique ou borique [BREEN et GLASS, 1970 - Mc KENZIE et al., 1973]. La réaction entre les deux gaz se fait directement dans la cellule d'absorption de façon à obtenir la concentration maximum, les gaz étant alors injectés face à face.

La plupart des molécules qui sont susceptibles d'être créées au cours des réactions de recombinaison possèdent un spectre microonde bien connu. Il est donc possible d'effectuer une analyse qualitative du milieu

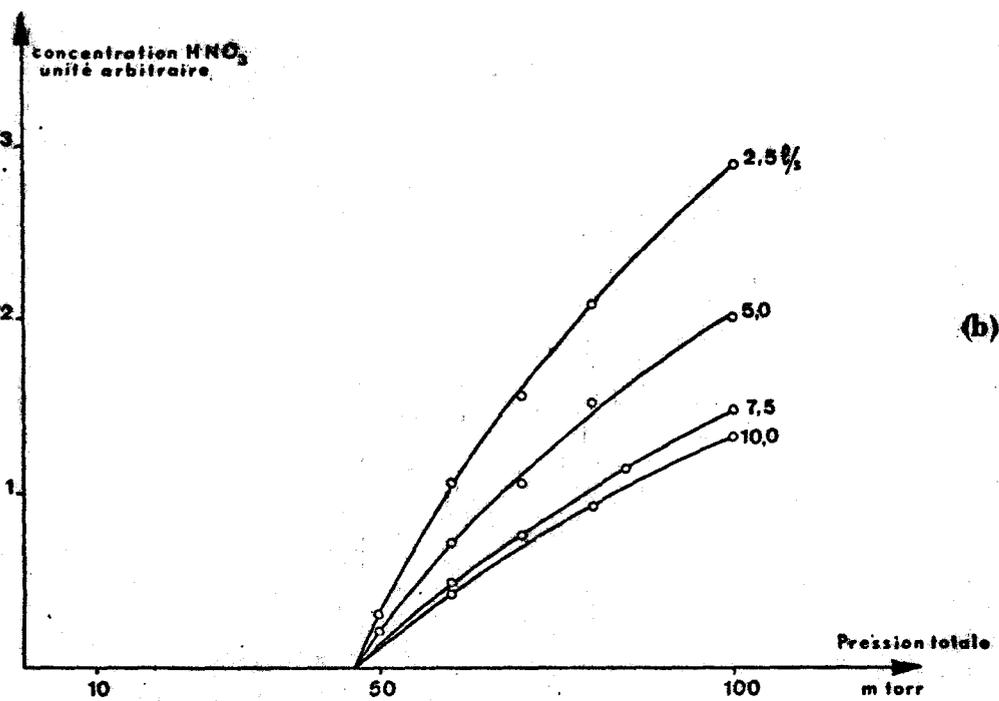
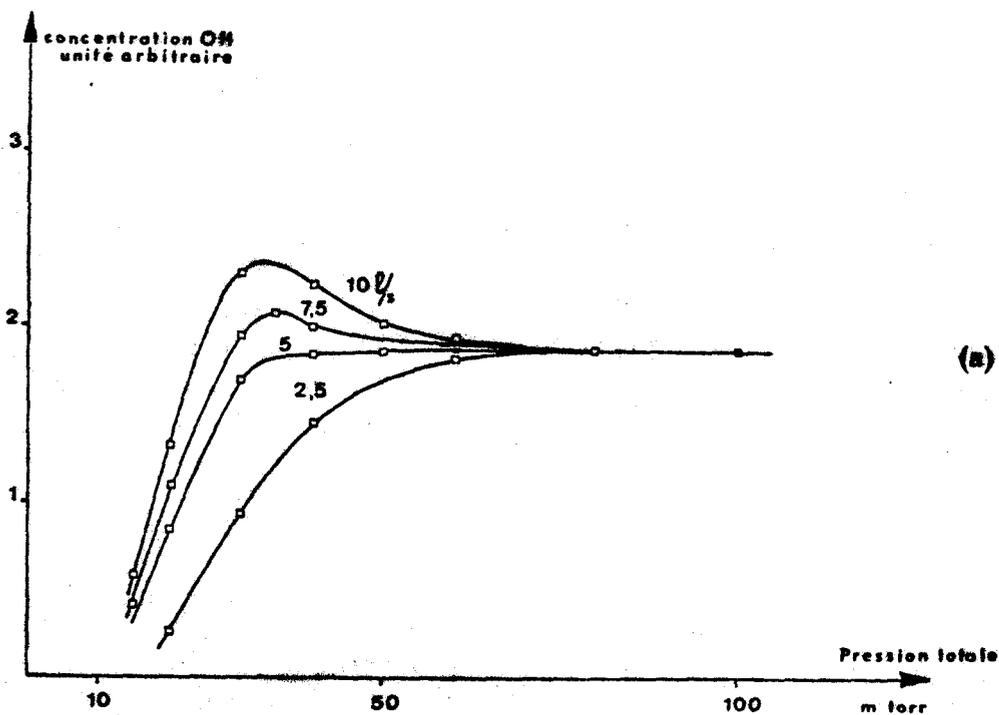


FIGURE A - VII : Analyse semi quantitative du mélange gazeux



réactionnel en observant ces transitions. Outre les radicaux OH et NO₂, nous avons pu détecter les molécules H₂O, HNO₃ et HNO₂ cis [BUSTREEL, 1976]. Les molécules NO et O₂ n'ont pu être mises en évidence car elles n'ont pas de spectre microonde dans la gamme du carciotron utilisé pour cette recherche.

Quand le signal observé est suffisamment intense, il est possible de suivre l'évolution de la concentration des molécules en fonction des conditions expérimentales (pressions partielles, débit). On mesure pour cela l'intensité intégrée de la raie qui est proportionnelle à la concentration de la molécule étudiée (équation A - 32, chapitre I).

$$\alpha_{int}^i = \pi \alpha_{max}^i \cdot \Delta v_i = CN_i$$

Cette étude a pu être faite sur les molécules OH et HNO₃ ; l'évolution de leur concentration en fonction de la pression en NO₂ est donnée sur la figure A - VI - a et b, pour différentes valeurs du débit.

On constate que la concentration en OH croît rapidement avec la pression en NO₂ pour atteindre une valeur sensiblement indépendante du débit. Ceci correspond bien au modèle à diffusion prépondérante étudié dans le paragraphe B - I - 1 du chapitre I. Pour des débits élevés, la concentration en OH passe par un maximum qui ne peut pas s'expliquer dans le modèle précédent et qui correspond sans doute à des problèmes d'ordre expérimental liés par exemple à des variations du débit en hydrogène quand la pression totale augmente.

Ces problèmes illustrent bien les difficultés rencontrées dans l'utilisation d'un spectromètre microonde pour l'étude quantitative des réactions chimiques.

La figure A - VI - b montre l'évolution de la concentration en HNO₃ en fonction de la pression de NO₂. On observe bien que la molécule d'acide nitrique ne se forme que lorsque NO₂ est en excès par rapport à la quantité nécessaire pour obtenir une concentration en OH constante (soit, dans nos conditions expérimentales, pour une pression supérieure à 50 mtorr). On constate par ailleurs qu'aux pressions élevées, la concentration en HNO₃ augmente quand le débit diminue. Cette influence du débit sur la production de la molécule HNO₃ s'explique aisément en admettant que la diffusion de HNO₃ dans NO₂ est beaucoup plus faible que celle de OH qui est une molécule très légère. Dans ce cas en effet, l'hypothèse d'une diffusion prépondérante ne

s'applique plus et l'influence du pompage n'est plus négligeable, même dans la cellule d'absorption.

b - DUREE DE VIE DU RADICAL OH

La durée de vie du radical est limitée par les phénomènes de recombinaison homogène et hétérogène. Ces derniers ont une grande importance dans le cas où la distance entre parois est faible. C'est par exemple le cas d'une cellule plan-parallèle ($d = 1,5$ cm). Dans ce paragraphe nous allons tenter d'étudier ces phénomènes de recombinaison sur paroi ; ce sont en effet les seuls sur lesquels on puisse agir par un traitement approprié des surfaces.

Il est nécessaire tout d'abord de dégager les conditions expérimentales qui permettent de les mettre en évidence.

a) Le calcul de la concentration du radical OH en tout point de la cellule et à tout instant nécessite la résolution d'un système d'équations de diffusion du type :

$$\frac{\partial u}{\partial t} = D \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + R_u$$

où R_u représente la différence entre le taux de production et le taux de destruction de la molécule. En se limitant aux réactions les plus rapides (équations A - 1), on a pour les espèces instables :

$$R_{OH} = \frac{d[OH]}{dt} = k_1[H][NO_2] - 2k_2[OH]^2 - k_3[O][OH] - k_p[OH]$$

$$R_O = \frac{d[O]}{dt} = k_2[OH]^2 - k_3[O][OH]$$

$$R_H = \frac{d[H]}{dt} = -k_1[H][NO_2] + k_3[O][OH]$$

Dans le cas général où la réaction a lieu dans la cellule d'absorption elle même, ce problème ne peut être résolu que par intégration numérique [PACEY et POLANYI, 1971].

Une simplification qui facilite l'interprétation des résultats expérimentaux consiste à créer le radical à l'extérieur de la cellule d'absorption. De cette manière, seules les réactions de recombinaison inter-

viennent dans la cellule d'absorption. En travaillant avec un excès d'hydrogène atomique par rapport à NO_2 , on peut admettre que la concentration en oxygène atomique est stationnaire [WESTENBERG et de HAAS, 1973] et l'on a :

$$k_2 [\text{OH}]^2 = k_3 [\text{O}][\text{OH}]$$

L'équation de diffusion pour le radical OH s'écrit alors :

$$\frac{\partial [\text{OH}]}{\partial t} = D \frac{\partial^2 [\text{OH}]}{\partial t^2} - 3 k_2 [\text{OH}]^2 - k_p [\text{OH}]$$

La relation $k_p = \frac{\gamma \bar{c}}{2R}$ permet d'évaluer un ordre de grandeur de la constante de recombinaison en prenant comme valeur : $\gamma = 5 \cdot 10^{-3}$. On obtient alors $k_p \approx 200 \text{ s}^{-1}$.

Pour que les réactions de paroi soient prépondérantes devant les réactions en phase gazeuse, on doit avoir :

$$3k_2 [\text{OH}]_0 \ll 200 \text{ s}^{-1} \quad \text{soit} \quad [\text{OH}]_0 \ll 3,3 \cdot 10^{13} \text{ moléc. cm}^{-3}$$

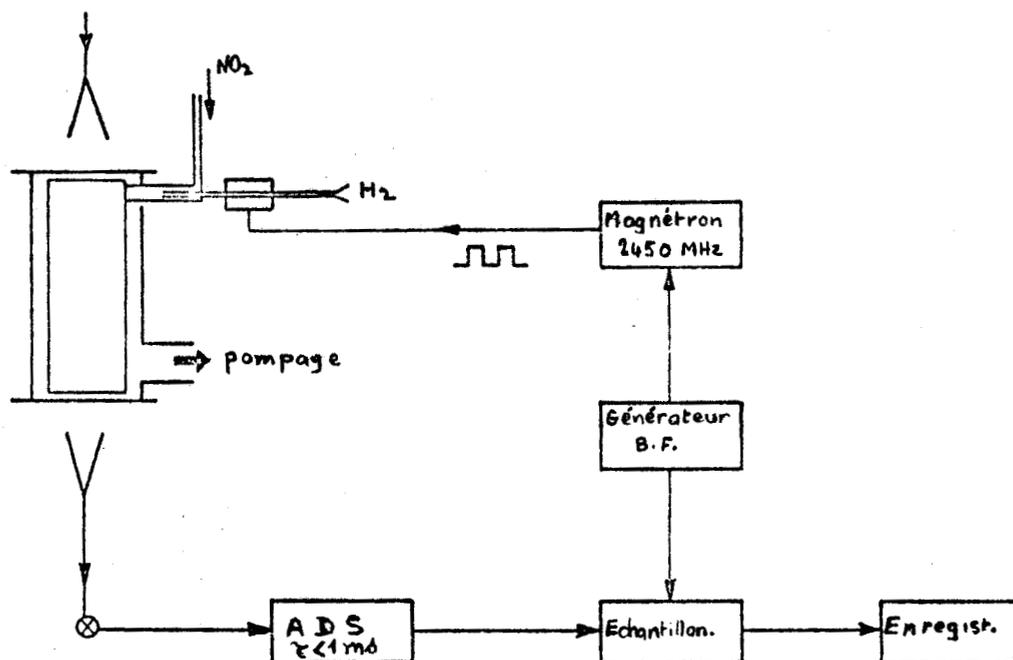
valeur qui correspond à une pression partielle d'environ 1 mtorr. Dans la pratique, nous avons travaillé avec des pressions partielles de l'ordre de 0,1 à 0,5 mtorr.

β) Le dispositif expérimental utilisé pour produire le radical est représenté sur la figure A - VII : le dioxyde d'azote est mélangé aux produits d'une décharge dans H_2 à l'intérieur d'un tube de faible diamètre (1,4 cm), à une pression relativement élevée de l'ordre de 0,2 à 0,3 torr. Dans ces conditions, le mélange de gaz se fait très rapidement, la réaction de production est accomplie en une fraction de milliseconde [DIXON-LEWIS et al., 1966] et seules les réactions de recombinaison ont lieu dans la cellule d'absorption.

La cellule utilisée est la cellule plan parallèle recouverte de téflon COTHAL C4500 décrite précédemment. La source hyperfréquence est stabilisée sur la fréquence centrale ν_0 de la transition choisie.

Pour étudier la concentration du radical en fonction du temps, il est nécessaire de moduler la production du radical. Ceci s'effectue en modulant par tout ou rien à une fréquence d'environ 5Hz la puissance du magnétron

FIGURE A - VII : Dispositif utilisé dans l'étude de la durée de vie du radical OH.

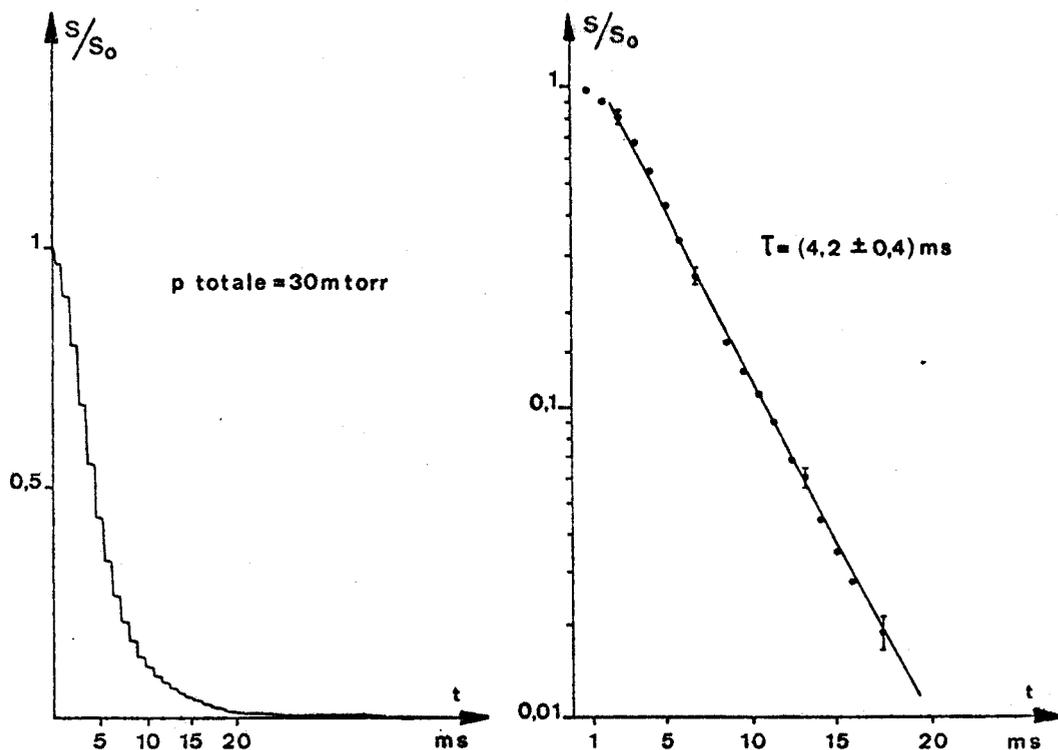


alimentant la décharge électrique dans l'hydrogène [BOGEY, 1976]

Le signal est détecté par l'ensemble préamplificateur - détecteur synchrone déjà décrit, utilisé avec une constante de temps d'environ 0,1 ms, très inférieure à la durée de vie du radical. Cette chaîne de détection est suivie d'un échantillonneur analogique PAR TDH9. La figure A - VII donne le schéma d'ensemble du dispositif.

γ) Résultats et interprétation : la figure A - VIII présente un exemple d'enregistrement obtenu et son exploitation en coordonnées semi logarithmiques. Si l'on exclut les deux premières millisecondes (qui correspondent au temps de transit des molécules dans le tube d'arrivée de gaz sous l'influence du pompage), on constate que la décroissance suit une loi exponentielle avec une bonne approximation. Dans les conditions de cette expérience (pression totale = 30 mtorr), la durée de vie τ du radical OH est de 4,2 ms ce qui est nettement inférieur au temps de séjour dans la cellule d'absorption. Cette durée de vie est également plus courte

FIGURE A - VIII : Durée de vie du radical OH.



que celle que l'on peut attendre en supposant que la recombinaison se fait principalement par les chocs binaires OH - OH (équation C - 1) : à une pression partielle de 0,5 mtorr, celle-ci serait de l'ordre de 15 ms. Comme par ailleurs, la durée de vie mesurée dans nos expériences reste pratiquement constante quand on fait varier les conditions de pression, il semble logique de l'attribuer à des phénomènes de recombinaison sur parois.

Compte tenu des conditions expérimentales choisies, la concentration du radical OH en tout point de la cellule et à chaque instant t est donnée par l'équation :

$$\frac{\partial [\text{OH}]}{\partial t} = D \frac{\partial^2 [\text{OH}]}{\partial z^2} - k_p [\text{OH}]$$

Comme la concentration du radical est très faible et que chaque expérience est faite à pression constante, le signal observé est à chaque instant proportionnel à

$$\int_0^L [\text{OH}(z,t)] dz \quad (\text{cf paragraphe B - I - 2 du chapitre I})$$

soit
$$S(t) = A \int_0^L [\text{OH}(z,t)] dz$$

L'intégration de l'équation précédente conduit à :

$$\frac{dS}{dt} = -A \cdot D \left(\frac{\partial [\text{OH}]}{\partial z} \right)_{z=0} - k_p S(t)$$

(la durée de vie étant très courte, on a :

$$\left(\frac{\partial [\text{OH}]}{\partial z} \right)_{z=L} = \left(\frac{\partial [\text{OH}]}{\partial z} \right)_{z \rightarrow \infty} = 0)$$

L'évolution en fonction du temps de $\frac{\partial [\text{OH}]}{\partial z}$ au point $z = 0$ est déterminée en dernier ressort par l'extinction de la décharge microonde qui crée les atomes d'hydrogène ; elle s'effectue en moins de 100 μs .

$\left(\frac{\partial [\text{OH}]}{\partial z} \right)_{z=0}$ est alors une fonction rapidement décroissante du temps dont la forme exacte importe peu dans la mesure où la décroissance est beaucoup plus rapide que les autres phénomènes mis en jeu. Nous l'écrivons sous la forme d'une exponentielle :

$$\left(\frac{\partial [\text{OH}]}{\partial z} \right)_{z=0} = p_0 e^{-\alpha t} \quad \text{avec } \alpha \sim 10^4 \text{ s}^{-1}$$

p_0 s'obtient à partir du régime stationnaire décrit au paragraphe B - I - 2 du chapitre I :

$$p_0 = -n_0 \sqrt{\frac{k_p}{D}}$$

En introduisant le signal S_0 observé à $t = 0$ ($S_0 = A n_0 \sqrt{\frac{D}{k_p}}$) on obtient finalement :

$$S(t) = S_0 e^{-k_p t} \left[1 - \frac{k_p}{k_p - \alpha} \left(1 - e^{(k_p - \alpha)t} \right) \right]$$

Comme $\alpha \gg k_p$, le signal suit une loi exponentielle

$$S(t) \approx S_0 e^{-k_p t}$$

qui permet de relier directement la durée de vie observée à k_p , constante de recombinaison sur le revêtement de PTFE. Dans le cas précédent, on obtient $k_p = (240 \pm 25) s^{-1}$, valeur plus élevée mais du même ordre de grandeur que celles obtenues par d'autres auteurs (cf tableau A - I).

L'expérience montre par ailleurs que la durée de vie diminue au cours d'une même série de mesures, passant de 4 ms en début de cycle à environ 2 ms après une durée totale de fonctionnement de 15 heures. Cette évolution lente dans le temps doit être attribuée à une dégradation des propriétés d'inertie chimique du revêtement, liée très certainement à la formation d'un dépôt blanc sur environ la demi-longueur de la cellule. Une observation analogue a été faite par PHILLIPS et SCHIFF (1962) qui ont identifié le corps comme étant du nitrate d'ammonium NH_4NO_3 .

Pour obtenir la concentration maximum en radical, il convient donc de maintenir les propriétés d'inertie chimique de la surface de PTFE par des nettoyages fréquents. Le meilleur résultat a été obtenu en utilisant de l'acide fluorhydrique dilué puis en rinçant à l'alcool éthylique. Des essais de protection par différents revêtements (H_3PO_4 , H_3BO_3) n'ont pas apporté d'amélioration.

Les problèmes de recombinaison sur paroi sont extrêmement complexes et les résultats publiés jusqu'alors sont toujours fortement entachés d'erreur. En ce qui nous concerne, le bon accord entre l'expérience et l'interprétation théorique proposée peut être considéré comme une vérification des hypothèses simplificatrices adoptées dans l'élaboration du modèle. Si la spectroscopie microonde est d'une manière générale assez mal adaptée aux études de cinétique chimique nécessitant la détermination absolue de concentration moléculaire, les mesures précédentes montrent par contre qu'elle permet d'obtenir des résultats significatifs sur les réactions du premier ordre et en particulier sur

les réactions hétérogènes.

III : ELARGISSEMENT PAR PRESSION DES TRANSITIONS MICROONDE DU RADICAL OH

III - 1 : INTRODUCTION

Une molécule peut changer d'état au cours d'une collision. La probabilité de transfert d'énergie au cours de ce processus est donnée par $R_{ij} = n v \sigma_{ij}(v)$, qu'il faut généralement moyenner sur la distribution des vitesses : $R_{ij} = n \langle v \sigma_{ij}(v) \rangle$; n est la densité des molécules responsables du changement d'état de la molécule, v la vitesse relative des molécules, σ_{ij} la section efficace collisionnelle. La description détaillée des processus d'excitation collisionnelle, indispensable pour interpréter la formation des raies dans le milieu I.S., nécessite donc la connaissance des sections efficaces individuelles σ_{ij} . La plupart des méthodes utilisées dans l'étude de l'excitation collisionnelle des molécules (absorption ultra sonore, élargissement par pression, double irradiation) ne fournissent en fait qu'une section efficace moyenne :

$$\sigma_{ij}^{\text{moy}} = \frac{1}{2} \sum_k (\sigma_{ki} + \sigma_{kj})$$

où k désigne tous les niveaux autres que i et j concernés par l'expérience considérée.

Si l'on dispose d'un nombre suffisant de mesures de σ_{ij}^{moy} , il est en principe possible de remonter aux sections efficaces individuelles mais la résolution de ce problème est difficile et n'a été tentée que dans quelques cas [BRECHIGNAC (1977) - CHARRU (1977)] .

Il est plus facile dans la pratique d'établir théoriquement le potentiel d'interaction entre les molécules. La dynamique des collisions est alors entièrement déterminée par la connaissance de la surface de potentiel. En moyennant convenablement les sections efficaces individuelles, il est possible de prédire les résultats expérimentaux (élargissement par pression par exemple) et de tester la validité du calcul. GREEN et THADDEUS (1976) ont appliqué cette méthode au calcul des sections efficaces de collision de

CO avec H , H_2 et H_e . Ils estiment l'incertitude du calcul à environ 20% et rendent bien compte de l'élargissement par pression obtenu expérimentalement par NERF et SONNENBERG (1975). LUCAS (1976) a étendu ce calcul au cas de la molécule CS.

Les données théoriques sur le radical OH sont très incomplètes [BERTOJO, 1975]. LURIE et ANDERSON (1975) ont évalué l'autoélargissement des transitions microonde de ce radical. La comparaison de ce calcul avec les mesures ne peut cependant pas être concluante : dans une expérience de spectroscopie microonde en effet, OH reste toujours en concentration relativement faible et la largeur de raie observée pour une pression donnée résulte en grande partie des chocs avec les molécules étrangères du milieu réactionnel. L'étude expérimentale de l'autoélargissement du radical OH est donc difficile car il est nécessaire de connaître la concentration absolue du radical. Ce résultat ne peut pas être obtenu aisément par la spectroscopie microonde, en raison des problèmes posés par la mesure absolue des intensités de raie [TOWNES et SCHAWLOW, 1955]. Il est nécessaire de disposer d'une technique de dosage annexe. La spectroscopie de masse semble être la meilleure méthode [WOODS, 1977a]. Cependant, à notre connaissance, aucune mesure de ce type n'a encore été faite sur une molécule instable.

Dans ces conditions, l'étude de l'élargissement par des gaz étrangers est une étape indispensable pour la comparaison des calculs avec les résultats expérimentaux. Dans ce travail, nous avons pu mettre au point une méthode permettant la mesure de l'élargissement par pression d'une molécule instable, et obtenir ainsi les premières mesures de l'élargissement des transitions microonde du radical OH par les gaz étrangers NO_2 et H_2O . Nous avons dû limiter notre étude à ces deux molécules en raison de contraintes techniques. L'étude de l'élargissement par l'hydrogène moléculaire, d'un intérêt beaucoup plus direct pour les problèmes astrophysiques n'a pas pu être faite en raison des variations aléatoires de la concentration en OH quand la pression d'hydrogène croît. De telles mesures sont actuellement reprises par CHARRU et al. (1977).

III - 2 : "ELARGISSEMENT PAR PRESSION DES RAIES MICROONDE DU RADICAL HYDROXYLE"

Chemical Physics Letters, 42, 154 (1976)

Résumé : L'élargissement par pression des transitions de dédoublement Λ du radical OH correspondant à $J = 9/2$ dans l'état $^2\pi_{3/2}$, a été étudié à l'aide d'un spectromètre à modulation de source. Les problèmes liés à la composition du milieu gazeux sont discutés. Les paramètres d'élargissement pour les collisions avec les molécules NO_2 et H_2O ont été obtenus :

$$a_{\text{OH},\text{NO}_2} = 3,1 \pm 0,4 \text{ MHz/torr}$$

$$a_{\text{OH},\text{H}_2\text{O}} = 9,2 \pm 0,6 \text{ MHz/torr}$$

Note : Il est possible d'utiliser les effets d'absorption transitoire pour étudier la relaxation collisionnelle des molécules [GLORIEUX, 1976 et références citées]. Cette technique exige des conditions expérimentales particulièrement favorables. Dans le cas de OH, nous n'avons pu faire de mesures qu'à une pression totale de 20 mtorr, qui permet d'obtenir un signal maximum. La durée de vie collisionnelle obtenue dans ces conditions est $\tau = 1,6 \pm 0,2 \text{ } \mu\text{s}$, qui correspond à une demi largeur $\Delta\nu \approx 100 \text{ kHz}$ [DESTOMBES, 1975]. Ce résultat est en bon accord avec les mesures d'élargissement par pression présentées ci-dessous.

PRESSURE BROADENING OF THE HYDROXYL FREE RADICAL MICROWAVE LINES

R. BUSTREEL, J.L. DESTOMBES and C. MARLIÈRE

*Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne, associé au C.N.R.S., Université de Lille,
59650 Villeneuve D'Ascq, France*

Received 21 May 1976

The pressure broadening of the ${}^2\Pi_{3/2}, J = 9/2$ Λ doubling transitions of the OH radical was investigated with a source modulation spectrometer. Problems related to the gas mixture composition are discussed. Linewidth parameters for collisions with NO_2 and H_2O are $a_{\text{OH},\text{NO}_2} = 3.1 \pm 0.4$ MHz/torr, $a_{\text{OH},\text{H}_2\text{O}} = 9.2 \pm 0.6$ MHz/torr.

1. Introduction

Study of pressure broadening of microwave lines is one of the methods used to obtain information on molecular collisional relaxation [1,2]. Problems arising in the interpretation of interstellar molecular spectra have given rise recently to a new interest in these studies [3-6].

All works published so far are about stable molecules and, comparing to these numerous works, results about unstable molecules or short lived free radicals are very poor. For the OH free radical which is the subject of this paper, only linewidths for discrete pressure values are available [8-10].

Two main reasons can be found to explain this gap. First, the absorption signals are weak because stationary free radical concentrations are low. A great improvement of the spectrometer sensitivity is then necessary. But above all, free radicals, generally produced by chemical reactions, are diluted in a complex gas mixture. All the molecules in the absorption cell contribute to the broadening of the free radical lines. For the interpretation of the experimental results, the molecular composition must be known, or at least, controlled.

2. Experimental

2.1. The spectrometer

Several methods were used in the line broadening studies: source modulation [11-17], Stark effect [18-20], and direct lineshape observation [3,6]. As free radical production needs particular conditions (relatively high pressure range, presence of electric charges in the gas, low concentrations), the source modulation was chosen as a method of high sensitivity and general use.

The use of this technique in linewidth study has been extensively discussed by many authors, who have given a standard method of deriving the true linewidth (half width at half maximum, hwhm) from the observed linewidth [11,12,14].

The square wave source modulation spectrometer used in this work has been described elsewhere [21, 22]. All sources of line broadening such as saturation, and standing waves are made negligibly small. Mode curvature distortions are eliminated by the use of the mode compensator described in ref. [11].

Computer simulation showed that the earth's magnetic field Zeeman splitting contribution remains

lower than the experimental error.

At low $\Delta\nu$ values, the Doppler broadening is taken into account in a standard manner [23].

The cell is a 20 cm long, 12 cm i.d. pyrex cylinder. These compact dimensions were chosen to give an approximately uniform OH concentration along the cylinder axis. Gas inlets, pressure gauge and pumping ports are located at the middle of the cell.

Pressures are measured with a capacitive manometer (Barocel Datametries 570 A 10 T), which gives true pressures, independent of the gas mixture composition.

OH radicals are produced by the reaction of NO_2 with hydrogen atoms from a microwave discharge in molecular hydrogen.

2.2. Check-up of the apparatus

The spectrometer was checked by measuring the linewidth parameters of the $(J, K) = (3, 3)$ and $(3, 1)$ NH_3 inversion lines and of the $J = 1 \rightarrow 2$ OCS line, at the room temperature (298 K). The results agree well with the other available values (table 1).

To obtain sufficient free radical concentrations, high pumping speed is necessary. To check the validity of the pressure measurements in such conditions, linewidths were measured with the maximum pumping speed and in the closed cell. Two typical series of results for NH_3 are reported in fig. 1: in the 10–80 mtorr range, the systematic error introduced by the high pumping speed remains lower than the experimental error. The same result was obtained with OCS.

Table 1
Linewidth parameters for NH_3 and OCS transitions (self-broadening)

	This work (MHz/torr)	Other works (MHz/torr)	References
NH_3 (3,3)	24.2 ± 0.3	23.99 ± 0.09 24.0^a 24.8 ± 0.3	[6] [12] [25]
NH_3 (3,1)	12.6 ± 0.3	12.8^a	[12]
OCS 1 → 2	6.1 ± 0.2	6.02 ± 0.05^b 6.03 ± 0.05^b 6.07 ± 0.14^b	[19] [20] [24]

a) Uncertainty not reported.

b) The most recent values. See references for other values.

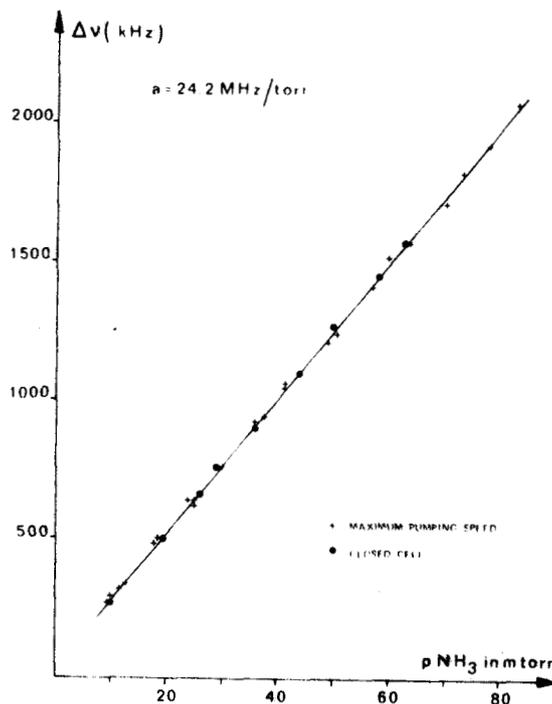


Fig. 1. Self-broadening of the (3,3) NH_3 line with maximum pumping speed and in the closed cell.

2.3. Measurement procedure for the OH radical

The hwhm of an OH line is given by

$$\Delta\nu_{\text{OH}} = \sum_j a_{\text{OH},j} P_j,$$

where P_j is the partial pressure of the j species and $a_{\text{OH},j}$ is the linewidth parameter of OH broadened by collisions with the j molecule.

When the collisions between OH and X are studied, it becomes:

$$\Delta\nu_{\text{OH}} = \sum_{j \neq X} a_{\text{OH},j} P_j + a_{\text{OH},X} P_X.$$

$\Delta\nu_{\text{OH}}$ is a linear function of P_X if partial pressures of all other molecular species remain constant when P_X varies.

The gas mixture in the cell is due to reactants introduced for the OH production (H , H_2 , NO_2) and to molecules appearing in the OH recombination (principally NO , O_2 , H_2 , H_2O), whose partial pressures are governed by the OH concentration.

To keep P_j constant ($j \neq X$), it is then necessary to carefully control the H_2 and NO_2 pressures and the OH

concentration. This latter condition is monitored by measuring the integrated intensity $\alpha_{\text{int}} = \pi \Delta\nu_{\text{OH}} \alpha_{\text{max}}$, which is proportional to the OH concentration [18].

3. Results

The broadening of OH lines by foreign gases NO_2 and H_2O was studied on the two main lines $\Delta F = 0$; $J = 9/2$ in the $^2\Pi_{3/2}$ state.

Fig. 2 gives a typical plot of the $F = 5 \rightarrow 5$ linewidth (hwhm) versus NO_2 pressure, with a constant H_2 pressure of 1.5 mtorr.

NO_2 being one of the reactants, the OH linewidth is a linear function of the NO_2 pressure only if NO_2 is in excess before the stoichiometric concentrations, i.e. when the OH concentration is constant versus NO_2 pressure. By direct detection of HNO_3 microwave lines, we observed that the reactions between OH and NO_2 , or H_2O and NO_2 give important HNO_3 concentration only at low pumping speed and at high NO_2 pressure ($p_{\text{NO}_2} > 50$ mtorr). At high pumping speed used in our experiment these reactions do not affect the OH concentration. This is in agreement with fig. 2 which shows that the OH concentration is approximately constant in the 15–60 mtorr range. Using a linear regression fitting, the measurements in this pres-

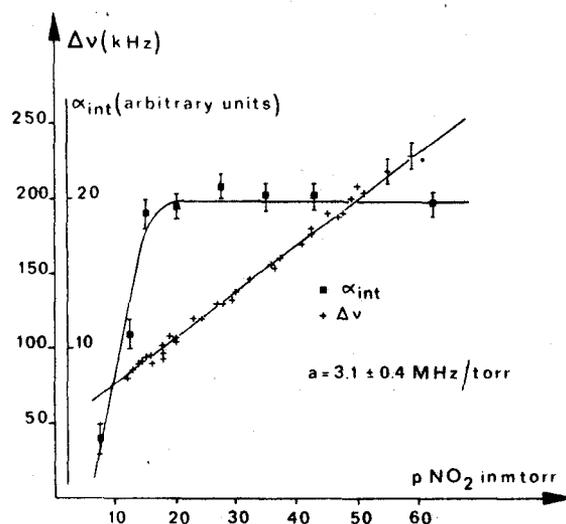


Fig. 2. hwhm of the $F = 5 \rightarrow 5$ Λ doubling OH transition broadened by NO_2 and α_{int} , versus NO_2 pressure. $p_{\text{H}_2} = 1.5$ mtorr. Microwave discharge power = 100 W.

Table 2
Linewidth parameters for the $^2\Pi_{3/2}$, $J = 9/2$, $F = 4 \rightarrow 4$ and $F = 5 \rightarrow 5$ OH lines

Broadener	a (MHz/torr)
NO_2	3.1 ± 0.4
H_2O	9.2 ± 0.6

sure range lead then to the linewidth parameter.

To check the validity of this method, two sets of measurements have been carried out two months apart, after complete cleaning of the installation. The average linewidth parameters obtained are 3.05 MHz/torr and 3.15 MHz/torr, with an experimental error of about 0.4 MHz/torr. The two sets of measurements are then consistent and we adopt the mean value $a_{\text{OH}, \text{NO}_2} = 3.1 \pm 0.4$ MHz/torr, for both $F = 4 \rightarrow 4$ and $F = 5 \rightarrow 5$ lines (table 2).

The same experimental procedure was used to investigate broadening by the water molecule. The H_2 and NO_2 pressures were respectively $p_{\text{H}_2} = 1.5$ mtorr and $p_{\text{NO}_2} = 4$ mtorr. The plot of the linewidth versus H_2O pressure leads to the linewidth parameter $a_{\text{OH}, \text{H}_2\text{O}} = 9.2 \pm 0.6$ MHz/torr.

4. Discussion

As pointed out above, in a complex mixture the linewidth at a given pressure is a function of the partial pressures of all molecular species. Only a study of the linewidth versus a partial pressure can give the linewidth parameter of interest: if we record several sets of data with different OH concentrations, for a given broadener partial pressure, the linewidths are different, but the linewidth parameters obtained from each set of data are consistent with in the experimental error limit.

It is then difficult to compare our results with discrete measurements available in other works, because no reliable information is given by the authors about the mixture composition (table 3). Furthermore, measurements are carried out on lines of different J values, although Radford's results seem to show that the linewidth parameter is not strongly dependent on the J value.

However, it is possible to attempt a comparison with Woods' work, where the gas mixture composi-

Table 3
Linewidth of OH lines for discrete pressures

J	$F \rightarrow F'$	$\Delta\nu$ (kHz)	Total pressure (mtorr)	Method of production	References
a)	a)	800	100	discharge in water	[7]
11/2	5 \rightarrow 5	81.4	11	discharge in water	[10]
3/2	1 \rightarrow 1	7.5	2	H + NO ₂	[8]
9/2	2 \rightarrow 2	75	20	H + NO ₂	[9]
	4 \rightarrow 4				
	5 \rightarrow 5				

a) Not reported.

tion is relatively simple, OH radicals being produced by a discharge in water at 11 mtorr. Only a small fraction of H₂O is converted into OH and the OH line is then essentially broadened by the OH-H₂O collisions. In our experiment where the experimental conditions are $p_{\text{H}_2\text{O}} = 1.5$ mtorr and $p_{\text{NO}_2} = 4$ mtorr, we found a linewidth of about 140 kHz for the same H₂O pressure. To compare with Woods' result, we have to subtract from this value the broadening due to the other molecules, i.e. the linewidth obtained for the same NO₂ pressure in the experiment where NO₂ is the broadener, namely $\Delta\nu = 60$ kHz (fig. 2). We obtain then a "corrected" linewidth of 80 kHz which agrees with Woods' value (table 3).

5. Conclusion

A theoretical study of the self-broadening of the OH radical microwave lines is now available [26], and it would be interesting to compare them with experimental linewidth parameters.

Results about the broadening by foreign gases are an indispensable step in this way. However, the OH-OH collision study needs the quantitative knowledge of the OH concentration. Such measurements appear to be difficult because of the specific problems related to the free radical microwave spectroscopy.

References

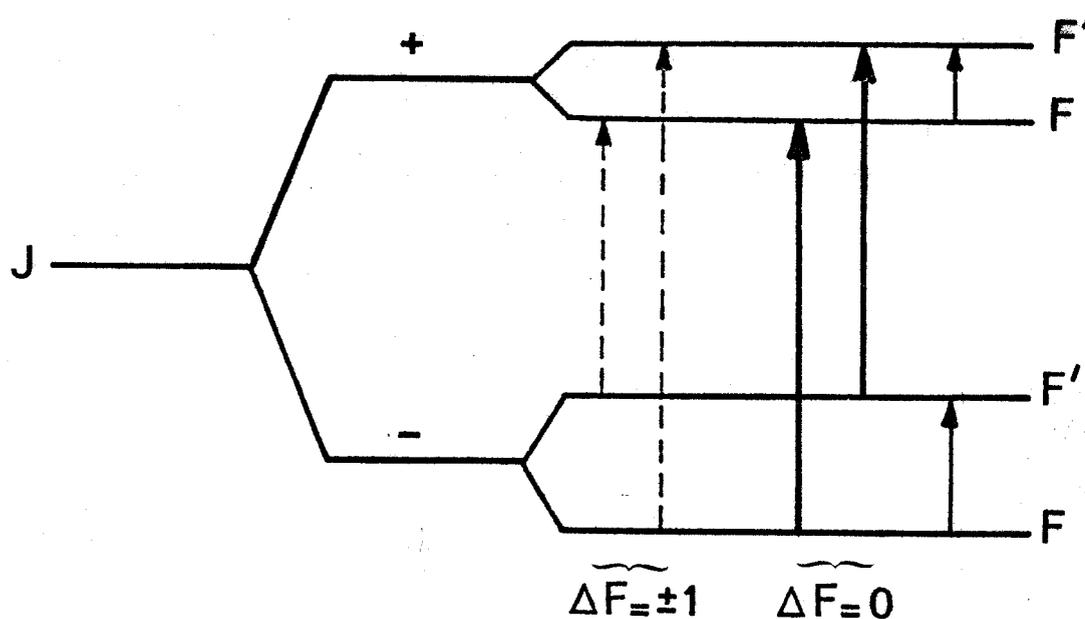
- [1] R. Shafer and R.G. Gordon, *J. Chem. Phys.* 58 (1973) 5422.
- [2] S. Green and P. Thaddeus, *Astrophys. J.* 191 (1974) 653.
- [3] R.B. Nerf, *J. Mol. Spectry.* 58 (1975) 451.
- [4] R.B. Nerf and M.A. Sonnenberg, *J. Mol. Spectry.* 58 (1975) 474.
- [5] R.B. Nerf, *J. Mol. Spectry.* 58 (1975) 479.
- [6] R.K. Kakar and R.L. Poynter, *J. Mol. Spectry.* 54 (1975) 475.
- [7] G.C. Dousmanis, T.M. Sanders and C.H. Townes, *Phys. Rev.* 100 (1955) 1735.
- [8] H.E. Radford, *Phys. Rev. Letters* 13 (1964) 534.
- [9] H.E. Radford, *Rev. Sci. Instr.* 37 (1966) 790.
- [10] R.C. Woods and T.A. Dixon, *Rev. Sci. Instr.* 45 (1974) 1122.
- [11] E.A. Rinehart, R.H. Kleen and C.C. Lin, *J. Mol. Spectry.* 5 (1960) 458.
- [12] R.L. Legan, J.A. Roberts, E.A. Rinehart and C.C. Lin, *J. Chem. Phys.* 43 (1965) 4337.
- [13] I.C. Story, V.I. Metchnik and R.W. Parsons, *J. Phys. B* 4 (1971) 593.
- [14] E.A. Rinehart, R.L. Legan and C.C. Lin, *Rev. Sci. Instr.* 36 (1965) 511.
- [15] J.A. Roberts, *Rev. Sci. Instr.* 40 (1969) 935.
- [16] R.P. Netterfield, R.W. Parsons and J.A. Roberts, *J. Phys. B* 5 (1972) 146.
- [17] Krishnaji and S.L. Srivastava, *J. Chem. Phys.* 47 (1967) 1885.
- [18] A. Dymanus, H.A. Dijkerman and G.R.D. Zijderfeld, *J. Chem. Phys.* 32 (1960) 717.
- [19] S.C.M. Luijendijk, Thesis, University of Utrecht (1973).
- [20] R.A. Creswell, S.R. Brown and R.H. Schwendemann, *J. Chem. Phys.* 64 (1976) 1820.
- [21] C. Marlière, J. Burie and J.L. Destombes, *Compt. Rend. Acad. Sci. (Paris)* 275 B (1972) 315.
- [22] J.L. Destombes and C. Marlière, *Chem. Phys. Letters* 34 (1975) 532.
- [23] R.W. Parsons and J.A. Roberts, *J. Mol. Spectry.* 18 (1965) 412.
- [24] D.S. Olson, C.O. Britt, V. Prakash and J.E. Boggs, *J. Phys. B* 6 (1973) 206.
- [25] P.L. Hewitt and R.W. Parsons, *Phys. Letters* 45A (1973) 21.
- [26] B.N. Lurie and J.M. Anderson, *Chem. Phys. Letters* 36 (1975) 614.

IV : ETUDE SPECTROSCOPIQUE DU RADICAL HYDROXYLE

IV - 1 : ETUDE DU SPECTRE MICROONDE

Pour chaque valeur de J , le dédoublement Λ et l'interaction magnétique hyperfine donnent naissance à quatre niveaux connectés par différents types de transition (figure A - IX) :

FIGURE A - IX : Niveaux d'énergie du radical OH.



* quatre transitions microonde entre niveaux de parités différentes, de type dipolaire électrique = les "principales", caractérisées par $\Delta F = 0$ et les "satellites", caractérisées par $\Delta F = \pm 1$, beaucoup moins intenses et souvent difficilement accessibles.

* deux transitions radiofréquence entre niveaux de même parité, de type dipolaire magnétique.

Compte tenu de la règle de somme, la mesure des fréquences de deux transitions principales et d'une transition satellite ou RF suffit à

TABLEAU A - II

	J	F → F'	Fréquence mesurée (MHz)	Erreur exp.
$2\pi_{3/2}$	7/2	3- → 4+	13 433,930	0,025
		3- → 3+	13 434,596	0,010
		4- → 4+	13 441,365	0,010
		4- → 3+	13 442,030	0,025
		4- → 3 ₋	7,435	0,015
	9/2	4+ → 5-	23 805,297	0,010
		4+ → 4-	23 817,618	0,008
		5+ → 5-	23 826,626	0,008
		5+ → 4-	23 838,933	0,010
		5- → 4-	12,315	0,015
		5+ → 4+	21,320	0,015
	11/2	5- → 6+	36 963,480	0,030
		5- → 5+	36 983,470	0,020
		6- → 6+	36 994,430	0,020
		6- → 5+	37 014,420	0,030
	13/2	6+ → 7-	52 696,720	0,030
		6+ → 6-	52 722,040	0,020
		7+ → 6-	52 734,560	0,020
	15/2	7+ → 6-	52 759,890	0,030
		7- → 7+	70 845,081	0,020
8- → 8+		70 858,930	0,020	
$2\pi_{1/2}$	11/2	6- → 6+	8 534,860	0,020
		5- → 5+	8 580,170	0,020
	13/2	7+ → 7-	19 518,612	0,020
		6+ → 6-	19 561,897	0,020
	15/2	8- → 8+	32 879,80	0,050
		7- → 7+	32 921,32	0,050



déterminer la disposition relative des niveaux et à prévoir les fréquences des autres transitions. Toutefois, la connaissance des fréquences d'un plus grand nombre de transitions permet de tester la cohérence des mesures.

Depuis la première détection du radical hydroxyle par DOUSMANIS et al. (1955), de nombreuses études lui ont été consacrées. Dans le domaine microonde qui nous intéresse ici, POYNTER et BEAUDET (1968), RADFORD (1968) et BALL et al. (1970 et 1971) ont étendu les mesures initiales à d'autres valeurs de J , en utilisant la spectroscopie microonde conventionnelle. Des mesures à très haute résolution ont été effectuées par DYMANUS et ses collaborateurs par une technique de résonance électrique en jet moléculaire et dans un spectromètre du type maser [Ter MEULEN et DYMANUS, 1972 - MEERTS et DYMANUS, 1975 - Ter MEULEN et al., 1976]

A la suite de ces travaux, toutes les transitions hyperfines de $J \leq 7/2$ dans l'état $^2\pi_{3/2}$ et $J \leq 9/2$ dans l'état $^2\pi_{1/2}$ étaient connues avec une bonne précision, inférieure dans beaucoup de cas, à 10 kHz. Pour $J = 9/2$ et $11/2$ dans l'état $^2\pi_{3/2}$, seules les transitions principales étaient mesurées avec précision.

Nous avons pu étendre les mesures précédentes jusque $J = 15/2$ dans l'état $^2\pi_{3/2}$ et dans l'état $^2\pi_{1/2}$. Les transitions microonde sont mesurées à l'aide des spectromètres à modulation Stark ou Zeeman décrits précédemment. Les transitions RF sont mesurées par une méthode de double résonance RF microonde détaillée ci-dessous.

Le tableau A - II donne l'ensemble des résultats. Notons enfin qu'au cours de ce travail, les deux transitions principales correspondant à $J = 17/2$ dans l'état $^2\pi_{3/2}$ ont été mesurées par COHEN (1976).

IV - 2 : MESURE DU DEDOUBLEMENT HYPERFIN DU RADICAL OH PAR UNE METHODE DE DOUBLE RESONANCE RF.MICROONDE

Chemical Physics Letters : 34, 532 (1975)

Résumé : la méthode de double irradiation RF-microonde a été utilisée pour étudier le spectre du radical hydroxyle. L'expérience permet d'analyser la structure magnétique hyperfine des niveaux $J = 7/2$ et $9/2$ dans l'état $^2\pi_{3/2}$ et donne des résultats plus complets et plus précis que les résultats précédents.

Note : les enregistrements des figures 3 et 4 doivent être échangés.

MEASUREMENT OF HYPERFINE SPLITTING IN THE OH RADICAL BY A RADIO-FREQUENCY MICROWAVE DOUBLE RESONANCE METHOD

J.L. DESTOMBES and C. MARLIÈRE

*Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne, Equipe de Recherche associée au C.N.R.S., Université de Lille I,
59650 Villeneuve d'Ascq, France*

Received 5 May 1975

The RFMDR technique is used to investigate the hydroxyl radical spectrum. The experiment allows to analyse the magnetic hyperfine structure for $J = 7/2$ and $9/2$ in the ${}^2\Pi_{3/2}$ state and gives more complete and accurate results than in previous works.

1. Introduction

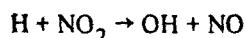
For several years, the radio-frequency microwave double resonance (RFMDR) technique has provided useful data in the analysis of molecular spectra, such as *l*-type doublets of OCS [1-3], *K*-type doublets of near symmetric top molecules [4], or other near-degenerate level configurations [5]. However, only electric dipole type spectra of stable molecules have been investigated by this method.

The magnetic hyperfine interaction between nuclear spin and electronic angular momentum which appears in some paramagnetic molecules leads to a level configuration which can be studied by this technique. In this case, however, two main problems appear: first, the most paramagnetic molecules are short-lived free radicals, and cannot be easily obtained with sufficient concentration. Then, the RF transitions, which are of magnetic dipole type, require high saturating magnetic field, and the associated electric field causes electric discharges in the gas [6].

In this paper, we describe an RFMDR experiment performed to analyze the magnetic hyperfine structure of the Λ doubling of the hydroxyl radical in the ${}^2\Pi_{3/2}$ state, for $J = 9/2$ and $J = 7/2$.

2. Experimental

The OH radicals are generated by the chemical reaction



in a flow system described previously [7], at a total pressure in the 10-20 mtorr range.

The absorption cell is of parallel plate type. The plates, 50 cm long, 8 cm wide and 1.5 cm spaced, are coated with Teflon in order to avoid radical recombination.

To obtain a horizontal homogeneous magnetic field, an RF current is flowing into the waveguide parallel plates connected to form a loop. This loop is inserted into a resonant circuit which is directly mounted on the plate lead of a 3T 100 A1G triode. Such a configuration, which minimizes the ratio of RF electric field to RF magnetic field prevents gaseous discharges at high magnetic field [8]. A 1.4 G magnetic field can be obtained in the 7-21 MHz range with a 12 A peak RF current.

The double resonance features are observed by the conventional double modulation technique. To eliminate low-frequency microphonic effects, the microwave power, generated by phase-locked klystrons, is frequency-swept at a 5 Hz rate. The signal is then analyzed by a PAR TDH 9 multichannel averager.

3. Semi-quantitative interpretation

3.1. The OH four-level system

Fig. 1a shows the well known level configuration of OH in the $^2\Pi_{3/2}$ electronic ground state for $J = 9/2$; it will be used later for the discussion of the double resonance effects. These levels are characterized by the total angular momentum quantum number F , and the state parity \pm .

In the microwave range, the selection rules for electric dipole type transitions give two "main" lines ($\Delta F = 0$) and two much weaker "satellite" lines ($\Delta F = \pm 1$). The transitions between levels of the same parity lie in the radio-frequency range and are of magnetic dipole type.

In previous works [1-5], the level configuration is the same as in OH, but the selection rules are quite different: the RF transitions are of electric type, and only two microwave transitions are allowed. However, the OH system can be connected to previously studied cases with the following remarks:

(a) The $\Delta F = \pm 1$ microwave transitions are about 50 times weaker than the $\Delta F = 0$ ones, and can be neglected since they do not significantly affect the population repartition.

(b) There is a formal analogy between the electric

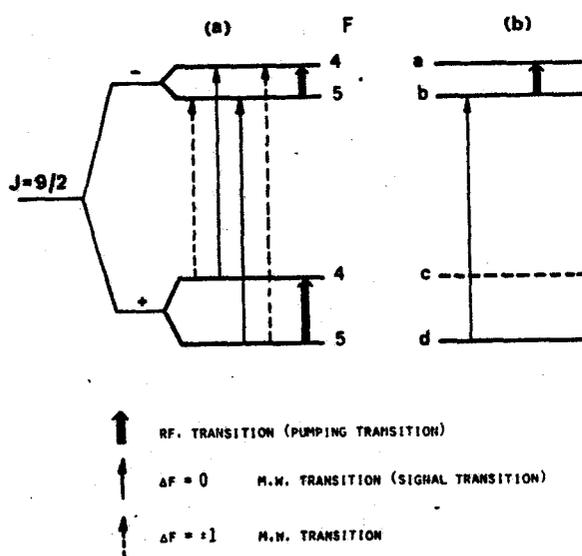


Fig. 1. The OH four-level system which can be reduced to three level systems (see text).

dipole interaction hamiltonian ($\mathcal{H}_E = -\mathbf{p} \cdot \mathbf{E}$) and the magnetic dipole interaction hamiltonian ($\mathcal{H}_M = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}$). Then, the OH double resonance effects can be interpreted, at least semi-quantitatively, by using the results of previous works. These double resonance effects, usually characterized by $b = p_{ij} E / 2h$ [1,3], will be characterized here by $b = \mu_{ij} B / 2h$, where μ_{ij} is a typical matrix element of the magnetic dipole, and B the magnetic field.

3.2. Determination of the saturation condition

If the contribution of nuclear spin is neglected, the interaction hamiltonian can be written:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_M &= -\mu_0 [L + g_s S] \cdot B \\ &= -\mu_0 B [(\Lambda + g_s \Sigma) k_z + g_s (S_x k_x + S_y k_y) \\ &\quad + (L_x k_x + L_y k_y)], \end{aligned} \quad (1)$$

where k is a unitary vector along the space-fixed GZ axis. (Indeed, the space-fixed GZ axis is determined by the saturating RF magnetic field, since the signal microwave electric field, which is very weak, does not affect the isotropy of space.)

The third term in eq. (1) has only $\Delta \Lambda = \pm 1$ type elements and can be neglected. The other terms can be easily evaluated by standard means [9]. For $J = 9/2$, in the $^2\Pi_{3/2}$ state, a numerical calculation gives:

$$\langle F=4, M_F | \mu | F=5, M_F \rangle = 0.0236 \mu_0 (25 - M_F^2)^{1/2},$$

where $\mu_0 = 1.4$ MHz/G is the Bohr magneton.

The saturation parameter b can be estimated by using an averaged matrix element:

$$\langle \bar{\mu} \rangle = \left[\frac{1}{2F+1} \sum_{M_F} (\langle F=4, M_F | \mu | F=5, M_F \rangle)^2 \right]^{1/2},$$

which gives $b = 0.07$ MHz/G.

The saturating RF magnetic field B_s is defined by $b \approx \Delta\nu$, where $\Delta\nu$ is the half width at half maximum.

At a total pressure of 10 mtorr, $\Delta\nu \approx 0.06$ MHz; it leads to $B_s \approx 0.8$ G.

3.3. OH double resonance effects

For a typical RF transition ν_{ij} , the maximum B value available with our experimental design, $B_M \approx 1.4$ G, leads to $b/\nu_{ij} \approx 0.01$, which is quite far from the strong field strength ($b \approx \nu_{ij}$). Moreover, as all transi-

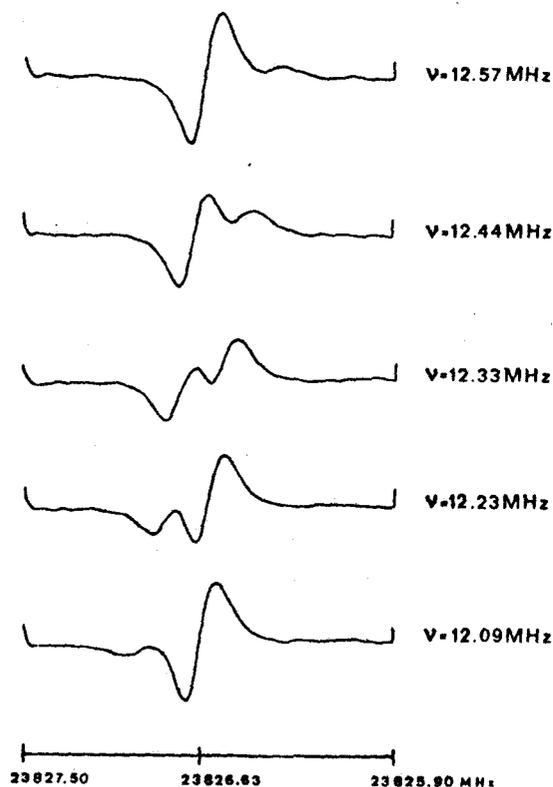


Fig. 2. Double resonance effect on the $F = 5+ \rightarrow 5-$ transition for various values of the RF frequency around that of the $F = 5- \rightarrow 4-$ transition. The RF magnetic field strength is held constant ($B = 0.8$ G). Total pressure = 9 mtorr. The observed signals are differentiated by the double modulation technique.

tion frequencies are sufficiently different from one another, the four-level system of fig. 1a reduces to a three level systems, one of them being given in fig. 1b. The double resonance effects in three level systems are well known and have been extensively discussed by many authors [1,3,4,10].

Fig. 2 presents some recordings of double resonance effects observed on the $F = 5 \rightarrow 5$ transition, for different values of the pump RF frequency. As expected, for RF frequencies far from resonance, the observed signal shows two maxima, a main one which lies near the non-perturbed microwave line, and another one, the "extra-absorption", much smaller than the main one.

The difference between extra absorption and main line frequencies is approximately equal to the differ-

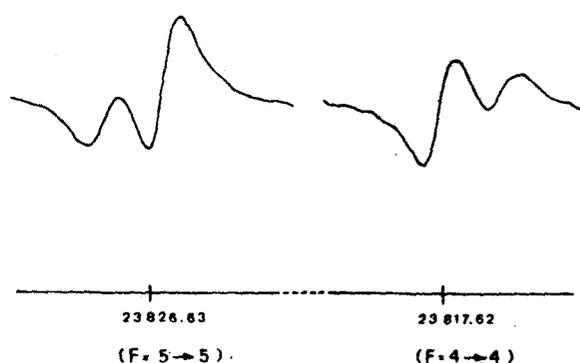


Fig. 3. Double resonance effect on the $F = 5+ \rightarrow 5-$ transition as a function of the RF field strength. The RF frequency had been adjusted to obtain a symmetrical doublet for $B = 0.7$ G. RF frequency = 12.32 MHz. Total pressure = 9 mtorr.

ence ($\nu - \nu_{ab}$) between the pump frequency ν and the RF resonant frequency ν_{ab} ; furthermore, the amplitude of the extra absorption very rapidly decreases with the difference ($\nu - \nu_{ab}$).

Fig. 3 presents the recording of double resonance effects on the two microwave transitions, for a given non-resonant frequency. The absorption spectrum satisfies the "mirror property": the difference between extra absorption and main line frequencies are equal, but of opposite signs.

Near resonance ($\nu \approx \nu_{ab}$), the RF frequency can be adjusted to split the microwave line into a symmetrical doublet. This "symmetry frequency" ν_s can be expressed in terms of the resonance frequency as:

$$\nu_s \approx \nu_{ab} (1 + \alpha b^2 / \nu_{ab}^2), \quad (2)$$

with $\alpha \approx 1$ [3]. The splitting is then

$$s = 2b(1 - \frac{1}{2} \alpha b / \nu_{ab}). \quad (3)$$

Fig. 4 shows the splitting evolution for different values of the RF magnetic field. The RF frequency is adjusted to obtain a symmetrical doublet for $B \approx 0.7$ G. With this B value, the splitting is approximately equal to the full width at half maximum $2\Delta\nu$ (fig. 4b).

As shown on the other recordings, the symmetry remains when the RF power changes. This is in good agreement with eq. (2) which reduces to: $\nu_s \approx \nu_{ab}$ with the previously discussed low value of b/ν_{ab} .

The same experiments have been carried out by pumping the ν_{cd} RF transition and have given results in good agreement with expectations.

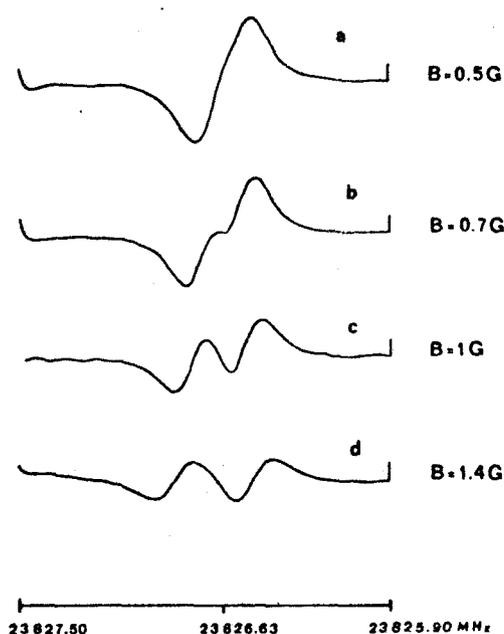


Fig. 4. The spectrum satisfies the mirror property: for a given RF frequency, the difference between extra absorption and main line frequencies are equal but of opposite sign. RF frequency: 12.25 MHz. Total pressure = 9 mtorr.

4. Results and discussion

The measurements are carried out by determining the "symmetry frequency" when the splitting is about equal to the full width at half maximum. According to eq. (2), this procedure introduces an error $\Delta\nu/\nu \leq (b/\nu_{ab})^2 \approx 10^{-4}$, negligible compared with the experimental one, which is of the order of 10^{-3} . This experimental error is mainly caused by the difficulty to estimate the exact symmetry of the double resonance figure.

This method allows the measurement of the two RF transitions for $J = 9/2$, and one RF transition for $J = 7/2$. Moreover, remeasurements of the microwave frequencies have been carried out. All the experimental results are included in table 1.

For $J = 9/2$, our six measured frequencies verify the sum rule in the limit of experimental error, and this result supports the approximations discussed above. It can be pointed out that in the Poynter and Beaudet's earlier work, the sum rule was not verified, the satellite lines being probably in error.

For $J = 7/2$, only one RF frequency is available with our experimental device, the other one lying in a too low frequency range. However, with the measured two microwave main line frequencies, and by

Table 1
Experimental results and comparison with other work (all frequencies in MHz)

J	$F \rightarrow F'$	This work		Poynter and Beaudet's work [11]		Other work	
		observed frequencies	exp. error	observed frequencies	exp. error	frequencies	exp. error
9/2	5+ → 4+	21.320	0.015				
	5- → 4-	12.315	0.015				
	4+ → 5-	23805.297	0.010	23805.13	0.010		
	4+ → 4-	23817.618	0.008	23817.64	0.010	23817.6153 a)	0.0002
	5+ → 5-	23826.626	0.008	23826.62	0.010	23826.6211 a)	0.0002
	5+ → 4-	23838.933	0.010	23838.46	0.010		
7/2	4- → 3-	7.435	0.015				
	3- → 4+	13433.930 c)	0.025 c)			13434.015 b)	
	3- → 3+	13434.596	0.010	13434.62	0.010	13434.608 b)	
	4- → 4+	13441.365	0.010	13441.36	0.010	13441.371 b)	
	4- → 3+	13442.030 c)	0.025 c)			13441.963 b)	

a) Observed frequencies, ref. [12].

b) Calculated frequencies, ref. [13].

c) Deduced from our experimental results.

using the sum rule, the satellite line frequencies can be obtained with a good accuracy. These frequencies have not been directly measured so far, as these lines are weak and lie in the wings of the main lines. They have been calculated by Turner et al. [13] for search in interstellar medium. As seen in table 1, their calculations differ of about 0.08 MHz from our experimental determination.

The difference between calculated and measured $\Delta F = \pm 1$ transition frequencies is about ten times greater than for the $\Delta F = 0$ ones. Such discrepancy appears in all published works [11,14], and this problem will be investigated in the near future.

References

- [1] S.H. Autler and C.H. Townes, *Phys. Rev.* 100 (1955) 703.
- [2] K. Shimoda, *J. Phys. Soc. Japan.* 14 (1959) 954.
- [3] P. Hoyng, H.A. Dijkerman and G. Ruitenberg, *Physica* 57 (1971) 57.
- [4] F.J. Wodarczyk and E.B. Wilson, *J. Mol. Spectry.* 37 (1971) 445.
- [5] R. Schwarz and H. Dreizler, *Z. Naturforsch.* 27a (1972) 708.
- [6] K.R. German, T.H. Bergeman, E.M. Weinstock and R.N. Zare, *J. Chem. Phys.* 58 (1973) 4304.
- [7] C. Marlière, J. Burie and J.L. Destombes, *Compt. Rend. Acad. Sci. (Paris)* 275 B (1972) 315.
- [8] T. Bergeman and R.N. Zare, *J. Chem. Phys.* 61 (1974) 4500.
- [9] A.R. Edmonds, *Angular momentum in quantum mechanics* (Princeton Univ. Press, Princeton, 1960).
- [10] T. Oka, *Can. J. Phys.* 47 (1969) 2343.
- [11] R.L. Poynter and R.A. Beaudet, *Phys. Rev. Letters* 21 (1968) 305.
- [12] J. ter Meulen and A. Dymanus, *26th Symposium on Molecular Structure and Spectroscopy* (1971).
- [13] B.E. Turner, P. Palmer and B. Zuckerman, *Astrophys. J.* 160 (1970) L125.
- [14] J.L. Destombes and C. Marlière, *3th European Microwave Spectroscopy Conference, Venice, Italy* (1974).

B - INTERPRETATION THEORIQUE

I : RAPPELS THEORIQUES

Il n'est pas question ici de détailler l'étude théorique des molécules diatomiques qui est développée dans de nombreux articles et ouvrages généraux [VANVLECK, 1929, 1951 - HERZBERG, 1950 - HOUGEN, 1970]. Néanmoins la diversité des notations utilisées dans la littérature (malgré des efforts récents de normalisation [BROWN et al., 1975]) nous incite à rappeler brièvement les éléments nécessaires à l'établissement de l'hamiltonien d'une molécule diatomique. Nous nous intéresserons plus spécialement aux états 2_{π} et 2_{Σ} qui seuls interviennent dans le radical OH. Nous pourrons ainsi donner explicitement les éléments de matrice qui seront utilisés dans la suite sans autres détails.

Les notations normalisées des différents moments cinétiques nécessaires à la description d'une molécule diatomique sont rappelées dans le tableau B - I, en même temps que la notation normalisée d'un état électronique.

I - 1 : ESPACE DES ETATS

Dans l'approximation de Born Oppenheimer, il est possible de séparer les mouvements électroniques des mouvements nucléaires. L'hamiltonien se met alors sous la forme générale :

$$H = H_e + H_v + H_R$$

où H_e est l'hamiltonien électronique

TABLEAU B - I

Les moments cinétiques dans la molécule diatomique
et leur notation normalisée

Opérateur	Nombre quantique associé au module	Valeur propre de la projection sur GZ (galiléen)	Valeur propre de la projection sur Gz axe internucléaire orienté pour avoir $\Lambda > 0$
Moment cinétique de rotation des noyaux \vec{R}	R	M_R	0
Moment cinétique orbital électronique \vec{L}	L	M_L	Λ
Moment cinétique total excluant les spins $\vec{R} + \vec{L} = \vec{N}$	N	M_N	Λ
Moment de spin électronique \vec{S}	S	M_S	Σ
Moment cinétique électronique $\vec{L} + \vec{S} = \vec{P}$	P	M_P	Ω
Moment cinétique total excluant les spins nucléaires $\vec{N} + \vec{L} + \vec{S} = \vec{J}$	J	M	Ω
Moment de spin nucléaire \vec{I}	I	M_I	Ω_I
Moment cinétique total \vec{J}	F	M_F	Ω_F

Représentation d'un niveau électronique : $2S + 1 \chi_{\Omega}$

avec :

A	0	1	2	3
χ	Σ	π	Δ	Φ

$2S + 1$ = multiplicité de l'état électronique



H_v est l'hamiltonien de vibration
et H_R celui de rotation des noyaux.

H_e se compose de deux termes : H_e^o représentant l'énergie des électrons supposés sans spin et H_e^S , qui tient compte des interactions liées à la présence du spin électronique, soit :

$$H = H_e^o + H_v + H_e^S + H_R$$

Si l'on néglige le mouvement des noyaux et les interactions dépendant des spins, le champ coulombien dans lequel se déplacent les électrons a la symétrie de révolution autour de l'axe internucléaire G_z . Seule la projection du moment orbital électronique \vec{L} sur cet axe est une constante du mouvement. L'espace des états électroniques a pour base les vecteurs communs à H_e et L_z , notés $|E_e, \Lambda\rangle$.

Remarque : Bien que L ne soit pas un bon nombre quantique, il est intéressant de le faire apparaître explicitement en raison du rôle qu'il joue dans la détermination de la symétrie des niveaux. Des résultats corrects peuvent alors être obtenus, à condition de conserver la même valeur de L dans tous les calculs [HOUGEN, 1970]. Les vecteurs correspondant sont alors notés $|E_e, L, \Lambda\rangle$, ou encore $|L, \Lambda\rangle$.

La prise en compte du mouvement de vibration des noyaux n'introduit pas de difficulté car, pour une molécule diatomique, l'hamiltonien de vibration H_v est diagonal en $|E_e, \Lambda\rangle$. L'espace des états de H_e^o et H_v est alors rapporté à une base $|E_e, \Lambda\rangle \otimes |v\rangle$ où les variables caractérisant la rotation n'interviennent pas.

Les états vibroélectroniques sont perturbés par les interactions liées au spin et à la rotation des noyaux, décrites par l'hamiltonien de perturbation

$$H = H_e^S + H_R$$

L'espace des états électroniques doit donc être complété pour décrire correctement les niveaux d'énergie de la molécule. Différents choix de base sont possibles [HUND, 1927].

Nous nous limiterons à la base du cas a) de Hund :

Le sous espace des états de spin est rapporté aux vecteurs propres communs à S^2 et S_z^2 notés $|S, \Sigma\rangle$ et le sous espace de rotation à ceux communs à J^2 , J_z et J_z' , notés $|J, \Omega, M\rangle$.

La base de l'espace des états s'écrit alors :

$$|v ; L \Lambda S \Sigma ; J \Omega M\rangle$$

En présence de spin nucléaire, le sous espace correspondant peut être représenté par $|I, M_I\rangle$ (cas a β de Hund). Seuls le moment cinétique total $|\vec{F}| = |\vec{J} + \vec{I}|$ et sa projection M_F sur G_Z sont des constantes du mouvement. L'espace des états s'obtient alors par couplage de $|I, M_I\rangle$ avec la base précédente et s'écrit finalement :

$$|v ; L, \Lambda, S, \Sigma ; \Omega, J, I, F, M_F\rangle$$

I - 2 : PARITE DES NIVEAUX :

L'hamiltonien étant une observable scalaire, ses éléments de . matrice connectent des niveaux de même parité. Il est donc intéressant de choisir une base dont les vecteurs soient vecteurs propres des opérateurs de symétrie de la molécule. Les vecteurs d'état d'une molécule diatomique hétéronucléaire peuvent en effet être classés :

- en niveaux pairs (+) s'ils restent invariants dans une inversion I des coordonnées électroniques et nucléaires par rapport à un repère galiléen XYZ.
- en niveaux impairs (-) s'ils se transforment en leurs opposés dans cette opération de symétrie.

Le groupe de symétrie d'une molécule diatomique hétéronucléaire est le groupe $C_{\infty v}$ qui contient les éléments E , C_{∞} et σ_v . Pour classer les vecteurs d'état, il suffit d'étudier leur comportement dans l'opération σ_v (symétrie par rapport à un plan passant par l'axe internucléaire z), puisque l'on montre que cette opération, effectuée sur un vecteur d'état total est équivalente à l'inversion I [HOUGEN, 1970 - ZARE et al., 1973]. Le choix entre σ_v^{xz} et σ_v^{yz} est arbitraire et correspond au fait que dans une molécule linéaire, l'angle d'Euler γ peut être choisi quelconque

[ZARE et al., 1973]. Nous suivrons la méthode de HOUGEN qui utilise l'opération σ_v^{xz} , car c'est la plus utilisée dans la discussion des problèmes d'intensité de transitions [WHITING et NICHOLLS, 1974].

L'effet de σ_v sur les différents vecteurs de base est rappelé dans le tableau B - II où l'on a utilisé la convention de phase de CONDON et SHORTLEY (1964) et HOUGEN (1970). Notons que si $\Lambda = 0$, la transformation $\sigma_v|0\rangle = \pm|0\rangle$ est une propriété intrinsèque des états Σ , qui permet de définir les états Σ^+ et Σ^- par la relation $\sigma_v|0^\pm\rangle = \pm|0^\pm\rangle$.

TABLEAU B - II	
Opération de symétrie σ_v^{xz}	
$\sigma_v^{xz} L, \Lambda\rangle$	$= \pm(-1)^{L-\Lambda} L, -\Lambda\rangle$
$\sigma_v^{xz} L, 0^\pm\rangle$	$= \pm L, 0^\pm\rangle$
$\sigma_v^{xz} S, \Sigma\rangle$	$= (-1)^{S-\Sigma} S, -\Sigma\rangle$
$\sigma_v^{xz} J, \Omega, M\rangle$	$= (-1)^{J-\Omega} J, -\Omega, M\rangle$

Il n'en est pas de même pour les états $\Lambda \neq 0$ dont la transformation dépend de la convention de phase choisie. Dans ce cas, l'effet de σ_v sur un vecteur d'état total s'écrit :

$$\sigma_v|v; L \Lambda S \Sigma; \Omega J I F M_F\rangle = (-1)^{L-\Lambda+S-\Sigma+J-\Omega}|v; L, -\Lambda, S, -\Sigma; -\Omega, J, I, F, M_F\rangle$$

Les vecteurs d'état ont une parité bien définie s'ils sont vecteurs propres de σ_v avec les valeurs propres ± 1 . On montre aisément que de tels vecteurs sont de la forme :

$$|+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[|v; L, \Lambda, S, \Sigma; \Omega, J, I, F, M_F\rangle + |v; L, -\Lambda, S, -\Sigma; -\Omega, J, I, F, M_F\rangle \right]$$

$$|-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[|v; L, \Lambda, S, \Sigma; \Omega, J, I, F, M_F\rangle - |v; L, -\Lambda, S, -\Sigma; -\Omega, J, I, F, M_F\rangle \right]$$

La nouvelle base ainsi formée est en général appelée "base symétrisée". Une notation normalisée a été introduite pour désigner ces niveaux [BROWN et al., 1975] :

- ⊙ les niveaux dont la parité est $+(-1)^{J-1/2}$ sont notés e
- ⊙ les niveaux dont la parité est $-(-1)^{J-1/2}$ sont notés f.

I - 3 : FORME DE L'HAMILTONIEN DE PERTURBATION

Les principales contributions à l'hamiltonien de perturbation $H = H_e^S + H_R$ sont [ZARE et al., 1973 - VANVLECK, 1951]

- ⊙ $H_{SO} = A(r) \vec{L} \cdot \vec{S}$, hamiltonien d'interaction spin-orbite.
- ⊙ $H_{SR} = \gamma(r) \vec{R} \cdot \vec{S} = \gamma(\vec{J} - \vec{L} - \vec{S}) \cdot \vec{S}$, hamiltonien d'interaction spin-orbite.
- ⊙ $H_{SS} = \frac{2\lambda}{3}(r) (3S_z^2 - |\vec{S}|^2)$, hamiltonien d'interaction spin-spin entre électrons non appariés (nul pour $S < 1$).
- ⊙ $H_R = B(r) \vec{R}^2 = B(\vec{J} - \vec{L} - \vec{S})^2$, hamiltonien de rotation pure.

⊙ En présence de spin nucléaire, il faut ajouter l'hamiltonien de structure hyperfine H_{hf} qui tient compte des interactions hyperfines magnétique et quadripolaire électrique. Dans le cas de OH, cette dernière est nulle et l'hamiltonien H_{hf} s'écrit [FROSCHE et FOLEY, 1952]:

$$H_{hf} = 2g_I \mu_o \mu_N \left[\frac{1}{r_e} \left\{ \vec{I} \cdot \vec{L} + \frac{3(\vec{I} \cdot \vec{r}_e)(\vec{S} \cdot \vec{r}_e)}{r_e^2} - \vec{I} \cdot \vec{S} \right\} + \frac{8\pi}{3} |\psi(o)|^2 \vec{I} \cdot \vec{S} \right]$$

où les différents paramètres ont leur signification habituelle. $|\psi(o)|^2$ est la densité de probabilité de présence de l'électron porteur de spin à l'intérieur du noyau doué de spin et r_e la distance de l'électron porteur de spin électronique au noyau porteur de spin nucléaire.

Une fois la base choisie, il n'y a plus de difficulté de principe pour expliciter les éléments de matrice de l'hamiltonien. Ils sont rassemblés dans les tableaux B - III et B - IV.

TABLEAU B - III

Éléments de matrice de l'hamiltonien de structure fine

Éléments du type $\Delta\Lambda = 0$

$$\langle v; \Lambda, S, \sum; \Omega, J, M | H | v'; \Lambda, S, \sum; \Omega, J, M \rangle = B_{\nu\nu'} \left[J(J+1) - \Omega^2 \right] + \left[B_{\nu\nu'} - 2\lambda_{\nu\nu'} - \gamma_{\nu\nu'} \right] S(S+1) + A'_{\nu\nu', \Lambda} \left[- B_{\nu\nu'} + 2\lambda_{\nu\nu'} \right] \sum^2$$

$$\langle v; \Lambda, S, \sum; \Omega, J, M | H | v'; \Lambda, S, \sum; \pm 1; \Omega \pm 1, J, M \rangle = B_{\nu\nu'} \sqrt{S(S+1) - \sum(\sum \pm 1)} \sqrt{J(J+1) - \Omega(\Omega \pm 1)}$$

Éléments du type $\Delta\Lambda = \pm 1$

$$\langle v; \Lambda, S, \sum; \Omega, J, M | H | v'; \Lambda \pm 1, S, \sum; \pm 1; \Omega, J, M \rangle = \langle v; \Lambda | B_{L_{\mp}} + \frac{A' L_{\mp}}{2} | v'; \Lambda \pm 1 \rangle \sqrt{S(S+1) - \sum(\sum \mp 1)}$$

$$\langle v; \Lambda, S, \sum; \Omega, J, M | H | v'; \Lambda \pm 1, S, \sum; \Omega \pm 1, J, M \rangle = \langle v; \Lambda | B_{L_{\mp}} | v'; \Lambda \pm 1 \rangle \sqrt{J(J+1) - \Omega(\Omega \pm 1)}$$

Remarque : on a posé $A' = A - \gamma$; $B_{\nu\nu'} = \langle v | B(r) | v' \rangle$ etc...



TABLEAU B - IV

Eléments de matrice de l'hamiltonien de structure magnétique hyperfine

Eléments du type $\Delta\Lambda = 0$

$$\langle v; \Lambda, S, \sum; \Omega, J, I, F, M_F | H_{hf} | v'; \Lambda, S, \sum; \Omega, J, I, F, M_F \rangle = \left[a_{vv'} \Lambda + (b_{vv'} + c_{vv'}) \sum \right] \frac{\Omega [F(F+1) - J(J+1) - I(I+1)]}{2J(J+1)}$$

$$\langle v; \Lambda, S, \sum; \Omega, J, I, F, M_F | H_{hf} | v'; \Lambda, S, \sum; \pm 1; \Omega \pm 1, J, I, F, M_F \rangle = - \frac{b_{vv'}}{2} \sqrt{S(S+1) - \sum(\sum \pm 1)} \sqrt{J(J+1) - \Omega(\Omega \pm 1)} \frac{F(F+1) - J(J+1) - I(I+1)}{2J(J+1)}$$

Eléments du type $\Delta\Lambda = \pm 2$

$$\langle v; \Lambda, S, \sum; \Omega, J, I, F, M_F | H_{hf} | v'; \Lambda \pm 2, S, \sum; \pm 1; \Omega \pm 1, J, I, F, M_F \rangle = \frac{d_{vv'}}{2} \sqrt{S(S+1) - \sum(\sum \mp 1)} \sqrt{J(J+1) - \Omega(\Omega \pm 1)} \frac{F(F+1) - J(J+1) - I(I+1)}{2J(J+1)}$$

Remarque : Les éléments du type $\Delta J = \pm 1$ et $\Delta\Lambda = \pm 1$, qui ont une contribution très faible, ont été omis dans ce tableau. Ils peuvent être calculés aisément [MARLIERE, 1973 - FREUND et al, 1972].



I - 4 : CALCUL DES NIVEAUX D'ENERGIE

L'hamiltonien de perturbation décrit ci-dessus fait apparaître des interactions entre les différents états électroniques et vibrationnels. Le calcul des niveaux d'énergie ne peut s'effectuer par diagonalisation directe de la matrice de l'hamiltonien dans tout l'espace des états, car il faudrait alors diagonaliser une matrice de rang très élevé dont certains éléments sont souvent mal connus.

La première étape du calcul consiste donc à restreindre l'espace des états à un nombre limité d'états interagissant fortement. Les autres interactions peuvent ensuite être prises en compte par une transformation de Van Vleck assimilable à un calcul de perturbation. Les niveaux d'énergie sont obtenus par diagonalisation directe dans le sous espace choisi. [ZARE et al., 1973].

Deux types d'interaction sont à considérer, les interactions entre niveaux électroniques et les interactions entre niveaux vibrationnels. Ces dernières sont responsables de la distorsion centrifuge qui fait en général intervenir un grand nombre d'états vibrationnels. La diagonalisation directe est alors impossible et habituellement, on considère un seul état de vibration, les interactions avec les autres états étant introduits par une transformation de Van Vleck.

Dans le cas des interactions entre états électroniques, la situation est beaucoup plus variée. En général, de nombreux états électroniques sont susceptibles d'interagir entre eux et la technique de perturbation s'impose alors [VESETH, 1971 - MERER, 1972]. Lorsque ces interactions sont assez fortes, le calcul doit être poussé à un ordre élevé et conduit rapidement à des expressions analytiques très complexes. Il arrive parfois que deux états électroniques interagissent fortement, tout en étant bien isolés des autres états électroniques. C'est le cas pour les états X^2_{π} et $A^2_{\Sigma^+}$ de OH et il paraît alors tout indiqué de restreindre l'espace des états à ce sous espace [FREUND et al., 1972 - VESETH, 1972]

Cette technique qui est décrite en détail dans le paragraphe suivant nous a permis de rendre compte de tous les types de spectre du radical hydroxyle avec une précision du même ordre de grandeur que l'incertitude expérimentale.

II : DESCRIPTION DU MODELE UTILISE

II - 1 : "MODELE UNIQUE POUR L'INTERPRETATION DES SPECTRES DU RADICAL OH DANS L'ETAT FONDAMENTAL DE VIBRATION"

Journal of Molecular Spectroscopy, 67, 93 (1977)

Résumé : Les spectres de structure hyperfine du dédoublement Λ , de rotation pure et la bande (0-0) de la transition électronique $A^2\Sigma - X^2\Pi$ sont étudiés dans l'hypothèse du perturbateur unique. L'hamiltonien, écrit dans la base du cas a_β , est diagonalisé numériquement dans le sous-espace $X^2\Pi - A^2\Sigma$, $v = 0$. Les perturbations provenant des autres états électroniques et/ou vibrationnels sont prises en compte par une transformation de Van Vleck. La distorsion centrifuge est analysée avec soin, en particulier en ce qui concerne les termes non diagonaux en Λ . Les nombres d'onde des transitions IR et UV et les fréquences des raies microonde sont calculés et comparés directement aux données expérimentales dans une procédure de moindres carrés, afin de déterminer les différents paramètres moléculaires. Un système cohérent de constantes est ainsi obtenu à l'aide de considérations physiques et des résultats de la procédure de moindres carrés. Dans cette approche, on construit un modèle qui permet d'interpréter à la fois les spectres microonde, infra rouge et ultra violet avec une incertitude de l'ordre de grandeur de l'erreur expérimentale. Ces résultats sont comparés à ceux obtenus dans les travaux antérieurs utilisant soit une méthode de perturbation soit la diagonalisation directe.

JOURNAL OF MOLECULAR SPECTROSCOPY 67, 93-116 (1977)

A Unique Model for the Interpretation of OH Vibrational Ground-State Spectra

Λ -Doubling Hyperfine Structure, Pure Rotational Spectrum, and $A^2\Sigma-X^2\Pi$ (0, 0) Electronic Band Analysis¹

J. L. DESTOMBES, C. MARLIERE, AND F. ROHART

Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne, associé au Centre National de la Recherche Scientifique, Université de Lille I, Boîte Postale 36, 59650 Villeneuve d'Ascq, France

The Λ -doubling hyperfine structure, pure rotational spectrum, and (0, 0) $A^2\Sigma-X^2\Pi$ electronic band of the hydroxyl radical have been investigated in the "unique perturber" approximation. The molecular Hamiltonian, written in the Hund's case a_β basis, is numerically diagonalized in the $v = 0$, $X^2\Pi-A^2\Sigma$ state subspace. All perturbations arising from excited vibrational and/or other electronic states are taken into account by means of a Van Vleck transformation. The centrifugal distortion is carefully analyzed; in particular, we emphasize the introduction of electronic off-diagonal stretching terms. The microwave frequencies, infrared, and ultraviolet line wavenumbers are simultaneously introduced in a nonlinear least-squares procedure in order to fit all molecular parameters. The significant molecular constant set is determined with the support of physical considerations and/or least-squares procedure results. This approach allows us to build a unique model which reproduces the microwave, infrared, and ultraviolet spectra nearly within the experimental uncertainties. These results are compared with those obtained in previous works, either by the perturbation method or by direct diagonalization.

I. INTRODUCTION

The total Hamiltonian of an open-shell diatomic molecule can be written: $H_T = H_0 + H$, where the nonrelativistic Hamiltonian H_0 of the nonrotating molecule includes the electronic and vibrational Hamiltonians. The eigenvalues of H_0 are $E_{e,v}$, and the corresponding wavefunctions $|n, \Lambda\rangle \otimes |v\rangle$.

The H perturbation Hamiltonian, which is to be added to H_0 to obtain the total Hamiltonian, has the following form (1):

$$H = H_f + H_{hf} = BR^2 + ALS + \gamma NS + (2\lambda/3)(S^2 - S_z^2) + H_{hf}, \quad (1)$$

where BR^2 , ALS , etc., have their usual meaning, and H_{hf} is the nuclear spin interaction Hamiltonian (2).

The energy levels are the eigenvalues of the total Hamiltonian, in the Hilbert space, spanned by the functions

$$|n, \Lambda\rangle \otimes |v\rangle \otimes |JS\Omega IFM_F\rangle \quad (\text{Hund's case } a_\beta \text{ basis}).$$

¹ A preliminary report of this work has been given at the IVth International Seminar on High Resolution Infrared Spectroscopy, Liblice, near Prague, September 6-10, 1976.

H_f and H_{hf} are not diagonal in $|n, \Lambda\rangle$ and $|v\rangle$, and some mixing between different electronic and vibrational states generally appears. The direct diagonalization of the total Hamiltonian in the total Hilbert space is impossible in practice. So, two main methods can be used (3):

When possible, the Hilbert space is restricted to the interacting state subspace, and the energy levels are obtained by direct diagonalization of the total Hamiltonian in this subspace. This method can be practically used only when few states interact, and when these states are rather well known. This calculation, amounting to all orders of perturbation theory, is very useful when a high degree of accuracy is needed (for instance in microwave spectra), or when strong perturbations occur (4-6).

When too many electronic and/or vibrational states are connected with the state of interest, the interactions with these states are taken into account by means of a Van Vleck transformation. To obtain a good accuracy, the calculation must be developed up to high orders, and leads to rather unwieldy expressions. However, the effective constants which are introduced in this method allow us to calculate the spectrum, even when the perturbing states are poorly known (7, 8).

An interesting intermediate case, the "unique perturber approximation," occurs when the electronic state of interest is mainly perturbed by another, unique, electronic state, the other perturbations remaining much weaker. Then, an intermediate method can be used: The Hilbert space is restricted to the subspace of the two interacting levels, and other interactions are taken into account by a Van Vleck transformation. The energy levels are obtained by direct diagonalization in this subspace.

The hydroxyl radical is a good example of such a configuration. The $X^2\Pi$ electronic ground state is mainly perturbed by the $A^2\Sigma^+$ state, the other electronic states interacting weakly with them (9-10). Moreover, numerous experimental data, in various spectral ranges, are available for this molecule. OH is then a good test molecule to probe this method. All previous published works about OH are reviewed in Section II of this paper. At first, all experimental data available in microwave, infrared and ultraviolet spectra are reported and discussed. Then the theoretical works are briefly analyzed, according to the method used (perturbation calculations or direct diagonalization). Section III is devoted to the theoretical calculation of the energy levels. As pointed out by Veseth (11), light hydride spectrum analysis requires elaborate centrifugal distortion terms; this problem still more clearly appears when the observed frequencies are known with a great accuracy, as in the microwave range. So we emphasize in this section the treatment of the interactions with excited vibrational and/or electronic states in the "unique perturber" approximation, particularly for the electronic off-diagonal terms. The least-squares procedure used to determine the molecular constants, briefly described in Section IV, is applied in Section V to the determination of the significant molecular parameter set. This approach allows us to build a unique model for the calculation with good accuracy for the $X^2\Pi-A^2\Sigma$, (0, 0) uv band, the pure rotational spectrum, and the magnetic hyperfine structure of the Λ doubling. Lastly, in Section VI, we compare these results with other available works.

II. PREVIOUS HYDROXYL SPECTRUM ANALYSES

(A) *Experimental Data*

The spectra of the OH radical have been the subject of a large number of experimental studies.

The uv band spectrum was analyzed by Dieke and Crosswhite (12), more recently by Moore and Richards (13), Engelman (14), and Furst (15). In this work, we will consider only the most intense *P*, *Q*, *R* branches, and eliminate all blended lines. For $N \leq 8$, we use Engelman's most recent and accurate results (14). This author has shown that a systematic error of 0.1 cm^{-1} was present in Dieke and Crosswhite's measurements (12); this was previously pointed out by Moore and Broida (16). As Furst's results (15) agree with those of Engelman, we assume they are more accurate than those of Dieke and Crosswhite even for higher N values, and choose them for $N > 8$. No direct indication about the measurement accuracy is given, but comparison between Engelman's and Furst's works seems to show that the experimental error is of the order of 0.03 cm^{-1} . It would be interesting to have a coherent system of accurate measurements, up to the higher J values, as is now available for OD (9).

The Λ -doubling spectrum, which lies in the microwave range, has been studied by Dousmanis *et al.* (17), then by Poynter and Beaudet (5), and by Radford *et al.* (18, 19) (with conventional microwave spectroscopy), and by Dymanus *et al.* (20) (using the molecular beam electric resonance technique (MBER)). The transition frequencies were known up to $J = \frac{9}{2}$ in both $^2\Pi_{1/2}$ and $^2\Pi_{3/2}$ states. For $J = \frac{11}{2}$, only the $\Delta F = 0$ lines of the $^2\Pi_{3/2}$ state were measured.

We measured a number of transitions up to $J = \frac{15}{2}$ in the $^2\Pi_{3/2}$ state and $J = \frac{13}{2}$ in the $^2\Pi_{1/2}$ state by conventional microwave spectroscopy (21), and some R.F. magnetic dipole type transitions by the radio frequency microwave double resonance technique (RFMDR) (22). The measurement accuracy is 1 kHz or less for the MBER technique, typically 10–20 kHz for conventional microwave spectroscopy, and 15 kHz for the RFMDR technique.

Lastly, some laser pure rotational transitions in both $^2\Pi_{1/2}$ and $^2\Pi_{3/2}$ states have been measured by Ducas *et al.* (23) in the infrared range. The experimental uncertainties given by the authors are rather large ($1/3000$ for the weak lines, $1/20\,000$ for the strongest lines). We adopt 0.2 cm^{-1} for the lines weaker than 50 (in the author's intensity scale) and 0.05 cm^{-1} for the others.

It must be pointed out that the introduction of different kinds of spectra in the calculations presents some advantages (47):

(i) The microwave lines are measured with high resolution, and therefore great accuracy. Particularly, the hyperfine splitting of the $^2\Pi$ state is resolved only in the microwave range.

(ii) As the two levels of a Λ doublet are of opposite parities, the Λ doubling can be obtained only from direct microwave measurement, and not from uv data by application of combination relations. This problem also appears when using the "term values" method: Two sets of term values can be obtained, which are not connected together (13). The direct measurement of the Λ doubling allows us to obtain a self-consistent energy level configuration (24).

(iii) The pure rotational spectrum measured by Ducas *et al.* (23) is composed of high N value lines ($14 \leq N \leq 24$). They are of great interest for the determination of high-order centrifugal distortion coefficients in the ${}^2\Pi$ state.

(B) Theoretical Analysis

The analysis of hydroxyl radical spectra has been carried out either by direct diagonalization or by perturbation calculations. Basically, the two methods use the same Hamiltonian, derived from Van Vleck's early work (25).

B.1. Direct diagonalization. In this method, the subspace used includes the $X^2\Pi$ and $A^2\Sigma$ states. Therefore, the interactions between these two states directly appear in the matrix elements by means of the well-known $\langle AL_+ \rangle$ and $\langle BL_+ \rangle$ parameters. The centrifugal distortion is generally introduced in a phenomenological way by writing the J dependence of some molecular parameters. This method has been used only in microwave spectrum analysis by Poynter and Beaudet (5). In order to fit the spectrum correctly, the centrifugal distortion is written in the form:

$$\begin{aligned}\langle \Sigma | BL_y | \Pi \rangle &= \langle \Sigma | B_0 L_y | \Pi \rangle [1 - J(J+1)D/B_z], \\ \langle \Sigma | AL_y | \Pi \rangle &= \langle \Sigma | A_0 L_y | \Pi \rangle [1 - J(J+1)\delta/B_z].\end{aligned}$$

This treatment gives a rather good interpretation of the microwave spectrum up to $J = \frac{11}{2}$.

B.2. Perturbation calculation. Here, the subspace is restricted to the ${}^2\Pi$ state, and the interactions with other electronic and/or vibrational states are taken into account by means of a Van Vleck transformation: The electronic interactions are introduced through the p and q , or similar (second-order correction) parameters, and the vibrational interactions by the classical D_v , A_{D_v} , and H_v centrifugal distortion constants (second- and third-order corrections) (1). These perturbation calculations can be developed to obtain an analytical expression for the energy levels (12, 13, 17, 26). In ultraviolet spectrum analysis, this method, used by Dieke and Crosswhite (12) in their pioneer work, has been refined by Moore and Richards (13), but the energy level expressions are not accurate enough to describe correctly the Λ -doubling spectrum. (Discrepancies between predicted and observed Λ -doubling frequencies reach 3 GHz.) The microwave spectrum has been investigated in a similar manner by Dousmanis, Sanders, and Townes (17); the results appear to be more satisfactory, but the discrepancy between observed and calculated frequencies remains much greater than the experimental uncertainty.

A treatment including higher-order terms has been elaborated by Mizushima (26); it gives a good analysis of the ${}^2\Pi$ pure rotational spectrum (as deduced from ultraviolet experimental data) but nevertheless is insufficient to account for the Λ doubling.

In order to obtain more accurate energy levels, the calculations are to be developed up to a higher order, and the corresponding analytical expressions become very complicated. With computers, the exact numerical diagonalization is a more straightforward procedure, and the diagonalization is performed within the ${}^2\Pi$ vibronic state of interest, all perturbations being included by a perturbation method (9, 20a, c). The OD spectrum has been successfully studied with this method by Coxon (9). Additional centrifugal constants are introduced by developing the p , q parameters into a $J(J+1)$ series. A

very good fitting is obtained for the ultraviolet spectrum. The Λ -doubling calculation is improved according to Moore and Richards (13) but there remains an important discrepancy between observed and calculated frequencies (rms of about 3 MHz).

A more sophisticated method has been developed by Meerts and Dymanus (20a, c) to calculate the microwave spectrum, using Freed's treatment (27). In this work, the interactions of the electronic states are taken into account up to third order for the fine structure, but those of vibrational states only by the classical centrifugal distortion D_{Π} constant, which is, moreover, fixed at the value given by Dieke and Crosswhite (12). A good interpretation of the microwave spectrum is obtained up to $J = \frac{9}{2}$ (rms of 0.016 MHz), but the disagreement between observed and calculated spectrum reaches 0.9 MHz for $J = \frac{11}{2}$.

III. ENERGY LEVEL CALCULATION

In the unique perturber approximation, the Hilbert space is restricted to a single v level, in the $X^2\Pi-A^2\Sigma$ subspace. The Hamiltonian used has already been presented in the first section (in the OH case, no spin-spin interaction occurs, and the corresponding term in Eq. (1) is to be omitted).

As F is the total angular momentum, F is a good quantum number. For a given F value, the J and $(J + 1)$ levels are slightly connected by magnetic hyperfine interaction matrix elements. As these elements are negligible (see Section IIIB), J is nearly a good quantum number, and the 12×12 Hamiltonian matrix factorizes into two well-known 6×6 matrices. The expression of their elements requires the introduction of the familiar molecular constants

$$\{B_z, B_{\Pi}, \langle BL_+ \rangle, A, \langle AL_+ \rangle, \gamma_{\Pi}, \gamma_{\Sigma}, E_z - E_{\Pi}\}$$

for the fine structure, and

$$\{a, b, c, d, \langle aL_+ \rangle, e\}$$

for the magnetic hyperfine structure.

The matrix elements written in Hund's case a_{β} basis are collected in Table I (first column).

Moreover, after a Kronig transformation, the new basis set functions, which are

$$\begin{aligned} &|n, \Lambda, S, \Omega, J, I, F, M_F, p^{\pm}\rangle \\ &= (1/2^{\frac{1}{2}})[|n, \Lambda, S, \Omega, J, I, M_F\rangle \pm |n, -\Lambda, S, -\Omega, J, I, F, M_F\rangle], \end{aligned}$$

are of well-defined parity, and the 6×6 Hamiltonian matrix reduces to two 3×3 blocks without any interaction.

The interactions with all other vibrational and/or electronic states are taken into account by means of a Van Vleck transformation, as described by Zare *et al.* (1).

For example, the second-order correction term can be written

$$H_{ij}^{(2)} = \sum_{\alpha} \frac{\frac{1}{2}(E_i + E_j) - E_{\alpha}}{(E_i - E_{\alpha})(E_j - E_{\alpha})} \langle i|H|\alpha\rangle\langle\alpha|H|j\rangle, \quad (2)$$

where i, j, \dots index the $X^2\Pi-A^2\Sigma$ block of interest, and α, β, \dots any other interacting block.

TABLE I : MATRIX ELEMENTS USED IN THE CALCULATION (HUND's case a_j basis)

	Fine and Hyperfine structure : First order contributions.	Fine structure : Excited Vibrational State Second and Third order contributions.	Hyperfine Structure : Excited Vibrational State Second order contributions.
$\langle {}^2\Pi_{3/2} {}^2\Pi_{3/2} \rangle$	$B_{\Pi} (x^2-2) + \frac{A}{2} + \frac{3}{2} (a + \frac{b+c}{2}) z$	$-D_{\Pi} (x^4 - 3x^2 + 3) + A_D (x^2 - 2)$ $+H_{\Pi} (x^6 - 3x^4 + 5x^2 - 4)$	$K_1 (x^2 - 2) z$
$\langle {}^2\Pi_{1/2} {}^2\Pi_{1/2} \rangle$	$B_{\Pi} x^2 - \frac{A}{2} + \frac{1}{2} (a - \frac{b+c}{2}) z$	$-D_{\Pi} (x^4 + x^2 - 1) - A_D x^2$ $+H_{\Pi} (x^6 + 3x^4 - 5x^2 + 2)$	$2 K_2 x^2 z$
$\langle {}^2\Pi_{1/2} {}^2H_{3/2} \rangle$	$B_{\Pi} y - \frac{b}{2} y \cdot z$	$-2 D_{\Pi} y (x^2 - 1)$ $+H_{\Pi} y (3x^4 - 5x^2 + 3)$	$(K_1 + K_2) y z$
$\langle {}^2\Pi_{3/2} {}^2\Pi_{1/2} \rangle$	0	0	$\frac{1}{2} K_3 x y z$
$\langle {}^2\Pi_{3/2} {}^2H_{3/2} \rangle$	0	0	0
$\langle {}^2\Pi_{1/2} {}^2\Pi_{1/2} \rangle$	$d \frac{x}{2} z$	0	$K_3 x^3 z$
$\langle {}^2\Sigma_{1/2} {}^2\Sigma_{1/2} \rangle$	$B_{\Sigma} x^2 + \frac{1}{4} \gamma_{\Sigma} + (E_{\Sigma} - E_{\Pi})$ (a)	$-D_{\Sigma} (x^4 + x^2)$ $+H_{\Sigma} (x^6 + 3x^4)$	(a)
$\langle {}^2\Sigma_{1/2} {}^2\Sigma_{1/2} \rangle$	$B_{\Sigma} x$ (a)	$-2 D_{\Sigma} x^3$ $+H_{\Sigma} (3x^5 + x^3)$	(a)
$\langle {}^2\Pi_{3/2} {}^2\Sigma_{1/2} \rangle$	$\langle BL_+ \rangle y$	$-\langle DL_+ \rangle y (2x^2 - 1) + \langle AL_+ \rangle y$ $+ \langle HL_+ \rangle y (3x^4 + 1)$	$K_4 y z$
$\langle {}^2\Pi_{1/2} {}^2\Sigma_{1/2} \rangle$	$\langle BL_+ \rangle x$	$-\langle DL_+ \rangle x (2x^2 + 1)$ $+ \langle HL_+ \rangle x (3x^4 + 6x^2 - 2)$	$-\frac{1}{2} K_4 x z$
$\langle {}^2\Pi_{3/2} {}^2\Sigma_{1/2} \rangle$	0	$-2 \langle DL_+ \rangle x y$ $+ 3 \langle HL_+ \rangle x (2x^2 - 1) y$	$-K_4 x y z$
$\langle {}^2\Pi_{1/2} {}^2\Sigma_{1/2} \rangle$	$\langle BL_+ \rangle + \frac{1}{2} \langle AL_+ \rangle$	$-\langle DL_+ \rangle (4x^2 - 1) + \frac{1}{2} \langle AL_+ \rangle (2x^2 - 1)$ $+ \langle HL_+ \rangle (9x^4 - 3x^2 + 1)$	$-\frac{1}{2} K_4 (2x^2 - 1) z$

* As customary, the term $(L^2 - L_z^2)$ which appears in diagonal elements has been included in $(E_{\Sigma} - E_{\Pi})$

$$x = J + 1/2 ; \quad y = \sqrt{(J - 1/2)(J + 3/2)} ; \quad z = \frac{F(F+1) - J(J+1) - 3/4}{2J(J+1)}$$

(a) Magnetic hyperfine terms are omitted in $\langle \Sigma | \Sigma \rangle$ matrix elements.

With $H = H_f + H_{hf}$, we have

$$\langle i | H | \alpha \rangle \langle \alpha | H | j \rangle = \langle i | H_f | \alpha \rangle \langle \alpha | H_f | j \rangle + [\langle i | H_f | \alpha \rangle \langle \alpha | H_{hf} | j \rangle + \langle i | H_{hf} | \alpha \rangle \langle \alpha | H_f | j \rangle] + \langle i | H_{hf} | \alpha \rangle \langle \alpha | H_{hf} | j \rangle. \quad (3)$$

The first term is a correction to the fine structure and, for a given J value, is independent of F .

The second term, which is a function of F , is a correction to the hyperfine structure. Lastly, the third term is much smaller than the others, and is neglected.



(A) Corrections to the Fine Structure

The correction terms to the fine structure have been extensively discussed, in the case where the Hilbert space is restricted to only one electronic state (26, 28).

In a similar way, we separate the corrections due to the vibrational excited states of an electronic state from those due to the other electronic states. But two main differences arise:

(i) Clearly, as the "unique perturber" electronic state is taken into account by direct diagonalization, it must be excluded from the summation over the electronic states.

(ii) Here, the corrections are to be applied to the matrix elements of a ${}^2\Pi-{}^2\Sigma$ block. Corrections to the Λ diagonal matrix elements lead to the classical results, but those applied to the Λ off-diagonal elements are quite different.

A.1. Corrections arising from vibrational excited states. The general form of the second-order correction is given by expressions (2) and (3) where $H_j = BR^2 + ALS + \gamma NS$. The last term, which represents the spin-rotation interaction, is only a correction to the spin-orbit interaction, and is smaller than the other terms. It will be neglected in the calculation of the second-order correction terms, which can be written as the sum of three terms:

$$\begin{aligned}
 H_{ij}^{(2)} = & \sum_{\alpha} \frac{\frac{1}{2}(E_i + E_j) - E_{\alpha}}{(E_i - E_{\alpha})(E_j - E_{\alpha})} \langle i | BR^2 | \alpha \rangle \langle \alpha | BR^2 | j \rangle \quad (\text{noted } l) \\
 & + \sum_{\alpha} \frac{\frac{1}{2}(E_i + E_j) - E_{\alpha}}{(E_i - E_j)(E_{\alpha} - E_{\alpha})} (\langle i | BR^2 | \alpha \rangle \langle \alpha | ALS | j \rangle + \langle i | ALS | \alpha \rangle \langle \alpha | BR^2 | j \rangle) \\
 & \hspace{15em} (\text{noted } m) \\
 & + \sum_{\alpha} \frac{\frac{1}{2}(E_i + E_j) - E_{\alpha}}{(E_i - E_{\alpha})(E_j - E_{\alpha})} \langle i | ALS | \alpha \rangle \langle \alpha | ALS | j \rangle \quad (\text{noted } n).
 \end{aligned}$$

The third term (n) has no J dependence and will be neglected in pursuing the calculation.

In the Λ diagonal elements, the energy separation $|E_i - E_j|$ is nearly the energy separation between the fine structure components of an $|n\Lambda v SJ\rangle$ level, and is much smaller than $|E_i - E_{\alpha}|$, which is the energy separation between different vibrational states. Then $|E_i - E_{\alpha}| \simeq |E_j - E_{\alpha}| \simeq |E_{n v} - E_{n v'}| \gg |E_i - E_j|$ and

$$\frac{\frac{1}{2}(E_i + E_j) - E_{\alpha}}{(E_i - E_{\alpha})(E_j - E_{\alpha})} \simeq \frac{1}{E_{n v} - E_{n v'}}.$$

With the contracted notation $|n\Lambda v SJ\Omega IFM_F\rangle = |nv\Lambda j\Omega\rangle$, the expression (l) gives elements of the form

$$l = \sum_{\substack{v' \neq v \\ \Omega'}} \frac{\langle n, \Lambda, v, J, \Omega_i | BR^2 | n, \Lambda, v', J, \Omega' \rangle \langle n, \Lambda, v', J, \Omega' | BR^2 | n, \Lambda, v, J, \Omega_j \rangle}{E_{n, v, J} - E_{n, v', J}}.$$

We can separate angular and radial wavefunctions, and we obtain

$$l = -D_v \left[\sum_{\Omega'} \langle J\Omega_i | R^2 | J\Omega' \rangle \langle J\Omega' | R^2 | J\Omega_j \rangle \right],$$

where D_v is the familiar first-order centrifugal distortion coefficient

$$D_v = - \sum_{v' \neq v} \frac{\langle nv | B(r) | nv' \rangle \langle nv' | B(r) | nv \rangle}{E_{nv} - E_{nv'}}.$$

It must be noted that the expression in brackets is slightly different from $\langle J, \Omega_i | R^4 | J, \Omega_j \rangle$, since Λ off-diagonal elements of R^2 are omitted in this expression.

In a similar way, the (m) term can be written (l)

$$m = \frac{1}{2} A_{D_s} \sum_{\Omega'} [\langle J\Omega_i | R^2 | J\Omega' \rangle \langle J\Omega' | L \cdot S | J\Omega_j \rangle + \langle J\Omega_i | L \cdot S | J\Omega' \rangle \langle J\Omega' | R^2 | J\Omega_j \rangle].$$

In the $\Delta\Lambda = \pm 1$ off-diagonal elements² i.e., in the $\langle \Pi | \Sigma \rangle$ elements of the ${}^2\Pi-{}^2\Sigma$ block the relation $|E_i - E_\alpha| \simeq |E_j - E_\alpha|$ is no longer valid as $|E_i - E_\alpha| \simeq |E_{nv} - E_{nv'}|$ while $|E_j - E_\alpha| \simeq E_\Sigma - E_\Pi$, or reciprocally. Then we have

$$\frac{\frac{1}{2}(E_i + E_j) - E_\alpha}{(E_i - E_\alpha)(E_j - E_\alpha)} = \frac{1}{2} \left[\frac{1}{E_i - E_\alpha} + \frac{1}{E_j - E_\alpha} \right] \simeq \frac{1}{2(E_{nv} - E_{nv'})},$$

which is of the same order of magnitude as the coefficients appearing in the Λ diagonal elements.

The (l) expression gives elements of the form

$$l = \sum_{\substack{v' \neq v, \Omega' \\ (\pi' \Delta') = \Pi, \Sigma}} \frac{1}{2(E_{nv} - E_{nv'})} \langle \Pi v J \Omega_i | B R^2 | \pi' \Lambda', v', J' \Omega' \rangle \langle \pi' \Lambda', v', J, \Omega' | B R^2 | \Sigma v J \Omega_j \rangle.$$

In a similar manner as in Λ diagonal elements, we can separate radial and angular wavefunctions. This leads us to define three centrifugal distortion parameters (29):

$$\begin{aligned} D_{\Pi\Pi} &= - \sum_{v' \neq v} \frac{\langle \Pi v | B | \Pi v' \rangle \langle \Pi v' | B L_+ | \Sigma v \rangle}{E_{\Pi v} - E_{\Pi v'}}, \\ D_{\Pi\Sigma} &= - \sum_{v' \neq v} \frac{\langle \Pi v | B | \Pi v' \rangle \langle \Pi v' | B L_+ | \Sigma v \rangle}{E_{\Sigma v} - E_{\Sigma v'}}, \\ D_{\Sigma\Sigma} &= - \sum_{v' \neq v} \frac{\langle \Pi v | B L_+ | \Sigma v' \rangle \langle \Sigma v' | B | \Sigma v \rangle}{E_{\Sigma v} - E_{\Sigma v'}}. \end{aligned}$$

These three constants have the same order of magnitude, and the matrix elements where they appear have nearly the same J dependence. They are suspected to be strongly correlated, and, as we cannot increase too greatly the number of molecular

² In order to simplify the notations, $|\pi, \Delta\rangle$ and $|\pi', \Lambda'\rangle$ will be noted $|\Pi\rangle$ and $|\Sigma\rangle$.

constants to be determined, we assume:

$$D_{\Pi\Pi} \simeq D_{\Pi\Sigma} \simeq D_{\Sigma\Sigma} \simeq \langle DL_+ \rangle.$$

The same treatment can be applied to the (*m*) expression and leads to the definition of three centrifugal distortion coefficients (29),

$$A_{D_{\Pi\Pi}} = 2 \sum_{v' \neq v} \frac{\langle \Pi v | A | \Pi v' \rangle \langle \Pi v' | BL_+ | \Sigma v \rangle}{E_{\Pi v} - E_{\Pi v'}},$$

$$A_{D_{\Pi\Sigma}} = 2 \sum_{v' \neq v} \frac{\langle \Pi v | B | \Pi v' \rangle \langle \Pi v' | AL_+ | \Sigma v \rangle}{E_{\Pi v} - E_{\Pi v'}},$$

$$A_{D_{\Sigma\Sigma}} = 2 \sum_{v' \neq v} \frac{\langle \Pi v | AL_+ | \Sigma v' \rangle \langle \Sigma v' | B | \Sigma v \rangle}{E_{\Sigma v} - E_{\Sigma v'}}.$$

As above, we assume $A_{D_{\Pi\Pi}} \simeq A_{D_{\Pi\Sigma}} \simeq A_{D_{\Sigma\Sigma}} \simeq \langle A_{DL_+} \rangle$.

In this calculation, some terms which appear in the $\Delta\Lambda = 0, \pm 2$ matrix elements have been neglected. They arise from matrix elements connecting a *v* level of one of the $X^2\Pi, A^2\Sigma$ states to a *v'* level ($v' \neq v$) of the other. For example, the form of a radial part appearing in the expression (1) is

$$\sum_{v' \neq v} \frac{\langle \Pi v | BL_+ | \Sigma v' \rangle \langle \Sigma v' | BL_{\pm} | \Pi v \rangle}{E_{\Sigma v'} - E_{\Pi v}}.$$

In the OH case, pure precession is an acceptable approximation (30):

$$\langle \Pi v | BL_+ | \Sigma v' \rangle \simeq \langle v | B | v' \rangle \langle \Pi | L_+ | \Sigma \rangle.$$

As the equilibrium internuclear separation is nearly the same for $X^2\Pi$ and $A^2\Pi$ states (31), the Franck-Condon factors rapidly decrease when $\Delta v = v' - v$ increases and a term as $|\langle v | B | v' \rangle|^2$ becomes rapidly weak.

Furthermore, the denominator is an order of magnitude greater than $(E_{n_v} - E_{n_{v'}})$ which takes place in the other centrifugal distortion coefficients.

Thus, these contributions have not been included in the calculation.

The third-order correction term can be calculated in a similar way. In this work, we only take into account the contribution of the terms of R^6 , which lead us to introduce the familiar second-order centrifugal distortion coefficients H_{Π}, H_{Σ} , and to define another one, $\langle HL_+ \rangle$, appearing in the $\Delta\Lambda = \pm 1$ elements similarly to $\langle DL_+ \rangle$.

A.2. Corrections arising from other electronic states. The other *B, C, ...* $^2\Sigma$ states lie very high in the energy scale (32) and weakly interact with the $X^2\Pi$ and $A^2\Sigma$ states. Thus, their contributions are assumed to be negligible.

Furthermore, these contributions to most matrix elements have the same *J* dependence as those calculated above and cannot be distinguished from them.

When these contributions are distinguishable, they have been calculated, and their influence will be discussed in Section V.

(B) Corrections to the Hyperfine Structure

The magnetic hyperfine interaction Hamiltonian takes into account the nuclear spin-orbit, nuclear spin-electronic spin, and Fermi contact interactions. It can be written

$$H_{hf} = \frac{g_S g_I \mu_0 \mu_N}{r^3} \left[\mathbf{IL} + \left(\frac{3(\mathbf{Ir})(\mathbf{Sr})}{r^2} - \mathbf{IS} \right) \right] + \frac{8\pi}{3} g_S g_I \mu_0 \mu_N |\Psi_0|^2 \mathbf{IS},$$

with

$g_S, g_I = g$ values for the electron and the nucleus;

$\mu_0, \mu_N =$ Bohr magneton and nuclear magneton;

$\mathbf{r} =$ space vector from nucleus to electron;

$|\Psi_0|^2 =$ electron spin density at the H nucleus.

The matrix elements in the ${}^2\Pi-{}^2\Sigma$ block can be expressed with the six well-known constants $a, b, c, d, e, \langle aL_+ \rangle$ (2).

The $\Delta J = \pm 1$ matrix elements can be deduced easily from Frosch and Foley's work (2) by standard means (33). Their contribution has been found to be less than 1 kHz, and therefore negligible.

As the magnetic hyperfine interaction is much smaller than the fine structure interaction, the corrections arising from other vibrational and electronic states are only taken into account up to the second order.

With the fine structure Hamiltonian $H_f = BR^2 + ALS$, the second term in the expression (3) of the correction term can be written

$$\begin{aligned} \langle i|H_f|\alpha\rangle\langle\alpha|H_{hf}|j\rangle + \langle i|H_{hf}|\alpha\rangle\langle\alpha|H_f|j\rangle \\ = (\langle i|BR^2|\alpha\rangle\langle\alpha|H_{hf}|j\rangle + \langle i|H_{hf}|\alpha\rangle\langle\alpha|BR^2|j\rangle) \\ + (\langle i|ALS|\alpha\rangle\langle\alpha|H_{hf}|j\rangle + \langle i|H_{hf}|\alpha\rangle\langle\alpha|ALS|j\rangle). \end{aligned}$$

In a similar way as for the fine structure calculations, we separate the corrections arising from vibrational excited states from those arising from the other electronic states. By this procedure, a large number of molecular constants must be introduced in the matrix element expressions.

No ab initio calculations are available in order to evaluate these constants and no physical considerations allow us to determine which of these constants are significant in the calculation of the spectrum. Thus, we will use the results of the least-squares procedure to determine which constants are to be retained (for discussion, see Section V).

IV. THE NUMERICAL PROCEDURE³

An ALGOL-60 computer program has been developed using the previous theoretical results. As detailed above, the aim of this program is to compute rigorously the spectrum of the hydroxyl radical, for microwave as well as infrared and ultraviolet spectra; indeed, the constant fitting needs the use of these three types of experimental data.

³ The numerical computations were carried out on the CII-10070 computer of the Computing Center of the University of Lille.

The line frequency determination is achieved in the following way. For an F value, the four (3×3) blocks arising from the (12×12) Hamiltonian matrix, and defined by a given J value and a given parity, are separately diagonalized by the Jacobi method. In this way, the level identification is straightforward by the aid of energy classification and block parities. Then, the selection rule application gives the calculated spectrum. If wanted, line strengths and spontaneous emission coefficients are easily deduced, as the eigenvectors have been determined when diagonalizing the Hamiltonian.

The parameter adjustment is performed by a nonlinear least-squares fitting including microwave, infrared, and ultraviolet measurements together. Obviously, these measurements are introduced with appropriate statistical weights, according to their own experimental uncertainties. It is to be noted that the fitting is done not on the energy levels, as in the "term values" method, but, as usual in the microwave range (4, 5), directly on the line frequencies. This method, which is better from a statistical point of view, is also needed when line measurements of very different uncertainties (by a factor of 10^6 in this case) are simultaneously used (1, 34, 48).

As previously observed in diatomic molecule spectrum analysis (8, 34-36), difficulties are expected in the parameter determination, so much attention has been paid to the resolution of the least-squares normal equations. In the general form, they are written (37)

$$\Delta X = (\bar{A}WA)^{-1}\bar{A}W\Delta Y, \quad (4)$$

where ΔX is the column vector of the change to be done on the p parameters, ΔY is the column vector of the deviations between experimental and theoretical values of the n frequencies, W is the weight matrix, with $W_{ij} = w_i\delta_{ij}$, where w_i is the weight of the i th measurements, taken as $w_i = 1/\sigma_i^2$, A is an $(n \times p)$ matrix, the elements of which are the partial derivatives

$$\partial\nu_i/\partial p_j = (\partial\lambda_i/\partial p_j) - (\partial\lambda_m/\partial p_j),$$

where λ_i and λ_m are the eigenvalues connected by the i th transition, the frequency of which is ν_i . The knowledge of the corresponding eigenvectors easily gives the values of $\partial\lambda_i/\partial p_j$ and $\partial\lambda_m/\partial p_j$ (38).

The matrix $B = \bar{A}WA$ is called the normal matrix of the problem.

The solution of Eq. (4) gives better parameter values and is used to compute a new theoretical spectrum. Then, the calculation is done again until the convergence has been reached. At the same time, it is possible to compute standard deviations. The overall standard deviation is expressed as (48)

$$\sigma = \left[\frac{1}{n-p} \sum_{i=1}^n \left(\frac{\delta y_i}{\sigma_i} \right)^2 \right]^{1/2}. \quad (5)$$

δy_i is the deviation between the experimental and the new theoretical value of the i th frequency. If the experimental errors are random, and if the theory used is suited to the problem, σ will be near unity when convergence is reached. Thus σ allows us to get a feeling for the validity of measurements and weights used. The standard deviations for the obtained parameters can be derived in the same calculation.

It is clear from Eq. (4) that the least-squares fit is possible only if the normal matrix determinant is different from zero. If this condition is not fulfilled, at least one eigenvalue of the normal matrix is zero (39); a correlation (linear dependence) occurs, and the corresponding eigenvector is a linear combination of parameters which cannot be determined. This feature may also be detected by the aid of the correlation matrix (34, 39). In that case, the corresponding correlation coefficient is ± 1 . Such an indeterminacy is caused either by a lack of sufficient experimental data, or by a fundamental property of the theory.

As a matter of fact, a correlation generally appears as a very small eigenvalue of the normal matrix, or a correlation coefficient very close to ± 1 , but the result is quite similar: the least-squares fit is unstable, and some parameters are completely undetermined or have erroneous values. However, the interpretation may be ambiguous, as the converse is not necessarily true: small eigenvalues of the normal matrix or important correlation coefficients often occur in uncorrelated problems. Moreover, the normal matrix eigenvalues strongly depend on the experimental data. Lees (39) has pointed out that this difficulty may be overcome by the aid of correlation matrix eigenvalues. If a correlation occurs, at least one is zero or close to zero, but, now, because these eigenvalues are bounded by zero and ρ , the number of parameters, a small eigenvalue definitely indicates a correlation.

Thus, we have used Lees's method in this work. A linear dependence is easily detected when a correlation matrix eigenvalue is very small (about 10^{-6} or less in that case). Then, a careful study of the corresponding eigenvector of the normal matrix, combined when possible with the physical meaning of the parameters, allows us to define a set of parameters to be used in the theoretical Hamiltonian.

Finally, as well as a good fitting of the spectrum, a test of the validity of the proposed set of parameters is the fact that the correlation matrix eigenvalues are quite different from zero.

This method has been successfully applied in the following section devoted to the spectrum fitting.

V. THE SPECTRUM FITTING AND THE MOLECULAR CONSTANT DETERMINATION

The problem of the molecular parameter determination is rather complex, as a great number of constants appear in the energy level theoretical calculation. However, in order to choose the significant set of molecular constants, the fine and hyperfine structure can be separately studied in a first approach, since, for a given J value, the fine structure matrix elements are F independent.

* In a first step (Section V.A), the fine structure will be investigated, the hyperfine structure being only approximately taken into account by means of the a, b, c, d first-order constants, as done by Poynter and Beaudet (5).

* In a second step (Section V.B), the fine structure parameters are fixed to the values determined above, and the hyperfine structure will be carefully studied: all perturbations arising from the $A^2\Sigma$ state, other electronic states, and excited vibrational states will be examined by turns.

* Lastly (Section V.C), the complete set of molecular constants will be determined by fitting together all experimental data, which are:

50 microwave and R.F. transitions up to $J = \frac{1}{2}$; 26 laser pure rotational infrared transitions, for $14 \leq N \leq 24$, $v = 0$.

190 ultraviolet transitions, up to $N = 25$, of the (0, 0) $A^2\Sigma-X^2\Pi$ band.

With the model described in this paper, only the $\Delta v = 0$ band can be analyzed. Thus, the very accurate infrared data of Maillard *et al.* (48) which concern the rovibrational spectrum unfortunately cannot be included in our fit.

In the fitting, all transitions are weighted according to their experimental accuracy, discussed in Section II.

For the conversion of cm^{-1} into Megahertz the light velocity has been taken as $C = 2.9979246 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{sec}^{-1}$ (40).

(A) Fine Structure Study

All experimental data are introduced in the calculation to fit the fine structure parameters.

* First, the corrections arising from other excited electronic states than $A^2\Sigma^+$ are neglected (See Section III.A.2). The well-known problem related to the correlation between A_D and γ_{Π} appears (8, 34-36).

A fitting is performed, using the eight fine structure constants

$$\{B_{\Pi}, B_{\Sigma}, \langle BL_+ \rangle, A, \langle AL_+ \rangle, \gamma_{\Pi}, \gamma_{\Sigma}, E_{\Sigma} - E_{\Pi}\},$$

eight centrifugal distortion constants

$$\{D_{\Pi}, D_{\Sigma}, \langle DL_+ \rangle, A_D, \langle A_D L_+ \rangle, H_{\Pi}, H_{\Sigma}, \langle HL_+ \rangle\},$$

and the four magnetic hyperfine constants $\{a, b, c, d\}$. The rms values obtained are satisfactory, but A_D and γ_{Π} are completely undetermined.

Furthermore, a strong correlation appears, not between A_D and γ_{Π} (the corresponding correlation coefficient is 0.925), but between γ_{Π} and A (corresponding correlation coefficient: 0.998). As γ_{Π} represents here the true spin-rotation interaction in the $^2\Pi$ state, and is expected to be very small (6), we fix $\gamma_{\Pi} = 0$, and a new fitting with the 19 remaining constants gives the rms:

0.232 MHz in the microwave spectrum;

0.090 cm^{-1} in the infrared spectrum;

0.024 cm^{-1} in the ultraviolet spectrum.

Now, the constants are rather well determined. They are not given here, as this fitting is only a first step in the determination of the needed molecular parameter set; they are very close to the values obtained in the definitive fit and given in Table III.

The determined A_D value can be compared with the theoretical "harmonic" one (8, 41) calculated with the results of Moore and Richards (13):

$$\begin{aligned} A_D &= -2D_e\alpha_A/(\alpha_e + 6B_e^2/\omega_e) \\ &= -6.86 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}. \end{aligned}$$

The fitted A_D value is $A_D = -7.3(6) \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, which is in rather good agreement with the theoretical prediction.

* The perturbations arising from excited electronic states (other than $A^2\Sigma^+$) have been introduced in the fitting. They do not improve the calculations, and $\langle AL_+ \rangle$ and $\langle BL_+ \rangle$ become largely undetermined. Thus, these corrections will be omitted in the following.

The rms obtained in infrared and ultraviolet spectra are in reasonable agreement with the expected experimental uncertainties. But, for the microwave spectrum, the discrepancy remains much too high. An examination of the differences between measured and calculated frequencies shows that this is related to an insufficient interpretation of the magnetic hyperfine structure.

(B) Hyperfine Structure Study

As the hyperfine structure of the $^2\Pi$ state appears only in the microwave spectrum, the infrared and ultraviolet spectra are no longer used to determine the significant hyperfine structure constants.

With the fine structure constants fixed to the values determined in the preceding calculation, and the a , b , c , d hyperfine constants fitted alone, the obtained rms is 0.232 MHz (Table II.A).

* The contribution of the $A^2\Sigma^+$ state is included in the Hamiltonian matrix by means of the constants e and $\langle aL_+ \rangle$, which appear in the $\Delta\Lambda = \pm 1$ elements (2, 4).

TABLE II : Magnetic hyperfine constant fitting in various hypothesis^{a, b}

A - All electronic and vibrational interactions neglected.
 B - Only $A^2\Sigma^+$ state interactions taken into account.
 C - All electronic state interactions taken into account.
 D - Vibrational state interactions taken into account by means of four constants.
 E - Vibrational state interactions taken into account with ($K_1 = 3K_2$) imposed.

	A	B	C	D	E
a	85.54(14)	85.80(11)	85.98(10)	86.11(57)	86.049(3)
b	-116.95(21)	-116.73(16)	-117.29(14)	-117.(3)	-116.804(9)
$b+c$	13.82(33)	13.82(36)	14.00(38)	13.74(56)	13.794(5)
d	56.20(14)	56.19(10)	57.00(12)	56.656(16)	56.662(4)
$\langle aL_+ \rangle$		-58.(9)			
λ_1			0.086(15)		
λ_2			-8.5(1.7)		
λ_3			0.53(50)		
K_1				-0.08(40)	
K_2				-0.06(20)	-0.0393(2)
K_3				-0.0120(9)	-0.01246(8)
K_4				0.2(3)	0.346(8)
R.M.S.	0.232 MHz	0.171 MHz	0.121 MHz	0.017 MHz	0.017 MHz
α^c	0.4	0.4	$4 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-2}$	0.18

^a In all tables, the number(s) in parentheses are the uncertainty in the last digit(s), that corresponds to one standard deviation.

^b All molecular constants in MHz

^c α is the weakest correlation matrix eigenvalue.

The study of the correlation matrix shows that an eigenvalue less than 10^{-8} is associated with ϵ ; moreover, the standard deviations on these two constants are much greater than their own values. Then, ϵ will be fixed to zero.

On the other hand, in view of the normal matrix eigenvectors, it appears that the more convenient first-order parameter set is not (a, b, c, d) but $(a, b, b + c, d)$.

A new fitting is performed with the $a, b, b + c, d, \langle aL_+ \rangle$ constants. With the introduction of $\langle aL_+ \rangle$, the rms drops from 0.232 MHz to only 0.171 MHz, and $\langle aL_+ \rangle$ is rather undetermined (Table II.B).

So, the interactions of the $A^2\Sigma$ state alone are insufficient to reproduce the hyperfine structure correctly. Thus, the interactions of vibrational and/or other electronic excited states must be included in the calculation. As the $\langle ALS \rangle \langle H_{hf} \rangle$ contributions have a lower J -power dependence than the $\langle BR^2 \rangle \langle H_{hf} \rangle$ ones, they will be omitted in a first step, in order to reduce the correlation matrix dimensions.

* The perturbations arising from the excited electronic states can be expressed by means of four constants λ_i . In the new fitting performed with nine hyperfine constants ($a, b, b + c, d, \langle aL_+ \rangle$, and four λ_i), very small correlation matrix eigenvalues appear ($10^{-10}, 10^{-7}$), and no constant numerical value has a physical significance. The study of the normal matrix leads one to fix to zero $\langle aL_+ \rangle$ and one of the four λ_i constants. With only three $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ constants besides $a, b, b + c, d$, the correlation matrix no longer has a small eigenvalue, but the rms obtained remains much greater than the experimental error (0.121 MHz) and the constants are poorly determined (Table II.C).

* As the taking into account of the $^2\Sigma$ state contributions does not improve very much the fitting quality, they will be omitted in the following, and we now consider the contributions of the excited vibrational states. These contributions can be expressed by means of nine constants.

In a fitting performed with these nine K_i constants and the four first-order $a, b, b + c, d$ constants, five very small eigenvalues appear in the correlation matrix, leading to fix to zero five of the K_i constants.

With $a, b, b + c, d$ and the remaining K_1, K_2, K_3, K_4 constants, which have the formal expressions:

$$K_1 = \frac{3}{2} \sum_{v' \neq v} \frac{\langle \Pi v | a + [(b+c)/2] | \Pi v' \rangle \langle \Pi v' | B_{\Pi} | \Pi v \rangle}{E_{v'} - E_v},$$

$$K_2 = \frac{1}{2} \sum_{v' \neq v} \frac{\langle \Pi v | a - [(b+c)/2] | \Pi v' \rangle \langle \Pi v' | B_{\Pi} | \Pi v \rangle}{E_{v'} - E_v},$$

$$K_3 = \sum_{v' \neq v} \frac{\langle \Pi v | d | \Pi v' \rangle \langle \Pi v' | B_{\Pi} | \Pi v \rangle}{E_{v'} - E_v},$$

$$K_4 = \sum_{v' \neq v} \frac{\langle \Pi v | b | \Pi v' \rangle \langle \Pi v' | BL_+ | \Sigma v \rangle}{E_{v'} - E_v},$$

a very good fitting is obtained, with a rms of 0.017 MHz, but the constants are rather undetermined and a very small eigenvalue remains in the correlation matrix (Table II.D).

Thus, we try to eliminate another constant, with the support of physical considerations if possible. In this connection some remarks can be made:

(i) The K_i constants are, in a way, centrifugal distortion coefficients; they take into account very slight corrections, and their numerical values must be rather small. When introduced in the fitting, they must leave the first-order constant values nearly unchanged.

(ii) From the examination of the normal matrix eigenvalues and eigenvectors, it can be seen that K_3 and K_4 are quite significant.

(iii) In the fitting, some K_i constants have been fixed to zero, and particularly:

$$K_4 = \sum_{v' \neq v} \frac{\langle \Pi v | b | \Pi v' \rangle \langle \Pi v' | B_{\Pi} | \Pi v \rangle}{E_{v'} - E_v} = 0,$$

which is in agreement with Meerts and Dymanus (20a, c). The relation between b and c : $b = -c/3 + (8\pi/3)g_s g_{T\mu\alpha\mu N} |\Psi_0|^2$ (2) leads us to try:

$$\sum_{v' \neq v} \frac{\langle \Pi v | c | \Pi v' \rangle \langle \Pi v' | B_{\Pi} | \Pi v \rangle}{E_{v'} - E_v} = 0, \quad \text{then } K_1 = 3K_2.$$

A new fitting is performed under these conditions: the rms is still 0.017 MHz, but the constants are now well determined, and no more small eigenvalue appears in the correlation matrix. Moreover, the a , b , $b + c$, d values are nearly the same as those obtained when they are fitted alone (all K_i or λ_i constants fixed to zero) (Table II.E).

The set of K_i constants we have determined is not unique; in particular, different relations between K_1 and K_2 can be used without notably modifying the fitting quality. That clearly shows the K_i constants are probably effective constants, and their formal expressions must be warily used.

* Then, the $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ and $\langle aL_+ \rangle$ constants, which have been omitted in the preceding study, are reintroduced in order to try to obtain a better fit. Very small correlation matrix eigenvalues appear when all constants are fitted together, and the rms is not improved.

The contributions of the $\langle ALS \rangle \langle H_{A_f} \rangle$ term, which were so far omitted, have also been investigated. Some constants have the same J dependence as a , b , c or d , and then modify the formal definition of these constants. Three other ones, which are undetermined in the fitting, have been fixed to zero.

Finally, we decide to keep only the formal expression of the excited vibrational state interactions arising from the $\langle BR^2 \rangle \langle H_{A_f} \rangle$ term, and taken into account by the parameter set described above, $\{a, b, b + c, d, K_2, K_3, K_4\}$.

(C) Discussion of the Results

The general form of the matrix elements used in the calculation is given in Table I. The molecular constants which have been eliminated in the preceding discussion have been omitted in this table.

All experimental data presented above are used together to determine the seven fine structure constants, eight centrifugal distortion coefficients, and seven magnetic

hyperfine constants which allow one, as expected, to describe the whole spectrum. The overall standard deviation (Eq. (5)) is $\sigma = 1.46$. Standard deviations and rms for each spectrum type have been calculated in order to check the fit of each type of measurements:

microwave spectrum:	$\sigma = 1.40,$	rms = 0.017 MHz;
infrared spectrum:	$\sigma = 2.39,$	rms = 0.090 cm^{-1} ;
ultraviolet spectrum:	$\sigma = 1.20,$	rms = 0.024 cm^{-1} .

It clearly appears that the fitting of the infrared spectrum is not satisfactory; in particular, the differences between measured and calculated wavenumbers are nearly all positive (excepted for the $R_2'(22)$ line, which appears to be in error) (Appendix C). As, for the same N values, these differences are random in the uv spectrum, we suspect that it arises from a systematic error of about 0.08 cm^{-1} in the ir measurements. Then, we suppress the ir spectrum and we perform again a fitting with only microwave and ultraviolet spectra, which gives an overall standard deviation $\sigma = 1.27$. Standard deviation and rms, for each spectrum, are:

microwave spectrum:	$\sigma = 1.40,$	rms = 0.017 MHz;
ultraviolet spectrum:	$\sigma = 1.16,$	rms = 0.023 cm^{-1} .

This fitting has been chosen as the more significant; indeed, the overall standard deviation σ is of the order of unity, and each spectrum is well fitted. This result, and the lack of correlation confirm the validity of the model used.

The molecular constants obtained are given in Table III.A. The fitted microwave and ultraviolet spectra are given in Appendices A and B. The ir spectrum calculated with the molecular constant set of Table III.A. is given in Appendix C, and the not random differences discussed above clearly appear.

As a conclusion, it should be noted that the introduction of vibrational excited-state interactions has improved the microwave spectrum fitting rms by more than an order of magnitude. However, a careful examination of Appendix A shows that the differences ($F_M - F_C$) between measured and calculated frequencies are generally greater than the experimental uncertainties for high J values.

With the introduction of higher-order terms, the fitting probably would be improved, but the number of molecular constants to be determined would increase too much according to the reliable experimental data. Thus, these terms are omitted for the moment.

VI. COMPARISON WITH OTHER WORKS AND DISCUSSION

The theoretical interpretations of OH spectra which can be compared with our work are concerned either with the uv spectrum (12, 13), or with the microwave spectrum (5, 17, 20a, 21) or, at best, with microwave and infrared rotational spectra (26). All these different works will be separately discussed, according to the analyzed spectrum type.

(A) Ultraviolet Spectrum

All so far available ultraviolet results are obtained from perturbation calculations (9, 12, 13). As Mizushima (26) used experimental data deduced from ultraviolet results,

TABLE III. : Hydroxyl radical molecular constants determined in different works.

	A - This work (in cm^{-1})	B - Moore and Richards(1) (in cm^{-1})	C - Mizushima(2) (in cm^{-1})	D - Poynter and Beaudet(3) (in cm)	E - Meerts(20a and c) (in cm)
B_{Σ}	16.9259(4)	16.9602(r) ^b		16.961 ^c	
D_{Σ}	$2.0397(9) \cdot 10^{-1}$	$2.039(1) \cdot 10^{-1}$			
H_{Σ}	$9.78(9) \cdot 10^{-8}$	$8.71(9) \cdot 10^{-8}$			
γ_{Σ}	$-7.8(4) \cdot 10^{-1}$	0.231^b			
$E_{\Sigma} - E_{\Pi}$	32402.056(4)			32482.546 ^c	
Λ	-139.228(3)	-139.37(4)	-139.235	-138.879(12)	-139.38(2)
B_{Π}	18.5497(4)	18.5474(2)	18.5435	18.515 ^c	18.515 ^c
D_{Π}	$1.908(1) \cdot 10^{-3}$	$1.9003(6) \cdot 10^{-3}$	$1.9071 \cdot 10^{-3}$		$1.87 \cdot 10^{-3}$ ^c
A_D	$-7.2(7) \cdot 10^{-4}$	$9.0(6) \cdot 10^{-7}$			
H_{Π}	$1.240(9) \cdot 10^{-7}$	$1.180(4) \cdot 10^{-7}$	$1.4074 \cdot 10^{-7}$		
$\langle AL_+ \rangle$	-151.9226(3)			-152.504(6)	
$\langle BL_+ \rangle$	25.0436(2)			25.176(4)	
p_0	$0.2348^{a,e}$	0.246	0.236^a	0.2349^a	0.2357^a
q_0	$-0.0387^{a,e}$	-0.0384	-0.0389^a	-0.0388^a	-0.0388^a
$\langle DL_+ \rangle$	$2.6923(1) \cdot 10^{-3}$				
$\langle A_D L_+ \rangle$	$8.055(2) \cdot 10^{-1}$				
$\langle HL_+ \rangle$	$1.66(1) \cdot 10^{-7}$				
	(in MHz)			(in MHz)	(in MHz)
a	86.051(3)			86.0(6) ^d	86.01(2)
b	-116.813(9)			-119.0(4) ^d	-118.08(8)
b+c	13.796(2)			14.2(4) ^d	14.04(9)
d	56.660(4)			56.5(4) ^d	56.62(2)
K_2	-0.0396(3)				
K_3	-0.01242(8)				
K_4	0.349(7)				

^a Deduced from the constants determined by the authors with the usual definition of p and q (1).

^b Including $\langle \Pi | \Sigma \rangle$ contributions as following : $B_{\Sigma} = B_{\Sigma v} + q_{\Sigma}$; $\gamma_{\Sigma} = \gamma_{\Sigma(NS)} - p_{\Sigma}$ (1) - (See text).

^c Values taken from DIEKE and CROSSWHITE (12)

^d Values taken from RADFORD (42)

^e It should be noted that these values are in agreement with the values obtained by E.P.R. technique (45)

his work will be discussed here. No precise information about the fit quality, such as rms, is given in these works, but it seems we have obtained a better fit than Moore and Richards (estimated uncertainty on the fitted term values $\approx 0.1 \text{ cm}^{-1}$) and nearly the same fit quality as Mizushima and Coxon (9, 26).



Table III gives a list of the molecular constants, as determined in different works. Indeed, in order to compare the different methods used to calculate the spectrum, and to discuss the molecular constant physical significance, their numerical values are more convenient than the obtained rms values.

For the ${}^2\Pi$ state molecular constants, the agreement between our fitted values and those determined by Mizushima is more satisfactory than with those of Moore and Richards. Since our direct diagonalization of electronic interactions amounts to all orders of the perturbation theory, this is not surprising, since Mizushima's treatment includes higher-order terms than Moore and Richards's treatment does.

In the ${}^2\Sigma$ state, a rather important deviation appears between our B_{Σ} and γ_{Σ} values and those of Moore and Richards. In fact, these constants can be only effective, especially when analytic expressions are obtained for the energy levels, as discussed in detail by Zare *et al.* (1). The B_{Σ} rotational constant and γ_{Σ} spin-rotation constant include off-diagonal contributions described by the p_{Σ} , q_{Σ} parameters, with the relations $B_{\Sigma} = B_{\Sigma_0} + q_{\Sigma}$; $\gamma_{\Sigma} = \gamma_{\Sigma(NS)} - p_{\Sigma}$, explaining the strong deviations between our values and those of Moore and Richards. In the "unique perturber approximation," and under the assumption that $\langle \Pi v | \Sigma v' \rangle \simeq 0$ for $v \neq v'$ (see Section III), the p_{Σ} and q_{Σ} parameters can be deduced from p_{Π} and q_{Π} by

$$q_{\Sigma} = -q_{\Pi}; \quad p_{\Sigma} = -p_{\Pi}.$$

Thus, it is possible to determine, in Moore and Richards's work (13) the "true" values: $B_{\Sigma_0} = B_{\Sigma} + q_{\Pi} = 16.9218 \text{ cm}^{-1}$, which is in good agreement with our value; and $\gamma_{\Sigma(NS)} = \gamma_{\Sigma} - p_{\Pi} = -0.015 \text{ cm}^{-1}$, which is somewhat different from our γ_{Σ} value, but of the same order of magnitude.

Apart from the band origin, which includes some terms without J dependence (but which eventually could be estimated), the other constants seem to keep their purely mechanical or magnetic meanings (1), and could be significantly compared with ab initio calculations.

(B) Microwave Spectrum

In Poynter and Beaudet's early work (5), only 16 observed frequencies were available, up to $J = \frac{1}{2}$ in the ${}^2\Pi_1$ state and $J = \frac{3}{2}$ in the ${}^2\Pi_3$ state. Under these conditions, it was impossible to fit all molecular constants: $\{E_{\Sigma} - E_{\Pi}, B_{\Sigma}, B_{\Pi}\}$ were taken from Dieke and Crosswhite (12), and the $\{a, b, c, d\}$ magnetic hyperfine constants were taken from Radford (42). In a previous work (21), we have extended Poynter and Beaudet's treatment to the highest available J values, and we have fitted all constants (excepted $\{E_{\Sigma} - E_{\Pi}, B_{\Sigma}, B_{\Pi}\}$ which cannot be determined by microwave data only). The obtained rms is 0.250 MHz, the largest part of which is imputed to the magnetic hyperfine structure, expanded to first order only. But when we used this method to fit the infrared or ultraviolet spectrum, it failed: the rms remained higher than 1 cm^{-1} , for the same J values; thus this centrifugal distortion treatment appears too succinct.

With the model given by Meerts and Dymanus (20a, c), we have correctly fitted the low J value infrared spectrum. This shows that the centrifugal distortion is written in a rather correct form. Thus, the important discrepancy appearing in the microwave spectrum for $J \geq \frac{1}{2}$ seems to be due to an insufficient expansion of the centrifugal distortion. This hypothesis is clearly confirmed by the following test: With our model,

we have calculated the microwave spectrum with the third-order centrifugal distortion constants H_{Π} , H_z , and $\langle HL_+ \rangle$ fixed to zero, and the other constants fixed to the values given in Table III.A. As shown in Appendix A, the discrepancy between observed and calculated frequencies reaches 1.3 MHz for $J = \frac{1}{2}$ and 9 MHz for $J = \frac{3}{2}$, which is of the same order of magnitude as in Meerts and Dymanus's works.

As the centrifugal distortion is only poorly introduced (D_{Π} is the unique centrifugal distortion, and is fixed to the value of Dieke and Crosswhite (12)), the A value probably includes higher-order effects, and that can explain the discrepancy with our value (Table III.A, E). But the p and q parameters (or similar for Meerts and Dymanus), which are the most sensitive to the Λ doubling, are in agreement with other works.

In the course of this work, a new paper of Meerts (43) gives an extension of the previous perturbation calculation, including a part of the fourth-order contribution to the fine structure. No detailed fourth-order calculations are performed, and the coupling constants describing the Λ doubling are phenomenologically written as a power series of $(J + \frac{1}{2})$. In this way, a very good interpretation of the spectrum is achieved, even for high J values, but the new constants introduced in the fit have no clear physical significance. In particular, it is impossible to separate the contribution of excited electronic states from that of excited vibrational states. Probably, the fourth-order constants take into account both of these contributions.

VII. CONCLUSION

The analysis of the previous works has shown the necessity of an elaborate treatment of the centrifugal distortion. The model described in this paper, which allows us to reproduce the $v' = 0 - v'' = 0$ spectrum within the experimental uncertainty, could be used to predict the Λ -doubling spectrum in the $v = 1$ state, by analyzing in a similar way the (1, 1) ultraviolet band. In a first step, by fitting the (1, 1) ultraviolet band only, the $v = 1$ Λ -doubling transitions could be calculated with an accuracy sufficient to attempt an experimental search of the most intense $v = 1$ microwave lines ($J = \frac{7}{2}$, $\frac{9}{2}$, $\frac{11}{2}$ in the $^2\Pi_1$ state).

In a second step, these few microwave transitions, introduced in the fit, would allow us to estimate the hyperfine structure constants and to predict the low J value transitions, which are of astrophysical interest (46).

In order to test the reliability of such calculations, we have simulated this approach in the $v = 0$ state. In a first step, the Λ doubling of the $v = 0$ state has been calculated with a molecular constant set determined by fitting the (0, 0) ultraviolet band only. The prediction of the frequencies appears to be better in the $^2\Pi_1$ state ($F_M - F_C = 2$ MHz for $J = \frac{3}{2}$ to 100 MHz for $J = \frac{11}{2}$) than in the $^2\Pi_4$ state (75 MHz for $J = \frac{1}{2}$ to 520 MHz for $J = \frac{11}{2}$). In any event, these results are considerably more satisfactory than those obtained by Moore and Richards, where the discrepancies fluctuate between 300 and 6000 MHz. In a second step, the 190 transitions of the (0, 0) ultraviolet band and the $J = \frac{7}{2}$, $\frac{9}{2}$, $\frac{11}{2}$ Λ -doubling transitions of the $^2\Pi_1$ state have been fitted together. The $(F_M - F_C)$ differences on the low J value transitions are 4 kHz for $J = \frac{3}{2}$ and $\frac{5}{2}$ in the $^2\Pi_1$ state, but as no $^2\Pi_4$ Λ -doubling transitions are introduced in the fit, the calculations are less accurate in this state (7 and 21 MHz for $J = \frac{1}{2}$ and $\frac{3}{2}$, respectively).

Then, it seems possible to use this calculation method in order to predict the $v = 1$, $^2\Pi_1$ low J value transitions with sufficient accuracy for radioastronomy search.

OH MICROWAVE, ir AND uv SPECTRA

113

APPENDIX A : Observed and calculated hyperfine A doubling transitions.

J	$2\Pi_{1/2}$ State					$2\Pi_{3/2}$ State				
	F → F' ^a	F _M (MHz)	Ref.	F _M - F _C (kHz)	F _M - F _C ^b (kHz)	F → F' ^a	F _M (MHz)	Ref.	F _M - F _C (kHz)	F _M - F _C ^b (kHz)
1/2	1 ⁺ → 0 ⁻	4660.242(3)	(18)	- 2.6	- 4.5					
	1 ⁺ → 1 ⁻	4750.656(3)	(18)	- 7.5	-11.1					
	0 ⁺ → 1 ⁻	4765.562(3)	(18)	- 5.9	- 7.9					
3/2	2 ⁻ → 1 ⁺	7749.909(5)	(19)	-12.8	-18.7	2 ⁻ → 1 ⁺	1612.23101(20)	(20)	0.2	- 0.6
	1 ⁻ → 1 ⁺	7761.747(5)	(19)	- 4.0	- 8.4	1 ⁻ → 1 ⁺	1665.40184(20)	(20)	0.0	- 0.8
	2 ⁻ → 2 ⁺	7820.125(5)	(19)	- 5.8	-12.5	2 ⁻ → 2 ⁺	1667.35903(20)	(20)	0.2	- 0.6
	1 ⁻ → 2 ⁺	7831.962(5)	(19)	- 1.9	- 3.2	1 ⁻ → 2 ⁺	1720.52998(20)	(20)	0.2	- 0.6
5/2	3 ⁺ → 2 ⁻	8118.051(5)	(20)	-11.9	-43.7	3 ⁺ → 2 ⁻	6016.746(5)	(20)	- 2.3	2.7
	2 ⁺ → 2 ⁻	8135.870(5)	(20)	- 1.3	-29.2	2 ⁺ → 2 ⁻	6030.747(5)	(20)	- 0.1	2.2
	3 ⁺ → 3 ⁻	8189.587(5)	(20)	- 1.3	-33.5	3 ⁺ → 3 ⁻	6035.092(5)	(20)	- 0.1	2.2
	2 ⁺ → 3 ⁻	8207.402(5)	(20)	8.0	-22.9	2 ⁺ → 3 ⁻	6049.084(8)	(20)	- 9.7	-10.0
7/2	4 ⁻ → 3 ⁺	5449.436(5)	(20)	- 5.9	-190.6	4 ⁻ → 3 ⁺	7.435(15)	(22)	-38.6	-34.0
	3 ⁻ → 3 ⁺	5473.045(5)	(20)	10.7	-173.0	3 ⁻ → 3 ⁺	13434.6374(2)	(44)	0.1	64.4
	4 ⁻ → 4 ⁺	5523.438(5)	(20)	- 1.1	-185.9	4 ⁻ → 4 ⁺	13441.4173(2)	(44)	- 0.5	64.3
	3 ⁻ → 4 ⁺	5547.042(5)	(20)	10.5	-173.4					
9/2	5 ⁻ → 4 ⁺	88.9504(10)	(20)	- 0.5	747.4	4 ⁺ → 5 ⁻	23805.297(10)	(22)	- 2.2	361.5
	5 ⁻ → 5 ⁺	117.1495(10)	(20)	- 0.6	746.7	4 ⁺ → 4 ⁻	23817.6153(20)	(20)	- 0.0	369.8
	4 ⁻ → 4 ⁺	164.7960(10)	(20)	- 0.3	746.6	5 ⁺ → 5 ⁻	23826.6211(30)	(20)	0.0	370.1
	4 ⁻ → 5 ⁺	192.9957(10)	(20)	- 0.8	746.5	5 ⁺ → 4 ⁻	23838.933(10)	(22)	- 7.1	369.0
						5 ⁺ → 4 ⁺	12.315(15)	(22)	2.1	4.0
					5 ⁻ → 4 ⁻	21.320(15)	(22)	2.8	3.5	
11/2	6 ⁺ → 6 ⁻	8534.860(20)	(21)	43.3	2346.4	5 ⁻ → 6 ⁺	36963.480(30)	(21)	- 3.9	1331.5
	5 ⁺ → 5 ⁻	8580.170(20)	(21)	58.3	2361.7	5 ⁻ → 5 ⁺	36983.470(20)	(21)	- 8.4	1334.4
						6 ⁻ → 6 ⁺	36994.430(20)	(21)	22.4	1365.7
						6 ⁻ → 5 ⁺	37014.420(30)	(21)	17.9	1368.6
13/2	7 ⁻ → 7 ⁺	19518.612(20)	(21)	54.6	5941.4	6 ⁺ → 7 ⁻	52696.720(30)	(21)	29.6	3802.7
	6 ⁻ → 6 ⁺	19561.897(20)	(21)	64.0	5951.9	6 ⁺ → 6 ⁻	52722.040(20)	(21)	-12.7	3794.3
						7 ⁺ → 7 ⁻	52734.560(20)	(21)	-12.7	3769.9
						7 ⁺ → 6 ⁻	52759.890(30)	(21)	-19.6	3771.6
15/2						7 ⁻ → 7 ⁺	70845.080(20)	(21)	-20.2	9007.6
						8 ⁻ → 8 ⁺	70858.930(20)	(21)	-55.3	8974.2

^a + or - is the level parity, as defined by ZARE and al (1)

^b F_C^b is the calculated frequency with third order fine structure contributions neglected (B₁₁ = B₂ = < BL, > = 0). All other constants are fixed to the values given in table III.A.



APPENDIX B : Observed and calculated U.V. spectrum^{a,b} (A²Σ - X²Π, 0-0 band)

Assign.	ν_M (cm ⁻¹)	$\nu_M - \nu_c$	Assign.	ν_M (cm ⁻¹)	$\nu_M - \nu_c$	Assign.	ν_M (cm ⁻¹)	$\nu_M - \nu_c$
P ₁₂ (1)	32314.071	-0.015	R ₂₂ (5)	32540.477	-0.019	R ₁₁ (9)	32632.230	-0.006
Q ₂₂ (1)	32347.934	-0.004	P ₂₁ (4)	32389.015	-0.030	P ₁₂ (11)	31832.790	-0.015
Q ₁₂ (1)	32348.256	-0.023	Q ₂₁ (4)	32422.548	0.012	P ₂₂ (11)	31930.460	0.034
R ₂₂ (1)	32415.441	-0.018	Q ₁₁ (4)	32423.555	0.000	Q ₂₂ (11)	32189.850	0.006
P ₁₂ (2)	32286.796	-0.024	R ₁₁ (4)	32593.093	0.011	Q ₁₂ (11)	32192.380	-0.002
P ₂₂ (2)	32286.457	-0.022	R ₂₁ (4)	32591.863	0.024	P ₁₁ (10)	31936.771	0.012
Q ₂₂ (2)	32354.431	0.013	P ₂₂ (6)	32122.391	-0.040	Q ₂₁ (10)	32201.044	-0.007
Q ₁₂ (2)	32354.956	-0.030	Q ₂₂ (6)	32323.810	-0.029	Q ₁₁ (10)	32263.399	-0.013
R ₂₂ (2)	32455.632	0.021	R ₂₂ (6)	32558.724	0.011	R ₁₂ (10)	32630.551	0.046
P ₁₁ (1)	32460.545	0.009	P ₁₁ (5)	32235.845	-0.033	R ₂₁ (10)	32627.940	-0.014
Q ₂₁ (1)	32474.191	0.017	Q ₂₁ (5)	32402.096	-0.038	Q ₂₂ (10)	32151.889	-0.003
Q ₁₁ (1)	32474.518	0.003	Q ₁₁ (5)	32403.353	-0.021	Q ₁₂ (10)	32144.671	-0.005
R ₁₁ (1)	32542.484	0.007	R ₁₁ (5)	32606.542	0.016	R ₂₂ (10)	32675.721	-0.019
R ₂₁ (1)	32541.922	0.013	R ₂₁ (5)	32605.090	0.028	P ₁₁ (11)	31869.444	-0.038
P ₁₂ (3)	32253.443	0.006	Q ₂₂ (7)	32304.710	-0.022	Q ₁₁ (11)	32200.441	-0.002
P ₂₂ (3)	32252.850	-0.019	P ₁₁ (6)	32180.695	-0.031	R ₁₁ (11)	32625.101	0.010
Q ₂₂ (3)	32354.570	-0.025	Q ₁₁ (6)	32380.843	-0.040	R ₂₁ (11)	32622.350	0.004
Q ₁₂ (3)	32355.381	-0.008	R ₁₁ (6)	32617.453	0.005	P ₁₂ (11)	31694.210	0.010
R ₂₂ (3)	32489.396	-0.005	P ₁₂ (8)	32017.340	0.035	P ₂₂ (11)	31691.490	0.034
P ₁₁ (2)	32390.834	-0.016	P ₂₂ (8)	32015.650	0.029	Q ₂₂ (11)	32110.260	-0.005
Q ₂₁ (2)	32457.994	0.007	Q ₂₂ (8)	32281.680	0.019	R ₂₂ (11)	32567.260	-0.029
Q ₁₁ (2)	32458.564	0.009	Q ₁₂ (8)	32283.590	0.028	P ₁₁ (12)	31799.420	0.009
R ₁₁ (2)	32560.449	0.014	R ₂₂ (8)	32582.090	0.032	Q ₂₂ (12)	32183.470	0.003
R ₂₁ (2)	32559.670	0.029	P ₁₁ (7)	32355.791	-0.021	Q ₁₁ (12)	32186.240	0.029
P ₁₂ (4)	32214.683	-0.018	R ₁₁ (7)	32625.526	-0.004	R ₂₁ (12)	32612.990	-0.029
P ₂₂ (4)	32213.867	-0.040	P ₁₂ (9)	31959.050	0.062	P ₁₂ (14)	31620.390	-0.005
Q ₂₂ (4)	32349.169	-0.001	P ₂₂ (9)	31957.120	0.034	P ₂₂ (14)	31617.460	0.011
Q ₁₂ (4)	32350.173	-0.016	Q ₂₂ (9)	32254.770	0.001	Q ₂₂ (14)	32064.970	-0.004
R ₂₂ (4)	32517.505	0.010	R ₂₂ (9)	32587.440	0.026	Q ₁₂ (14)	32068.140	0.022
P ₁₁ (3)	32340.534	-0.018	P ₁₁ (8)	32063.670	0.018	P ₁₁ (13)	31726.740	0.017
Q ₂₁ (3)	32441.011	0.023	Q ₂₁ (8)	32326.100	0.037	Q ₁₁ (13)	32142.670	-0.020
Q ₁₁ (3)	32441.785	0.003	Q ₁₁ (8)	32227.922	-0.043	R ₁₂ (13)	32602.930	-0.027
R ₁₁ (3)	32577.548	0.013	R ₂₁ (8)	32628.440	0.035	R ₂₁ (13)	32599.790	-0.023
R ₂₁ (3)	32576.540	0.024	Q ₂₂ (10)	32224.160	-0.013	P ₁₁ (15)	31543.610	-0.022
P ₁₂ (5)	32171.235	-0.041	R ₂₂ (10)	32588.640	0.012	P ₂₂ (15)	31540.440	-0.034
P ₂₂ (5)	32170.247	-0.010	P ₁₁ (9)	32001.490	0.022	R ₂₂ (15)	32531.720	-0.023
Q ₂₂ (5)	32338.750	-0.012	Q ₂₁ (9)	32295.080	0.003	P ₁₁ (14)	31651.300	0.002
Q ₁₂ (5)	32339.980	-0.024	Q ₁₁ (9)	32297.190	-0.004	Q ₂₁ (14)	32092.630	0.003
Q ₁₁ (14)	32095.760	-0.011	R ₂₁ (17)	32505.690	-0.008	R ₂₁ (20)	32388.200	-0.024
P ₁₂ (16)	31463.790	0.014	P ₁₂ (19)	31206.080	-0.030	P ₂₂ (22)	30915.850	-0.031
P ₂₂ (16)	31460.450	0.012	P ₂₂ (19)	31202.200	-0.017	Q ₂₂ (22)	31564.810	0.026
Q ₂₂ (16)	31963.250	0.003	Q ₂₂ (19)	31782.030	-0.006	R ₂₂ (22)	32262.200	0.011
R ₂₂ (16)	32507.360	-0.010	Q ₁₂ (19)	31786.070	-0.034	P ₁₁ (21)	31642.910	-0.010
P ₁₁ (15)	31573.090	-0.006	R ₂₂ (19)	32406.610	0.011	Q ₁₁ (21)	31665.360	-0.020
Q ₂₁ (15)	32042.030	-0.006	P ₁₁ (18)	31321.400	0.011	R ₁₁ (21)	32344.020	0.019
Q ₁₁ (15)	32045.360	-0.014	Q ₁₁ (18)	31872.520	0.002	Q ₂₂ (23)	31483.970	0.031
R ₁₁ (15)	32564.770	-0.020	R ₁₁ (18)	32475.260	-0.029	R ₂₂ (23)	32203.490	0.011
P ₁₂ (17)	31380.930	-0.014	R ₂₁ (18)	32471.210	-0.011	P ₁₁ (22)	30943.810	-0.037
P ₂₂ (17)	31377.430	0.014	P ₁₂ (20)	31114.010	-0.016	Q ₁₁ (22)	31588.240	0.037
Q ₂₂ (17)	31906.720	0.001	P ₂₂ (20)	31109.950	-0.008	R ₁₁ (22)	32290.360	0.042
Q ₁₂ (17)	31910.390	-0.042	Q ₂₂ (20)	31713.740	0.006	P ₂₂ (24)	30708.460	-0.018
R ₂₂ (17)	32478.410	-0.043	R ₂₂ (20)	32363.470	0.035	Q ₂₂ (24)	31398.730	0.027
P ₁₁ (16)	31492.050	-0.025	P ₁₁ (19)	31231.630	0.011	P ₁₁ (23)	30841.510	-0.005
Q ₁₁ (16)	31991.400	-0.021	Q ₁₁ (19)	31807.390	-0.006	Q ₁₁ (23)	31506.890	0.044
R ₁₁ (16)	32539.360	-0.022	R ₁₁ (19)	32436.350	0.003	R ₁₂ (23)	32231.470	0.039
R ₂₁ (16)	32535.650	-0.019	R ₂₁ (19)	32432.090	-0.019	Q ₂₂ (25)	31308.940	-0.014
P ₂₂ (18)	31291.350	-0.004	P ₁₂ (21)	31018.750	-0.011	R ₂₂ (25)	32069.980	-0.077
Q ₂₂ (18)	31846.310	-0.028	Q ₂₂ (21)	31014.530	0.005	P ₁₁ (24)	30735.840	0.008
Q ₁₂ (18)	31850.230	-0.001	Q ₂₂ (21)	31641.370	0.021	Q ₁₁ (24)	31421.190	0.039
R ₂₂ (18)	32444.920	0.021	R ₂₂ (21)	32315.320	0.038	R ₁₂ (24)	32167.180	-0.009
P ₁₁ (17)	31408.190	0.001	P ₁₂ (20)	31138.810	-0.009	P ₁₁ (25)	30626.670	-0.025
Q ₂₁ (17)	31930.090	-0.028	Q ₁₁ (20)	31738.370	0.001	Q ₁₁ (25)	31331.020	0.029
Q ₁₁ (17)	31933.810	-0.020	R ₁₁ (20)	32392.640	0.010	R ₁₂ (25)	32097.390	-0.042
R ₁₁ (17)	32509.580	-0.010						

^a References : Up to N=8 (14)
For N>8 (15)

^b Experimental uncertainty : 0.03 cm⁻¹



OH MICROWAVE, ir AND uv SPECTRA

115

APPENDIX C : Observed and calculated infra-red spectrum (23)

Assign.	ν_M (cm ⁻¹)	$\nu_M - \nu_C$	Assign.	ν_M (cm ⁻¹)	$\nu_M - \nu_C$	Assign.	ν_M (cm ⁻¹)	$\nu_M - \nu_C$
R ₂ (14)	529.72(20)	0.03	R ₁ (19)	682.78(5)	0.11	R ₁ ¹ (21)	739.37(20)	0.11
R ₂ ¹ (14)	530.54(20)	-0.02	R ₁ ¹ (19)	683.99(5)	0.11	R ₂ (22)	764.03(5)	0.08
R ₁ (14)	531.12(20)	0.04	R ₂ (20)	710.20(5)	0.08	R ₂ ¹ (22)	764.91(20)	-0.12
R ₁ ¹ (14)	532.26(20)	0.11	R ₂ ¹ (20)	711.30(5)	0.13	R ₁ (22)	764.59(5)	0.13
R ₂ (18)	653.04(5)	0.05	R ₁ (20)	710.88(5)	0.12	R ₂ (23)	789.72(20)	0.14
R ₂ ¹ (18)	654.07(20)	0.07	R ₁ ¹ (20)	712.08(5)	0.10	R ₁ (23)	790.14(20)	0.11
R ₁ (18)	653.86(5)	0.06	R ₂ (21)	737.64(5)	0.18	R ₂ (24)	814.43(20)	0.13
R ₂ (19)	682.04(5)	0.09	R ₂ ¹ (21)	738.68(20)	0.15	R ₁ (24)	814.79(20)	0.08
R ₂ ¹ (19)	683.07(20)	0.08	R ₁ (21)	738.19(5)	0.16			

ACKNOWLEDGMENTS

The authors are grateful to Professor G. Journal for helpful discussions. They also thank Doctor J. Schamps for critically reading the manuscript.

RECEIVED: December 9, 1976

REFERENCES

1. R. N. ZARE, A. L. SCHMELTEKOPF, W. J. HARROP, AND D. L. ALBRITTON, *J. Mol. Spectrosc.* **46**, 37 (1973).
2. R. A. FROSCHE AND H. M. FOLEY, *Phys. Rev.* **88**, 1337 (1952).
3. J. T. HOUGEN, "The Calculation of Rotational Energy Levels and Rotational Line Intensities," N.B.S. Monograph 115, U.S. Government Printing Office, Washington D.C., 1970.
4. S. M. FREUND, E. HERBST, R. P. MARIELLA, JR., AND W. KLEMPERER, *J. Chem. Phys.* **56**, 1467 (1972).
5. R. L. POYNTER AND R. A. BEAUDET, *Phys. Rev. Lett.* **21**, 305 (1968).
6. L. VESETH, *J. Mol. Spectrosc.* **44**, 251 (1972).
7. L. VESETH, *Mol. Phys.* **20**, 1057 (1971); **21**, 287 (1971).
8. A. J. MERER, *Mol. Phys.* **23**, 309 (1972).
9. J. A. COXON, *J. Mol. Spectrosc.* **58**, 1 (1975).
10. K. R. GERMAN, T. H. BERGEMAN, E. M. WEINSTOCK, AND R. N. ZARE, *J. Chem. Phys.* **58**, 4304 (1973).
11. L. VESETH, *J. Mol. Spectrosc.* **38**, 228 (1971).
12. G. H. DIEKE AND H. M. CROSSWHITE, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **2**, 97 (1962).
13. E. A. MOORE AND W. G. RICHARDS, *Phys. Scr.* **3**, 223 (1971).
14. R. ENGELMAN, JR., *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **12**, 1347 (1972).
15. B. FURST, Thesis, Clarkson College of Technology, 1971.
16. C. E. MOORE AND H. P. BROIDA, *J. Res. Nat. Bur. Standards Sect. A* **63**, 279 (1961).
17. G. C. DOUSMANIS, T. M. SANDERS, AND C. H. TOWNES, *Phys. Rev.* **100**, 1735 (1955).
18. H. E. RADFORD, *Rev. Sci. Instrum.* **39**, 1687 (1968).
19. (a) J. A. BALL, C. A. GOTTLIEB, M. L. MEEKS, AND H. E. RADFORD, *Astrophys. J.* **163**, L.33 (1971).
(b) J. A. BALL, D. F. DICKINSON, C. A. GOTTLIEB, AND H. E. RADFORD, *Astronom. J.* **75**, 762 (1970).
20. (a) W. L. MEERTS AND A. DYMANUS, *Can. J. Phys.* **53**, 2123 (1975).
(b) J. J. TER MEULEN AND A. DYMANUS, *Astrophys. J.* **172**, L21 (1972).
(c) W. L. MEERTS, Thesis, Nijmegen, Netherlands, 1975.
21. J. L. DESTOMBES, G. JOURNAL, C. MARLIERE, AND F. ROHART, *C. R. Acad. Sci. Paris Ser. B* **280**, 809 (1975).
22. J. L. DESTOMBES AND C. MARLIERE, *Chem. Phys. Lett.* **34**, 532 (1975).
23. T. W. DUCAS, L. D. GEOFFRION, R. M. OSGOOD, JR., AND A. JAVAN, *Appl. Phys. Lett.* **21**, 42 (1972).

24. D. L. ALBRITTON, W. J. HARROP, A. L. SCHMELTEKOFF, R. N. ZARE, AND E. L. CROW, *J. Mol. Spectrosc.* **46**, 67 (1973).
25. J. H. VAN VLECK, *Phys. Rev.* **23**, 213 (1951).
26. M. MIZUSHIMA, *Phys. Rev. A* **5**, 143 (1972).
27. K. F. FREED, *J. Chem. Phys.* **45**, 4214 (1966).
28. W. L. MEERTS AND A. DYMANUS, *J. Mol. Spectrosc.* **44**, 320 (1972).
29. J. L. FEMENIAS, Thesis, University of Nice, France, 1973.
30. R. K. HINKLEY, J. A. HALL, T. E. H. WALKER, AND W. G. RICHARDS, *J. Phys. B* **5**, 204 (1972).
31. G. HERZBERG, "Spectra of Diatomic Molecules," p. 560, Van Nostrand, Princeton, N. J., 1950.
32. C. CARLONE AND F. W. DALBY, *Can. J. Phys.* **47**, 1945 (1969).
33. E. U. CONDON AND G. H. SHORTLEY, "The Theory of Atomic Spectra," Cambridge Univ. Press, London/New York, 1964.
34. C. ATHENOUR, Thesis, University of Nice, France, 1975.
35. L. VESETH, *Mol. Phys.* **25**, 333 (1973).
36. B. G. WICKE, R. W. FIELD, AND W. KLEMPERER, *J. Chem. Phys.* **56**, 5758 (1972).
37. R. M. LEES, *J. Mol. Spectrosc.* **47**, 286 (1973).
38. S. CASTELLANO AND A. A. BROTHNER BY, *J. Chem. Phys.* **41**, 3863 (1964).
39. R. M. LEES, *J. Mol. Spectrosc.* **33**, 124 (1970).
40. P. HELMINGER, F. C. DE LUCIA, AND W. GORDY, *Phys. Rev. Lett.* **25**, 1397 (1970).
41. L. VESETH, *J. Phys. B* **3**, 1677 (1970).
42. H. E. RADFORD, *Phys. Rev.* **126**, 1035 (1962).
43. W. L. MEERTS, to appear.
44. J. J. TER MEULEN, W. L. MEERTS, G. W. M. VAN MIERLO, AND A. DYMANUS, *Phys. Rev. Lett.* **36**, 1031 (1976).
45. P. N. CLOUGH, A. H. CURRAN, AND B. A. THRUSH, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **323**, 451 (1971).
46. A. CHURG AND D. H. LEVY, *Astrophys. J.* **162**, L161 (1970).
47. J. W. C. JOHNS AND D. W. LEPARD, *J. Mol. Spectrosc.* **55**, 374 (1975).
48. D. L. ALBRITTON, A. L. SCHMELTEKOFF, AND R. N. ZARE, in "Molecular Spectroscopy: Modern Research" (K. Narahari Rao, Ed.), Vol. 2, pp. 1-69, Academic Press, New York, 1976.
49. J. P. MAILLARD J. CHAUVILLE, AND A. W. MANTZ, *J. Mol. Spectrosc.* **63**, 120 (1976).

II - 2 : INTRODUCTION DES TERMES D'ORDRE SUPERIEUR

Le dédoublement Λ est maintenant connu jusque $J = 17/2$ dans l'état $^2_{\pi_{3/2}}$ [COHEN, 1976] et $J = 15/2$ dans l'état $^2_{\pi_{1/2}}$ (tableau A - II). L'analyse de ce spectre à l'aide du modèle présenté dans le paragraphe précédent fait apparaître pour les valeurs de J les plus élevées un écart systématique supérieur à l'erreur expérimentale, qu'il semble normal d'attribuer à des effets d'ordre supérieur. Les éléments de matrice du 4ème ordre ont été calculés en se limitant aux termes en R^8 (tableau B - V).

Ils font intervenir trois nouveaux paramètres L_{π} , L_{Σ} , $\langle LL_+ \rangle$ dont la définition est analogue à celle de D_{π} , D_{Σ} etc... L'introduction de ces éléments permet alors d'interpréter correctement l'ensemble des spectres microonde ($\tilde{\sigma} \approx 1,4$) et optique ($\tilde{\sigma} \approx 1,1$). Dans ce cas cependant, la contribution des termes du 4ème ordre reste faible et il faut disposer de transitions de J plus élevées si l'on veut analyser avec plus de précision ces effets d'ordre supérieur. Les valeurs de J les plus élevées disponibles actuellement pour le radical OH sont limitées à $J = 51/2$ [FURST, 1971 - DIEKE et CROSSWHITE, 1962], et les mesures correspondantes sont souvent entachées d'erreur. Par contre, une étude récente de COXON (1975) sur le radical OD fournit d'excellents résultats (erreur expérimentale inférieure à $0,02 \text{ cm}^{-1}$) jusqu'à des valeurs de J égales à $89/2$. L'utilisation de ces données est donc susceptible de donner des indications sur les effets d'ordre supérieur. Un tel calcul permettra en outre de comparer directement notre modèle à celui de COXON, basé sur un calcul de perturbation. Les résultats de l'analyse de la bande (0-0), avec et sans contribution des termes du 4ème ordre font apparaître clairement la nécessité d'inclure les paramètres L_{π} , L_{Σ} et $\langle LL_+ \rangle$ (Tableau B - VI). L'écart type obtenu ($\sigma \approx 0,016 \text{ cm}^{-1}$) est alors équivalent à celui obtenu par COXON. Les valeurs numériques des différentes constantes que nous déterminons sont par ailleurs en bon accord avec celles déterminées par ce dernier. Ceci montre donc que le sens physique de nos paramètres est le même que celui obtenu dans un calcul de perturbation classique (avec les restrictions déjà discutées concernant B_{Σ} et γ_{Σ}). L'analyse des bandes (1-1) et (2-2) a également été effectuée.

L'ensemble des résultats concernant OH et OD ont été regroupés dans l'appendice qui donne les valeurs numériques des constantes et les niveaux d'énergie de la molécule.

TABLEAU B - V

Termes du quatrième ordre

$$\langle \pi_{-3/2} | H^{(4)} | \pi_{-3/2} \rangle = L_{\pi} [x^8 + 3x^4 - 2x^6 - 6x^2 + 5] = \langle \pi_{3/2} | H^{(4)} | \pi_{3/2} \rangle$$

$$\langle \pi_{-3/2} | H^{(4)} | \pi_{-1/2} \rangle = L_{\pi} y [x^2 - 1] [x^4 - x^2 + 1] = \langle \pi_{1/2} | H^{(4)} | \pi_{3/2} \rangle$$

$$\langle \pi_{-3/2} | H^{(4)} | \Sigma_{-1/2} \rangle = \langle LL_{+} \rangle y [4x^6 + 6x^4 - 2x^2 - 1] = \langle \Sigma_{1/2} | H^{(4)} | \pi_{3/2} \rangle$$

$$\langle \pi_{-3/2} | H^{(4)} | \Sigma_{1/2} \rangle = \langle LL_{+} \rangle y x [11x^4 - 5x^2 + 1] = \langle \Sigma_{-1/2} | H^{(4)} | \pi_{3/2} \rangle$$

$$\langle \pi_{-1/2} | H^{(4)} | \pi_{-1/2} \rangle = L_{\pi} [x^8 + 6x^6 - 13x^4 + 10x^2 - 3] = \langle \pi_{1/2} | H^{(4)} | \pi_{1/2} \rangle$$

$$\langle \pi_{-1/2} | H^{(4)} | \Sigma_{-1/2} \rangle = \langle LL_{+} \rangle [16x^6 - 2x^4 + 2x^2 - 1] = \langle \Sigma_{1/2} | H^{(4)} | \pi_{1/2} \rangle$$

$$\langle \pi_{-1/2} | H^{(4)} | \Sigma_{1/2} \rangle = \langle LL_{+} \rangle x [4x^6 + 18x^4 - 10x^2 + 3] = \langle \Sigma_{-1/2} | H^{(4)} | \pi_{1/2} \rangle$$

$$\langle \Sigma_{-1/2} | H^{(4)} | \Sigma_{-1/2} \rangle = L_{\Sigma} x^4 [x^4 + 6x^2 + 1] = \langle \Sigma_{1/2} | H^{(4)} | \Sigma_{1/2} \rangle$$

$$\langle \Sigma_{1/2} | H^{(4)} | \Sigma_{1/2} \rangle = 4 L_{\Sigma} x [x^6 + x^4]$$

Remarque : $x = J + 1/2$

$$y = \sqrt{(J - 1/2)(J + 3/2)}$$



TABLEAU B - VI

Analyse de la bande $A^2\Sigma - X^2\Pi$, $v = 0 - 0$ du radical OD

	Termes du 4ème ordre omis (cm^{-1})	Termes du 4ème ordre inclus (cm^{-1})	COXON (1975)
B_{π}	9,8828(3)	9,8827(1)	9,8831(1)
A	- 139,183(11)	- 139,195(4)	- 139,230(4)
A_D	- 3,69(50) $\cdot 10^{-4}$	- 3,34(18) $\cdot 10^{-4}$	- 4,36 $\cdot 10^{-4}$ (*)
D_{π}	5,362(3) $\cdot 10^{-4}$	5,360(3) $\cdot 10^{-4}$	5,374(2) $\cdot 10^{-4}$
H_{π}	1,79(10) $\cdot 10^{-8}$	1,78(2) $\cdot 10^{-8}$	1,93(2) $\cdot 10^{-8}$
L_{π}	0 (*)	- 3,3(10) $\cdot 10^{-13}$	- 5,19(60) $\cdot 10^{-13}$
B_{Σ}	9,0314(3)	9,0327(1)	9,0435(1)
Υ_{Σ}	- 4,1(5) $\cdot 10^{-3}$	- 3,75(20) $\cdot 10^{-3}$	
D_{Σ}	5,706(3) $\cdot 10^{-4}$	5,745(3) $\cdot 10^{-4}$	5,763(3) $\cdot 10^{-4}$
H_{Σ}	1,31(1) $\cdot 10^{-8}$	1,68(2) $\cdot 10^{-8}$	1,64(3) $\cdot 10^{-8}$
L_{Σ}	0 (*)	- 9,6(5) $\cdot 10^{-13}$	- 6,01(140) $\cdot 10^{-13}$
$\langle BL \rangle_+$	13,408(30)	13,151(18)	13,18 (+)
$\langle AL \rangle_+$	- 152,41(60)	- 152,21(20)	- 150,84 (+)
$\langle A_D L \rangle_+$	4,64(40) $\cdot 10^{-3}$	4,59(15) $\cdot 10^{-3}$	
$\langle DL \rangle_+$	8,29(25) $\cdot 10^{-4}$	4,33(28) $\cdot 10^{-4}$	
$\langle HL \rangle_+$	4,65(68) $\cdot 10^{-8}$	1,81(18) $\cdot 10^{-8}$	
$\langle LL \rangle_+$	0 (*)	4,2(3) $\cdot 10^{-11}$	
$E_{\Sigma}(0) - E_{\pi}(0)$	32477,064(5)	32477,022(2)	32477,175(2)
nombre de transitions	388	388	398
écart type σ	0,044 cm^{-1}	0,016 cm^{-1}	0,017 cm^{-1}

Note : (*) : les constantes ont été fixées à la valeur indiquée

(+) : déduit des valeurs données par COXON (1975).



III : EXTENSION A L'ANALYSE DES BANDES ROVIBRATIONNELLES

III - 1 : METHODE UTILISEE

Les bandes les plus intenses du spectre électronique du radical OH étant caractérisées par $\Delta v = 0$, nous avons restreint jusqu'ici notre analyse aux bandes de ce type. Cependant, l'amélioration constante des techniques de spectroscopie IR par transformée de Fourier permet maintenant la mesure des transitions de rotation-vibration avec une précision de l'ordre de 10^{-7} , bien meilleure que celle obtenue dans les mesures optiques (de l'ordre de $2 \cdot 10^{-6}$ pour OH).

Les travaux récents de MAILLARD et al (1976) fournissent à cet égard des données particulièrement intéressantes pour l'analyse des états de vibration excités et pour la prévision du dédoublement Λ de ces états, puisque ces auteurs annoncent des précisions de l'ordre de 6 MHz.

Le programme de calcul initial a été modifié de manière à tenir compte des bandes de rotation-vibration, qui sont composées essentiellement de raies P et R.

Comme nous l'avons vu en détail précédemment, l'interaction entre les différents états de vibration est prise en compte par une transformation de Van Vleck qui conduit à définir les paramètres de distorsion centrifuge bien connus D_v , H_v ... Chaque état de vibration est alors caractérisé par un système de constantes indépendantes. Le calcul des niveaux d'énergie se réduit donc à la diagonalisation de la matrice ${}^2_{\pi} - {}^2_{\Sigma}$ pour chacun des états de vibration concernés. Les nombres d'onde des transitions sont alors obtenus par la relation :

$$v(v + v') = \omega_e \left(v + \frac{1}{2}\right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + E(v, J, \dots) - \omega_e \left(v' + \frac{1}{2}\right) + \omega_e x_e \left(v' + \frac{1}{2}\right)^2 - E(v', J', \dots)$$

$$= \omega_e (v - v') - \omega_e x_e (v - v')(v + v' + 1) + E(v, J, \dots) - E(v', J', \dots)$$

La quantité $\omega_0 = \omega_e (v - v') - \omega_e x_e (v - v')(v + v' + 1)$ est déterminée dans la procédure de moindres carrés au même titre que les constantes de structure

fine et hyperfine.

III - 2 : ANALYSE DES BANDES IR ET UV CARACTERISEES PAR $\Delta v \neq 0$

Nous utilisons dans ce calcul les résultats de MAILLARD et al. (1976). Chaque transition est pondérée avec la précision indiquée par ces auteurs. Pour la bande (1 - 0) nous disposons de 90 transitions et de 158 pour la bande (2 - 0). Les résultats UV sont tirés de FURST (1971).

a - ANALYSE DES BANDES IR (1 - 0) et UV (1 - 1)

Afin de comparer nos résultats à ceux de MAILLARD et al. qui utilisent le programme d'ajustement d'ALBRITTON et al. (1973) nous limitons tout d'abord notre analyse à la bande IR (1 - 0). Les valeurs des constantes obtenues sont rassemblées dans le tableau B - VII (1ère colonne). Il faut noter que l'écart réduit obtenu à l'aide de notre modèle est meilleur que celui obtenu par MAILLARD et al. dans un calcul effectué au même ordre que le notre.

Cet écart reste cependant bien supérieur à 1. L'introduction des termes du 4ème ordre n'améliore pas la qualité de la convergence et les constantes prennent souvent des valeurs très indéterminées (tableau B - VII, 2ème colonne). L'introduction des transitions microonde $v = 0$ et des transitions UV de la bande (1 - 1) accroît notablement la détermination de la plupart des constantes (tableau B - VII, 3ème colonne), qui retrouvent des valeurs proches de celles obtenues :

- pour $v = 0$, dans un ajustement de la bande $2\sum - 2\pi$, $v = 0 - 0$ et des raies microonde $v = 0$

- pour $v = 1$, dans un ajustement de la bande $2\sum - 2\pi$, $v = 1 - 1$. Elles sont par ailleurs en bon accord avec les valeurs données par MOORE et RICHARDS (1971) à partir de l'analyse du spectre optique.

b - ANALYSE DES BANDES IR (2 - 0) et UV (2 - 2)

La plupart des remarques faites ci-dessus s'applique aux résultats de cette analyse, qui sont rassemblés dans le tableau B - VIII :

TABLEAU B - VII

Analyse des spectres électronique $\Lambda^2\Sigma^- - X^2\Sigma^+$ ($v = 1 - 1$), vibrationnel $v = 1 - 0$ et microonde $v = 0$

Nature des spectres	$v = 0$ (cm^{-1})	$v = 1$ (cm^{-1})	$v = 0$	$v = 1$	$v = 0$	$v = 1$
	90 transitions IR(1 - 0)		90 transitions IR(1 - 0)		146 transitions UV(1 - 1) 90 transitions IR(1 - 0) 52 transitions microonde $v = 0$	
B_{π}	18,5503(5)	17,8387(6)	18,5505(9)	17,8385(9)	18,5504(2)	17,8386(2)
A	- 138,9(3)	- 139,3(3)	- 138,9(3)	- 139,2(3)	- 139,240(8)	- 139,507(9)
Λ_D	3(3) $\cdot 10^{-4}$	5(4) $\cdot 10^{-4}$	8,8(402) $\cdot 10^{-4}$	1,1(42) $\cdot 10^{-3}$	- 9,3(10) $\cdot 10^{-4}$	- 7,8(10) $\cdot 10^{-4}$
D_{π}	1,910(8) $\cdot 10^{-3}$	1,874(7) $\cdot 10^{-3}$	1,922(17) $\cdot 10^{-3}$	1,877(18) $\cdot 10^{-3}$	1,915(2) $\cdot 10^{-3}$	1,876(3) $\cdot 10^{-3}$
H_{π}	9(6) $\cdot 10^{-8}$	8(8) $\cdot 10^{-3}$	2,6(14) $\cdot 10^{-7}$	2,1(16) $\cdot 10^{-7}$	1,35(4) $\cdot 10^{-7}$	1,30(6) $\cdot 10^{-8}$
L_{π}	0 (*)	0 (*)	- 2,5(12) $\cdot 10^{-12}$	- 2,6(15) $\cdot 10^{-12}$	0 (*)	0 (*)
B_{Σ}	16,9258 (*)	16,0966 (*)	16,9258 (*)	16,0966 (*)	16,9258 (*)	16,092(1)
Y_{Σ}	- 7,839 $\cdot 10^{-3}$ (*)	- 9,18 $\cdot 10^{-3}$ (*)	- 7,839 $\cdot 10^{-3}$ (*)	- 9,18 $\cdot 10^{-3}$ (*)	- 7,839 $\cdot 10^{-3}$ (*)	- 7,2(20) $\cdot 10^{-3}$
D_{Σ}	2,039 $\cdot 10^{-3}$ (*)	2,061 $\cdot 10^{-3}$ (*)	2,039 $\cdot 10^{-3}$ (*)	2,061 $\cdot 10^{-3}$ (*)	2,039 $\cdot 10^{-3}$ (*)	2,031(7) $\cdot 10^{-3}$
H_{Σ}	9,78 $\cdot 10^{-8}$ (*)	1,493 $\cdot 10^{-7}$ (*)	9,78 $\cdot 10^{-8}$ (*)	1,493 $\cdot 10^{-7}$ (*)	9,78 $\cdot 10^{-8}$ (*)	9,3(8) $\cdot 10^{-8}$
L_{Σ}	0 (*)	0 (*)	0 (*)	0 (*)	0 (*)	0 (*)
<BL ₊ >	25,09(15)	23,21(20)	25,08(15)	23,14(21)	25,0442(8)	24,231(10)
<AL ₊ >	- 148,4(30)	- 135,8(34)	- 149,7(31)	- 137,2(36)	- 151,921(1)	- 147,33(14)
< Λ_D L ₊ >	36(49) $\cdot 10^{-3}$	36(51) $\cdot 10^{-3}$	4,3(49) $\cdot 10^{-2}$	4,5(54) $\cdot 10^{-2}$	8,052(7) $\cdot 10^{-3}$	8,5(9) $\cdot 10^{-3}$
<DL ₊ >	2,4(9) $\cdot 10^{-3}$	2,8(11) $\cdot 10^{-3}$	2,4(11) $\cdot 10^{-3}$	2,9(11) $\cdot 10^{-3}$	2,692(1) $\cdot 10^{-3}$	2,66(7) $\cdot 10^{-3}$
<HL ₊ >	- 5(6) $\cdot 10^{-6}$	- 5(11) $\cdot 10^{-6}$	- 4,8(96) $\cdot 10^{-6}$	- 5,5(11) $\cdot 10^{-7}$	1,67(9) $\cdot 10^{-7}$	1,48(30) $\cdot 10^{-7}$
<LL ₊ >	0 (*)	0 (*)	2,5(10) $\cdot 10^{-10}$	- 1,1(50) $\cdot 10^{-11}$	0 (*)	0 (*)
$E_{\Sigma}(0) - E_{\pi}(0)$	32402,056 (*)		32402,056 (*)		32402,056 (*)	
$\omega_{0\pi}$	3569,634(4)		3569,637(6)		3569,638(2)	
$\omega_{0\Sigma}$	2988,65 (*)		2988,65 (*)		2988,65(7)	
écart réduit $\frac{\tilde{\nu}}{\tilde{\sigma}}$	$\tilde{\nu} = 16$ (MAILLARD et al. $\tilde{\nu} = 21$)		$\tilde{\nu} = 16$		UV(1-1) $\tilde{\nu} = 1,2$ IR(1-0) $\tilde{\nu} = 16$ MO(0) $\tilde{\nu} = 1,3$	

Remarque : (*) = les constantes ont été fixées à la valeur indiquée



TABLEAU B - VIII

Analyse des spectres électronique $\Lambda^2 \Sigma^- - X^2 \Sigma^-$ ($v = 2-2$), vibrationnel $v = 2 - 0$ et microonde $v = 0$

	v = 0	v = 2	v = 0	v = 2	v = 0	v = 2
Nature des spectres	158 transitions IR(2 - 0)	158 transitions UV(2 - 2) 158 transitions IR(2 - 0) 52 transitions microonde v = 0	158 transitions IR(2 - 0)	158 transitions UV(2 - 2) 158 transitions IR(2 - 0) 52 transitions microonde v = 0	158 transitions IR(2 - 0)	52 transitions microonde v = 0
B_x	18,5503(1)	17,1363(1)	18,55051(9)	17,13648(9)	18,55051(9)	17,13649(9)
A	- 139,10(6)	- 138,5(17)	- 139,228(5)	- 139,748(5)	- 139,229(5)	- 139,749(6)
Λ_D	6,4(70).10 ⁻⁴	7,5(70).10 ⁻⁴	- 3,0(20).10 ⁻⁴	- 1,7(20).10 ⁻⁴	- 3,5(20).10 ⁻⁴	- 2,1(10).10 ⁻⁴
D_x	1,9154(9).10 ⁻³	1,8421(9).10 ⁻³	1,9166(7).10 ⁻³	1,8436(7).10 ⁻³	1,9166(7).10 ⁻³	1,8436(7).10 ⁻³
E_x	1,385(21).10 ⁻⁷	1,283(25).10 ⁻⁷	1,401(15).10 ⁻⁷	1,305(18).10 ⁻⁷	1,401(16).10 ⁻⁷	1,304(18).10 ⁻⁷
L_x	0 (*)	0 (*)	0 (*)	0 (*)	0 (*)	0 (*)
B_x'	16,9259 (*)	15,259 (*)	16,9259 (*)	15,247(2) (*)	16,9259 (*)	15,259 (*)
Y_x'	- 7,839.10 ⁻³ (*)	- 6,49.10 ⁻³ (*)	- 7,839.10 ⁻³ (*)	- 5,0(7).10 ⁻² (*)	- 7,839.10 ⁻³ (*)	- 6,49.10 ⁻³ (*)
D_x'	2,039.10 ⁻³ (*)	2,022.10 ⁻³ (*)	2,039.10 ⁻³ (*)	1,98(11).10 ⁻³ (*)	2,039.10 ⁻³ (*)	2,022.10 ⁻³ (*)
H_x'	9,78.10 ⁻⁸ (*)	8,67.10 ⁻⁸ (*)	9,78.10 ⁻⁸ (*)	2,2(15).10 ⁻⁸ (*)	9,78.10 ⁻⁸ (*)	8,67.10 ⁻⁸ (*)
L_x'	0 (*)	0 (*)	0 (*)	0 (*)	0 (*)	0 (*)
$\langle BL_x \rangle$	24,93(4)	23,25(5)	25,0429(5)	23,411(4)	25,0430(5)	23,372(4)
$\langle AL_x \rangle$	- 148,9(15)	- 138,5(17)	- 151,924(1)	- 141,92(8)	- 151,924(1)	- 141,68(8)
$\langle A_D L_x \rangle$	1,4(40).10 ⁻³	6,7(20).10 ⁻³	8,050(5).10 ⁻³	8,40(30).10 ⁻³	8,050(5).10 ⁻³	8,33(30).10 ⁻³
$\langle DL_x \rangle$	2,346(16).10 ⁻³	2,18(17).10 ⁻³	2,6930(8).10 ⁻³	2,62(11).10 ⁻³	2,6930(8).10 ⁻³	2,619(14).10 ⁻³
$\langle HL_x \rangle$	- 1,78(300).10 ⁻⁷	- 1,3(36).10 ⁻⁷	1,68(6).10 ⁻⁷	3,5(17).10 ⁻⁷	1,69(6).10 ⁻⁷	4,1(17).10 ⁻⁷
$\langle LL_x \rangle$	0 (*)	0 (*)	0 (*)	0 (*)	0 (*)	0 (*)
$E_x(0) - E_x(0)$	32402,056 (*)	32402,056 (*)	32402,056 (*)	32402,056 (*)	32402,056 (*)	32402,056 (*)
w_{0x}	6973,671(1)	6973,671(1)	6973,671(1)	6973,671(1)	6973,671(1)	6973,671(1)
w_{0x}'	5677,092 (*)	5677,092 (*)	5781,81(6)	5781,81(6)	5677,092 (*)	5677,092 (*)
écart type réduit δ	$\delta = 8,1$ (MAYLARD et al. : $\delta = 16$)	$\delta = 8,1$ (MAYLARD et al. : $\delta = 16$)	$\delta = 7$ $\delta = 8$ microonde (0) $\delta = 1,5$	$\delta = 7$ $\delta = 8$ microonde (0) $\delta = 1,5$	$\delta = 8$ $\delta = 8$ microonde (0) $\delta = 1,4$	$\delta = 8$ $\delta = 8$ microonde (0) $\delta = 1,4$

REMARQUE : (*) = les constantes ont été fixées à la valeur indiquée



* l'étude de la bande IR (2 - 0) seule conduit à un écart type réduit meilleur que celui de MAILLARD et al., mais qui reste encore nettement supérieur à 1. Ces auteurs estiment que la qualité des mesures de la bande (2 - 0) est supérieure à celle de la bande (1 - 0) [MAILLARD et CHAUVILLE, 1977]. L'écart type obtenu confirme cette remarque puisque pour la bande (2 - 0) $\tilde{\sigma}$ n'est plus que de 8,6 contre 16 pour la bande (1 - 0).

Dans l'état fondamental électronique, aucune perturbation accidentelle ne peut intervenir sur les niveaux de vibration $v = 1$ ou $v = 2$, et il n'y a donc aucune raison que le modèle utilisé rende mieux compte d'une bande de vibration que de l'autre. Si l'on remarque par ailleurs que là encore l'introduction des termes du quatrième ordre n'améliore pas l'écart type, on peut penser que la précision expérimentale a été légèrement surestimée. Il faudrait également tenir compte du déplacement de la fréquence de résonance des transitions par effet de pression. Ce déplacement, qui est une fonction de J , peut en effet atteindre plusieurs MHz à la pression atmosphérique [MAILLARD et CHAUVILLE, 1977].

* la qualité médiocre des mesures de la bande UV (2 - 2) ne permet pas d'obtenir des résultats équivalents à ceux obtenus pour $v = 1$ (tableau B - VIII, 2ème colonne). Cependant l'introduction des raies microonde et des raies IR (2 - 0) améliore sensiblement la détermination des différents paramètres par rapport à celle obtenue dans l'analyse de la bande IR (2 - 0) seule et nous considérerons cet ajustement comme le plus significatif actuellement disponible (tableau B - VIII, 3ème colonne).

c - APPLICATION AU CALCUL DES TRANSITIONS MICROONDE DES ETATS $v = 1$ et 2

Les constantes figurant dans la dernière colonne des tableaux B - VII et B - VIII ont été utilisées pour prévoir les transitions de dédoublement Λ des états vibrationnels excités.

Un tel calcul prévisionnel présente en effet un certain nombre d'avantages sur une détermination basée uniquement sur les règles de combinaison :

* le jeu de constantes permettant de rendre compte avec une bonne précision de l'ensemble du spectre expérimental, on peut s'attendre à obtenir un "moyennage" de l'incertitude sur les fréquences calculées. Pour ce calcul, en effet, la procédure de moindres carrés tient compte de la qualité

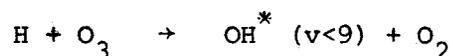
de toutes les mesures utilisées et non pas de celle de quelques transitions isolées.

* les règles de combinaison ne peuvent être appliquées que si l'on connaît le dédoublement Λ dans un des états vibrationnels concernés par la transition de rotation-vibration. Pour la prévision des raies microonde de l'état $v = 1$ par exemple, on ne peut utiliser que les raies de la bande (1 - 0). Pour une valeur de J donnée, ces règles de combinaison ne fournissent alors au plus que deux valeurs pour le dédoublement Λ , obtenues respectivement à partir des branches P et R. Par ailleurs, il n'est pas rare, au moins pour les J faibles, que certaines raies P et R soient elles mêmes obtenues par des règles de combinaison, ce qui ôte alors toute précision à la prédiction de fréquence [MAILLARD et al., 1976].

C'est le cas en particulier pour la raie correspondant à $J = 9/2$, la plus susceptible d'être observée par spectroscopie microonde conventionnelle. On constate dans ce cas une différence de 200 MHz entre les deux prédictions, alors que l'incertitude déduite du calcul de fréquence n'est que de 50 MHz.

Les tableaux B - IX et B - X donnent les fréquences calculées à partir des constantes déterminées précédemment ainsi que les fréquences calculées par application des règles de combinaison. Les constantes de structure hyperfine de l'état $v = 1$ ont été déterminées par CHURG et LEVY (1970) à partir d'un spectre de résonance paramagnétique. On peut d'ailleurs noter que notre prédiction des raies $J = 3/2$ est très voisine de celle donnée par ces auteurs. Pour l'état $v = 2$, il n'y a pas de résultats analogues disponibles [CLOUGH et al., 1971] et nous avons donc calculé simplement la fréquence du dédoublement Λ en négligeant la structure hyperfine.

La précision obtenue dans ce calcul permet d'envisager une recherche expérimentale des transitions les plus intenses correspondant à $J = 9/2$ et $11/2$ de l'état $v = 1$. Cette recherche est actuellement en cours. Les radicaux OH vibrationnellement excités sont produits par la réaction



[ANLAUF et al., 1968 - GARVIN et al., 1960].

TABLEAU B - IX

Calcul des fréquences des transitions microonde dans l'état vibrationnel $v = 1$

J	P → P'	Etat $^2\Pi_{1/2}$				Etat $^2\Pi_{3/2}$			
		Calcul utilisant les données IR et MO	Calcul utilisant les données UV, IR et MO	Calculs utilisant les règles de combinaison (raies P et R)		Calcul utilisant les données IR et MO	Calcul utilisant les données UV, IR et MO	Calculs utilisant les règles de combinaison (raies P et R)	
1/2	1 → 0	4459,6	4457,1						
	1 → 1	4546,5 ± 30	4544,0 ± 22	5740 (*)	-				
	0 → 1	4562,3	4559,8						
3/2	2 → 1	7474,6	7469,9			1487,9	1487,7		
	1 → 1	7487,2	7482,5 ± 42			1535,8	1535,6	1670	
	2 → 2	7542,3 ± 60	7537,6	8160	-	1537,5 ± 6	1537,3 ± 4,5		
	1 → 2	7554,9	7550,2			1585,3	1585,1		
5/2	3 → 2	7949,8	7943,5			5578,9	5578,1		
	2 → 2	7968,3	7962,0			5590,1 ± 21	5589,3 ± 16	4577	
	3 → 3	8019,2 ± 71	8012,9 ± 58	7777	7790	5593,9	5593,1		
	2 → 3	8037,7	8031,4			5605,2	5604,4		
7/2	4 → 3	5555,6	5548,3			12509,5	12510,2		
	3 → 3	5579,9	5572,6			12513,9	12513,2		
	4 → 4	5627,9 ± 102	5620,6 ± 72	5770	3900 (*)	12518,6 ± 45	12519,3 ± 33	12365	10283 (†)
	3 → 4	5652,2	5644,9			12523,0	12522,3		
9/2	4 → 5					22267,0	22264,2		
	4 → 4					22281,0	22278,3		
	5 → 5					22289,2 ± 75	22286,5 ± 54	22294	22466 (†)
	5 → 4					22303,3	22300,6		

Remarques : (*) calculs utilisant des mesures de qualité médiocre (recouvrement de raie)

(†) calculs utilisant des raies reconstituées par application des règles de combinaison [MAILLARD et al., 1976]

L'erreur sur la fréquence correspond à trois fois l'écart type.





TABIEAU B - X

Calcul des fréquences des transitions microonde dans l'état vibrationnel $v = 2$

J	ETAT $2_{\pi_{1/2}}$		ETAT $2_{\pi_{1/2}}$	
	Calcul utilisant les données IR et MO	Calculs utilisant les règles de combinaison (raies P et R)	Calcul utilisant les données IR et MO	Calculs utilisant les règles de combinaison (raies P et R)
1/2	4288,7 ± 12	5017		
3/2	7167,9 ± 24	8160	1410,8 ± 2	1388
5/2	7710,9 ± 33	7510	5160,2 ± 6	5095
7/2	5557,6 ± 42	5613	11609,4 ± 13	11597
9/2			20758,4 ± 24	20753
				5200
				11716
				20694

Remarque : l'erreur sur la fréquence correspond à trois fois l'écart type.

CHAPITRE III

Conséquences Astrophysiques

I : GENERALITES

Depuis la découverte du radical OH dans le milieu interstellaire en 1963, les observations radioastronomiques ont révélé la présence de cette molécule dans un très grand nombre d'objets (nuages interstellaires, régions ionisées, enveloppes circumstellaires et atmosphères de comète). Il a également été mis en évidence dans des galaxies extérieures [WELIACHEW, 1971].

Très tôt, les observateurs ont été conduits à émettre l'hypothèse d'un rayonnement de type maser naturel pour rendre compte des principales caractéristiques des sources OH, et notamment de l'énergie considérable rayonnée par certaines d'entre elles. Ces caractéristiques ont été rappelées dans le paragraphe III du chapitre I, où l'on a également présenté une théorie très simplifiée des masers interstellaires.

Pour interpréter de manière plus précise les observations, il est nécessaire de particulariser la discussion et d'envisager les différents processus susceptibles de conduire à une inversion de population des niveaux d'énergie fondamentaux du radical OH, et éventuellement à celle des niveaux excités (essentiellement $J = 5/2, {}^2\Pi_{3/2}$ et $J = 1/2, {}^2\Pi_{1/2}$).

La mise en oeuvre de modèles capables d'expliquer la distribution non thermique des populations nécessite :

- la connaissance précise des coefficients d'émission spontanée puisque la déexcitation radiative est presque toujours prépondérante.
- celle des lois de collision : en particulier, il faut savoir

si ces collisions sont susceptibles de privilégier certains niveaux d'énergie de la molécule.

- la connaissance des mécanismes de formation chimique qui permet d'estimer l'abondance relative des différentes molécules. Nous verrons également que certaines réactions chimiques peuvent conduire à une excitation sélective des niveaux d'énergie.

- enfin, le traitement exact du système couplé équation de transfert-équilibre statistique.

Jusqu'ici, aucun de ces points n'a reçu de solution complète, soit à cause de la complexité des calculs à mettre en oeuvre (points 2 et 4), soit parce que les conditions physiques du milieu sont encore mal connues (point 3). Après quelques tâtonnements, les coefficients d'Einstein ont pu être calculés en négligeant la perturbation apportée par l'état A^2 sur les vecteurs propres de l'état X^2_{π} [TURNER, 1966].

Cependant, nous verrons qu'en se limitant à un ordre aussi bas, on élimine un certain nombre d'effets dont l'importance est illustrée dans quelques modèles simples de pompage par l'infrarouge lointain. Le calcul des coefficients d'émission spontanée exige en effet une détermination très précise des vecteurs propres, que l'on peut obtenir aisément dans le cadre du modèle théorique décrit dans le chapitre précédent. Toutefois, il convient d'être très prudent et de contrôler soigneusement les approximations faites, car des variations relatives faibles des coefficients A_{ij} peuvent avoir des conséquences importantes dans le modèle de pompage envisagé ici.

Avant de détailler ces calculs, nous décrivons de manière qualitative les différents processus de pompage qui ont été proposés jusqu'à présent, en essayant de faire apparaître les principes des mécanismes et les difficultés rencontrées dans leur application à des cas réels.

II : NOTIONS SUR LES MECANISMES D'EXCITATION DU

RADICAL OH DANS LE MILIEU INTERSTELLAIRE

Dès la mise en évidence des phénomènes masers naturels, de nombreux processus de pompage ont été proposés pour tenter d'expliquer les particularités observées dans les différentes sources OH. Ces sources ont été classées en plusieurs types rappelés dans le tableau I. Il est clair qu'il ne s'agit là que d'une classification morphologique qui ne peut prétendre regrouper tous les types d'objets observés à ce jour, en raison notamment de la grande variété des conditions physiques qui règnent dans le milieu interstellaire et circumstellaire [BAUDRY, 1975]. Elle reste cependant très utile pour la discussion.

En général, les conditions physiques sont telles que plusieurs mécanismes peuvent coexister et qu'il est bien artificiel de les séparer ; inversement, tant que les modèles proposés resteront insuffisants, les conditions physiques seront mal connues. Pour la clarté de l'exposé, il est néanmoins intéressant de séparer processus radiatifs et processus collisionnels.

- 1 : Pompages radiatifs

Lorsque les collisions sont négligeables, une inversion de population peut être obtenue soit parce qu'après absorption, la désexcitation radiative des niveaux excités surpeuple le niveau supérieur de la transition, soit parce que l'absorption sélective dépeuple plus rapidement le niveau inférieur. Dans le cas d'un rayonnement excitateur non résonant, ceci ne peut se produire que s'il existe une différence sensible entre les éléments de matrice du moment dipolaire associés aux différentes transitions.

Ces deux phénomènes (désexcitation radiative et absorption sélective) conduisent souvent à des effets antagonistes et le comportement exact en présence d'un rayonnement donné ne peut être obtenu que par des calculs détaillés incluant au moins les équations de l'équilibre statistique pour tous les niveaux peuplés et éventuellement un modèle simple de transfert [LITVAK, 1969]. Pour le radical OH, il est possible d'envisager trois types de rayonnement :

α - Rayonnement UV, autour de 3000 \AA . Ce mécanisme, qui fait intervenir la transition électronique $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$, a été invoqué par LITVAK et al (1966) et TURNER (1970) pour tenter d'expliquer les masers de type I associés aux régions HII. Des calculs détaillés ont été repris récemment par Ter MEULEN (1972, 1974) en vue d'étudier la possibilité d'expériences de laboratoire. Cependant, les modèles actuels se heurtent à de nombreuses difficultés (notamment dans l'explication de la polarisation et de l'intensité du rayonnement maser) et ne permettent pas pour l'instant d'interpréter les principales caractéristiques des sources observées dans la direction des régions H II. Il n'est pas impossible toutefois qu'une combinaison de rayonnement UV et IR puisse convenir [BAUDRY, 1975].

Notons également que le rayonnement UV semble expliquer correctement l'émission OH à 18 cm de la comète Kahoutek [BIRAUD et al, 1974 - TURNER, 1974].

β - Rayonnement IR proche (PIR), vers $2,8 \mu$. Les masers de type II sont très souvent associés à des étoiles IR dont le flux maximum rayonné se situe entre 2 et 3 microns. Les calculs de LITVAK (1969) ont montré qu'une source de température de surface $T_s \approx 2000 \text{ K}$ pouvait exciter de manière significative l'état vibrationnel $v = 1$. La désexcitation radiative, suivie d'un piégeage du rayonnement dans les raies de rotation de l'état fondamental peut alors conduire à l'inversion des raies satellites 1612 ou 1720 MHz. Pour expliquer l'émission sur les raies principales 1665 et 1667 MHz, plus faible mais souvent présente, il est nécessaire dans ce modèle d'envisager le recouvrement de certaines raies de rotation dans l'IR lointain ; ceci ne peut se produire que pour des températures cinétiques élevées (1000 à 2000 K), peu réalistes dans des enveloppes circumstellaires étendues. Par ailleurs dans ce cas, le modèle prévoit l'apparition préférentielle de la raie à 1667 MHz, en contradiction avec les observations qui montrent indifféremment l'apparition des raies 1665 et 1667 MHz [LITVAK et DICKINSON, 1972].

γ - Rayonnement infrarouge lointain (IRL). Un mécanisme faisant intervenir uniquement les niveaux de l'état $X^2\Pi$ ($J = 3/2$ et $J = 5/2$ dans $^2\Pi_{3/2}$ et $J = 1/2$ dans $^2\Pi_{1/2}$) a été décrit par LITVAK (1969). Ce modèle ne conduit à aucune inversion des niveaux Λ dans leur ensemble. Par contre, si l'on envisage la structure hyperfine, on peut montrer que l'inégalité des forces de raies IRL est responsable d'un transfert de population entre les niveaux hyperfins conduisant à l'inversion des raies satellites.

Ce mécanisme d'excitation a fait l'objet de nombreuses études récentes et des modèles incluant un traitement local du transfert ont été décrits [GOLDREICH et SCOVILLE, 1976 - ELITZUR et al, 1976 - ELITZUR, 1976 - GUIBERT et al, 1977]. Il explique correctement les sources de type II b, car il rend compte de l'intense émission de la raie 1612 MHz, ainsi que de l'émission des raies principales si la température des grains responsables de l'émission IRL est suffisamment élevée [ELITZUR, 1977]. Ce modèle sera décrit de façon plus détaillée ultérieurement.

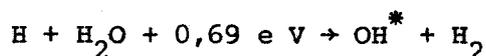
II - 2 : POMPAGE DE TYPE COLLISIONNEL

Les processus purement radiatifs étant souvent insuffisants pour expliquer toutes les caractéristiques des émissions masers, il est apparu nécessaire d'envisager des mécanismes impliquant des collisions, réactives ou non.

Des pompages ~~purement~~ "chimiques" basés sur des réactions entre O et H ont été proposés par SYMONDS (1965), HUGHES (1967) et SOLOMON (1968). Les calculs détaillés de LITVAK et al (1969) montrent cependant que ces processus ne conduisent en fait à aucune inversion du doublet fondamental et, qu'en tout état de cause, ces réactions sont trop lentes pour expliquer les émissions observées.

GWINN et al (1973) montrent que la dissociation de la molécule d'eau par collision avec un atome d'hydrogène crée le radical OH préférentiellement dans le niveau A supérieur de l'échelle ${}^2\pi_{3/2}$, et dans le niveau A inférieur de ${}^2\pi_{1/2}$ (tant que $J \leq 7/2$).

Deux types de réactions sont possibles :



La première réaction conduit également à une sélection des états hyperfins. L'ensemble des résultats obtenus dans ce modèle permet de rendre compte de l'émission observée dans les niveaux $J = 3/2, 5/2$ et $7/2$ de l'état ${}^2\pi_{3/2}$, mais ne rend pas compte de l'émission maser observée pour le niveau $J = 1/2, {}^2\pi_{1/2}$. Un tel modèle peut également expliquer l'association souvent constatée des masers OH et H₂O. Cependant, il paraît difficile de s'appuyer uniquement sur des

TABEAU I

Classification et principales propriétés des sources maser OH
(d'après CASWELL et HAYNES, 1975 - HAYNES et CASWELL, 1977)

	Type I	Type II _a	Type II _c	Type II _b
émission maser	1665, 1667 MHz	1720 MHz, faible	1612 MHz	1612 MHz
autres raies d'émission	1612 MHz (rarement 1720 MHz)			1665, 1667 MHz
raies en absorption	aucune	1612 MHz	1720 MHz	
association physique	régions H II compactes	nuages sombres	nuages sombres	étoiles IR
particularité	associé aux masers H ₂ O			émission concentrée dans deux domaines distincts



processus chimiques, dans la mesure où les seules molécules qui participent à l'émission maser sont celles qui viennent de se former chimiquement [KEGEL, 1974].

Des collisions avec les atomes ou les molécules d'hydrogène ont également été envisagées [GWINN et al, 1973 - BERTOJO et al, 1976 - BERTOJO, 1975]. Si ce processus semble pouvoir expliquer les effets maser observés pour le radical CH, les résultats dépendent cependant de façon critique du choix du potentiel d'interaction, qui demeure encore mal connu. En particulier, l'extension de ces calculs au cas du radical OH paraît encore très aléatoire.

ELITZUR (1976), par une méthode différente, obtient des règles de sélection collisionnelles en contradiction avec celles de GWINN et al. Elles restent néanmoins très incertaines et HAMMERSLEY (1976), qui a repris récemment les calculs d'ELITZUR a confirmé les résultats de GWINN et al, au moins dans le cas du radical OH.

Il faut également mentionner la possibilité d'une excitation par des particules chargées qui sont présentes dans les régions H II. Un mécanisme de pompage par des faisceaux d'électrons a été proposé par JOHNSTON (1967) et repris récemment par ELITZUR (1977) qui montre qu'un tel mécanisme peut expliquer les phénomènes masers associés aux régions H II. L'influence des collisions avec les ions a été examinée par BOULOY et OMONT (1977) qui ont généralisé un traitement antérieur de ROGERS et BARRETT (1968).

A travers cette brève revue des différents mécanismes de pompage, il apparaît avec évidence que le problème des masers interstellaires est très complexe et qu'il est encore loin d'être résolu. L'étude des processus d'excitation collisionnelle repose généralement sur de nombreuses approximations dont il est souvent difficile d'estimer les limites de validité. Par contre, en ce qui concerne le pompage radiatif, les résultats théoriques et expérimentaux obtenus au laboratoire permettent dès à présent de calculer avec une bonne précision les probabilités de transition radiative. Nous nous limiterons ici au pompage par l'infrarouge lointain qui semble pouvoir s'appliquer à un certain nombre de sources OH associées à des étoiles IR.

III : CALCUL DES COEFFICIENTS D'EMISSION SPONTANEE

En se limitant au terme dipolaire électrique de l'hamiltonien d'interaction entre le champ et la molécule, le coefficient d'émission spontanée $A_{F \rightarrow F'}$, est donné par :

$$A_{F \rightarrow F'} = \frac{64 \pi^4}{3hc^3 (4\pi \epsilon_0)} \nu_{FF'}^3 |\langle \vec{\mu}_{FF'} \rangle|^2 \quad (\text{chapitre I paragraphe A - I})$$

où $\langle \vec{\mu}_{FF'} \rangle$ est l'élément de matrice du moment dipolaire dans la base propre de l'hamiltonien $|\psi, F\rangle$.

Pour un rayonnement non polarisé, les trois composantes μ_R du moment dipolaire dans un repère galiléen interviennent :

$$|\langle \psi', F' | \vec{\mu} | \psi, F \rangle|^2 = \sum_{R, M'_F} |\langle \psi', F', M'_F | \mu_R | \psi, F, M_F \rangle|^2$$

et les seuls éléments non nuls sont caractérisés par :

$$M'_F = M_F \text{ pour } \mu_Z$$

$$M'_F = M_F \pm 1 \text{ pour } \mu_X \text{ et } \mu_Y$$

L'élément de matrice $\langle \mu_{FF'} \rangle$ est alors indépendant de M'_F . Il est relié à la force de raie $S_{FF'}$, définie par CONDON et SHORTLEY (1964) :

$$\begin{aligned} S_{FF'} &= \sum_{R, M'_F, M'_F} |\langle \psi', F', M'_F | \mu_R | \psi, F, M_F \rangle|^2 = \\ &= \sum_{M'_F} |\langle \psi', F' | \vec{\mu} | \psi, F \rangle|^2 = \\ &= (2F + 1) |\langle \psi', F' | \vec{\mu} | \psi, F \rangle|^2 \end{aligned}$$

Le pompage par l'infrarouge lointain ne fait intervenir que des transitions à l'intérieur de l'état $X^2 \pi$, $v = 0$. Cependant, compte tenu du mélange des états $^2 \pi_{1/2}$, $^2 \pi_{3/2}$ et $^2 \Sigma_{1/2}$, les transitions $^2 \Sigma - ^2 \pi$ peuvent

apporter une légère contribution qu'il est nécessaire d'évaluer pour traiter complètement le problème. Le couplage avec les autres états de vibration, caractérisé par la distorsion centrifuge, reste très faible et, à une bonne approximation, v peut être considéré comme un bon nombre quantique. Dans ces conditions, l'influence des transitions entre niveaux de vibration différents est négligeable.

III - 1 : ELEMENTS DE MATRICE DANS LA BASE DU CAS a_β

En se restreignant au sous espace $|v\rangle$ d'un niveau de vibration, les vecteurs d'état de la base a_β peuvent se mettre sous la forme :

$$|\Phi, F, M_F\rangle = |L, \Lambda, S, \Sigma\rangle \otimes |J, \Omega, M\rangle \otimes |F, M_F\rangle$$

Le calcul s'effectue en trois étapes :

a) - On exprime tout d'abord les composantes de $\vec{\mu}$ dans un repère lié à la molécule :

$$\langle L', \Lambda', S', \Sigma' | \mu_q | L, \Lambda, S, \Sigma \rangle = \delta_{SS'} \delta_{\Sigma\Sigma'} \langle L', \Lambda' | R_{eq}^{(1)} | L, \Lambda \rangle$$

en utilisant les notations tensorielles. Ces éléments sont évidemment diagonaux en S et Σ , puisque le moment dipolaire est indépendant des coordonnées de spin. Les seuls éléments non nuls de R_{eq} sont de la forme $\Delta\Lambda = 0, \pm 1$. Ces quantités sont difficiles à calculer et sont considérées en général comme des paramètres à déterminer expérimentalement [WHITING et NICHOLLS, 1974].

Les éléments complètement diagonaux représentent le moment permanent de la molécule dans les différents états électroniques, tandis que les éléments non diagonaux sont reliés aux intensités des transitions électroniques et aux durées de vie des états électroniques excités. Cependant, les données expérimentales ne fournissent que des informations sur le module de ces éléments, et leurs phases respectives doivent être déterminées par des considérations de symétrie [LEPARD, 1970].

L'opération de renversement du temps θ permet de montrer que les éléments de matrice peuvent être choisis tous réels [WHITING et NICHOLLS, 1974]. Par ailleurs, l'action de σ_v sur R_{eq} est bien connue [HOUGEN, 1970 - JOHNS et LEPARD, 1975] :

$$\sigma_v R_{eq}^{(1)} = R_{e-q}^{(1)} \quad (\text{eq.1})$$

Compte tenu de l'action de σ_v sur les vecteurs $|L, \Lambda\rangle$ (tableau B - II du chapitre II), l'élément de matrice du moment dipolaire se transforme de la manière suivante :

$$\sigma_v \langle L', \Lambda' | R_{e_q}^{(1)} | L, \Lambda \rangle = (-1)^{L'+L-\Lambda'-\Lambda} \langle L', -\Lambda' | R_{e_{-q}}^{(1)} | L, -\Lambda \rangle$$

En ce qui concerne les états $A^{2\Gamma+}$ et $X^2\Pi$ de OH, L est pratiquement un bon nombre quantique et prend la valeur $L = 1$:

$$\sigma_v \langle \Lambda' | R_{e_q}^{(1)} | \Lambda \rangle = (-1)^{\Lambda+\Lambda'} \langle -\Lambda' | R_{e_{-q}}^{(1)} | -\Lambda \rangle \quad (\text{eq.2})$$

σ_v laissant l'élément de matrice inchangé, cette relation fixe la phase relative des éléments.

β) - Le passage dans le système d'axes galiléens s'effectue ensuite en faisant intervenir les éléments $\langle k_{qq'} \rangle$ de la matrice de rotation, qui sont rappelés dans le tableau II [EDMONDS, 1957].

γ) - Les éléments de matrice sont enfin exprimés dans la base a_β en utilisant les relations classiques de changement de base [LANDAU et LIFCHITZ, 1967] :

$$\langle L', S', \Sigma', J', \Omega', F', M'_F | \mu_{qq'} | L, S, \Sigma, J, \Omega, F, M_F \rangle = \delta_{SS'} \delta_{\Sigma\Sigma'} \langle L', \Lambda' | R_{e_{-q}}^{(1)} | L, \Lambda \rangle$$

$$\sum_{M'_F, M_F} (-1)^{J'-J+M'-M} \sqrt{(2F'+1)(2F+1)} \begin{pmatrix} J' & I & F' \\ M' & M'_I & -M'_F \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J & I & F \\ M & M_I & -M_F \end{pmatrix} \langle J', \Omega', M' | k_{qq'} | J, \Omega, M \rangle$$

L'élément de matrice du moment dipolaire s'écrit alors sous la forme d'un produit de trois termes [HOUGEN, 1970] :

$$\langle \phi', F', M'_F | \mu_{qq'} | \phi, F, M_F \rangle = R_e(\Lambda, \Lambda') \cdot U(F, F', \Omega, \Omega') \cdot V(F, F', M_F, M'_F)$$

où U et V s'expriment en fonction de symboles 3j et de l'élément de matrice réduit de k.

TABLEAU II

Eléments de matrice des cosinus directeurs
 [TOWNES et SCHALOW, 1955 - HOUGEN, 1970]

$$\langle \Omega', J', M' | k_{qq'} | \Omega, J, M \rangle = f(J', J) \cdot g_q(J', \Omega'; J, \Omega) h_q(J', M'; J, M) \quad \text{avec} \quad \begin{cases} q' = 0, \pm 1 \\ q = 0, \pm 1 \end{cases}$$

La convention de phase adoptée est celle de CONDON et SHORTLEY (1964)

	$J' = J + 1$	$J' = J$	$J' = J - 1$
$f(J', J)$	$\left\{ 4(J+1) [(2J+1)(2J+3)]^{1/2} \right\}^{-1}$	$[4J(J+1)]^{-1}$	$\left\{ 4J [(2J+1)(2J-1)]^{1/2} \right\}^{-1}$
$g_0(J', \Omega; J, \Omega)$	$2 [(J+\Omega+1)(J-\Omega+1)]^{1/2}$	2Ω	$2 [(J+\Omega)(J-\Omega)]^{1/2}$
$g_{-1}(J', \Omega+1; J, \Omega)$	$-\sqrt{2} [(J+\Omega+1)(J+\Omega+2)]^{1/2}$	$\sqrt{2} [(J-\Omega)(J+\Omega+1)]^{1/2}$	$\sqrt{2} [(J-\Omega)(J-\Omega-1)]^{1/2}$
$g_{+1}(J', \Omega-1; J, \Omega)$	$-\sqrt{2} [(J-\Omega+1)(J-\Omega+2)]^{1/2}$	$-\sqrt{2} [(J+\Omega)(J-\Omega+1)]^{1/2}$	$\sqrt{2} [(J+\Omega)(J+\Omega-1)]^{1/2}$
$h_0(J', M; J, M)$	$2 [(J+M+1)(J-M+1)]^{1/2}$	$2 M$	$2 [(J+M)(J-M)]^{1/2}$
$h_{-1}(J', M-1; J, M)$	$\sqrt{2} [(J-M+1)(J-M+2)]^{1/2}$	$\sqrt{2} [(J+M)(J-M+1)]^{1/2}$	$-\sqrt{2} [(J+M)(J+M-1)]^{1/2}$
$h_{+1}(J', M+1; J, M)$	$\sqrt{2} [(J+M+1)(J+M+2)]^{1/2}$	$-\sqrt{2} [(J-M)(J+M+1)]^{1/2}$	$-\sqrt{2} [(J-M)(J-M-1)]^{1/2}$



III - 2 : PASSAGE DANS LA BASE PROPRE

La procédure de calcul décrite dans le chapitre précédent fournit, en même temps que les valeurs propres de l'hamiltonien, les vecteurs propres associés. On peut donc écrire les éléments de matrice du moment dipolaire dans la base propre, en faisant intervenir la matrice de passage \mathbf{T} , définie par :

$$|\psi, F, M_F\rangle = \mathbf{T} |\phi, F, M_F\rangle$$

on a alors :

$$\langle \psi', F', M'_F | \mu_{qq'} | \psi, F, M_F \rangle = \mathbf{T}'^* \langle \phi', F', M'_F | \mu_{qq'} | \phi, F, M_F \rangle \mathbf{T}$$

et

$$|\langle \psi', F' | \vec{\mu} | \psi, F \rangle|^2 = \sum_{M'_F} \left| \mathbf{T}'^* \langle \phi', F', M'_F | \mu_{qq'} | \phi, F, M_F \rangle \mathbf{T} \right|^2$$

La matrice de passage \mathbf{T} étant indépendante de M_F , la sommation peut s'effectuer avant le changement de base :

$$\begin{aligned} |\langle \psi', F' | \vec{\mu} | \psi, F \rangle|^2 &= \left| \mathbf{T}'^* R_e(\Lambda, \Lambda') U(F, F', \Omega, \Omega') \sqrt{\sum_{M'_F} |V(F, F', M_F, M'_F)|^2} \mathbf{T} \right|^2 \\ &= \sum_{M'_F} |V(F, F', M_F, M'_F)|^2 \cdot \left| \mathbf{T}'^* R_e(\Lambda, \Lambda') U(F, F', \Omega, \Omega') \mathbf{T} \right|^2 \end{aligned}$$

(eq.3)

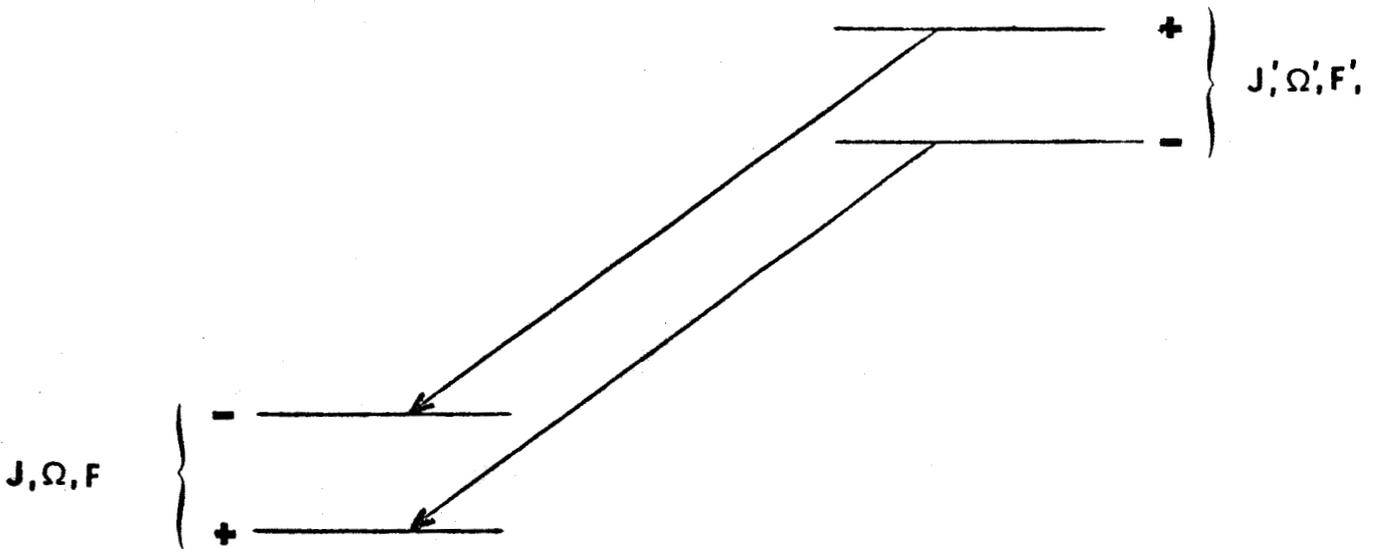
III - 3 : ANALYSE DES RESULTATS

Dans le cas du radical OH, le cas de couplage est fort éloigné du cas a ($A/B \approx -7,5$) et les éléments de matrice du moment dipolaire dépendent d'une façon critique de la détermination des vecteurs propres. En particulier, les transitions entre échelles, qui sont interdites dans le cas a pur, sont ici autorisées en raison du mélange des états $^2\pi_{1/2}$ et $^2\pi_{3/2}$ et elles jouent un rôle important dans les mécanismes de pompage radiatif.

Tant que l'on néglige l'interaction avec l'état $A^2\Sigma$, les vecteurs propres sont les mêmes pour les deux parités. Les éléments de matrice du moment

dipolaire étant eux mêmes indépendants de la parité dans la base a_{β} , ils prennent la même valeur pour les transitions "images", c'est à dire les transitions caractérisées par les mêmes nombres quantiques mais par des parités opposées (figure I).

FIGURE I : transitions "images"



Les coefficients d'émission spontanée ne diffèrent alors que par le terme en v^3 . C'est à cet ordre qu'ont été effectués les calculs actuellement disponibles [TURNER, 1966 - LIDE, 1967 - BURDYUZHA et VARSHALOVICH, 1972 - ELITZUR et al, 1976].

Cependant, dès que l'on tient compte de la perturbation apportée par l'état $A^2\Sigma$, qui lève la dégénérescence des niveaux de parités opposées, les vecteurs propres associés à chaque parité sont différents. Pour les transitions à l'intérieur d'une même échelle, qui sont autorisées dans le cas a pur, le moment dipolaire est assez peu sensible aux variations des vecteurs propres et les intensités des transitions images sont peu différentes (différence de l'ordre de quelques pour mille). Par contre, les transitions entre échelles n'étant autorisées qu'à cause du mélange des états, les intensités dépendent fortement des vecteurs propres et des différences de quelques pour cent peuvent alors apparaître.

La prise en compte de l'état $A^2\Sigma$ nous amène en fait à considérer chaque niveau de l'état fondamental comme mélange des états $^2\Pi_{1/2}^{\circ}$, $^2\Pi_{3/2}^{\circ}$, $^2\Sigma_{1/2}^{\circ}$

TABLEAU III

Eléments de matrice u_{jj} dans différentes hypothèses de calcul.

	1			2			3		
	+	→	-	+	→	-	+	→	-
	Ecart relatif (%)			Ecart relatif (%)			Ecart relatif (%)		
$\pi_{3/2,J} = 5/2 + \pi_{3/2,J} = 3/2$	7,503.10 ⁻¹	7,503.10 ⁻¹	0	7,501.10 ⁻¹	7,501.10 ⁻¹	0	7,503.10 ⁻¹	7,503.10 ⁻¹	0
$\pi_{1/2,J} = 1/2 + \pi_{3/2,J} = 3/2$	5,594.10 ⁻²	5,654.10 ⁻²	1,1	5,570.10 ⁻²	5,630.10 ⁻²	1,1	5,600.10 ⁻²	5,662.10 ⁻²	1,1
$\pi_{1/2,J} = 3/2 + \pi_{3/2,J} = 3/2$	2,206.10 ⁻²	2,158.10 ⁻²	2,2	2,212.10 ⁻²	2,164.10 ⁻²	2,2	2,208.10 ⁻²	2,159.10 ⁻²	2,2
$\pi_{1/2,J} = 5/2 + \pi_{3/2,J} = 3/2$	2,270.10 ⁻³	2,338.10 ⁻³	2,9	2,256.10 ⁻³	2,324.10 ⁻³	2,9	2,286.10 ⁻³	2,354.10 ⁻³	2,9
$\pi_{1/2,J} = 3/2 + \pi_{3/2,J} = 5/2$	2,603.10 ⁻²	2,555.10 ⁻²	1,8	2,594.10 ⁻²	2,546.10 ⁻²	1,9	2,611.10 ⁻²	2,563.10 ⁻²	1,8
$\pi_{3/2,J} = 7/2 + \pi_{3/2,J} = 5/2$	1,005	1,005	0	1,005	1,005	0	1,005	1,005	0
$\pi_{1/2,J} = 5/2 + \pi_{3/2,J} = 5/2$	2,050.10 ⁻²	2,115.10 ⁻²	3,1	2,057.10 ⁻²	2,122.10 ⁻²	3,1	2,054.10 ⁻²	2,118.10 ⁻²	3,1
$\pi_{1/2,J} = 3/2 + \pi_{1/2,J} = 1/2$	8,987.10 ⁻¹	8,988.10 ⁻¹	0	8,990.10 ⁻¹	8,991.10 ⁻¹	0	8,987.10 ⁻¹	8,989.10 ⁻¹	0
$\pi_{1/2,J} = 5/2 + \pi_{1/2,J} = 3/2$	1,084	1,084	0	1,084	1,084	0	1,084	1,084	0
$\pi_{1/2,J} = 5/2 + \pi_{3/2,J} = 7/2$	1,416.10 ⁻²	1,449.10 ⁻²	2,3	1,412.10 ⁻²	1,445.10 ⁻²	2,3	1,426.10 ⁻²	1,459.10 ⁻²	2,3

1 - Eléments < τ | μ | Σ > négligés

2 - Eléments < τ | μ | Σ > inclus

3 - Eléments < τ | μ | Σ > et distorsion centrifuge négligés



de la base du cas a :

$$|{}^2_{\pi_{1/2}}{}^{\pm}\rangle = a_1^{\pm} |{}^2_{\pi_{3/2}}{}^{\pm}\rangle^0 + b_1^{\pm} |{}^2_{\pi_{1/2}}{}^{\pm}\rangle^0 + c_1^{\pm} |{}^2_{\gamma_{1/2}}{}^{\pm}\rangle^0$$

$$|{}^2_{\pi_{3/2}}{}^{\pm}\rangle = a_3^{\pm} |{}^2_{\pi_{3/2}}{}^{\pm}\rangle^0 + b_3^{\pm} |{}^2_{\pi_{1/2}}{}^{\pm}\rangle^0 + c_3^{\pm} |{}^2_{\gamma_{1/2}}{}^{\pm}\rangle^0$$

Ceci fait donc intervenir, dans le calcul des éléments $\langle \pi_i | \mu | \pi_j \rangle$, des termes ${}^0\langle \pi | \mu | \Sigma \rangle^0$ associés à la transition électronique $A_{2\gamma_i - X_{2j}}^{\pi}$. Le calcul de ces éléments s'effectue aisément à l'aide des considérations du paragraphe précédent, le module de l'élément étant déterminé à partir de la force d'oscillateur elle même reliée à la durée de vie du niveau [Ter MEULEN, 1974, 1976 - GERMAN et al, 1975].

Le tableau III permet d'estimer l'influence des termes ${}^0\langle \pi | \mu | \Sigma \rangle^0$, qui reste toujours très faible pour toutes les transitions d'intérêt astrophysique.

Des différences mêmes petites entre les coefficients d'Einstein associés à des transitions images peuvent avoir une grande importance dans la détermination des taux d'inversion des raies principales. Il est donc nécessaire de s'assurer que ces différences sont significatives. On peut vérifier en particulier que le système de vecteurs propres est stable, c'est à dire qu'une légère variation des paramètres moléculaires n'entraîne pas de forte variation des coefficients d'émission spontanée. Cette stabilité a été testée en effectuant un calcul où la distorsion centrifuge a été arbitrairement supprimée. Dans ces conditions les valeurs propres ne rendent compte du spectre que de manière très approximative. Cependant les résultats présentés dans le tableau III montre que cette modification affecte très peu les éléments de matrice du moment dipolaire et laisse inchangés les écarts entre les éléments associés aux transitions images.

III - 4 : "STRUCTURE HYPERFINE EXACTE ET COEFFICIENTS D'EINSTEIN DE OH : CONSEQUENCES DANS DES MODELES ASTROPHYSIQUES SIMPLES"

Article publié dans Astronomy et Astrophysics 60, 55 (1977)

Résumé : un modèle théorique qui analyse simultanément les résultats

expérimentaux UV, IR et microonde est utilisé pour déterminer un système cohérent de niveaux d'énergie et de coefficients d'Einstein, pour toutes les transitions dipolaires électriques permises dans l'état $^2\Pi, v = 0$ du radical OH. La succession des niveaux hyperfins correspondant aux niveaux $J \geq 7/2$ dans l'état $^2\Pi_{3/2}$ est différente de celle donnée dans plusieurs publications antérieures. On étudie les conséquences de ces nouveaux résultats dans des problèmes simples d'intérêt astrophysique.

The Exact Hyperfine Structure and Einstein A-Coefficients of OH: Consequences in Simple Astrophysical Models

J. L. Destombes¹, C. Marliere¹, A. Baudry² and J. Brillet²

¹Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne de l'Université de Lille I, BP 36, F-59650 Villeneuve d'Ascq, France

²Observatoire de l'Université de Bordeaux, F-33270 Floirac, France

Received January 3; revised March 7, 1977

Summary. A new theoretical model, which simultaneously analyzes UV, IR and microwave experimental data, is used to derive a consistent set of energy levels and Einstein A -coefficients for all electric dipole allowed transitions in $v=0$, ${}^2\Pi$ states of OH. The ordering of the ${}^2\Pi_{3/2}$, $J \geq 7/2$ F levels appears to differ from that given in several previous papers. The significance of the exact hyperfine structure of OH and of the building of a new frequency/transition probability system is investigated in simple problems of astrophysical interest.

Key words: OH hyperfine structure — interstellar medium

I. Introduction

Astronomical observations have shown that the hydroxyl radical is found in a large variety of galactic regions (interstellar dark clouds, ionized regions, circumstellar and comet atmospheres) as well as in external galaxies. Non thermal OH radiation must often be interpreted in terms of "natural" population inversion. Presumably the observed sources with high brightness temperatures are cosmic masers. Various theories exist to describe possible radiative, collisional or chemical pumping mechanisms of OH (e. g. Litvak, 1974).

Models for non equilibrium population distributions of interstellar molecules critically rest on (1) the knowledge of the exact molecular structure and radiative relaxation rates, (2) the knowledge of collisions laws (3) the detailed treatment of the equations of radiative transport and of statistical equilibrium (4) the knowledge of the chemical formation laws. This paper is mainly devoted to (1) and to possible consequences in simple emission models of astrophysical interest.

A method used to derive the energy levels of $v=0$, ${}^2\Pi$ states is presented. The R.M.S. deviation of the computed line frequencies from the experimental data is

only 17 kHz for microwave transitions up to $J=15/2$ and $J=13/2$ respectively in ${}^2\Pi_{3/2}$ and ${}^2\Pi_{1/2}$ states. The energy level calculation gives an ordering of the ${}^2\Pi_{3/2}$, $J \geq 7/2$, F levels in contradiction with that given in several papers. The frequency calculation procedure is used to derive new Einstein A -coefficients for a wide range of microwave and infrared transitions.

We have solved the rate equations for the 28 lowest hyperfine levels of OH in order to compare the solutions obtained with the new hyperfine structure to those obtained with the structure adopted by Burdzyuzha and Varshalovich (1972). It is shown, in the optically thin case, that the new ordering of the hyperfine levels does not change the ground state populations. We also point out that different sets of frequencies and associated A -coefficients can lead to quite different 18 cm λ excitation temperatures.

II. Spectroscopic Study and Discussion

The electronic ground state of OH is a ${}^2\Pi$ state, where a strong perturbation arising essentially from the $A^2\Sigma^+$ state gives rise to the well-known A doubling: each J -level is splitted into two levels of opposite parities. Moreover, because of the H nuclear spin, each of these A levels is also splitted into two hyperfine levels with the same parity (Fig. 1). The $\Delta J=0$ hyperfine A doubling transitions lie in the microwave range. They have been observed both in laboratory experiments and in interstellar space.

In order to determine a coherent energy diagram, it is necessary to fit together experimental data obtained in various spectral ranges. This is supported by the following remarks:

— Since the A doublet levels of rotational states have opposite parities, the A doubling separation cannot be obtained from differences between ultra violet lines. With ultra-violet data alone, only two sets of levels which are not connected together can be obtained.

— By fitting the microwave A doubling spectrum alone, the rotational constant B_{Π} cannot be determined

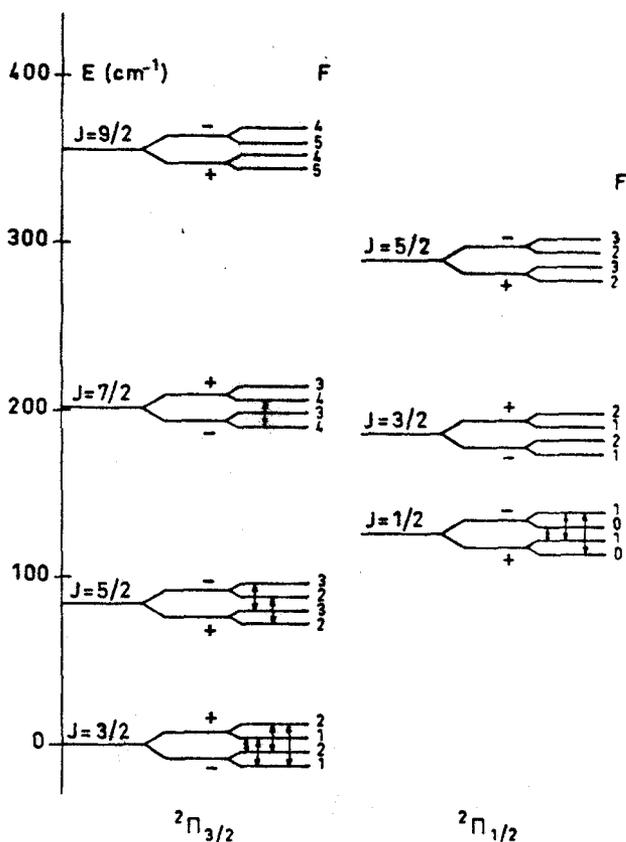


Fig. 1. Lower hyperfine levels of OH showing the new F level ordering and the interstellar transitions known to date (indicated by arrows). The ${}^2\Pi_{3/2}$, $J=9/2$ state is now observed in the interstellar medium: cf. note added in proof

with good accuracy. Thus, only an approximate position of the J levels within the ${}^2\Pi_{3/2}$ ladder or the ${}^2\Pi_{1/2}$ ladder, and even of the ${}^2\Pi_{1/2}$ ladder with respect to the ${}^2\Pi_{3/2}$ one, can be obtained.

Numerous experimental data are now available. They concern hyperfine A doubling transitions, pure rotational transitions and U. V. band transitions:

— The microwave A doubling spectrum was first investigated by Dousmanis et al. (1955), later by Poynter and Beaudet (1968), Radford and co-workers (Radford, 1968; Ball et al., 1970, 1971), and more recently by Ter Meulen and Dymanus (1972) and Meerts and Dymanus (1975). We have extended the measurements up to the ${}^2\Pi_{3/2}$, $J=15/2$ and ${}^2\Pi_{1/2}$, $J=13/2$ states by conventional microwave spectroscopy (Destombes et al., 1975). Magnetic dipole type transitions between hyperfine levels with the same parity were also observed using a radiofrequency microwave double resonance technique (Destombes and Marliere, 1975).

— In the infra-red range, pure rotational transitions have been observed in the ${}^2\Pi_{3/2}$ and ${}^2\Pi_{1/2}$ states (Ducas et al., 1972).

— The ultra violet $A^2\Sigma - X^2\Pi$ system was analyzed by Dieke and Crosswhite (1962), and more recently by Furst (1971), Moore and Richards (1971) and Engelman (1972).

As the B , C , ... ${}^2\Sigma$ states of OH have very high excitation energies and thus weakly interact with the ${}^2\Pi$ state, the "unique perturber" approximation applies. The energy levels are obtained by direct diagonalization in the $X^2\Pi - A^2\Sigma$, $v=0$ subspace of the molecular Hamiltonian written in the Hund's case a_β basis. Interactions with other electronic and/or vibrational states are taken into account by means of a Van Vleck transformation. Contributions from the B , C , ... electronic states are so weak that they can be neglected. Interactions arising from vibrational excited states, which are interpreted in terms of centrifugal distortion, are taken into account up to the third order of the perturbation theory. The measured line frequencies are directly compared to those calculated from numerical diagonalization of the Hamiltonian, and the molecular constants are determined by using a least-squares fitting procedure (For the ultra violet spectrum, only the 0-0 band is taken into account.) The R.M.S. deviation of the differences between computed and measured line frequencies is: 0.023 cm^{-1} , 0.090 cm^{-1} and 17 kHz respectively for the ultra violet, infra red and microwave spectra. A direct comparison of the measured and calculated A doubling transitions is given in Table 1. All calculated energy levels are available on demand. A more complete discussion of theory and results will be published elsewhere (Destombes et al., 1977).

Figure 1 gives for the lower rotational levels of OH the energy diagram obtained from this calculation. We point out that an "overturning" of the $F=J-1/2$ and $F=J+1/2$ hyperfine level succession appears between $J=5/2$ and $J=7/2$ of the ${}^2\Pi_{3/2}$ state. This ordering of the hyperfine levels is in contradiction with that given by Dousmanis et al. (1955) and that used in several astrophysical papers (Turner et al., 1970; Gwinn et al., 1973; Burdyuzha and Varshalovich, 1972). The wrong identification of the hyperfine levels probably arises from Dousmanis et al. treatment of the magnetic hyperfine interaction. This interaction is not included into the Hamiltonian to be diagonalized, but is directly added to the fine structure energy levels. In other works (Poynter and Beaudet, 1968; Meerts, 1975; Meerts and Dymanus, 1975), where the magnetic hyperfine interaction and fine structure Hamiltonians are treated together, the level identification implicitly agrees with the ordering given here.

By using the hyperfine constants derived by Churg and Levy (1970) for the $v=1$ vibrational state of OH, the same "overturning" also appears between $J=5/2$ and $J=7/2$ of ${}^2\Pi_{3/2}$. A similar result has been obtained for the SH radical between $J=7/2$ and $J=9/2$ of ${}^2\Pi_{3/2}$ (Meerts, 1975). This "overturning" should also be investigated in CH which is an abundant species of the interstellar medium [the hyperfine splitting of CH being still uncertain, Levy and Hinze (1975)].

The spontaneous emission A -coefficients are derived as follows: the dipole moment matrix is written in the

BIIS
LILLE

J. L. Destombes et al.: Hyperfine Structure of OH: Consequences in Simple Astrophysical Models

The Einstein A-values are derived by : $A_{j_1} = (64 \pi^3 \nu_{j_1}^3 / 3hc^3) \langle j_1 | \mu | j_1 \rangle^2 / (2F_j + 1)$ where F_j is the total quantum number of the upper state. The electric dipole moment in the electric ground state is taken as 1.6676 Debye (MEERTS and DYMANUS, 1973).

- TABLE 1 -
v=0, A doubling transitions and associated A-values.

J	$^2\Pi_{1/2}$ STATE					$^2\Pi_{3/2}$ STATE				
	$F_j \rightarrow F_i$	Measured Frequency (MHz)	Ref	Calculated ⁺⁺ Frequency	$A_{j_1}^*$ (s^{-1})	$F_j \rightarrow F_i$	Measured Frequency (MHz)	Ref	Calculated ⁺⁺ Frequency	$A_{j_1}^*$ (s^{-1})
1/2	$0^- \rightarrow 1^+$	4660.242(3)	1	4660.247	1.092 E-09					
	$1^- \rightarrow 1^+$	4750.656(3)	1	4750.667	7.713 E-10					
	$1^- \rightarrow 0^+$	4765.562(3)	1	4765.572	3.893 E-10					
3/2	$1^+ \rightarrow 2^-$	7749.909(5)	2	7749.927	1.884 E-10	$1^+ \rightarrow 2^-$	1612.23101(20)	7	1612.2307	1.302 E-11
	$1^+ \rightarrow 1^-$	7761.747(5)	2	7761.755	9.461 E-10	$1^+ \rightarrow 1^-$	1665.40184(20)	7	1665.4017	7.177 E-11
	$2^+ \rightarrow 2^-$	7820.125(5)	2	7820.137	1.045 E-09	$2^+ \rightarrow 2^-$	1667.35903(20)	7	1667.3587	7.778 E-11
	$2^+ \rightarrow 1^-$	7831.962(5)	2	7831.964	1.166 E-10	$2^+ \rightarrow 1^-$	1720.52998(20)	7	1720.5297	9.496 E-12
5/2	$2^- \rightarrow 3^+$	8118.051(5)	3	8118.069	4.294 E-11	$2^- \rightarrow 3^+$	6016.746(5)	3	6016.746	1.098 E-10
	$2^- \rightarrow 2^+$	8135.870(5)	3	8135.873	6.052 E-10	$2^- \rightarrow 2^+$	6030.747(5)	6	6030.748	1.548 E-09
	$3^- \rightarrow 3^+$	8189.587(5)	3	8189.595	6.298 E-10	$3^- \rightarrow 3^+$	6035.092(5)	6	6035.093	1.583 E-09
	$3^- \rightarrow 2^+$	8207.402(5)	3	8207.399	3.170 E-11	$3^- \rightarrow 2^+$	6049.084(8)	3	6049.096	7.968 E-11
7/2	$3^+ \rightarrow 4^-$	5449.436(5)	3	5449.446	4.455 E-12	$4^+ \rightarrow 3^-$	13433.982(15)	5	13433.948	2.665 E-10
	$3^+ \rightarrow 3^-$	5473.045(5)	3	5473.038	1.219 E-10	$3^+ \rightarrow 3^-$	13434.6374(2)	6	13434.6374	9.252 E-09
	$4^+ \rightarrow 4^-$	5523.438(5)	3	5523.443	1.263 E-10	$4^+ \rightarrow 4^-$	13441.4173(2)	6	13441.4174	9.343 E-09
	$4^+ \rightarrow 3^-$	5547.042(5)	3	5547.035	3.655 E-12	$3^+ \rightarrow 4^-$	13442.072(15)	5	13442.106	3.433 E-10
9/2	$4^- \rightarrow 5^+$	88.9504(10)	3	88.9505	8.687 E-18	$5^- \rightarrow 4^+$	23805.297(10)	5	23805.3042	5.832 E-10
	$5^- \rightarrow 5^+$	117.1495(10)	3	117.1506	8.769 E-16	$4^- \rightarrow 4^+$	23817.6153(20)	3	23817.6153	3.141 E-08
	$4^- \rightarrow 4^+$	164.7960(10)	3	164.7971	2.431 E-15	$5^- \rightarrow 5^+$	23826.6211(30)	3	23826.6209	3.158 E-08
	$5^- \rightarrow 4^+$	192.9957(10)	3	192.9972	7.261 E-17	$4^- \rightarrow 5^+$	23838.933(10)	5	23838.9321	7.159 E-10
11/2	$5^- \rightarrow 6^+$			8503.135	3.972 E-12	$6^+ \rightarrow 5^-$	36963.480(30)	4	36963.490	1.012 E-09
	$6^- \rightarrow 6^+$	8534.860(20)	4	8534.825	2.617 E-10	$5^+ \rightarrow 5^-$	36983.470(20)	4	36983.477	7.785 E-08
	$5^- \rightarrow 5^+$	8580.170(20)	4	8580.120	2.653 E-10	$6^+ \rightarrow 6^-$	36994.430(20)	4	36994.406	7.810 E-08
	$6^- \rightarrow 5^+$			8611.810	3.492 E-12	$5^+ \rightarrow 6^-$	37014.420(30)	4	37014.394	1.201 E-09
13/2	$6^+ \rightarrow 7^-$			19484.270	2.768 E-11	$7^- \rightarrow 6^+$	52696.720(30)	4	52696.695	1.525 E-09
	$7^+ \rightarrow 7^-$	19518.612(20)	4	19518.579	2.508 E-09	$6^- \rightarrow 6^+$	52722.040(20)	4	52722.024	1.586 E-07
	$6^+ \rightarrow 6^-$	19561.897(20)	4	19561.853	2.521 E-09	$7^- \rightarrow 7^+$	52734.560(20)	4	52734.569	1.590 E-07
	$7^+ \rightarrow 6^-$			19596.161	2.441 E-11	$6^- \rightarrow 7^+$	52759.890(30)	4	52759.897	1.766 E-09
15/2	$7^- \rightarrow 8^+$			32843.448	8.246 E-11	$8^+ \rightarrow 7^-$			70815.893	2.099 E-09
	$8^- \rightarrow 8^+$			32879.734	9.855 E-09	$7^+ \rightarrow 7^-$	70845.080(20)	4	70845.095	2.835 E-07
	$7^- \rightarrow 7^+$			32921.257	9.882 E-09	$8^+ \rightarrow 8^-$	70858.930(20)	4	70858.978	2.839 E-07
	$8^- \rightarrow 7^+$			32957.542	7.352 E-11	$7^+ \rightarrow 8^-$			70888.180	2.386 E-09

* The number(s) in parentheses are the uncertainty in the last digit(s), that corresponds to one standard deviation.

** The calculated frequencies are from this work and from DESTOMBES, MARLIERE and ROHART (1977).

* The A-values are obtained from calculated frequencies.

REFERENCES : 1. RADFORD (1968) ;
2. BALL *et al.* (1970) ;
3. MEERTS and DYMANUS (1975) ;
4. DESTOMBES *et al.* (1975) ;
5. DESTOMBES and MARLIERE (1975) ;
6. Ter MEULEN *et al.* (1976) ;
7. Ter MEULEN and DYMANUS (1972).

Hund's case a_β basis (because of the space isotropy, only the $\Delta M_F = 0$ matrix elements are to be calculated). The frequency calculation procedure described above is then used to obtain the matrix elements in the basis where the Hamiltonian is diagonal. Tables 1 and 2 bring together the frequencies and associated Einstein A-values for all electric dipole allowed transitions up to $J=15/2$ and

$J=9/2$ for microwave and rotational transitions, respectively.

In order to estimate some consequences of the exact structure and cascading of OH, we have solved the statistical equilibrium equations for the 28 lowest hyperfine levels of $v=0$, $^2\Pi$ states, using the hyperfine energy structure described above and that used by Burdyuzha

- TABLE 2a -

Infrared transitions across a ladder and associated A-values.

$J_2 \rightarrow J_1$	${}^2\Pi_{1/2} \rightarrow {}^2\Pi_{1/2}$ TRANSITIONS			${}^2\Pi_{3/2} \rightarrow {}^2\Pi_{3/2}$ TRANSITIONS		
	$F_2 \rightarrow F_1$	Calculated Frequency (MHz)	A_{ji} (s^{-1})	$F_2 \rightarrow F_1$	Calculated Frequency (MHz)	A_{ji} (s^{-1})
$\frac{3}{2} \rightarrow \frac{1}{2}$	$1^+ \rightarrow 1^-$	1 837 926.0	2.166 E-02			
	$1^+ \rightarrow 0^-$	1 838 016.4	4.332 E-02			
	$2^+ \rightarrow 1^-$	1 837 996.2	6.498 E-02			
	$1^- \rightarrow 1^+$	1 834 914.9	2.154 E-02			
	$1^- \rightarrow 0^+$	1 834 929.9	4.309 E-02			
	$2^- \rightarrow 1^+$	1 834 926.8	6.463 E-02			
$\frac{5}{2} \rightarrow \frac{3}{2}$	$2^- \rightarrow 2^+$	3 036 842.8	3.534 E-02	$2^- \rightarrow 2^+$	2 514 586.4	1.389 E-02
	$2^- \rightarrow 1^+$	3 036 913.0	3.181 E-01	$2^- \rightarrow 1^+$	2 514 641.6	1.250 E-01
	$3^- \rightarrow 2^+$	3 036 914.4	3.535 E-01	$3^- \rightarrow 2^+$	2 514 604.8	1.389 E-01
	$2^+ \rightarrow 2^-$	3 036 527.1	3.532 E-02	$2^+ \rightarrow 2^-$	2 510 223.1	1.382 E-02
	$2^+ \rightarrow 1^-$	3 036 538.9	3.179 E-01	$2^+ \rightarrow 1^-$	2 510 276.2	1.244 E-01
	$3^+ \rightarrow 2^-$	3 036 544.9	3.532 E-01	$3^+ \rightarrow 2^-$	2 510 237.1	1.382 E-01
$\frac{7}{2} \rightarrow \frac{5}{2}$	$3^+ \rightarrow 3^-$	4 209 875.0	4.828 E-02	$3^+ \rightarrow 3^-$	3 551 549.9	2.495 E-02
	$3^+ \rightarrow 2^-$	4 209 946.6	9.656 E-01	$3^+ \rightarrow 2^-$	3 551 568.2	4.990 E-01
	$4^+ \rightarrow 3^-$	4 209 949.0	1.014 E-00	$4^+ \rightarrow 3^-$	3 551 549.2	5.239 E-01
	$3^- \rightarrow 3^+$	4 212 591.6	4.835 E-02	$3^- \rightarrow 3^+$	3 544 150.4	2.480 E-02
	$3^- \rightarrow 2^+$	4 212 609.4	9.670 E-01	$3^- \rightarrow 2^+$	3 544 164.3	4.959 E-01
	$4^- \rightarrow 3^+$	4 212 615.2	1.015 E-00	$4^- \rightarrow 3^+$	3 544 142.9	5.207 E-01
$\frac{9}{2} \rightarrow \frac{7}{2}$	$4^- \rightarrow 4^+$	5 358 476.5	6.047 E-02	$4^- \rightarrow 4^+$	4 603 282.8	3.546 E-02
	$4^- \rightarrow 3^+$	5 358 550.5	2.117 E-00	$4^- \rightarrow 3^+$	4 603 282.1	1.241 E-00
	$5^- \rightarrow 4^+$	5 358 552.4	2.177 E-00	$5^- \rightarrow 4^+$	4 603 270.5	1.277 E-00
	$4^+ \rightarrow 4^-$	5 364 164.8	6.064 E-02	$4^+ \rightarrow 4^-$	4 592 906.6	3.523 E-02
	$4^+ \rightarrow 3^-$	5 364 188.4	2.123 E-00	$4^+ \rightarrow 3^-$	4 592 899.1	1.233 E-00
	$5^+ \rightarrow 4^-$	5 364 193.0	2.183 E-00	$5^+ \rightarrow 4^-$	4 592 885.3	1.268 E-00

E-01

and Varshalovich (1972). The equations of radiative transfer have not been included here and the physical parameters that have been chosen might be of astrophysical interest: a blackbody at a temperature $T=500$ K illuminates (with a dilution factor $\Omega/4\pi=2.5 \cdot 10^{-3}$ corresponding to a blackbody-OH cloud distance of ~ 10 times the blackbody radius) an OH cloud with kinetic temperature $T_K=50$ K. The choice of a particular set of parameters does not change the conclusions of this discussion. Since this comparative study is concerned with the radiative transitions of OH our results apply to low density media where collisions although present do not prevail. We have assumed that the collision laws follow dipole selection rules with $C_{ji}=n\bar{v}\sigma_i=C_{ij} \exp(h\nu_{ji}/kT_k)g_j/g_i$ where: n and \bar{v} =density and average velocity of colliding particles, g =statistical weight and σ =cross-section. In fact, our calculations based on various forms of collisions (e.g. Elitzur, 1976; Bertojo et al., 1976) have shown, in the optically thin case, that the 18 cm excitation temperatures are not significantly affected by variations of the collision laws in regions where $n\sigma < 10^{-12} \text{ cm}^{-1}$.

In comparing the hyperfine level populations obtained for the new energy ordering and for the ordering adopted by Burdruzha and Varshalovich, we have taken the same frequencies and A-coefficients and we have

introduced a cubic frequency correction for the A-probabilities (to account for the hyperfine ordering changes). The numerical results indicate, as expected, that the population to statistical weight ratio of ${}^2\Pi_{3/2}$, $J \geq 7/2$ hyperfine levels is almost unchanged when the hyperfine overturning is considered. Moreover the populations within the ${}^2\Pi_{3/2}$, $J=5/2$ and $3/2$ states are not significantly changed with either hyperfine structure because the same infrared decay routes are involved with the same number of radiative transitions connecting the same F levels and because the infrared A-coefficients are almost not modified when the new energy ordering is considered. Of course these results may be very different when radiation trapping effects are included.

At radio wavelengths it is always convenient to discuss the state populations in terms of excitation temperature, $T_{ex}=h\nu_{ji}/k \ln(n_i g_j/n_j g_i)$, where n_i and n_j are the populations of the lower and upper states. Figure 2 shows at low densities the differences that have been obtained between the 18 cm excitation temperatures derived by using the frequencies and A-probabilities given by us (full curves) and by Burdruzha and Varshalovich (dashed curves). The discrepancies observed between full and dashed curves are only due to differences between both frequency/A-coefficient systems and cannot be ascribed either to the new ordering of ${}^2\Pi_{3/2}$, $J \geq 7/2$ states (as

- TABLE 2b -

$v = 0, {}^2\Pi_{1/2} + {}^2\Pi_{3/2}$ transitions and associated A-values.

$\Delta J = 0$ transitions				$\Delta J = \pm 1$ transitions				
$J_j \rightarrow J_i$	$F_j \rightarrow F_i$	Calculated frequency (MHz)	A_{ji} (S^{-1})	$J_j \rightarrow J_i$	$F_j \rightarrow F_i$	Calculated frequency (MHz)	A_{ji} (S^{-1})	
$\frac{3}{2} \rightarrow \frac{3}{2}$	$2^- \rightarrow 2^+$	5 620 015.7	4.103 E-02	$\frac{1}{2} \rightarrow \frac{3}{2}$	$1^- \rightarrow 1^+$	3 789 894.7	5.909 E-03	
	$1^- \rightarrow 1^+$	5 620 058.9	3.799 E-02		$0^- \rightarrow 1^+$	3 789 804.3	3.545 E-02	
	$2^- \rightarrow 1^+$	5 620 070.8	4.560 E-03		$1^- \rightarrow 2^+$	3 789 839.6	2.954 E-02	
	$1^- \rightarrow 2^+$	5 620 003.8	7.597 E-03		$1^+ \rightarrow 1^-$	3 786 809.4	5.958 E-03	
	$2^+ \rightarrow 2^-$	5 629 503.2	4.033 E-02		$0^+ \rightarrow 1^-$	3 786 794.5	3.575 E-02	
	$1^+ \rightarrow 1^-$	5 629 486.1	3.734 E-02		$1^+ \rightarrow 2^-$	3 786 756.2	2.979 E-02	
	$2^+ \rightarrow 1^-$	5 629 556.3	4.481 E-03		$\frac{3}{2} \rightarrow \frac{5}{2}$	$2^+ \rightarrow 2^-$	3 113 249.4	5.980 E-04
	$1^+ \rightarrow 2^-$	5 629 432.9	7.467 E-03			$1^+ \rightarrow 2^-$	3 113 179.1	8.972 E-03
	$\frac{5}{2} \rightarrow \frac{5}{2}$	$3^+ \rightarrow 3^-$	6 141 955.8			5.431 E-02	$2^+ \rightarrow 3^-$	3 113 231.0
$2^+ \rightarrow 2^-$		6 141 956.3	5.322 E-02	$2^- \rightarrow 2^+$		3 111 459.9	6.082 E-04	
$3^+ \rightarrow 2^-$		6 141 974.1	2.716 E-03	$1^- \rightarrow 2^+$		3 111 448.1	9.124 E-03	
$2^+ \rightarrow 3^-$		6 141 938.0	3.801 E-03	$2^- \rightarrow 3^+$		3 111 445.9	8.515 E-03	
$3^- \rightarrow 3^+$		6 156 180.4	5.304 E-02	$\frac{5}{2} \rightarrow \frac{3}{2}$	$2^- \rightarrow 2^+$	8 664 678.7	1.719 E-03	
$2^- \rightarrow 2^+$		6 156 122.9	5.197 E-02		$2^- \rightarrow 1^+$	8 664 733.8	1.548 E-02	
$3^- \rightarrow 2^+$		6 156 194.5	2.652 E-03		$3^- \rightarrow 2^+$	8 664 750.2	1.719 E-02	
$2^- \rightarrow 3^+$		6 156 108.9	3.712 E-03		$2^+ \rightarrow 2^-$	8 658 210.1	1.766 E-03	
$\frac{7}{2} \rightarrow \frac{7}{2}$	$4^- \rightarrow 4^+$	6 803 021.8	6.395 E-02		$2^+ \rightarrow 1^-$	8 658 263.3	1.590 E-02	
	$3^- \rightarrow 3^+$	6 802 997.5	6.342 E-02		$3^+ \rightarrow 2^-$	8 658 227.9	1.766 E-02	
	$4^- \rightarrow 3^+$	6 803 021.1	1.827 E-03	$\frac{5}{2} \rightarrow \frac{7}{2}$	$3^- \rightarrow 3^+$	2 598 595.5	1.033 E-04	
	$3^- \rightarrow 4^+$	6 802 998.2	2.340 E-03		$2^- \rightarrow 3^+$	2 598 523.9	2.893 E-03	
	$4^+ \rightarrow 4^-$	6 821 986.6	6.215 E-02		$3^- \rightarrow 4^+$	2 598 596.2	2.790 E-03	
	$3^+ \rightarrow 3^-$	6 821 905.1	6.164 E-02		$3^+ \rightarrow 3^-$	2 603 840.5	1.063 E-04	
	$4^+ \rightarrow 3^-$	6 821 979.1	1.776 E-03		$2^+ \rightarrow 3^-$	2 603 822.7	2 978 E-03	
	$3^+ \rightarrow 4^-$	6 821 912.6	2.283 E-03		$3^+ \rightarrow 4^-$	2 603 848.0	2.871 E-03	
$\frac{9}{2} \rightarrow \frac{9}{2}$	$5^+ \rightarrow 5^-$	7 563 944.3	7.297 E-02	$\frac{7}{2} \rightarrow \frac{5}{2}$	$3^+ \rightarrow 3^-$	10 360 020.4	1.462 E-03	
	$4^+ \rightarrow 4^-$	7 563 903.7	7.267 E-02		$3^+ \rightarrow 2^-$	10 360 038.8	2.926 E-02	
	$5^+ \rightarrow 4^-$	7 563 932.0	1.351 E-03		$4^+ \rightarrow 3^-$	10 360 094.4	3.072 E-02	
	$4^+ \rightarrow 5^-$	7 563 916.1	1.651 E-03		$3^- \rightarrow 3^+$	10 360 582.4	1.511 E-03	
	$5^- \rightarrow 5^+$	7 587 653.7	7.067 E-02		$3^- \rightarrow 2^+$	10 360 596.4	3.023 E-02	
	$4^- \rightarrow 4^+$	7 587 556.5	7.038 E-02		$4^- \rightarrow 3^+$	10 360 606.0	3.174 E-02	
	$5^- \rightarrow 4^+$	7 587 632.4	1.309 E-03	$\frac{7}{2} \rightarrow \frac{9}{2}$	$4^+ \rightarrow 4^-$	2 205 262.4	2.308 E-05	
	$4^- \rightarrow 5^+$	7 587 577.9	1.600 E-03		$3^+ \rightarrow 4^-$	2 205 188.4	1.039 E-03	
	$\frac{9}{2} \rightarrow \frac{7}{2}$	$4^- \rightarrow 4^+$	12 167 021.7		1.086 E-03	$4^+ \rightarrow 5^-$	2 205 274.7	1.016 E-03
		$4^- \rightarrow 3^+$	12 167 021.1		3.802 E-02	$4^- \rightarrow 4^+$	2 223 556.6	2.425 E-05
		$5^- \rightarrow 4^+$	12 167 097.6		3.910 E-02	$3^- \rightarrow 4^+$	2 223 533.0	1.091 E-03
		$4^+ \rightarrow 4^-$	12 180 627.9		1.126 E-03	$4^- \rightarrow 5^+$	2 223 577.9	1.067 E-03
$4^+ \rightarrow 3^-$		12 180 620.5	3.943 E-02	$\frac{9}{2} \rightarrow \frac{7}{2}$	$4^- \rightarrow 4^+$	12 167 021.7	1.086 E-03	
$5^+ \rightarrow 4^-$		12 180 656.2	4.056 E-02		$4^- \rightarrow 3^+$	12 167 021.1	3.802 E-02	
$\frac{9}{2} \rightarrow \frac{5}{2}$		$5^+ \rightarrow 5^-$	7 563 944.3		7.297 E-02	$5^- \rightarrow 4^+$	12 167 097.6	3.910 E-02
		$4^+ \rightarrow 4^-$	7 563 903.7		7.267 E-02	$4^+ \rightarrow 4^-$	12 180 627.9	1.126 E-03
		$5^+ \rightarrow 4^-$	7 563 932.0		1.351 E-03	$4^+ \rightarrow 3^-$	12 180 620.5	3.943 E-02
		$4^+ \rightarrow 5^-$	7 563 916.1		1.651 E-03	$5^+ \rightarrow 4^-$	12 180 656.2	4.056 E-02
		$5^- \rightarrow 5^+$	7 587 653.7	7.067 E-02	$\frac{9}{2} \rightarrow \frac{3}{2}$	$1^- \rightarrow 1^+$	3 789 894.7	5.909 E-03
		$4^- \rightarrow 4^+$	7 587 556.5	7.038 E-02		$0^- \rightarrow 1^+$	3 789 804.3	3.545 E-02
	$5^- \rightarrow 4^+$	7 587 632.4	1.309 E-03	$1^- \rightarrow 2^+$		3 789 839.6	2.954 E-02	
	$4^- \rightarrow 5^+$	7 587 577.9	1.600 E-03	$1^+ \rightarrow 1^-$		3 786 809.4	5.958 E-03	
	$\frac{9}{2} \rightarrow \frac{1}{2}$	$1^- \rightarrow 1^+$	3 789 894.7	5.909 E-03		$0^+ \rightarrow 1^-$	3 786 794.5	3.575 E-02
		$1^- \rightarrow 0^+$	3 789 804.3	3.545 E-02		$1^+ \rightarrow 2^-$	3 786 756.2	2.979 E-02
		$2^- \rightarrow 2^+$	3 113 249.4	5.980 E-04	$\frac{9}{2} \rightarrow \frac{1}{2}$	$2^+ \rightarrow 2^-$	3 113 249.4	5.980 E-04
		$1^- \rightarrow 2^+$	3 113 179.1	8.972 E-03		$1^+ \rightarrow 2^-$	3 113 179.1	8.972 E-03
$2^- \rightarrow 3^-$		3 113 231.0	8.374 E-03	$2^+ \rightarrow 3^-$		3 113 231.0	8.374 E-03	
$2^- \rightarrow 2^+$		3 111 459.9	6.082 E-04	$2^- \rightarrow 2^+$		3 111 459.9	6.082 E-04	
$1^- \rightarrow 2^+$		3 111 448.1	9.124 E-03	$1^- \rightarrow 2^+$		3 111 448.1	9.124 E-03	
$2^- \rightarrow 3^+$		3 111 445.9	8.515 E-03	$2^- \rightarrow 3^+$		3 111 445.9	8.515 E-03	

shown above) or to the ${}^2\Pi_{1/2}, J=5/2 \leftrightarrow {}^2\Pi_{3/2}, J=7/2$ transitions (not given by Burdzyzha and Varshalovich and not included in Fig. 2.). It must be noted that very small population changes can correspond to large changes in microwave T_{ex} . (For example at 1612 MHz we get from calculations with both sets of frequencies and A-coefficients: $\Delta n_i/n_i \simeq 4.6 \cdot 10^{-4}$, $\Delta n_j/n_j \simeq -5.3 \cdot 10^{-4}$; $\ln(n_{ig_j}/n_{gi}) \simeq 1.02 \cdot 10^{-3}$, hence $\Delta T_{ex}/T_{ex} = |\Delta n_i/n_i - \Delta n_j/n_j| \ln^{-1}(n_{ig_j}/n_{gi}) \simeq 100\%$ —cf. Fig. 2).

We finally point out that the asymmetries due to unequal separation of upper and lower halves of A

doublets are of great importance. These asymmetries mean that infrared transitions between hyperfine levels can overlap because of thermal broadenings and/or velocity fields in the astrophysical environment. Line overlaps can now be treated accurately since all dipole allowed transitions corresponding to different state parity combinations are distinguished in Tables 1 and 2.

Acknowledgements. We should like to thank the referee for his useful comments.

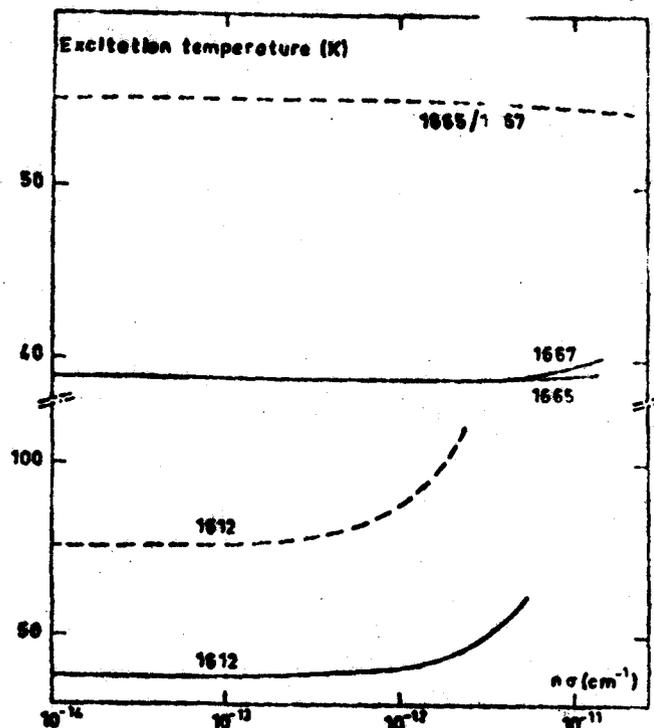


Fig. 2. Excitation temperatures of the 1612, 1665 and 1667 MHz OH transitions for physical conditions given in the text. The ${}^2\Pi_{1,2}$, $J=5/2 \rightarrow {}^2\Pi_{3,2}$, $J=7/2$ transitions are not included here. The dashed and full curves show the temperatures obtained with frequencies and transition probabilities respectively from Burdyuzha and Varshalovich (1972) and from this paper. The differences observed at 1720 MHz are smaller and not plotted

References

- Ball, J. A., Dickinson, D. F., Gottlieb, C. A., Radford, H. E.: 1970, *Astron. J.* 75, 762
- Ball, J. A., Gottlieb, C. A., Meeks, M. L., Radford, H. E.: 1971, *Astrophys. J.* 163, 133
- Bertojo, M., Cheung, A. C., Townes, C. H.: 1976, *Astrophys. J.* 208, 914
- Burdyuzha, V. V., Varshalovich, D. A.: 1972, *Astron. Zh.* 49, No. 6 (Sov. Astron. 16, 980)
- Churg, A., Levy, D. H.: 1970, *Astrophys. J.* 162, L 161
- Destombes, J. L., Marliere, C., Marliere, C., Rohart, F.: 1975, *Compt. Rendus Acad. Sci. Paris* 280B, 500
- Destombes, J. L., Marliere, C.: 1975, *Chem. Phys. Letters* 34, 532
- Destombes, J. L., Marliere, C., Rohart, F.: 1977, *J. Mol. Spectrosc.* (in press)
- Dieke, G. H., Crosswhite, H. M.: 1962, *J. Quant. Spectroscop. Radiative Transfer* 2, 97
- Dousmanis, G. C., Sanders, T. M., Townes, C. H.: 1955, *Phys. Rev.* 100, 1735
- Ducas, T. W., Geoffrion, I. D., Osgood, R. M., Javan, A.: 1972, *Appl. Phys. Letters* 21, 42
- Elitzur, M.: 1976, *Astrophys. J.* 203, 124
- Engelman, R.: 1972, *J. Quant. Spectroscop. Radiat. Transfer* 12, 1347
- Furst, B.: 1971, Thesis, Clarkson College of Technology
- Gwinn, W. D., Turner, B. E., Goss, W. M., Blackman, G. L.: 1973, *Astrophys. J.* 179, 789
- Levy, D. H., Hinze, J.: 1975, *Astrophys. J.* 200, 236
- Litvak, M. M.: 1974, *Ann. Rev. Astron. Astrophys.* 12, 97
- Meerts, W. L.: 1975, Thesis, University of Nijmegen, Netherland
- Meerts, W. L., Dymanus, A.: 1973, *Chem. Phys. Letters* 23, 45
- Meerts, W. L., Dymanus, A.: 1975, *Canadian J. Phys.* 53, 2123
- Moore, E. A., Richards, W. G.: 1971, *Phys. Scripta* 3, 223
- Poynter, R. L., Beaudet, R. A.: 1968, *Phys. Rev. Letters* 21, 305
- Radford, H. E.: 1968, *Rev. Scient. Instr.* 39, 1687
- Ter Meulen, J. J., Dymanus, A.: 1972, *Astrophys. J.* 172, L 21
- Ter Meulen, J. J., Meerts, W. L., Van Mierlo, G. W. M., Dymanus, A.: 1976, *Phys. Rev. Letters* 36, 1031
- Turner, B. E., Palmer, P., Zuckerman, B.: 1970, *Astrophys. J.* 160, L 125

Note added in proof: The ${}^2\Pi_{3,2}$, $J=9/2$, $F=5-5$ and $F=4-4$ transitions have recently been detected in W3 (OH) (A. Winnberg, C. M. Walmsley, E. Churchwell: Liège International Astrophysical Symposium, June 1977). We again emphasize that the new F level ordering obtained in this paper must be included in astrophysical models of excited OH.

*Erratum***The Exact Hyperfine Structure and Einstein A-Coefficients of OH:
Consequences in Simple Astrophysical Models**J. L. Destombes¹, C. Marliere¹, A. Baudry² and J. Brillet²¹Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne de l'Université de Lille I, BP 36, F-59650 Villeneuve d'Ascq, France²Observatoire de l'Université de Bordeaux, F-33270 Floirac, France

Astron. Astrophys. 60, 55-60 (1977)

In Table 2a, $^2\Pi_{3/2} \rightarrow ^2\Pi_{3/2}$ transitions, one should read: $J_j \rightarrow J_i = \frac{7}{2} \rightarrow \frac{5}{2}$, $F_j \rightarrow F_i = 4^- \rightarrow 3^+$ A
 $= 5.207 E - 01$ (Instead of $E - 02$).

We wish to thank Pr. W. H. Kegel who first pointed out this error.

IV : POMPAGE PAR L'INFRAROUGE LOINTAIN.

MODELE A GRADIENT DE VITESSE.

Les sources OH stellaires sont presque toujours associées à des étoiles infrarouge supergéantes ou à des étoiles variables du type Mira, qui rayonnent une fraction importante de leur énergie au delà de 3 microns. Le spectre infrarouge de ces sources met en évidence de nombreuses raies d'absorption des molécules CO, H₂O et OH, et, dans le domaine radio, elles donnent lieu à des effets masers très intenses sur les molécules SiO, H₂O et OH, puisque les températures de brillance peuvent dépasser 10^{10} K.

Les largeurs de raies observées dans ces masers (de l'ordre de quelques kms^{-1}) sont bien supérieures à celles que l'on peut attendre de la seule agitation thermique ($0,20 \text{ kms}^{-1}$ dans le cas de OH à 100 K.). Par ailleurs, l'émission radio présente très souvent un aspect tout à fait caractéristique, bien illustré par la figure - II : l'émission est concentrée dans deux domaines étroits de largeurs égales, séparées par une vitesse de l'ordre de 10 à 40 kms^{-1} . [WILSON et BARRETT, 1972 - N.Q.RIEU et al, 1977]. L'interprétation la plus plausible de ces observations est qu'il existe dans le nuage des mouvements à grande échelle dus probablement à l'éjection de matière par l'étoile [GOLDREICH et SCOVILLE, 1976]. Il est possible d'élaborer pour ces objets, un modèle à symétrie sphérique, constitué par l'étoile (dont la température est de l'ordre de 1500 à 2800 K) et une enveloppe circumstellaire en expansion caractérisée par un gradient de vitesse $\frac{dv(r)}{dr}$. L'émission maser prend place dans l'enveloppe, à des distances de l'ordre de 10^{16} cm de l'étoile.

Dans un tel modèle, les deux pics observés s'interprètent comme l'émission provenant des parties "avant" et "arrière" de l'enveloppe, puisque le gain du maser est maximum dans une direction radiale [ELITZUR et al, 1976]. L'émission résiduelle entre les pics correspond à l'émission des parties de l'enveloppe situées hors de l'axe et la largeur des deux pics est reliée directement au gradient de vitesse radial.

L'enveloppe contient des poussières constituées probablement par des silicates ou de la glace, dont les dimensions varient de $0,02 \mu$ à $0,1 \mu$. Ces poussières, portées à une température de l'ordre de 100 à 400 K sous l'effet du chauffage par l'étoile centrale rayonnent essentiellement dans l'infrarouge

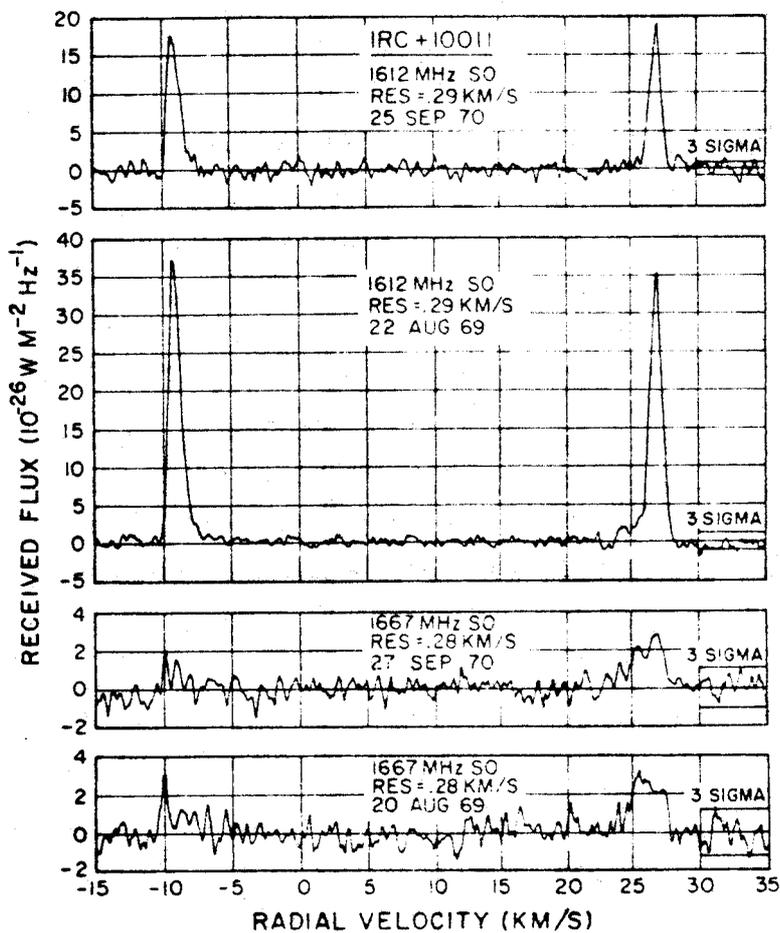


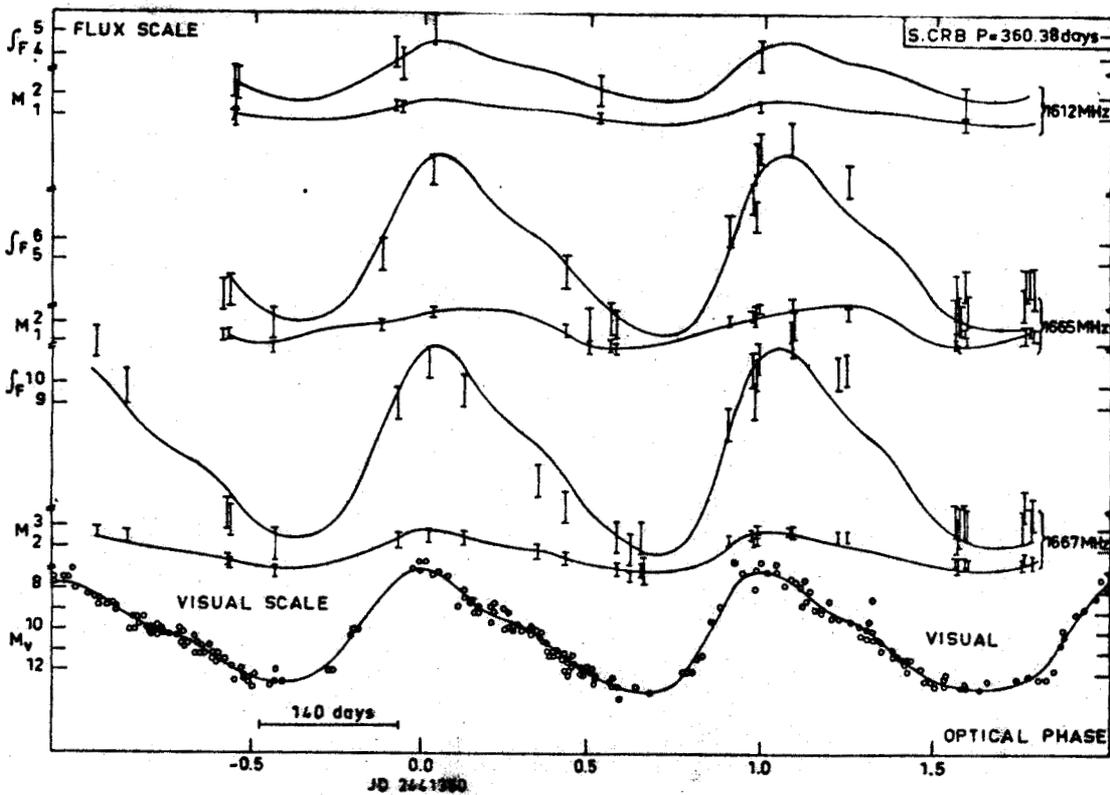
FIGURE II : Emission maser des raies
1612 et 1667 MHz de l'étoile IRC+10011
(d'après WILSON et BARRETT, 1972)



lointain. Le constituant gazeux majoritaire de l'enveloppe est l'hydrogène, atomique et moléculaire, dont les densités n_{H_2} varient entre 10^6 et 10^8 cm^{-3} . La concentration en OH reste toujours très faible, de l'ordre de $10^{-7} n_{H_2}$, et celle des poussières ne dépasse pas $10^{-12} n_{H_2}$ (ce qui correspond à un rapport en masse $m_{\text{grains}}/m_{H_2} \approx 1\%$).

Une autre caractéristique importante de ces étoiles est la variabilité de leur émission lumineuse, dans les domaines IR et optique [HARVEY et al, 1974]. Une corrélation très nette et très générale entre les variations des flux optique, IR et microonde a été mise en évidence récemment [FILLIT et al, 1977] : figure III. Jusqu'à présent aucun déphasage significatif entre ces différentes

FIGURE III : Corrélation entre les variations des flux optique et radio d'une étoile du type Mira (d'après FILLITT et al, 1977).



Sous sa forme la plus générale, l'équation de transfert s'écrit :

$$\frac{dI(\nu, \vec{r}, \Omega)}{ds} = \mathcal{E}(\nu, \vec{r}) - \mathcal{K}(\nu, \vec{r}) I(\nu, \vec{r}, \Omega) \quad (\text{eq.4})$$

où : - $\mathcal{E}(\nu, \vec{r}) = \frac{h \nu A_{21}}{4\pi} N_2(\vec{r}) \chi(\nu)$ est le coefficient d'émission du gaz ;
 $\chi(\nu)$ est le profil de raie associé.

- $\mathcal{K}(\nu, \vec{r})$ est le coefficient d'absorption du gaz, corrigé de l'émission stimulée :

$$\mathcal{K}(\nu, \vec{r}) = \left[B_{12} N_1(\vec{r}) - B_{21} N_2(\vec{r}) \right] h\nu \cdot \phi(\nu) \text{ où } \phi(\nu) \text{ est le profil de la raie.}$$

L'équation précédente peut également se mettre sous la forme :

$$\frac{dI(\nu, \vec{r}, \Omega)}{ds} = -\mathcal{K}(\nu, \vec{r}) \left[I(\nu, \vec{r}, \Omega) - S(\nu, \vec{r}) \right] \phi(\nu)$$

où l'on a introduit la fonction source $S(\nu, \vec{r})$:

$$S(\nu, \vec{r}) = \frac{\mathcal{E}(\nu, \vec{r})}{\mathcal{K}(\nu, \vec{r})} = \frac{A_{21} N_2(\vec{r})}{4\pi [B_{12} N_1(\vec{r}) - B_{21} N_2(\vec{r})]} \frac{\chi(\nu)}{\phi(\nu)} \quad (\text{eq.5})$$

S'il n'y a aucune corrélation entre la fréquence d'un photon émis et celle d'un photon absorbé (complète redistribution), on a : $\frac{\chi(\nu)}{\phi(\nu)} = 1$ et la fonction source ne dépend plus que de la variable locale \vec{r} :

$$S(\nu, \vec{r}) \equiv S(\vec{r})$$

Dans une atmosphère en mouvement, il est commode de se transposer dans un repère lié au gaz en effectuant le changement de variable :

$$\nu' = \nu'(\nu, \vec{r}) = \nu \left(1 - \frac{v_s}{c} \right)$$

v_s étant la projection de v sur la direction s , et en posant

$$I'(\nu') = I(\nu) ; \phi'(\nu') = \phi(\nu)$$

variations n'a pu être mis en évidence et il est nécessaire d'envisager un couplage de type radiatif entre l'émission maser et l'activité de l'étoile. Plusieurs mécanismes sont envisageables, mais FILLIT et al (1977) ont montré qu'un pompage par l'infrarouge était le plus vraisemblable.

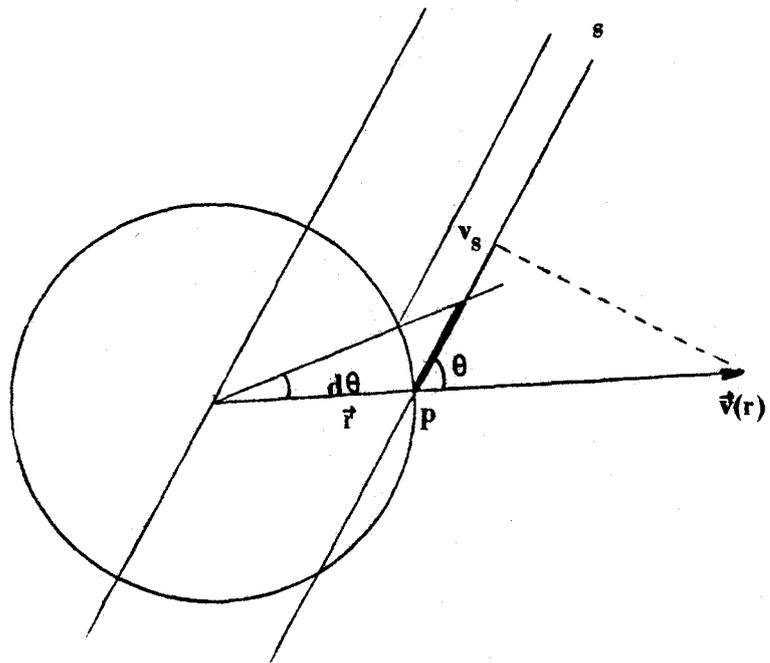
La densité en OH observée dans ces nuages correspond à des profondeurs optiques largement supérieures à 1, notamment pour les transitions de rotation situées dans l'infrarouge lointain. Il faut alors résoudre simultanément les équations de l'équilibre statistique et l'équation de transfert pour chacune des transitions autorisées entre les niveaux suffisamment peuplés de la molécule. Comme nous l'avons déjà remarqué, c'est un problème très difficile qui n'a pas encore de solution générale. Cependant, dans un modèle où les mouvements à grande échelle l'emportent sur l'agitation thermique, un photon émis au point \vec{r} ne peut être réabsorbé qu'au voisinage de ce point, dans un rayon λ de l'ordre de $\Delta\nu / (d\nu/dr)$, où $\Delta\nu$ est la largeur de la raie. En supposant que les conditions physiques varient peu avec la distance, l'équation de transfert possède alors une solution locale que nous allons examiner.

IV - 1 : RESOLUTION ELEMENTAIRE DE L'EQUATION DE TRANSFERT

Nous adopterons les notations utilisées par JEFFERIES (1968), habituellement admises en astrophysique. La démarche suivie a été décrite initialement par CASTOR (1970) et LUCY (1971), et reprise par BERTOJO (1975).

On considère un faisceau d'intensité $I(\nu, \vec{r}, \Omega)$ au point \vec{r} , se propageant dans l'angle solide Ω , autour de la direction s définie par l'angle θ par rapport à la direction de \vec{r} (figure IV)

FIGURE IV



On a alors :

$$\frac{dI(v, \vec{r}, \Omega)}{ds} = \frac{\partial I'(v', \vec{r}, \Omega)}{\partial s} - \frac{v_0}{c} \frac{\partial v_s}{\partial s} \frac{\partial I'(v', \vec{r}, \Omega)}{\partial v'}$$

où v_0 est la fréquence de résonance de la raie au repos [LUCY, 1971].

Pour poursuivre le calcul, il est nécessaire à ce stade de faire une approximation qui constitue l'hypothèse de base du modèle à "gradient de vitesse" : désignons par L une longueur caractéristique du milieu, c'est à dire une dimension sur laquelle la vitesse d'ensemble v du gaz varie de manière appréciable par rapport à la vitesse thermique w [LUCY, 1971]. Alors :

$$\frac{\partial I'}{\partial s} \sim \frac{I'}{L} \text{ et } \frac{v_0}{c} \cdot \frac{\partial v_s}{\partial s} \cdot \frac{\partial I'}{\partial v'} \sim \frac{v_0}{c} \cdot \frac{v}{L} \cdot \frac{I'}{\Delta v_D} = \frac{v}{w} \cdot \frac{I'}{L}$$

Dans la mesure où la vitesse d'ensemble des molécules est grande devant la vitesse thermique ($v \sim 10 \text{ kms}^{-1} \gg w \sim 0,1 \text{ kms}^{-1}$), $\frac{\partial I'}{\partial s}$ est négligeable et l'on obtient finalement :

$$\frac{\partial I'(v', \vec{r}, \Omega)}{\partial v'} = \frac{a_0 \phi'(v')}{\frac{v_0}{c} \cdot \frac{\partial v_s}{\partial s}} [I'(v', \vec{r}, \Omega) - S(\vec{r})]$$

La position du point \vec{r} apparait alors comme paramètre et il est possible de résoudre en ce point l'équation de transfert :

$$I'(v', \vec{r}, \Omega) = I'_0 e^{-\tau(\vec{r})y} + \left(1 - e^{-\tau(\vec{r})y}\right) S(\vec{r}) \quad (\text{eq.6})$$

$$\text{où : } \bullet \quad \tau(\vec{r}) = \frac{a_0}{\frac{v_0}{c} \cdot \frac{\partial v_s}{\partial s}} = \frac{[B_{12}N_1(\vec{r}) - B_{21}N_2(\vec{r})] h\nu_0}{\frac{v_0}{c} \cdot \frac{\partial v_s}{\partial s}}$$

$$\bullet \quad y(v') = 1 - \int_0^{v'} \phi(v') dv' \quad (\text{eq.7})$$

• I'_0 est l'intensité, à la fréquence ν_0 , émise au point \vec{r} , due à l'étoile, aux poussières et au rayonnement isotrope "cosmologique".

Les taux d'absorption et d'émission stimulée qui interviennent dans les équations de l'équilibre statistique sont proportionnels à l'intensité $I'(\nu', \vec{r}, \Omega)$ intégrée sur le profil de raie et moyennée sur tout l'espace, soit $\bar{J}(\vec{r})$ [CASTOR, 1970] :

$$\begin{aligned} \bar{J}(\vec{r}) &= \frac{1}{4\pi} \int_0^\infty \phi'(\nu') \iint_{\Omega} I'(\nu', \vec{r}, \Omega) d\Omega d\nu' \\ &= \frac{1}{4\pi} \int_0^1 dy \iint_{\Omega} I'(\nu', \vec{r}, \Omega) d\Omega \end{aligned}$$

ou, en remplaçant $I'(\nu', \vec{r}, \Omega)$ par sa valeur :

$$\bar{J}(\vec{r}) = \left\{ \frac{1}{4\pi} \iint_{\Omega} \frac{1 - e^{-\tau(\vec{r})}}{\tau(\vec{r})} d\Omega \right\} I'_0 + \left\{ 1 - \frac{1}{4\pi} \iint_{\Omega} \frac{1 - e^{-\tau(\vec{r})}}{\tau(\vec{r})} d\Omega \right\} S(\vec{r})$$

que l'on écrit sous la forme :

$$\bar{J}(\vec{r}) = \beta_{12} I'_0 + (1 - \beta_{12}) S(\vec{r}) \quad (\text{eq.8})$$

où l'on a introduit la quantité β_{12} , donnée par la relation :

$$\beta_{12}(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi} \iint_{\Omega} \frac{1 - e^{-\tau(\vec{r})}}{\tau(\vec{r})} d\Omega \quad (\text{eq.9})$$

avec

$$\tau(\vec{r}) = \frac{a_0}{\frac{\nu_0}{c} \cdot \frac{\partial \nu}{\partial s}} \quad (\text{eq.10})$$

$\beta_{12}(\vec{r})$ peut s'interpréter comme la probabilité d'échappement du photon, au point \vec{r} .

* Evaluation de β_{12}

Dans le cas d'un nuage à symétrie sphérique, le calcul de $\frac{\partial \nu}{\partial s}$ s'effectue aisément en écrivant (figure A - III) :

$$\frac{\partial v_s}{\partial s} = \left(\frac{\partial v_s}{\partial r} \quad \frac{\partial r}{\partial s} \right)_{\theta} + \left(\frac{\partial v_s}{\partial \theta} \quad \frac{\partial \theta}{\partial s} \right)_r$$

En introduisant la notation habituelle $\mu = \cos \theta$, on trouve alors :

$$\frac{\partial v_s}{\partial s} = \mu^2 \frac{dv}{dr} + (1 - \mu^2) \frac{v}{r}$$

qui peut encore s'écrire :

$$\frac{\partial v_s}{\partial s} = \frac{v}{r} \left[1 + \mu^2 \left(\frac{d \text{Log } v}{d \text{Log } r} - 1 \right) \right]$$

En posant $\epsilon = \frac{d \text{Log } v}{d \text{Log } r}$, l'équation se met sous la forme donnée par CASTOR (1970) :

$$\beta_{12}(r) = \int_0^1 \frac{1 - \exp \left\{ - \frac{\tau_0(\vec{r})}{1 + \mu^2(\epsilon - 1)} \right\}}{\frac{\tau_0(\vec{r})}{1 + \mu^2(\epsilon - 1)}} d\mu \quad (\text{eq.11})$$

$$\text{où } \tau_0(\vec{r}) = hc [B_{12}N_1(\vec{r}) - B_{21}N_2(\vec{r})] \frac{r}{v} \quad (\text{eq.12})$$

* Modèle à gradient de vitesse constant

On a dans ce cas $\frac{dv}{dr} = K = \frac{v}{r} = \frac{V}{R}$, qui conduit à : $\frac{d \text{Log } v}{d \text{Log } r} = \epsilon = 1$

L'expression de la probabilité d'échappement du photon prend alors une forme particulièrement simple :

$$\beta_{12}(\vec{r}) = \frac{1 - e^{-\tau_0(\vec{r})}}{\tau_0(\vec{r})} \quad (\text{eq.13})$$

où

$$\tau_0(\vec{r}) = \frac{hc}{dv} [B_{12} N_1(\vec{r}) - B_{21} N_2(\vec{r})]$$

$$= \frac{hc R}{v} [B_{12} N_1(\vec{r}) - B_{21} N_2(\vec{r})] \quad (\text{eq.14})$$

interprétation de $\tau_0(\vec{r})$

$\tau_0(\vec{r})$ peut également s'écrire sous la forme :

$$\tau_0(\vec{r}) = \frac{c^3}{8\pi v^3} (N_1 - N_2) \frac{R}{v} A_{21}$$

$$= \frac{8\pi^3 v N_1}{3kT (4\pi \epsilon_0)} |\mu_{12}|^2 \frac{R}{v} \quad (\text{eq.15})$$

en supposant : $N_1 - N_2 \approx \frac{hv}{kT} N_1$

En faisant apparaitre le coefficient d'absorption maximum correspondant à un profil gaussien de demi largeur à mi hauteur Δv_D (cf eq.A - 26, paragraphe A - II - 2 du chapitre I), on obtient finalement :

$$\tau_0(\vec{r}) = \alpha_{\max}^D \frac{\Delta v_D}{2\sqrt{\text{Log } 2/\pi}} \cdot \frac{R}{v} \quad \text{où } \Delta v_D \text{ est la largeur}$$

totale de la raie exprimée en kms^{-1} .

La quantité $\frac{\Delta v_D}{2\sqrt{\text{Log } 2/\pi}} \cdot \frac{R}{v} \approx \Delta v_D \cdot \frac{R}{v} = \left(\frac{dv}{dr} \right)$ est assimilable à la longueur

ℓ sur laquelle le photon "voit" la raie de largeur Δv_D . $\tau_0(\vec{r})$ est donc la profondeur optique telle qu'elle est définie habituellement pour un trajet de longueur ℓ .

IV - 2 : EQUATIONS DE L'EQUILIBRE STATISTIQUE

On considère une molécule possédant n niveaux d'énergie peuplés significativement. L'évolution de la population N_k d'un sous-niveau magnétique sous

l'influence de transitions radiatives et collisionnelles est décrite par :

$$\frac{dN_k}{dt} = \frac{1}{g_k} \sum_{j>k} \left(g_j N_j A_{jk} + 4\pi g_j N_j B_{jk} \bar{J} + g_j N_j C_{jk} - 4\pi g_k N_k B_{kj} \bar{J} - g_k N_k C_{kj} \right) \quad (\text{eq.16})$$

$$- \frac{1}{g_k} \sum_{j<k} \left(g_k N_k A_{kj} + 4\pi g_k N_k B_{kj} \bar{J} + g_k N_k C_{kj} - 4\pi g_j N_j B_{jk} \bar{J} - g_j N_j C_{jk} \right)$$

on montre aisément que pour $j > k$, la fonction source est donnée par :

$$s(\vec{r}) = \frac{N_j}{N_k - N_j} \cdot \frac{2 h v^3}{c^2} \quad (\text{eq.17})$$

$$- \frac{h v_{jk}}{kT} \quad - \frac{h v_{jk}}{kT}$$

et l'on a : $C_{kj} = C_{jk} e^{-\frac{h v_{jk}}{kT}} = C e^{-\frac{h v_{jk}}{kT}}$ (eq.18)

Pour $j < k$, il y a lieu d'utiliser des expressions analogues obtenues en échangeant j et k . Il vient alors, en exprimant \bar{J} à l'aide de l'équation 8 :

$$\frac{dN_k}{dt} = \sum_{j>k} \left\{ \frac{g_j}{g_k} \beta_{jk} A_{jk} \left[N_j + \frac{c^2}{2 h v^3} I'_0 (N_j - N_k) \right] + g_j C \left[N_j - N_k \exp\left(-\frac{h v_{jk}}{k T_c}\right) \right] \right\} \quad (\text{eq.19})$$

$$- \sum_{j<k} \left\{ \beta_{kj} A_{kj} \left[N_k + \frac{c^2}{2 h v^3} I'_0 (N_k - N_j) \right] + g_j C \left[N_k - N_j \exp\left(-\frac{h v_{kj}}{k T_c}\right) \right] \right\}$$

Remarque : dans cette expression, les taux de transition radiatifs ne s'expriment plus que par l'intermédiaire du produit $\beta_{ij} A_{ij}$. Compte tenu de l'expression de β_{ij} (équation 13), cette expression est

indépendante du moment dipolaire de la transition dans le cas d'un milieu optiquement épais ($\tau_0 \gg 1$). Les taux de peuplement et de dépeuplement d'un niveau ne dépendent alors plus que du nombre de transitions connectées à celui-ci. On peut montrer ainsi sans calculs qu'il y a transfert de population entre sous niveaux hyperfins sous l'effet d'un pompage infrarouge lointain [ELITZUR et al, 1976].

I'_0 représente la contribution du rayonnement isotrope (température T_i) et du rayonnement des grains (température T_g) et peut se mettre sous la forme :

$$I'_0 = \frac{2 h \nu^3}{c^2} \cdot \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT_i}} - 1} + \frac{2 h \nu^3}{c^2} \cdot \frac{W}{e^{\frac{h\nu}{kT_g}} - 1} \quad (\text{eq.20})$$

où W est le facteur de dilution du rayonnement émis par les poussières. Dans la région 30 - 200 microns, on l'écrit en général en fonction de la longueur d'onde λ du rayonnement, sous la forme [GUIBERT et al, 1977] :

$$W = A_v Q(\lambda) = A_v Q(\lambda_0) \left(\frac{\lambda}{\lambda_0}\right)^{-p} \quad (\text{eq.21})$$

Dans cette expression :

- A_v est l'extinction visuelle due au nuage
- $Q(\lambda_0)$ est le coefficient d'absorption à la longueur d'onde de référence λ_0 ($\lambda_0 = 80 \mu$) ; il vaut 10^{-4} à 10^{-3} et dépend de la taille et de la forme des grains
- p varie de 1,5 à 3,5 et dépend de la nature des grains [AANNSTAD, 1975]

Pour achever la description du modèle, il est nécessaire d'explicitier la loi de collision qui a été choisie. Compte tenu des remarques déjà faites sur la difficulté du calcul des sections efficaces, une loi simple a été utilisée : on admet que les taux de désexcitation sont les mêmes entre deux sous niveaux magnétiques, de telle sorte que le taux de désexcitation entre deux niveaux hyperfins ne dépend que du poids statistique g de l'état final. [ELITZUR, 1976 - GUIBERT et al, 1977].

Par contre, les collisions avec les particules chargées obéissent à des règles de sélection du type dipolaire électrique et peuvent être incluses sans difficulté en utilisant les résultats de BOULOY et OMONT (1977).

IV - 3 : "INFLUENCE DES ASYMETRIES DANS LES ELEMENTS DU MOMENT DIPOLAIRE ELECTRIQUE
SUR L'INVERSION DES RAIES PRINCIPALES DU RADICAL OH SOUS L'EFFET D'UN POMPAGE
PAR L'INFRAROUGE LOINTAIN"

Soumis à Astronomy and Astrophysics (1977).

Résumé : Les valeurs des coefficients d'Einstein des transitions de rotation de OH récemment publiées mettent en évidence des différences importantes (plusieurs % pour certaines transitions d'intérêt interstellaire) entre des transitions "images" (correspondant au changement de la parité de chacun des niveaux). Des différences du même ordre de grandeur existent entre les éléments de matrice du moment dipolaire $|u_{ij}|^2$. Elles dominent les effets de différence en fréquence dans l'évaluation du pompage infrarouge des raies principales situées à 18 cm. Les effets compétitifs de différents cycles de pompage IR sont analysés. On montre qu'une excitation significative du niveau $J = 5/2, \pi_{1/2}^2$ est indispensable pour inverser les raies principales à 18 cm. Les températures d'excitation des raies à 18 cm sont calculées dans des modèles simples. Les résultats montrent que le pompage IR des raies principales est plus efficace que ce que prévoient des évaluations antérieures où les coefficients d'émission spontanée étaient supposés égaux.

INFLUENCE OF ASYMMETRIES I. THE DIPOLE MATRIX ELEMENTS ON THE

INVERSION OF THE OH MAIN LINES BY FAR INFRARED PUMPING

J.L.DESTOMBES and C.MARLIERE-DEMIYNCK

*Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne
de l'Université de Lille I*

B.P.36, 59650 Villeneuve d'Ascq, France.

J.GUIBERT, NGUYEN-Q-RIEU and A.OMONT *

*Département de radiosatromie
Observatoire de Meudon
92190 Meudon, France.*

Running title : On infrared pumping of OH main lines

Astronomy and Astrophysics, Research Note

Subdivision : Interstellar Matter

Send Proofs to A.Omont, Observatoire de Meudon

* Also at Université Paris VII

SUMMARY

Recently published A-values of OH rotational transitions exhibit large differences (several percent for interstellar transitions) between "image" transitions (corresponding to parity changes of both levels). Comparable differences exist between the dipole matrix elements $|\mu_{ij}|^2$. They dominate the effects of frequency differences in the evaluation of infrared pumping of the 18 cm main lines. Competing effects of different infrared pumping cycles are analysed. It is shown a significant excitation of the level ${}^2_{\pi}1/2$, $J = 5/2$ is required for population inversion of the 18 cm main lines. Excitation temperatures of 18 cm lines are computed in simplified models. The results show that infrared pumping of main lines may be more effective than suggested by previous evaluations, where equal A-coefficients are assumed.

Key words : OH Einstein A-coefficients. OH masers. Infrared pumping.

I - INTRODUCTION

While the basic features of the satellite lines observed in the interstellar and circumstellar medium seem to be well understood (see e.g. ELITZUR et al, 1976 - ELITZUR, 1976 - GUIBERT et al, 1977), the mechanisms responsible for the pumping of interstellar OH main lines are still debated. A large number of possible pumping processes have been proposed (see e.g. LITVAK, 1974 - ELITZUR, 1977 and references therein), including U.V., I.R., chemical or collisional pumping and pumping by electron streams.

Recently, GUIBERT et al (1977) have shown that far IR radiation emitted by dust is able to pump the main lines in certain conditions ; and ELITZUR (1977) proposed that this mechanism could explain the main line emission from OH/IR stars. ELITZUR (1977) interpreted this radiative pumping process as due to the difference in frequencies, which induces a difference in the excitation rates between the infrared transitions connecting the ground state to the upper and lower components of a given rotational level.

The purpose of the present note is to show that the inversion of the main lines by IR pumping is dominated by the asymmetries of the dipole matrix elements of the far IR transitions rather than by the differences in IR transition frequencies as discussed by ELITZUR (1977), and to analyse how these dissymmetries lead to the main-line inversion appearing in the results of the model computation of GUIBERT et al (1977) who use the A-values of DESTOMBES et al (1977) (see section II). Here we want to analyse this particular pumping mechanism itself, rather than to build detailed models relevant to specific astrophysical sources which will be developed elsewhere. Accordingly, the present note considers only a simplified model of weak masers, without taking into account the effects of IR line overlap (LITVAK, 1974 - PELLING, 1977).

II - ASYMMETRY OF THE DIPOLE MATRIX ELEMENTS

Accurate values of the Einstein A-coefficients of the different rotational lines of the $v = 0, X^2 \pi$ state of OH have been recently calculated by DESTOMBES et al (1977) in a theoretical model which simultaneously analyses UV, IR and microwave experimental data. To a first approximation one of course finds equal A-coefficients for "image" transitions i.e. transitions deduced from each

other by changing only the parity of both upper and lower levels, keeping the same values of F. However, there appear in the results of the complete calculation rather large differences, up to several percent, between A-coefficients of "image" transitions connecting different ladders ${}^2\pi_{3/2}$ and ${}^2\pi_{1/2}$. These differences are given in figure 1. They do not correspond to the differences $\Delta\nu$ in the frequencies of image transitions, through the ν^3 dependence of the A-coefficients, because $\Delta\nu/\nu$ is typically of the order of 10^{-3} and always smaller than 2.10^{-3} ; moreover, the transition of lower frequency has generally the larger A-coefficient. In fact, the main part of the differences obtained between the A-coefficients necessarily comes from differences between the electric dipole matrix elements $|\mu_{iF,jF'}|^2$ related to the A-coefficients through the well-known relation (see e.g. LIDE, 1967)

$$A_{iF,jF'} = \frac{64 \pi^4 \nu_{iF,jF'}^3}{3 h c^3} |\mu_{iF,jF'}|^2 \quad (1)$$

As the effects of the hyperfine structure are negligible in this context, it is simpler to discuss the differences in the dipole matrix elements $|\mu_{ij}|^2$ in the absence of hyperfine structure, where

$$|\mu_{iF,jF'}|^2 = (2F'+1)(2J_i+1) \begin{Bmatrix} J_j & J_i & 1 \\ F & F' & I \end{Bmatrix}^2 |\mu_{ij}|^2 \quad (2)$$

or

$$|\mu_{ij}|^2 = \sum_{F'} |\mu_{iF,jF'}|^2 \quad (3)$$

The values of $|\mu_{ij}|^2$ are given in table 1.

The difference between the values of $|\mu_{ij}|^2$ for two image transitions can be easily understood in terms of a perturbation theory involving, for each value of J and of the parity, one $A^2\Sigma$ state and two $X^2\pi$ states. Taking into account the quasi-degenerescy of the two $X^2\pi$ states, the difference appears in the first order term, with respect to the perturbation expansion parameters $\langle \pi | B L_y | \Sigma \rangle / (E_\Sigma - E_\pi)$ and $\langle \pi | A L_x | \Sigma \rangle / (E_\Sigma - E_\pi)$ (RADFORD, 1961). These parameters are of the order of 10^{-3} . Actually, for the transitions inside a

ladder, the differences between $|\mu_{ij}|^2$ of image transitions are of this order of magnitude. However, transitions between levels of different ladders are electric dipole forbidden in pure Hund's case a, and appear only because of ${}^2\Pi_{3/2} - {}^2\Pi_{1/2}$ mixing. Then, the perturbation calculation expansion shows that several contributions are added together and these differences can reach several percent.

When infrared transition rates are competitive with microwave and collision rates, it is not surprising that such differences between "image" $|\mu_{ij}|^2$ could lead to main line inversions of comparable orders of magnitude.

III - PUMPING PROCESS

In order to understand the IR pumping process, one notices that the infrared A_{ij} are generally much larger than all the other rates, either collision or microwave, involving excited states, or IR induced rates because of the small IR dilution factor (small IR continuum optical depth due to dust). Accordingly, one can assume in a first approximation that spontaneous emission is the only way to depopulate excited states, and that, in the case of a relatively low density, they are only populated by IR radiation. Furthermore, the proportion of rotationally excited molecules is always very small (typically smaller than 10^{-3}). In the evaluation of the net balance of IR transitions on the ground Λ -doublet, both depopulation by IR excitation and repopulation by IR spontaneous emission can be equally effective in introducing anomalies in the population distribution. Therefore, the simplest way to analyse the net effect of complex competitive mechanisms appears to be to discuss the result of the different IR cycles starting from the ground doublet, and cascading down to the same doublet by IR spontaneous emission.

The rotational levels (Λ -doublets) are numbered according to increasing energy (figure 1). We have verified that only the levels related to the ground level by an allowed infrared transition are important to a first approximation, i.e. levels 2, 3, 4 and 6.

It is clear that two-level cycles, 1-n-1, cannot induce any modification in the total population of each half of the ground Λ -doublet, since they do not change the parity. The same is true for four-level cycles, i.e. 1-6-4-3-1 and

1-6-4-2-1. We call "neutral" all such cycles. On the other hand, odd-number cycles change the parity of the ground doublet, and they can produce pumping effects. When looking at the differences between the $|\mu_{ij}|^2$ (table 1 and figure 1), it is seen that the cycle 1-4-3-1 favours the transfer of population from the upper half to the lower half of the doublet. We call "anti-inverting" such a cycle (one can neglect the effect of the cycle 1-4-2-1). On the other hand, cycles 1-6-4-1 and 1-6-2-1 favour transfer of population from the lower half to the upper half of the ground Λ -doublet. We call these "inverting" cycles. They both operate with the excitation $1 \rightarrow 6$ and with the inter-ladder deexcitation $4 \rightarrow 1$ or $6 \rightarrow 2$. However, as the branching ratio of $4 \rightarrow 1$ is larger than that of $6 \rightarrow 2$, the cycle 1-6-4-1 should be more effective in the optically thin case. Furthermore, for an equal IR excitation probability of the upper level, the inverting effect of cycle 1-6-4-1 is larger than the anti-inverting effect of cycle 1-4-3-1 for several reasons :

- i) the difference between the "image" A_{61} is larger than for A_{41}
- ii) 1-6-4-1 also produces inversion by the deexcitation transition $4 \rightarrow 1$, while transition $3 \rightarrow 1$, being the only decay mode of level 3, is neutral
- iii) the competing neutral transition $4 \rightarrow 1$ is relatively more probable than $6 \rightarrow 1$. However, the absolute value of the $|\mu_{ij}|^2$ coefficient is smaller for excitation $1 \rightarrow 6$ than for $1 \rightarrow 4$.

IV - MAIN LINE INVERSION

Despite the complexity of these competing processes, some points appear clear: IR main line inversion can occur only through level 6 (${}^2\pi_{1/2}$, $J = 5/2$). If one does not include this level in the statistical equilibrium equations, IR main line inversion cannot be achieved, as one can verify for instance in the model of GUIBERT et al (1977). It is also necessary that the IR excitation rate $1 \rightarrow 6$ be not too small compared to the excitation rate 1-4. Accordingly, the dust emissivity must not decrease too fast with increasing frequency. In practice, as observed in the model calculations of GUIBERT et al (1977), IR main line inversion typically implies not too small a dust temperature and a high value of the slope p of the wavelength dependence of the gain absorption efficiency.

These characteristics have been tested using the same model calculation as GUIBERT et al (1977) in extreme conditions : negligible collisions

($n_{H_1} + n_{H_2} = 10^{-2} \text{ cm}^{-3}$) and a medium optically thin in the far IR lines

$(N_{OH}/V = 10^{-6} \text{ cm}^{-3} \text{ pc km}^{-1} \text{ s}$ with $\epsilon = (dv/dr) / (V/R) = 1$). Some typical results for the excitation temperature of the main lines are given in table 2 (with a dilution factor $W = 10^{-4}$). As predicted it is seen that increases of p or of T_g both favour the inversion ; however the increase of p is much more effective.

We have also reinvestigated, in the same model, an optically thick case, where the 1612 MHz satellite line is strongly inverted and moderately masering (optical depth in this line $\tau_{1612} \approx -3$). The different excitation temperature are given in table 3 for $T_g = 125 \text{ K}$.

The principal effect is of course the inversion of the 1612 MHz line, which is much larger than the inversion of the main lines. In the case of table 3, where the amplification gain of the 1612 MHz line is not very large ($\tau_{1612} \approx -3$), induced emission in the 1612 MHz/line has only minor effects on the inversion of main lines. In this case, the net effect of the increase of the optical depth is an enhancement of the main line inversion which is probably due mainly to the decrease in the rotational excitation probability due to self-absorption being larger in $1 \rightarrow 4$ transition than in $1 \rightarrow 6$ transition.

For comparison with Elitzur's results (1977), we have also performed some calculations with the same parameters as above, except that the A_{ij} coefficients are taken equal for "image" transitions. Main line inversion is more difficult to achieve, and, when existing, the population inversions are nearly one order of magnitude smaller than with the exact A_{ij} (for instance $t_{EXC} = -110 \text{ K}$ for $T_g = 125 \text{ K}$ and $p = 3$), which seems comparable to Elitzur's results (1977). The inversion mechanism is then rather different, resulting only from frequency differences in "image" excitation transitions, as suggested by ELITZUR (1977) but probably in a more complicated way than he discusses.

V - CONCLUSION

If far IR pumping is effective in achieving main line inversion, the process is certainly dominated by the differences in the dipole matrix elements of "image" transitions and not in their frequencies. The pumping can be qualitatively understood. It occurs through rather complicated competitive cycles in which the level $6 \text{ } (^2\pi_{1/2}, J = 5/2)$ plays a key role. It is thus more efficient than in Elitzur's model (1977). However, it does not seem, except for this point, that the conclusions of ELITZUR (1977), concerning the possibility and the main characteristics of such a pumping mechanism in OH/IR stars, should be greatly

modified. Nevertheless, it does seem necessary to evaluate the effect of the overlap of hyperfine components which occurs precisely in the same IR transition $1 \rightarrow 6$ (${}^2\Pi_{3/2}, J = 3/2 - {}^2\Pi_{1/2}, J = 5/2$) (Pelling 1977). Such a work is currently in progress.

FIGURE CAPTION

Approximate A-values (s^{-1}) of the main components of infrared transitions ; with relative differences between A-values of "image" transitions. (in brackets along the stronger transition) (DESTOMBES et al, 1977).

TABLE CAPTIONS

Table 1 - Values of electric dipole matrix elements $|\mu_{ij}|^2$ of far infrared transition without hyperfine structure (electric dipole moment taken as 1.6676 Debye) (Meerts and Dynamus, 1973).

Table 2 - Excitation temperatures (K) of the 18 cm lines in an optically thin case ($N_{OH}/V = 10^{-6} \text{ cm}^{-3} \text{ pc km}^{-1} \text{ s}$, see the text for the values of the other parameters).

Table 3 - Excitation temperatures (K) and optical depths of the different 18 cm lines in an optically thick case ($N_{OH}/V = 10^{-3} \text{ cm}^{-3} \text{ pc km}^{-1}$, $T_g = 125 \text{ K}$; see the text for the values of the other parameters, the same as in table 1).

REFERENCES

- DESTOMBES J.L., MARLIERE c., BAUDRY A., BRILLET J. : 1977, Astr.Ap.60,65
- ELITZUR M. : 1976, Astr.Ap.52, 213
- ELITZUR M. : 1977, preprint
- ELITZUR M., GOLDREICH P., SCOVILLE N.: 1976,Ap.J. 205, 384
- GUIBERT J., ELITZUR M., N'GUYEN Q.RIEU, 1977, à paraître.
- GWINN W.D., TURNER B.E., GOSS W.M., BLACKMANN G.L. : 1973, Ap.J. 179, 789
- JOHNSTON I.D. : 1967, Ap.5, 150, 33
- LIDE D.R. : 1967, Nature, 213, 694
- LITVAK M.M. : 1974, Ann.Rev.Astron.Ap.12, 97
- MEERTS W.L., DYMANUS A. : 1973, Chem.Phys.Lett. 23, 45
- PELLING M. : 1977, M.N.R.A.S. 178, 441
- RADFORD M.E. : 1961, Phys.Rev. 122, 114

Aknowledgements : The authors would like to thank Dr.M.ELITZUR for communicating his manuscript before publication.

TABLE 1

* Energy level identification	$ \mu_{ij} ^2$ in (Debye) ²			
	-	→ +	+ → -	
2 → 1	7.50	E - 01	7.51	E - 01
3 → 1	5.594	E - 02	5.654	E - 02
4 → 1	2.206	E - 02	2.158	E - 02
6 → 1	2.270	E - 03	2.338	E - 03
4 → 2	2.603	E - 02	2.555	E - 02
5 → 2	1.005		1.005	
6 → 2	2.050	E - 02	2.115	E - 02
4 → 3	8.99	E - 01	8.99	E - 01
6 → 4	1.084		1.084	
6 → 5	1.416	E - 02	1.449	E - 02



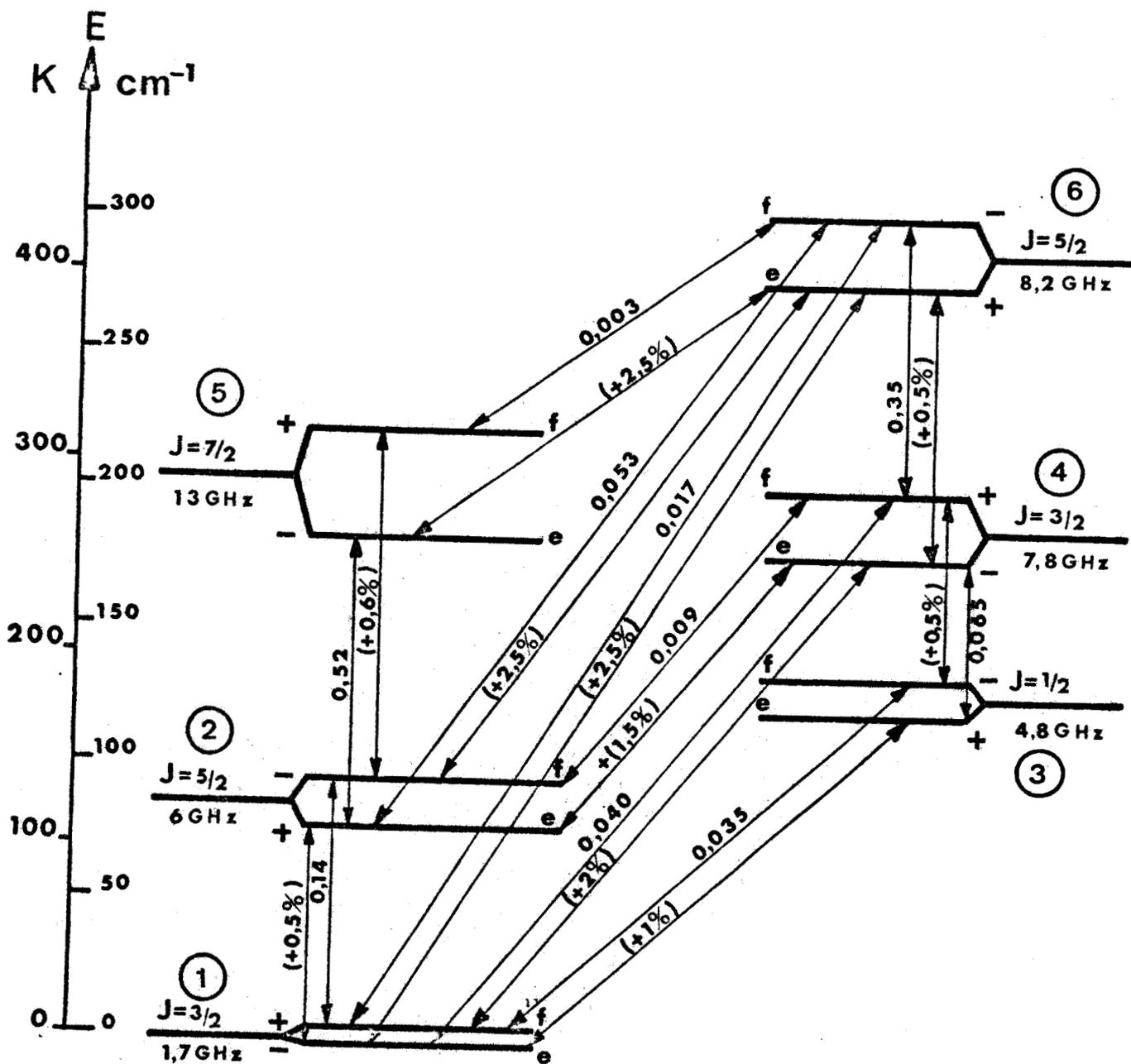
* As numbered in the figure.

TABLE 2

T_g \ P	1	2	3
15	3	3	3
70	7	11	23
125	20	-10^{-2} -10^{-4}	-15
200	120	-20	-8
300	-70	-13	-7

TABLE 3

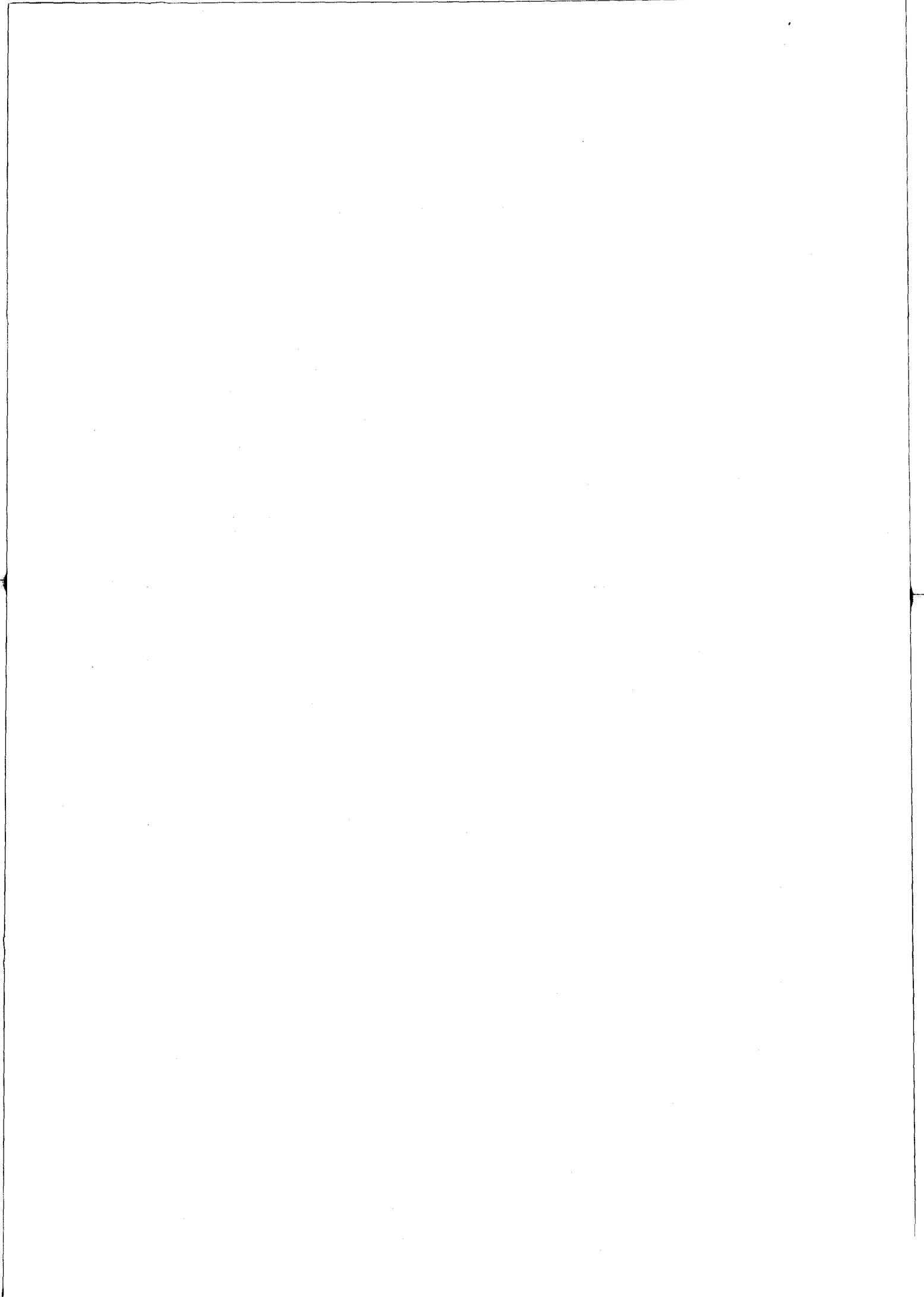
P \ ν	1612 (MHz)		1665 (MHz)		1667 (MHz)		1720 (MHz)	
	T_{EXC}	τ	T_{EXC}	τ	T_{EXC}	τ	T_{EXC}	τ
1	- 0.59	- 2.6	+ 34	0.24	- 42	- 0.32	0.62	2.6
2	- 0.48	- 3.1	- 27	- 0.31	- 11	- 1.1	0.55	3.0
3	- 0.43	- 3.5	- 9.4	- 0.1	- 6.9	- 1.9	0.52	3.1



$2 \Pi_{3/2}$

$2 \Pi_{1/2}$

BUS LILLE



Dans ce travail nous avons développé une étude expérimentale et théorique détaillée du radical OH. La courte durée de vie de ce radical pose en spectroscopie microonde des problèmes spécifiques qui ont été examinés avec soin. Un certain nombre de réalisations techniques nouvelles, telles qu'un dispositif de modulation Stark conçu pour fonctionner dans un milieu contenant des charges électriques, ou un appareillage permettant des études de double irradiation radiofréquence-microonde sur des transitions de type dipolaire magnétique, ont été mises au point. Elles nous ont permis, en bénéficiant de l'acquis du laboratoire en ce qui concerne la spectroscopie microonde conventionnelle, de développer un spectromètre bien adapté à l'étude des radicaux libres. En particulier, nous avons pu mesurer des transitions peu intenses correspondant à des valeurs de J élevées et donc à des niveaux d'énergie peu peuplés à l'équilibre thermodynamique.

Cependant, nous ne disposons pour l'instant que de techniques de traitement de signal assez peu élaborées, et la sensibilité est encore insuffisante pour permettre l'étude de molécules particulièrement instables ou d'ions moléculaires. Si le laboratoire ne peut pas envisager actuellement de s'équiper d'un système d'acquisition de données et de traitement de signal très performant, il reste d'autres voies pour tenter d'améliorer les possibilités du spectromètre :

- Tout d'abord, il est possible d'accroître la concentration des molécules instables en les créant directement dans la cellule d'absorption, par exemple au sein d'une décharge électrique, continue ou radiofréquence.

- D'autre part, il est nécessaire d'améliorer la sensibilité du spectromètre. Pour cela, il est intéressant de transformer le signal d'absorption à détecter en un signal "sur fond noir". Dans le cas des molécules paramagnétiques, ceci semble pouvoir être obtenu par une nouvelle technique, dite de "dépolarisation magnétique" qui est actuellement en cours d'étude dans une équipe du laboratoire. Dans ces conditions, une détection superhétérodyne est indispensable, et l'utilisation de mélangeurs performants, développés actuellement dans le laboratoire avec l'aide du département de radioastronomie de l'Observatoire de Meudon, permettrait alors un gain important en sensibilité.

L'interprétation de nos résultats expérimentaux a nécessité la prise en compte simultanée de spectres de natures très différentes (dédoublément Λ , spectre de rotation, transition électronique). Le modèle que nous avons développé permet de calculer ces spectres avec une précision de l'ordre de grandeur de l'erreur expérimentale, et nous avons pu ainsi reconstituer l'ensemble des niveaux d'énergie de l'état fondamental de vibration, ainsi que les vecteurs propres qui leur sont associés.

Ces résultats mènent alors à deux types d'études :

* D'un point de vue purement spectroscopique, l'extension du calcul aux bandes de rotation vibration et aux transitions vibroélectroniques a permis de prévoir les fréquences des transitions microonde dans les états vibrationnels excités $v = 1$ et $v = 2$. D'une façon plus générale, cette technique peut être appliquée aux molécules très instables pour lesquelles les informations concernant le spectre microonde sont soit complètement absentes, soit très partielles, alors que d'autres types de spectres, tels que les transitions électroniques, sont souvent assez bien connus. En particulier, la possibilité d'utiliser simultanément des données optiques, nombreuses mais peu précises, et des données microonde, souvent fragmentaires mais à haute résolution, permet d'améliorer de façon notable la prévision du spectre microonde, jusqu'à obtenir une précision autorisant les recherches en laboratoire et même en radioastronomie.

* Puisque la méthode de calcul fournit les vecteurs propres associés aux différents niveaux d'énergie, le calcul des éléments de matrice du moment dipolaire s'effectue facilement (au moins à l'intérieur d'un même état vibroélectronique), et on en déduit les coefficients d'émission spontanée sans difficulté. Nous avons vu qu'un calcul précis de ces coefficients permet d'expliquer

l'inversion des raies principales, des masers OH interstellaires pompés par l'infrarouge lointain.

Des études du même type peuvent être entreprises sur d'autres molécules, et CH nous parait un cas intéressant : ce radical présente lui aussi des effets masers naturels encore mal expliqués. Différentes hypothèses de pompage collisionnel ont été avancées [BERTOJO et al, 1976 - ELITZUR, à paraître], mais RYDBECK et al (1976) ont montré l'importance du rayonnement infrarouge lointain pour expliquer l'émission de la raie ${}^2\Pi_{1/2}$, $J = 1/2$, $F = 0 \rightarrow 1$. La procédure de calcul mise au point pour OH peut être utilisée ici sans modifications profondes, puisque l'état fondamental de CH est également un état ${}^2\Pi$, perturbé essentiellement par l'état $B^2\Sigma^-$ [BOTTERUD et al, 1973]. Les structures électroniques de ces deux molécules sont cependant assez différentes, car dans le cas de CH, l'état $X^2\Pi$ est également perturbé par les états $A^2\Delta$ et $C^2\Sigma^+$, qui risquent d'avoir un rôle non négligeable dans le calcul des niveaux d'énergie et dans la détermination des vecteurs propres. D'autre part, la situation est beaucoup moins favorable que dans le cas de OH, car les données spectroscopiques disponibles sont beaucoup plus restreintes : le spectre microonde se réduit à 3 transitions de même J, observées en radioastronomie [RYDBECK et al, 1973, 1974 - TURNER et ZUCKERMAN, 1974], et les spectres de rotation pure et de rotation vibration ne sont pas connus. Des calculs préliminaires nous ont permis de rendre compte correctement des transitions électroniques $A^2\Delta - X^2\Pi$ et $B^2\Sigma^- - X^2\Pi$, ainsi que des transitions microonde connues. Ils font apparaître des différences significatives entre les coefficients d'Einstein associés à des transitions "images", et particulièrement en ce qui concerne la transition ${}^2\Pi_{1/2}$, $J = 3/2 \rightarrow 1/2$ dont RYDBECK et al (1976) ont souligné l'importance.

Il convient cependant d'être prudent dans l'interprétation de ces premiers résultats, car les données expérimentales étant moins nombreuses que dans le cas de OH, la détermination des niveaux d'énergie et des coefficients d'Einstein est évidemment moins précise. D'autre part, la structure magnétique hyperfine reste encore mal connue et l'éventualité d'un "retournement" des niveaux hyperfins, analogue à celui mis en évidence pour le radical OH, est à étudier. En particulier, bien que les données expérimentales soient insuffisantes pour déterminer toutes les constantes de structure hyperfine, nos calculs préliminaires montrent que ce retournement risque d'avoir lieu pour une valeur de J faible, donc pour des niveaux d'énergie encore peuplés même dans les conditions

du milieu interstellaire.

L'amélioration du calcul des niveaux d'énergie et en particulier de la structure magnétique hyperfine passe donc nécessairement par la détection de nouvelles transitions microonde. L'incertitude obtenue dans les calculs prévisionnels de fréquence atteint plusieurs dizaines de MHz et semble encore trop importante pour que l'on puisse envisager une recherche en radioastronomie. Jusqu'à présent, les recherches au laboratoire du spectre microonde du radical CH, se sont révélées infructueuses en raison essentiellement de la très grande réactivité chimique de ce radical. La détection de CH par résonance magnétique laser [EVENSON et al, 1971] montre que l'observation de transitions microonde nécessite encore un gain notable en sensibilité, qu'il semble possible d'obtenir dans un spectromètre conçu suivant les principes généraux développés précédemment.

A P P E N D I C E

Constantes moléculaires (en cm^{-1}) utilisées pour le calcul des niveaux d'énergie.

	OH			OD		
	V = 0	V = 1	V = 2	V = 0	V = 1	V = 2
	B_{π}	18.5497	17.8386	17.1365	9.8827	9.6094
A	-139.2283	-139.5067	-139.7482	-139.1943	-139.3980	-139.5729
A_D	-.7230 E-03	-.7514 E-03	-.1701 E-03	-.1408 E-03	-.1282 E-03	-.4413 E-03
D_{π}	.1907 E-02	.1877 E-02	.1844 E-02	.5358 E-03	.5340 E-03	.5394 E-03
H_{π}	.1240 E-06	.1367 E-06	.1305 E-06	.177 E-07	.211 E-07	.264 E-07
B_{Σ}	16.9259	16.0920	15.2471	9.0328	8.7131	8.3874
Y_{Σ}	-.7839 E-02	-.7904 E-02	-.4991 E-01	-.3644 E-02	-.3076 E-02	-.5956 E-02
D_{Σ}	.2039 E-02	.2027 E-02	.1980 E-02	.5745 E-03	.5753 E-03	.5853 E-03
H_{Σ}	.9781 E-07	.9062 E-07	-.226 E-07	.167 E-07	.188 E-07	.209 E-07
$\langle BL_{+} \rangle$	25.0435	24.2330	23.4109	13.1419	13.0332	12.0489
$\langle AL_{+} \rangle$	-151.9226	-147.3285	-141.9247	-152.3431	-148.5331	-154.2379
$\langle A_D L_{+} \rangle$.8052 E-02	.8457 E-02	.8401 E-02	.4860 E-02	.4044 E-02	.3226 E-02
$\langle DL_{+} \rangle$.2692 E-02	.2657 E-02	.2620 E-02	.4317 E-03	.6397 E-03	.8139 E-03
$\langle HL_{+} \rangle$.1666 E-06	.1430 E-06	.351 E-07	-.1751 E-06	-.1731 E-06	-.1751 E-06
E_{Σ}^{π}	32402.0562	31821.0805	31210.1945	32477.0207	32059.4503	31626.9061



v	0		1		2	
	F1	F2	F1	F2	F1	F2
0,5	32440,54	32474,23	35430,36	35462,40	38224,62	38255,01
1,5	32474,57	32541,91	35462,72	35526,74	38255,26	38316,00
2,5	32542,48	32643,36	35527,28	35623,18	38316,40	38407,39
3,5	32644,16	32778,44	35623,94	35751,58	38407,96	38529,06
4,5	32779,46	32946,95	35752,56	35911,75	38529,79	38680,80
5,5	32948,19	33148,65	35912,93	36103,43	38681,69	38862,39
6,5	33150,11	33383,23	36104,83	36326,34	38863,43	39073,52
7,5	33384,92	33650,37	36327,94	36580,13	39074,73	39313,87
8,5	33652,27	33949,67	36581,95	36864,43	39315,23	39583,05
9,5	33951,79	34280,70	36866,45	37178,80	39584,56	39880,63
10,5	34283,03	34642,97	37181,02	37522,75	39882,29	40206,13
11,5	34645,51	35035,97	37525,17	37895,78	40207,94	40559,02
12,5	35038,72	35459,12	37898,39	38297,30	40560,97	40938,71
13,5	35462,07	35911,81	38300,10	38726,70	40940,80	41344,59
14,5	35914,95	36393,37	38729,70	39181,34	41346,82	41775,98
15,5	36396,71	36903,12	39186,52	39666,50	41778,33	42232,14
16,5	36906,64	37440,30	39669,86	40175,47	42234,62	42712,31
17,5	37444,02	38004,15	40179,00	40709,45	42714,91	43215,65
18,5	38008,05	38593,85	40713,15	41267,63	43218,37	43741,29
19,5	38597,92	39208,54	41271,50	41849,15	43741,13	44288,31
20,5	39212,78	39847,33	41853,18	42453,13	44291,26	44855,73
21,5	39851,73	40509,29	42457,32	43078,64	44858,78	45442,52
22,5	40513,86	41193,48	43082,98	43724,72	45445,66	46047,59
23,5	41198,20	41898,91	43729,20	44390,37	46050,83	46669,82
24,5	41903,77	42624,55	44395,00	45074,59	46673,15	47308,03

v	0						1						2					
	F1 e	F1 f	F2 e	F2 f	F1 e	F1 f	F2 e	F2 f	F1 e	F1 f	F2 e	F2 f	F1 e	F1 f	F2 e	F2 f		
0,5			130,99	131,09														
1,5	0,00	0,01	162,40	162,59	2579,30	2579,31	2710,67	2710,77	5122,73	5122,74	5254,45	5254,45	5122,73	5122,74	5254,45	5254,45		
2,5	46,38	46,42	214,67	214,94	2624,47	2624,50	2741,17	2741,36	5166,67	5166,70	5284,02	5284,02	5166,67	5166,70	5284,02	5284,02		
3,5	111,45	111,54	287,66	287,88	2687,81	2687,90	2862,81	2863,12	5228,27	5228,35	5333,25	5333,25	5228,27	5228,35	5333,25	5333,25		
4,5	195,28	195,46	381,18	381,52	2769,42	2769,59	2953,64	2953,97	5307,62	5307,76	5401,99	5401,99	5307,62	5307,76	5401,99	5402,31		
5,5	297,97	298,25	495,04	495,37	2869,35	2869,63	3064,25	3064,57	5404,76	5405,00	5490,11	5490,11	5404,76	5405,00	5490,11	5490,46		
6,5	419,56	419,98	629,04	629,34	2987,67	2988,08	3194,42	3194,71	5519,75	5520,11	5597,41	5597,41	5519,75	5520,11	5597,41	5597,76		
7,5	560,10	560,69	782,98	783,21	3124,39	3124,97	3343,99	3344,21	5652,61	5653,11	5869,12	5869,12	5652,61	5653,11	5869,12	5869,12		
8,5	719,58	720,37	956,67	956,81	3279,52	3280,28	3512,75	3512,88	5903,32	5903,99	6032,80	6032,80	5903,32	5903,99	6032,80	6032,80		
9,5	897,98	898,98	1149,92	1149,93	3453,03	3454,01	3700,52	3700,54	5971,87	5972,72	6214,91	6214,91	5971,87	5972,72	6214,91	6214,91		
10,5	1095,25	1096,50	1362,53	1362,41	3644,86	3646,08	3907,12	3907,00	6158,18	6159,24	6415,26	6415,26	6158,18	6159,24	6415,26	6415,26		
11,5	1311,31	1312,82	1594,32	1594,03	3854,95	3856,42	4132,35	4132,07	6362,19	6363,47	6633,66	6633,66	6362,19	6363,47	6633,66	6633,66		
12,5	1546,07	1547,86	1845,11	1844,63	4033,19	4034,94	4376,03	4375,56	6583,80	6585,32	6869,93	6869,93	6583,80	6585,32	6869,93	6869,93		
13,5	1799,40	1801,50	2114,68	2113,99	4329,46	4331,52	4637,96	4637,29	6822,89	6824,67	7123,88	7123,88	6822,89	6824,67	7123,88	7123,88		
14,5	2071,17	2073,61	2402,84	2401,93	4593,65	4596,02	4917,94	4917,06	7079,32	7081,38	7395,89	7395,89	7079,32	7081,38	7395,89	7395,89		
15,5	2361,24	2364,02	2709,39	2708,22	4875,58	4878,29	5215,78	5214,65	7352,96	7355,29	7684,78	7684,78	7352,96	7355,29	7684,78	7684,78		
16,5	2669,44	2672,58	3034,10	3032,67	5175,11	5178,17	5531,24	5529,86	7643,62	7646,26	7990,74	7990,74	7643,62	7646,26	7990,74	7990,74		
17,5	2995,58	2999,10	3376,75	3375,04	5492,05	5495,47	5864,13	5862,47	7915,14	7954,09	8312,37	8312,37	7915,14	7954,09	8312,37	8312,37		
18,5	3339,47	3343,39	3737,12	3735,11	5826,22	5830,01	6214,19	6212,26	8275,33	8276,59	8651,59	8651,59	8275,33	8276,59	8651,59	8651,59		
19,5	3700,90	3705,23	4114,96	4112,63	6177,40	6181,59	6581,21	6578,98	8615,98	8619,56	9007,20	9007,20	8615,98	8619,56	9007,20	9007,20		
20,5	4079,65	4084,41	4510,02	4507,37	6545,38	6549,97	6964,72	6962,39	8972,87	8976,79	9378,95	9378,95	8972,87	8976,79	9378,95	9378,95		
21,5	4475,50	4480,69	4922,04	4919,05	6929,94	6934,93	7365,09	7362,24	9345,80	9347,04	9768,59	9768,59	9345,80	9347,04	9768,59	9768,59		
22,5	4888,20	4893,83	5350,76	5347,42	7330,83	7336,24	7781,45	7778,28	9734,51	9739,09	10169,68	10169,68	9734,51	9739,09	10169,68	10169,68		
23,5	5317,49	5323,58	5795,90	5792,21	7747,82	7753,64	8213,72	8210,23	10138,77	10143,68	10588,54	10588,54	10138,77	10143,68	10588,54	10588,54		
24,5	5763,12	5769,66	6257,18	6253,12	8180,64	8186,88	8661,64	8657,81	10558,32	10563,57	11022,30	11022,30	10558,32	10563,57	11022,30	11022,30		

OD - A² - Niveaux d'énergie en cm⁻¹

V	0		1		2	
	F1	F2	F1	F2	F1	F2
0,5	32528,89	32546,85	34691,16	34708,49	36802,61	36819,29
1,5	32547,03	32582,95	34708,66	34743,30	36819,46	36852,80
2,5	32583,25	32637,08	34743,60	34795,53	36853,08	36903,06
3,5	32637,50	32709,22	34795,94	34865,11	36903,45	36970,03
4,5	32709,76	32799,31	34865,64	34952,00	36970,53	37053,65
5,5	32799,97	32907,28	34952,65	35056,13	37054,26	37153,84
6,5	32908,05	33033,04	35056,89	35177,41	37154,57	37270,54
7,5	33033,93	33176,49	35178,29	35315,76	37271,37	37403,63
8,5	33177,51	33337,54	35316,75	35471,05	37404,57	37553,01
9,5	33338,68	33516,06	35472,16	35643,17	37554,06	37718,55
10,5	33517,31	33711,91	35644,39	35831,98	37719,71	37900,11
11,5	33713,27	33924,94	35833,32	36037,33	37901,38	38097,55
12,5	33926,42	34154,99	36038,78	36259,06	38098,92	38310,69
13,5	34156,58	34401,88	36260,62	36497,00	38312,16	38539,36
14,5	34403,59	34665,42	36498,67	36750,94	38540,94	38783,37
15,5	34667,25	34945,43	36752,73	37020,71	38785,05	39042,52
16,5	34947,36	35241,67	37022,60	37306,08	39044,29	39316,58
17,5	35243,71	35553,93	37308,07	37606,82	39318,45	39605,34
18,5	35556,08	35881,97	37608,92	37928,71	39607,30	39908,54
19,5	35884,23	36225,54	37924,91	38253,49	39910,60	40225,95
20,5	36227,91	36584,38	38255,79	38598,90	40228,10	40557,30
21,5	36586,85	36958,22	38601,30	38958,68	40559,54	40902,31
22,5	36960,79	37346,77	38961,17	39332,53	40904,63	41260,71
23,5	37349,44	37749,74	39335,12	39720,18	41263,11	41632,19
24,5	37752,50	38166,82	39722,86	40121,32	41634,67	42016,46



REFERENCES

- AANNESTAD P.A (1975), *Astrophys.J.*, 200, 30.
- ALBRITTON D.L., HARROP W.J., SCHMELTEKOPF A.L., ZARE R.N. et CROW E.L. (1973), *J.Mol.Spectrosc.*, 45, 67.
- ALBRITTON D.L., SCHMELTEKOPF A.L. et ZARE R.N. (1976). Dans "Molecular Spectroscopy : Modern Research". Vol.2, p.1.69. Academic Press.N.Y.
- AMANO T., HIROTA E. et MORINO Y. (1967). *J.Phys.Soc.Japan*, 22, 399.
- AMANO T., HIROTA E. et MORINO Y. (1968), *J.Mol.Struct.*, 27, 257.
- AMANO T., SAITO S., HIROTA E. et MORINO Y. (1969). *J.Mol.Spectrosc.*, 32, 97.
- AMANO T. et HIROTA E. (1973). *J.Mol.Spectrosc.*, 45, 417.
- ANDERSON J.G. et KAUFMAN F. (1972). *Chem.Phys.Lett.*, 16, 375.
- ANDERSON J.G., MARGITAN J.J. et KAUFMAN F. (1974). *J.Chem.Phys.*, 60, 3310.
- ATHENOUR C. (1975). Thèse. Université de Nice. France
- ATKINSON R., HANSEN D.A. et PITTS J.N. (1975). *J.Chem.Phys.*, 62, 3284.
- AUTLER S.H. et TOWNES C.H. (1955). *Phys.Rev.*, 100, 703.
- BAKER J.G., BROOKBANKS D.M. et JONES S.R. (1972). Seconde Conférence Européenne de Spectroscopie Microonde. Bangor (G.B.)
- BALIAN R., ENCRENAZ P. et LEQUEUX J. (1974). *Physique Atomique et Moléculaire et Matière Interstellaire*. North. Holland . American Elsevier.
- BALL J.A., DICKINSON D.F., GOTTLIEB C.A. et RADFORD H.E. (1970). *Astronom.J.*, 75, 762.
- BALL J.A., GOTTLIEB C.A., MEEKS M.L. et RADFORD H.E. (1971). *Astrophys.J.*, 163, L33.
- BASTARD D., BRETENOUX A., CHARRU A. et PICHERIT F. (1977). *Compt.Rend. Acad.Sc.*, 284B, 445.
- BAUDRY A. (1975). Thèse. Bordeaux (France)
- BEAUDET R.A. et POYNTER R.L. (1977). *J.Phys.Chem.Ref.Data*. A paraître.
- BENSON S.W. (1960). *The foundations of Chemical kinetics*. Mc Graw Hill.
- BERTOJO M. (1975). Thèse. Université de Paris VII. (France).
- BERTOJO M., CHEUNG A.C. et TOWNES C.H. (1976). *Astrophys.J.*, 208, 914.
- BIRAUD F., BOURGOIS G., CROVISIER J., FILLIT R., GERARD E. et KAZES I. (1974). *Astron.Astrophys.*, 34, 163.
- Grains interstellaires. Absorption I.R
- Molécules diatomiques. Calcul du Spectre
- Méthode de moindres carrés
- SO . Spectre microonde.
- Cl O . Spectre microonde.
- NS . Spectre microonde.
- SF . Spectre microonde
- OH . Cinétique chimique.
- OH . Cinétique chimique.
- Molécules diatomiques.
- OH . Cinétique chimique.
- Double irradiation R.F.M.O.
- Double modulation.
- OH . Spectre microonde.
- OH . I.S.
- OH . M.O.Elargissement. Saturation.
- Masers I.S. OH et H₂O
- OH - Spectre M.O. Revue.
- OH et CH . I.S. Excitation collisionnel
- OH et CH . I.S. Excitation collisionnel
- OH comète . Ponnage UV.

- BOGEY M. et DESTOMBES J.L. (1973). Non publié.
- BOGEY M., BAUER A. et MAES S. (1974). Chem.Phys.Lett., 24, 516.
- BOGEY M. (1976). Non publié.
- BOTTERUD I., LOFTHUS A. et VESETH L. (1973). Physica Scripta, 8, 218.
- BOUCHER D. (1974). Thèse. Lille. (France).
- BOULOY D. et OMONT A. (1977). Astron.Astrophys., 61, 405.
- BOWATER I.C., BROWN J.M. et CARRINGTON A. (1971). J.Chem.Phys., 54, 4957 L.
- BRACKETT E.B., KASAI P.H. et MYERS R.J. (1957). Rev.Sci.Instr., 28, 699.
- BRECHIGNAC P. (1977). Vème Colloque sur la spectroscopie moléculaire à haute résolution. Tours. (France).
- BREEN J.E. et GLASS G.P. (1970). J.Chem.Phys., 52, 1082.
- BROWN R.D., BURDEN F.R., GODFREY P.D. et GILLARD I.R. (1974). J.Mol. Spectrosc., 52, 301.
- BROWN J.M., BOUGEN J.T., KUBER K.P., JOHNS J.W.C., KOPPS I., LEFEBVRE-BRION H., MERER A.J., RAMSAY D.A., ROSTAS J. et ZARE R.N. (1975). J.Mol.Spectrosc., 55, 500.
- BURDYUZHVA V.V. et VARSHALOVICH D.A. (1972). Astron.Zh., 49, n°6 (Soviet Astron., 16, 980).
- BURIE J., BOUCHER D., DEMAISON J. et DUBRULLE A. (1976). Mol.Phys., 32, 289.
- BURKE R. (1974). Communication privée.
- BUSTREEL R. (1976). D.E.A. Lille.
- BUSTREEL R., DESTOMBES J.L. et MARLIERE C. (1976). Chem.Phys.Lett., 42, 154.
- CALVERT J.G. et PITTS J.N. (1966). Photochemistry. John Wiley.
- CARLONE C. et DALBY F.W. (1969). Can.J.Phys., 47, 1945.
- CARRINGTON A. (1974). Microwave spectroscopy of free radicals. Academic press.
- CARSON T.R. et ROBERTS M.J. (1972). Atoms and Molecules in Astrophysics. Academic Paris.
- CASTELLANO S. et BROTHNER By A.A. (1964). J.Chem.Phys., 41, 3863.
- CASTOR J.I. (1970). Mon.Not.R.Astr.Soc., 149, 111.
- CASWELL J.L. et HAYNES R.F. (1975). M.N.R.A.S., 173, 649.
- CHANDLER C.H. (1949). J.Appl.Phys., 20, 1188.
- CHARRU A. et al (1974). Communication privée.
- CHEUNG A.C., RANK D.M., TOWNES C.H., THORNTON D.D. et WELCH W.J. (1968) Phys.Rev.Lett., 21, 1701.
- Excitation par impact électronique.
- Transfert d'énergie vibrationnelle.
- Décharge électrique modulée.
- CH . Termes spectraux.
- Spectromètre M.O. à jet moléculaire.
- Collisions OH. Particules chargées.
- HCO . Spectre microonde.
- Spectromètre microonde.
- CO . Transferts d'énergie par collision
- OH . Cinétique chimique.
- NF₂ . Spectromètre microonde.
- Molécules diatomiques. Notations.
- OH et CH . Coefficients d'Einstein.
- Spectromètre microonde.
- OH . Etude chimique.
- OH . Elargissement collisionnel.
- OH . Etats électroniques.
- Méthode de moindres carrés.
- Transfert radiatif.
- Masers OH. I.S.
- Propagation diélectrique.
- Résonateur microonde.
- NH₃ . I.S.

- CHEUNG A.C., RANK D.M., TOWNES C.H. and WELCH W.J. (1969). *Nature*, 221, 917.
- CHURG A. et LEVY D.H. (1970). *Astrophys.J.*, 162, L 161.
- CLOUGH P.N., CURRAN A.H. et THRUSH B.A. (1971). *Proc.R.Soc.London. Ser.A*, 323, 451.
- CLYNE M.A.A. et THRUSH B.A. (1963). *Proc.Roy.Soc.*, A275, 544 et 559.
- CLYNE M.A.A. et DOWN S. (1974). *J.Chem.Soc.Faraday Trans.II*, 70, 253.
- COHEN E.A. (1976) dans BEAUDET R.A. et POYNTER R.L. (1977).
- CONDON E.U. et SHORTLEY G.H. (1964). *The theory of Atomic Spectra*. Cambridge University Press.
- COOK J.M., HILLS G.W. et CURL R.F. (1976). *Astrophys.J.*, 207, L139.
- COSTAIN C.C. (1957). *Can.J.Phys.*, 35, 241.
- COXON J.A. (1975). *J.mol.Spectrosc.*, 58, 1.
- CRESWELL R.A., BROWN S.R. et SCHWENDEMANN R.H. (1976). *J.Chem.Phys.*, 64, 1820.
- DEL GRECO F.P. et KAUFMAN F. (1962). *Disc.Farad.Soc.*, 33, 128.
- DE SORCO M., YARWOOD A.J., STRAUZ O.P. et GUNNING H.E. (1965). *Can.J. Chem.*, 43, 1886.
- DESTOMBES J.L. et MARLIERE C. (1973). *Comptes-Rendus Acad.Sc.*, 277B, 427.
- DESTOMBES J.L. et MARLIERE C. (1974). 3ème Conférence Européenne de Spectroscopie Microonde, Venise, Italie.
- DESTOMBES J.L., MARLIERE C. et ROSSEELS P. (1974). *J.Phys.E*, 7, 996.
- DESTOMBES J.L. (1975). Non publié.
- DESTOMBES J.L., JOURNEL G., MARLIERE C. et ROHART F. (1975). *Comptes Rendus Acad.Sc.*, 280B, 809.
- DESTOMBES J.L. et MARLIERE C. (1975). *Chem.Phys.Lett.*, 34, 532.
- DESTOMBES J.L., MARLIERE C. et GERARD G. (1975). *J.Phys.E*, 8, 384.
- DESTOMBES J.L., MARLIERE C., BAUDRY A. et BRILLET J. (1977). *Astron. Astrophys.*, 60, 55. Erratum 61, 769.
- DESTOMBES J.L., MARLIERE C. et ROHART F. (1977). *J. Mol.Spectrosc.* 67, 93.
- DESTOMBES J.L., MARLIERE-DEMUYNCK C., GUIBERT J., NGUYEN-Q-RIEU et OMONT A. (1977). Soumis à *Astron. and Astrophys.*
- DIEKE G.H. et CROSSWHITE H.M. (1962). *J.Quant.Spectrosc.Radiative Transfer*, 2, 97.
- DIXON-LEWIS G., WILSON W.E. et WESTENBERG A.A. (1966). *J. Chem.Phys.*, 44, 2877.
- DIXON T.A. et WOODS R.C. (1975). *Phys.Rev.Lett.*, 34, 61.
- H₂O . I.S.
- OH . v = 1 . R.P.E.
- OH . v > 0 . R.P.E.
- OH . Cinétique chimique.
- OH . Cinétique chimique.
- OH . Spectre microonde.
- NH₂ . Préviation microonde.
- Cellule à propagation diélectrique.
- OD . Spectre électronique.
- Elargissement collisionnel.
- OH . Cinétique chimique.
- Photolyse UV.
- Photolyse.
- OH . Spectre microonde.
- Modulation Stark.
- OH . Effets transitoires.
- OH . Spectre microonde.
- OH . Double irradiation R.F.M.O.
- Modulation Zeeman.
- OH . Coefficients d'Einstein.
- OH . Analyse des spectres.
- OH . I.S. Pompage I.R.L.
- OH . Spectre UV.
- OH . Cinétique chimique.
- CO⁺ . Spectre microonde.

- DIXON T.A. et WOODS R.C. (1976). 31th Symposium on molecular structure and spectroscopy. Columbus (USA).
- DOUSMANIS G.C. (1954). Phys.Rev., 94A, 189.
- DOUSMANIS G.C., SANDERS T.M.Jr et TOWNES C.H. (1955). Phys.Rev., 100, 1735.
- DUBRULLE A. (1972). Thèse. Lille (France).
- DUCAS T.W., GEOFFRION L.D., OSGOOD R.M. et JAVAN A. (1972). Appl.Phys. Letters, 21, 42.
- DUPRET C., VIDAL B. et GOUDMAND P. (1970). Rev.Phys.Appl., 5, 337.
- DYMANUS A., DIJKERMAN H.A. et ZIJDERVELD G.R.D. (1960). J.Chem.Phys., 32, 717.
- EDMONDS A.R. (1960). Angular Momentum in Quantum mechanics. Princeton Univ.Press.
- EHRENSTEIN G. (1963). Phys.rev., 130, 669.
- EINSTEIN A. (1917). Phys.Z, 18, 121.
- ELITZUR M. (1976). Astrophys.J., 203, 124.
- ELITZUR M., GOLDBREICH P. et SCOVILLE N. (1976). Astrophys.J., 205, 394.
- ELITZUR M., à paraître.
- ELSASSER W.M. (1949). J.Appl.Phys., 20, 1193.
- ENCRENAZ P. (1977). 5^{ème} Colloque sur la spectroscopie moléculaire à haute résolution. Tours (France).
- ENGELMAN R. (1972). J.Quant.Spectrosc.Radiative Transfer, 12, 1347.
- EVENSON K.M., RADFORD H.E. et MORAN M.M.Jr. (1971). Appl.Phys.Lett. 18, 426.
- FEHSENFELD F.C., EVENSON K.M. et BROIDA H.P. (1965). Rev.Sci.Instr., 36, 294.
- FEMENIAS J.L. (1973). Thèse. Université de Nice. France.
- FILLIT R., PROUST D. et LEPINE J.R.D. (1977). Astron.Astrophys., 58, 281.
- FOX S.W. (1965). The origin of prebiological systems. Academic Press.
- FREED K.P. (1966). J. Chem.Phys., 45, 4214.
- FREUND S.M., HERBST E., MARIELLA R.P. et KLEMPERER W. (1972). J.Chem. Phys., 56, 1476.
- FRISTON R.M. et WESTENBERG A.A. (1965). Flame structure. Mc Graw Hill.
- FROSCH R.A. et FOLEY H.M. (1952). Phys.Rev., 88, 1337.
- FUJII O. (1954). Thèse. Duke University. U.S.A.
- FURST B. (1971). Thèse. Clarkson Collège of Technology . U.S.A.
- CN . Spectre microonde.
- OH . Spectre microonde.
- OH . Spectre microonde.
- Spectromètre M.O. Conventionnel.
- OH . Spectre de rotation.
- Décharge microonde.
- Largeurs de raies.
- O¹⁷H . Spectre microonde.
- Emission. Absorption.
- OH . I.S. Excitation collisionnelle.
- OH . I.S. Pompage I.R.L.
- CH . Excitation collisionnelle.
- Propagation diélectrique.
- Molécules I.S. Revue.
- OH . Spectre UV.
- CH . Résonance magnétique laser.
- Décharge microonde.
- Molécules diatomiques.
- Masers OH . Mira.
- Molécules diatomiques . Moments cinétiques.
- LiO . Etat perturbateur unique.
- Structure magnétique hyperfine.
- Cellule plans parallèles.
- OH . Spectre UV.

- GERMAN K.R., BERGEMAN T.H., WEINSTOCK E.M. et ZARE R.N. (1973). J. Chem.Phys., 58, 4304.
- GIACHARDI D.J., HARRIS G.W. et WAYNE R.P. (1975). Chem.Phys.Lett., 32 586.
- GLORIEUX P. (1976). Thèse. Université de Lille. France.
- GOLDREICH P. et KWAN J. (1974), Astrophys.J., 190, 27.
- GOLDREICH P. et SCOVILLE N. (1976). Astrophys.J., 205, 144.
- GORDY W. et COOK R.L. (1970). Microwave molecular spectra. Wiley Interscience.
- GREEN S. et THADDEUS P. (1974). Astrophys.J., 191, 653.
- GREEN S. et THADDEUS P. (1976). Astrophys.J., 205, 766.
- GREINER N.R. (1967). J.Chem.Phys., 46, 2795.
- GUELIN M. et THADDEUS P. (1977). Astrophys.J., 212, L81.
- GUIBERT J. et NGUYEN-Q-RIEU (1977). 21ème Colloque international d'Astrophysique. Liège (Belgique).
- GUIBERT J., ELIEUR M. et NGUYEN-Q-RIEU (1978). Astron.Astrophys., à paraître.
- GWINN W.D., TURNER B.E., COSS W.M. et BLACKMAN G.L. (1973). Astrophys.J. 179, 789.
- HAMMERSLEY R.E. (1976). Thèse. Université d'Oxford. Grande Bretagne.
- HAYNES R.F. et CASWELL J.L. (1977), M.N.R.A.S., 178, 219.
- HEITLER W. (1954). The quantum theory of radiation. Oxford University Press.
- HELMINGER P., DE LUCIA F.C. et GORDY W. (1970). Phys.Rev.Lett., 25, 1397.
- HERZBERG G. (1950). Spectra of Diatomic Molecules. Van Nostrand. Princeton.N.J.
- HEWITT P.L. et PARSONS R.W. (1973), Phys.lett., 45A, 21.
- HINKLEY R.K., HALL J.A., WALKER T.E.H. et RICHARDS W.G. (1972). J.Phys. B., 5, 204.
- HIRSCHFELDER J.O., CURTISS C.F. et BIRD R.B. (1954). Molecular theory of gases and liquids. John Wiley and sons.
- HORANI M. (1967). J. Chim.Phys., 64, 331.
- HOUGEN J.T. (1970). NBS Monograph 115. U.S.Government Printing Office, Washington, D.C.
- HOWGATE D.W. (1962). J.Chem.Phys., 36, 239.
- HOYNG P., DIJKERMAN H.A. et RUITENBERG G. (1971), Physica, 57, 57.
- HRUBESH L.W., RINEHART E.A. et ANDERSON R.E. (1970). J.Mol.Spectrosc., 36, 354.
- OH . Double irradiation RF. Optique.
- OH . Cinétique chimique.
- Effets transitoires en spectroscopie MC
- Masers I.S. Théorie.
- OH . Enveloppes circumstellaires.
- HCN . Excitation collisionnelle.
- CO . Excitation collisionnelle.
- OH . Cinétique chimique.
- Radical C₃N . Détection I.S.
- OH . Masers I.S.
- OH . I.S. Pompage I.R.L.
- OH . I.S. Pompage collisionnel.
- OH . CH . Spectroscopie. Pompage collisionnel.
- Masers OH . I.S.
- Vitesse de la lumière.
- Elargissement collisionnel.
- Molécules diatomiques. Dédoublément A
- Canon à électrons.
- Molécules diatomiques.
- OH . Cinétique chimique.
- Double irradiation RF.MO.
- NF₂ . Spectre microonde.

- HRUBESH L.W., ANDERSON R.E. et RINEHART E.A. (1971). Rev.Sci.Instr. 42, 789.
- HUGHES V.A. (1967). Nature, 215, 942.
- HUISZOOM C. (1966). Thèse. Nijmegen (Pays-Bas).
- HUND F. (1927). Z.Physik, 42, 93.
- HURLE I.R. et SUGDEN T.M. (1958). J.Sci.Instr., 35, 319.
- JEFFERIES J.T. (1968). Spectral line formation. Blaisdell Publishing Company.
- JEFFERTS K.B. (1968). Phys.Rev.Lett., 20, 39.
- JOHNS J.W.C. et LEPARD D.W. (1975). J.Mol.Spectrosc., 55, 374.
- JOHNSON D.R., RINEHART E.A. et CHUN C.LIN (1965). Rev.Sci.Instr., 36, 1664.
- JOHNSON D.R. et LIN C.C. (1967). J.Mol.Spectrosc., 23, 201.
- JOHNSTON I.D. (1967). Astrophys.J., 150, 33.
- JOURNEL G. (1969). Thèse. Lille (France).
- KAKAR R.K. et POYNTER R.L. (1975). J.Mol.Spectrosc., 54, 475.
- KAUFMAN F. et DEL GRECO F.P. (1961). J. Chem.Phys., 35, 1895.
- KEGEL W.H. (1974). Astron. Astrophys., 32, 227.
- KEWLEY R., SASTRY K.V.L.N., WINNEWISSER M. et GORDY W. (1963). J.Chem.Phys., 39, 2856.
- KIM M.S., SMALLEY R.E. et LEVY D.H. (1976). 31th Symposium on molecular structure and spectroscopy. Columbus (U.S.A.).
- KLEMPERER W. (1970). Nature, 227, 1230.
- KRAUS J.D. (1966). Radioastronomy. Mc Graw Hill.
- KROTO H.W., SUFFOLK R.J. (1972). Chem.Phys.Lett., (a) 15, 545.
(b) 17, 213.
- KROTO H.W., LANDSBERG B.M., SUFFOLK R.J. et VODDEN A. (1974). Chem. Phys.Lett., 29, 265.
- KRISHNAJI et SRIVASTAVA S.L. (1967), J.Chem.Phys., 47, 1885.
- KUIJPERS P. et DYMANUS A. (1976). Chem.Phys.Lett., 39, 217.
- KUIJPERS P., TORRING T. et DYMANUS A. (1976). Chem.Phys. (a) 12, 309.
(b) 18, 401.
- LAIDLER K.J. (1949). J.Phys.Chem., 53, 712.
- LEES R.M. (1970). J.Mol.Spectrosc., 33, 124.
- LEES R.M. (1973). J.Mol.Spectrosc., 47, 286.
- LEGAN R.L., ROBERTS J.A., RINEHART E.A. et LIN C.C. (1965). J.Chem. Phys., 43, 4337.
- Spectromètre à cavité pour radicaux.
- Masers OH. Pompage collisionnel.
- Cellule plan parallèle.
- Molécules diatomiques.
- Spectromètre à radicaux libres.
- H₂⁺. Spectre Radiofréquence.
- Molécules diatomiques. Moment électronique.
- Modulateur Zeeman.
- OH. Effet Zeeman.
- OH. I.S. Excitation par électrons.
- Spectromètre MO conventionnel.
- Elargissement collisionnel.
- OH. Cinétique chimique.
- Masers OH. Pompage chimique.
- CS. Spectromètre pour molécules instables.
- BO₂. Double irradiation MO optique
- HCO⁺. raie I.S. non identifiée.
- H₂CS et F₂CS. Pyrolyse.
- (CH₃)₂CS. Pyrolyse.
- Elargissement collisionnel.
- BiBr. Spectre microonde.
- BiI - BiCl. Spectre microonde.
- Réactions hétérogènes. Cinétique.
- Méthode de moindres carrés.
- Méthode de moindres carrés.
- Elargissement collisionnel.

- LEIGHTON P.A. (1961). Photochemistry of air pollution. Academic Press.
- LEPARD D.W. (1970). J.Can.Phys., 48, 1664. Eléments de matrice du moment dipolaire
- LEQUEUX J. (1976). Symposium sur la formation stellaire. Genève, Suisse Nuages denses. Formation stellaire.
- LEQUEUX J. (1977). 21ème Colloque international d'Astrophysique. Spectroscopie du milieu I.S.
Liège (Belgique).
- LEVY D.H. et HINZE J. (1975). Astrophys.J., 200, 236. CH . Structure magnétique hyperfine.
- LIDE D.R. (1967). Nature, 213, 694. OH . Coefficients d'émission spontanée.
- LITVAK M.M., Mc WORTHER A.L., MEEKS M.L. et ZEIGER H.J. (1966). Phys. OH . I.S. Mécanismes de pompage.
Rev.Lett., 17, 821.
- LITVAK M.M. (1969). Astrophys.J., 156, 471. OH . I.S. Mécanismes de pompage.
- LITVAK M.M. (1972) dans CARSON et ROBERTS (1972). Masers I.S. Théorie.
- LITVAK M.M. et DICKINSON D.F. (1972). Astrophys.Lett., 12, Masers OH. Pompage P.I.R.
- LITVAK M.M. (1974). Ann.Rev.Astron.Astrophys., 12, 97. Masers I.S. Théorie.
- LOVAS F.J. (1977). 5ème Colloque sur la Spectroscopie moléculaire à Molécules d'intérêt astrophysique.
haute résolution. Tours (France).
- LOW W. et RAMBERG Y. (1955). Bull.Res.Counc. Israel, 5A, 40. Spectromètre M.O. pour radicaux libres.
- LUCAS R. (1976). Thèse. Paris VI. France CO . CS . Sections efficaces
collisionnelles.
- LUCY L.B. (1971). Astrophys.J., 163, 95. Transfert radiatif.
- LUIJDENDIJK S.C.M. (1973). Thèse. Utrecht (Pays-Bas) Elargissement collisionnel.
- LURIE B.N. et ANDERSON J.M. (1975). Chem.Phys.Lett., 36, 614. Calcul de l'élargissement OH-OH.
- MAC CARROL B. (1970). Rev.Sci.Instr., 41, 279. Décharge microonde.
- MAC KENZIE A., MULCAHY M.F.R. et STEVEN J.R. (1973). J.Chem.Phys., OH . Cinétique chimique.
59, 3244.
- MAILLARD J.P., CHAUVILLE J. et MANTZ A.W. (1976). J.Mol.Spectrosc., OH . Spectre de rotation-vibration.
63, 120.
- MARLIERE C., BURIE J. et DESTOMBES J.L. (1972). Comptes Rendus Acad. Spectromètre M.O. Radicaux libres.
Sci., 275B, 315
- MARLIERE C. (1973). Thèse. Lille (France). Spectromètre M.O. : SO-NS-CS-OH.
- MARSHALL S.A. et WEBER J. (1957). Rev.Sci.Instr., 28, 134. Cellule plans parallèles.
- MEERTS W.L. et DYMANUS A. (1972). J. Mol.Spectrosc., 44, 320. NO . Spectre radiofréquence.
Dédoublément A.
- MEERTS W.L. et DYMANUS A. (1973). Chem.Phys.Lett., 23, 45. OH . Moment dipolaire.
- MEERTS W.L. and DYMANUS A. (1974). Astrophys.J., 187, L45. SH . Spectre microonde.
- MEERTS W.L. (1975). Thèse. Université de Nijmegen. Pays-Bas. SH . OH . Résonance électrique en jet
moléculaire.
- MEERTS W.L. et DYMANUS A. (1975). Can.J.Phys., 53, 2123. SH et OH . Résonance électrique en jet
moléculaire.

- MEERTS W.L. (1977). Chem.Phys.lett., 46, 24.
- MERER A.J. (1972). Mol.Phys., 23, 309.
- MESCHI D.J. et MYERS R.J. (1959). J. Mol.Spectrosc., 3, 405.
- MITCHELL A.C.B. et ZEMANSKY M.W. (1961). Résonance radiation and excited atoms. Cambridge University Press.
- MIZUSHIMA M. (1972). Phys.Rev., A5, 143.
- MOCKLER R.C. et BIRD G.R. (1955). Phys.Rev., 98, 1837.
- MOORE E.A. et BROIDA H.P. (1961). J.Res.Nat.Bur.Standards.Sect.A., 63 279.
- MOORE R.A. et RICHARDS W.G. (1971). Phys.Scripta, 3, 223.
- MORGAN J.E. et SCHIFF H.I. (1963). Can.J.Chem., 41, 903.
- MORINO Y. (1973). J.Mol.Struct., 19, 1.
- MULCAHY et SMITH (1973). J.Chem.Phys., 59, 3244.
- NERF R.B. (1975). J.Mol.Spectrosc., 58, 451 et 479.
- NERF R.B. et SONNENBERG M.A. (1975). J.Mol.Spectrosc., 58, 474.
- NETTERFIELD R.P., PARSONS R.W. et ROBERTS J.A. (1972). J.Phys.B., 5, 146.
- NGUYEN Q.RIEU et GUIBERT J. (1977). Congrès de la Société française de Physique. Poitiers (France). A paraître dans : J.Physique.
- OKA T. (1969). Can.J.Phys., 47, 2343.
- OLSON D.S., BRITT C.O., PRARASH V. et BOGGS J.E. (1973), J.Phys.B., 6, 206.
- PACEY P.D. et POLANYI J.C. (1971). Appl.Opt., 10, 1725.
- PARSONS R.W. et ROBERTS J.A. (1965). J.Mol.Spectrosc., 18, 412.
- PELLING M. (1977). M.N.R.A.S., 178, 441.
- PHILIPPS L.F. et SCHIFF H.I. (1962). J.Chem.Phys., 37, 1233.
- POIRIER R.V. et CARR W.R.Jr (1971). J.Phys.Chem., 75, 1593.
- POWELL F.X. et LIDE D.R.Jr. (1964). J.Chem.Phys., 41, 1413.
- POWELL F.X. et LIDE D.R.Jr. (1965). J.Chem.Phys., 42, 4201.
- POWELL F.X. et JOHNSON D.R. (1969). J.Chem.Phys., 50, 4596.
- POYNTER R.L. et BEAUDET R.A. (1968). Phys.Rev.Lett., 21, 305.
- RADFORD H.E. (1961). Phys.Rev., 122, 114.
- RADFORD H.E. (1962). Phys.Rev., 126, 1035.
- RADFORD H.E. et BROIDA H.P. (1962). Phys.Rev., 128, 231.
- RADFORD H.E. (1964). Phys.Rev.Letters, 13, 534.
- RADFORD H.E. (1966). Rev.Sci.Instr., 37, 790.
- RADFORD H.E. (1968). Rev.Sci.Instr., 39, 1687.
- OH . Calcul du spectre M.O.
- Molécules diatomiques. Calcul par perturbation.
- S₂O . Spectre microonde.
- OH . Calcul par perturbation.
- CS . Spectre microonde.
- OH . Spectre UV.
- OH . Calcul par perturbation.
- OH . Cinétique chimique.
- Radicaux libres. Revue.
- OH . Cinétique chimique.
- Elargissement collisionnel.
- Elargissement collisionnel.
- Elargissement collisionnel.
- Molécules I.S. Masers.
- Double irradiation M.O.
- Elargissement collisionnel.
- Cinétique chimique. Diffusion.
- Elargissement collisionnel.
- OH . I.S. Recouvrement de raies.
- OH . Cinétique chimique.
- Cinétique chimique.
- SO . Spectre microonde.
- OH . Spectre microonde.
- BrO . Spectre microonde.
- OH . Spectre microonde.
- OH . R.P.E. Effet Zeeman.
- OH . R.P.E. Structure hyperfine.
- CN . Moments électroniques.
- OH . Spectre microonde.
- Spectromètre microonde.
- Spectromètre à cavité . OH .

- RADFORD H.E., EVENSON K.M. et HOWARD C.J. (1974). *J.Chem.Phys.*, 60, 3178.
- RAO K.N. et MATHEWS C.W. (1972). *Molecular Spectroscopy : Modern Research*. Academic Press.
- REED J.F. et RABINOVITCH B.S. (1955). *J.Phys.Chem.*, 59, 261.
- RINEHART E.A., KLEEN R.H. et LIN C.C. (1960). *J.Mol.Spectrosc.*, 5, 458.
- RINEHART E.A., LEGAN R.L. et LIN C.C. (1965). *Rev.Sci.Instr.*, 36, 511.
- ROBERTS J.A. (1969). *Rev.Sci.Instr.*, 40, 935.
- ROGERS A.E.E. et BARRETT A.H. (1968). *Astrophys.J.*, 151, 163.
- ROSSEELS P. et LESECO B. (1975). Non publié.
- RYDBECK O.E.H., ELLDER J. et IRVINE W.M. (1973). *Nature*. 246, n°5434, 466.
- RYDBECK O.E.H., ELLDER J., IRVINE W.M. SUME A. et HJALMARSON A. (1974), *Astron.Astrophys.*, 34, 479.
- RYDBECK O.E.H., KOLLBERG E., HJALMARSON A., SUME A., ELLDER J. et IRVINE W.M. (1976). *Astrophys.J.Supp.Ser.*, 31, 333.
- SAITO S. (1969). *Bull.Chem.Soc.Japan*, 42, 667.
- SAITO S. (1970). *J.Chem.Phys.*, 53, 2544L.
- SAITO S. et AMANO T. (1970). *J.Mol.Spectrosc.*, 34, 383.
- SAITO S. (1972). *Astrophys.J.*, 178, L95.
- SAITO S. (1973). *J.Mol.Spectrosc.*, 48, 530.
- SANDERS T.M., SCHALOW A.L. et TOWNES C.H. (1953). *Phys.rev.*, 89, 1158.
- SAYKALLY R.J., DIXON T.A., ANDERSON T.G., SZANTO P.G. et WOODS R.C. (1976). *Astrophys.J.*, 205, L101.
- SCHWARZ R. et DREIZLER H. (1972). *Z.Natürforsch*, 27a, 708.
- SHAFER R. et GORDON R.G. (1973). *J.Chem.Phys.*, 58, 5422.
- SHIMODA K. (1959). *J.Phys.Soc.Japan*, 14, 954.
- SNYDER L.E., BUHL D., ZUCKERMAN B. et PALMER P. (1969). *Phys.Rev.Lett.*, 22, 679.
- SOLOMON J.E., JOHNSON D.R. et CHUN C.LIN (1968). *J.Mol.Spectrosc.*, 27, 517.
- SOLOMON P.M. (1968). *Nature*, 217, 334.
- STEACIE E.W.R. (1954). *Atomic and free radical reactions*. Reinhold Publ.
- STORY I.C., METCHNIK V.I. et PERSONS R.W. (1971). *J.Phys.B.*, 4, 593.
- STUHL F. et NIKI H. (1972). *J.Chem.Phys.*, 57, 3671.
- SUART R.D., DAWSON Ph. et KIMBELL G.H. (1972). *J.Appl.Phys.*, 43, 1022.
- SUGDEN T.M. et KENNEY C.N. (1965). *Microwave spectroscopy of gases*. D. van Nostrand.
- HO₂ . Spectre L.M.R.
- Cinétique chimique . Diffusion.
- Elargissement collisionnel.
- Elargissement collisionnel.
- Elargissement collisionnel.
- OH . Collisions avec particules chargé.
- Stabilisation de phase.
- CH . I.S. Spectre microonde.
- CH . I.S. Spectre microonde.
- CH . I.S. Spectre microonde.
- SO . Pyrolyse.
- SO(¹Δ) . Spectre microonde.
- NCO . Spectre microonde.
- HCO . DCO . Spectre microonde.
- IO . Spectre microonde.
- OH . Spectre microonde.
- N₂H⁺ . Spectre microonde. .
- Double irradiation . RF . M.O.
- Elargissement collisionnel.
- Double irradiation.
- H₂CO . Milieu I.S.
- SO . Effet Zeeman.
- OH . I.S..Pompage collisionnel.
- Elargissement collisionnel.
- OH . Cinétique chimique.
- Photolyse de (CS₂ + O₂) .

- SWINGS P. et ROSENFELD L. (1937). *Astrophys. J.*, 86, 483.
- SYMONDS J.L. (1965). *Nature*, 208, 1195.
- TER HAAR D. et PELLING M.A. (1974). *Rep.Proc. Phys.*, 37, 481
- TER MEULEN J.J. (1970). *Quat. Report. n°32*. Université de Nijmegen (Pays-Bas).
- TER MEULEN J.J. et DYMANUS A. (1971). *26th Symposium on Molecular Structure and Spectroscopy*. Columbus.
- TER MEULEN J.J. (1972). *Quartely Report n°3*. Université de Nijmegen. (Pays-Bas).
- TER MEULEN J.J. et DYMANUS A. (1972). *Astrophys. J.*, 172, L21.
- TER MEULEN J.J., MEERTS W.L., VAN MIERLO G.W.M. et DYMANUS A. (1976). *Chem. Phys. Lett.*, 36, 1031.
- TER MEULEN J.J. (1976). *Thèse*. Université de Nijmegen. (Pays-Bas).
- TOWNES C.H. et SCHANLOW A.L. (1955). *Microwave Spectroscopy*. Mc Graw Hill.
- TRAINOR D.W. et VON ROSENBERG C.W. (1974). *J. Chem. Phys.*, 61, 1010.
- TUCKER K.D., KUTNER M.L. et THADDEUS P. (1974). *Astrophys. J.*, 193, L115.
- TURNER B.E. (1966). *Nature*, 212, 184.
- TURNER B.E. (1970). *J. Roy. Astron. Soc. Canada*, 64, 221.
- TURNER B.E., PALMER P. et ZUCKERMAN B. (1970). *Astrophys. J.*, 160, L125.
- TURNER B.E. et ZUCKERMAN B. (1974). *Astrophys. J.*, 187, L59.
- TURNER B.E. (1974). *Astrophys. J.*, 189, L137.
- TURNER B.E. et ZUCKERMAN B. (1974). *Astrophys. J.*, 187, L59.
- VAN VLECK J.H. (1929). *Phys. Rev.*, 33, 467.
- VAN VLECK J.H. (1951). *Rev. Mod. Phys.*, 23, 213.
- VESETH L. (1970). *J. Phys. B.*, 3, 1677.
- VESETH L. (1971 a). *Mol. Phys.*, 20, 1057.
21, 287.
- VESETH L. (1971 b). *J. Mol. Spectrosc.*, 38, 228.
- VESETH L. (1972). *J. Mol. Spectrosc.*, 44, 251.
- VESETH L. (1973). *Mol. Phys.*, 25, 333.
- VUILSTEKE A.A. (1960). *Elements of maser theory*. D. Van Nostrand Company.
- CH . I.S. Spectre optique.
- OH . I.S. Pompage collisionnel.
- Masers OH et H₂O . *Revue*.
- OH . Cinétique chimique.
- OH . Spectre microonde.
- OH . Pompage UV.
- OH . Spectre microonde.
- OH . Spectre microonde.
- OH . Jet moléculaire. Impact électronique. Inversion.
- OH . Cinétique chimique.
- CCH. I.S. Spectre microonde.
- OH . Calcul des A_{ij}.
- OH . I.S. Mécanisme de pompage.
- OH . I.S. Spectre microonde.
- CH. I.S. Spectre microonde.
- OH . Comètes. Pompage UV.
- CH . I.S. Spectre microonde.
- Molécules diatomiques.
- Molécules diatomiques. Moments Cinétiques.
- Molécules diatomiques. Distorsion centrifuge.
- Molécules diatomiques. Calcul par perturbation.
- Molécules diatomiques. Distorsion centrifuge.
- Molécules diatomiques. Diagonalisation directe.
- BaH - BaD . Structure fine.
- Diagonalisation directe.

- WANNIER P.G., ENCRENAZ P.J., WILSON R.W. et PENZIAS A.A. (1974). Astrophys.J., 190, L77.
- WELIACHEW L. (1971). Astrophys.J., 167, L47.
- WEINREB S., BARRETT A.H., MEEKS M.L. et HENRY J.C. (1963). Nature, 200, 829.
- WESTENBERG A.A. et DE HAAS N. (1965). J.Chem.Phys., 43, 1550.
- WESTENBERG A.A., DE HAAS N. et ROSCOE J.M. (1970). J.Phys.Chem., 74, 3431.
- WESTENBERG A.A. et DE HAAS N. (1972). J.Chem.Phys., 57, 5375.
- WESTENBERG A.A. et DE HAAS N. (1973). J.Chem.Phys., 58, 4061 et 4066.
- WHITING E.E. et NICHOLLS R.W. (1974). Astrophys.J.Suppl.Ser., 235, 271.
- WICKE B.G., FIELD R.W. et KLEMPERER W. (1972). J.Chem.Phys., 56, 5758.
- WINNEWISSER M., SASTRY K.V.L.N., COOK R.L. et GORDY W. (1964). J.Chem. Phys., 41, 1687.
- WINNEWISSER G. et COOK R.L. (1968). J.Mol.Spectrosc., 28, 266.
- WINNEWISSER M. (1971). Zeit.Ang.Phys., 30, 359.
- WINNEWISSER G, MEZGER P.G. et BREUER H.D. (1974). Interstellar molecules. Dans "Topics in Current Chemistry" vol.44. Springer. Verlag.
- WISE H. et ABLow C.M. (1958). J.Chem.Phys., 29, 634.
- WITTKÉ J.P. et DICKE R.H. (1956). Phys.rev., 103, 620.
- WODARCZYK F.J. et WILSON E.B., J.Mol.Spectrosc. (1971), 37, 445.
- WOLINSKI G. (1977). Charl.Hebd., 371, 18.
- WOLLRAB J.E. et RASMUSSEN R.L. (1973). Rev.Sci.Instr., 44, 177.
- WOOD B.J. et WISE H. (1958). J.Chem.Phys., 29, 1416.
- WOODS R.C. (1973). Rev.Sci.Instr., 44, 274 et 282.
- WOODS R.C. et DIXON T.A. (1974). Rev.Sci.Instr., 45, 1122.
- WOODS R.C., DIXON T.A., SAYKALLY R.J. et SZANTO P.G. (1975). Phys.Rev. Lett., 35, 1269.
- WOODS R.C. (1977 a). Communication privée.
- WOODS R.C. (1977 b). 5ème Colloque sur la spectroscopie moléculaire à haute résolution. Tours (France).
- ZARE R.N., SCHMELTEKOPF A.L., HARROP W.J. et ALBRITTON D.L. (1973). J. Mol.Spectrosc., 46, 37.
- HCN .I.S. Structure hyperfine.
- OH . Galaxies extérieures.
- OH . I.S. Première détection.
- OH . Cinétique chimique.
- Intensité des transitions électroniques
- CO . Spectre radiofréquence. Analyse du spectre.
- SO . Spectre microonde.
- Cellule plans parallèles.
- Spectromètre microonde.
- Réactions chimiques hétérogènes.
- Structure hyperfine de H.
- Double irradiation RF - MO.
- Spectromètre M.O. à cavité.
- Réactions chimiques hétérogènes.
- Spectromètre microonde.
- Spectromètre microonde. Traitement de signal.
- HCO⁺ . Spectre microonde.
- Molécules instables. Ions moléculaires.
- Spectre M.O.
- Molécules diatomiques.

