

THESE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES
ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE SPECIALITÉ

par

El-Hadji Abib N'GOM

*

CONTRIBUTION A L'ETUDE DU SPECTRE MICRO-ONDES DE L'ACIDE NITRIQUE

Etat excité de vibration V_9



Soutenu le 27 Novembre ¹⁹⁷⁹ devant la Commission d'examen

Membres du Jury

M. WERTHEIMER	<i>Président</i>
M. JOURNAL	<i>Rapporteur</i>
M. BELLET	<i>Examineur</i>
M. DEMAISON	<i>Examineur</i>

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué à l'U.E.R. de Physique Fondamentale de l'Université des Sciences et Techniques de Lille, dans le Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne, Laboratoire associé au C.N.R.S. n° 249 dirigé par Monsieur le Professeur WERTHEIMER.

Je remercie très vivement Monsieur le Professeur WERTHEIMER de m'avoir bien accueilli dans son laboratoire et de m'avoir fait l'honneur de présider le Jury.

J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur le Professeur JOURNEL qui a été à l'origine de cette étude et qui en a suivi les différentes phases avec un intérêt constant.

Mes vifs remerciements vont à Monsieur le Professeur BELLET et à Monsieur DEMAISON qui m'ont fait l'honneur de juger ce travail.

Monsieur DEMAISON s'est toujours intéressé à cette étude et m'a beaucoup aidé par ses précieuses suggestions. Qu'il soit assuré de toute ma reconnaissance.

Je remercie Monsieur ROSSEELS pour sa sincère collaboration.

Je remercie également toute l'équipe du laboratoire en particulier J.L. DESTOMBES, Mme DEMUYNCK, R. BUSTREEL et B. LEMOINE ainsi que mon ami J.M. CARPENTIER.

J'accorde ma reconnaissance à Monsieur GUILLOU, Monsieur CHAPPEY, Monsieur KERGREISS et Monsieur AUCLAIR de

l'Université de Paris XII.

*Je remercie enfin tous ceux qui de loin ou de près
ont contribué à l'élaboration de cette thèse, en particulier
Madame PAEPEGAEY pour la frappe et Monsieur RAFFAUD pour la
reproduction des schémas.*

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION		1
Chapitre 1	Dispositif expérimental	3
1 - 1	Rappels sur la technique de spectroscopie Stark.	3
1 - 2	Techniques de moyennage.	4
Chapitre 2	Spectre de la molécule d'acide nitrique $H^{14} NO_3$	8
2 - 1	Spectre de rotation dans l'état fondamental de vibration.	8
2 - 2	Etats excités de vibration.	10
Chapitre 3	Identification du 1er état excité ν_9 456 cm^{-1}	14
3 - 1	Critères d'identification utilisés.	14
3-1-1	Remarques sur les intensités des raies.	14
3-1-2	Remarques sur la répartition spectrale de l'état fondamental - choix d'une zone de fréquence pour l'étude des transitions de type μ_a .	15
3-1-3	Structure quadripolaire.	17
3-1-4	Effet Stark utilisable pour les branches R et Q de faible J.	20
3 - 2	Etude expérimentale.	
3-2-1	Identification des branches $^a Q_{0-1}$ dans la zone 8 - 12 GHz - Détermination de $\frac{A - C}{2}$ et de κ .	21
3-2-2	Extension du spectre des branches Q.	27
3-2-3	Identification des branches R par effet Stark - Détermination de $\frac{A + C}{2}$.	28

Chapitre 4	Paramètres d'ordre 0 et d'ordre 1 de Watson de $H^{14} NO_3$ dans l'état excité ν_9 456 cm^{-1} .	32
4 - 1	Hamiltonien total de la toupie asymétrique.	32
4 - 2	Paramètres de Watson de $H^{14} NO_3$.	33
4 - 3	Remarques sur le modèle théorique choisi.	45
CONCLUSION		47
Annexe	Branche $^a Q_{2-1}$ de l'état ν_7 579 cm^{-1} .	49
BIBLIOGRAPHIE		50

INTRODUCTION

La détection de l'acide nitrique à partir du sol dans la haute atmosphère [17] a suscité un vif intérêt pour l'étude spectroscopique de cette molécule.

Le dosage de l'acide nitrique stratosphérique nécessaire à la compréhension de son rôle dans le cycle de l'ozone, est un problème difficile à résoudre et les techniques de spectrométrie d'absorption infrarouge sont actuellement les plus appropriées. La mise en oeuvre de cette technique suppose une bonne connaissance des spectres de rotation et de rotation-vibration et la spectroscopie micro-ondes s'avère alors un outil indispensable dans la détermination des paramètres spectroscopiques de la molécule.

Dans ce travail, nous avons dans un premier chapitre, décrit le dispositif expérimental. L'introduction dans le traitement du signal de techniques de "moyennage" qui permettent l'obtention de rapports signal sur bruit élevés, nous ~~est~~ conduit à comparer la sensibilité du spectromètre Stark utilisé avec celle de spectromètres existant dans d'autres laboratoires. Cette comparaison a été effectuée sur la raie $0 + 1$ de l'isotope $^{18}\text{O} \text{ C } ^{34}\text{S}$ dans l'état fondamental de vibration qui présente une intensité de l'ordre de $8 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^{-1}$.

Dans les chapitres suivants, nous avons identifié le premier état excité de vibration ν_9 456 cm^{-1} correspondant à la torsion de OH.

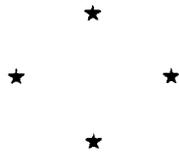
Les résultats concernant ce premier état excité étant inexistant, nous nous sommes appuyés sur les résultats ~~concernant~~ ^{connus} l'état fondamental de vibration : les figures d'absorption dues à la structure quadripolaire ont même allure que celles de l'état fondamental ; la comparaison du comportement des composantes Stark des raies de l'état excité et de celles de l'état fondamental a

aussi souvent conduit à l'identification dans l'état ν_9 des transitions associées aux J les plus faibles.

Le calcul du spectre à l'aide du hamiltonien de WATSON et la comparaison de ce calcul avec les résultats expérimentaux nous ont amenés à émettre l'hypothèse d'une rotation interne du groupement OH.

Nous donnons dans la conclusion des indications facilitant l'identification du spectre de branche Q du second état excité ν_7 579 cm^{-1} .

CHAPITRE 1



DISPOSITIF EXPERIMENTAL

1 - 1 Rappels sur la technique de spectroscopie Stark

Le relevé du spectre de HNO_3 a été effectué à l'aide du spectromètre à modulation Stark classique [27].

Les descriptions de ce spectromètre font l'objet de nombreuses publications [28 - 29] et nous nous limiterons à un bref rappel des caractéristiques des différentes parties du spectromètre. Dans la zone de fréquences, 8 - 12 GHz, nous utilisons comme source micro-ondes un carcinotron verrouillé en phase à partir d'un synthétiseur ADRET 6300 (110 MHz) programmable, ce qui permet le balayage linéaire des sources et le marquage en fréquences. Dans la zone de fréquences plus élevées, un deuxième étage de stabilisation, à partir du carcinotron 8 - 12 GHz est utilisé pour la conduite d'une série de klystrons.

La modulation de l'absorption par effet Stark est obtenue à l'aide d'un générateur en créneaux de fréquence 25 KHz. La tension délivrée sur l'électrode de la cellule d'interaction est réglable continuellement entre 0 et 1500 V.

Après détection du signal hyperfréquence et amplification, une démodulation synchrone centrée sur la fréquence de modulation de l'absorption est effectuée à l'aide d'un amplificateur ^{à détection synchrone} 25 KHz construit au laboratoire.

Si dans la plupart des cas l'utilisation de la seule détection synchrone se révèle suffisante, il faut noter que l'obtention d'un rapport signal sur bruit important est lié à l'utilisation de fortes constantes d'intégration, ce qui entraîne un balayage très lent de la source.

Les valeurs de ces constantes de temps deviennent prohibitives lorsque les signaux à détecter sont très faibles.

Il nous a alors semblé utile de tester la possibilité de mise en oeuvre au laboratoire de techniques de moyennage comparables dans leur principe à celles utilisées sur des spectromètres existants [30].

1 - 2 Techniques de moyennage (fig. 1)

On choisit une constante de temps d'intégration de l'amplificateur à détection synchrone raisonnable.

Le signal obtenu est traité à l'aide d'un moyeneur numérique multicanaux de type "Schlumberger" MN2V. Ce traitement exige un signal répétitif et par conséquent la possibilité d'un balayage de source répétitif synchronisé sur le cycle d'accumulation du moyeneur.

Le balayage est réalisé à l'aide du tiroir auxiliaire interpolateur de l'ADRET 6300, ce tiroir permet en effet la vobulation d'une fréquence synthétisée, à partir d'un signal externe.

Le signal externe est constitué par une tension variable linéairement entre -5 et +5 volts, que l'on appellera tension de balayage.

Les valeurs crêtes de cette tension entraînent une excursion en fréquence maximum possible de ± 10 KHz autour de la fréquence centrale.

Des possibilités d'excursion plus importantes existent mais les qualités de la source se dégradent alors très nettement.

Au niveau d'une source hyperfréquence de 10 GHz, on peut obtenir une excursion de ± 1 MHz.

Cette excursion si elle reste relativement faible permet dans bien des cas la description complète du signal d'absorption.

La tension de balayage est en fait obtenue par la conversion numérique analogique des adresses des canaux du moyeneur, ce qui constitue un interface entre le moyeneur et le synthétiseur ADRET (B.T. sur la fig. 1). A chacun des canaux du moyeneur numé-

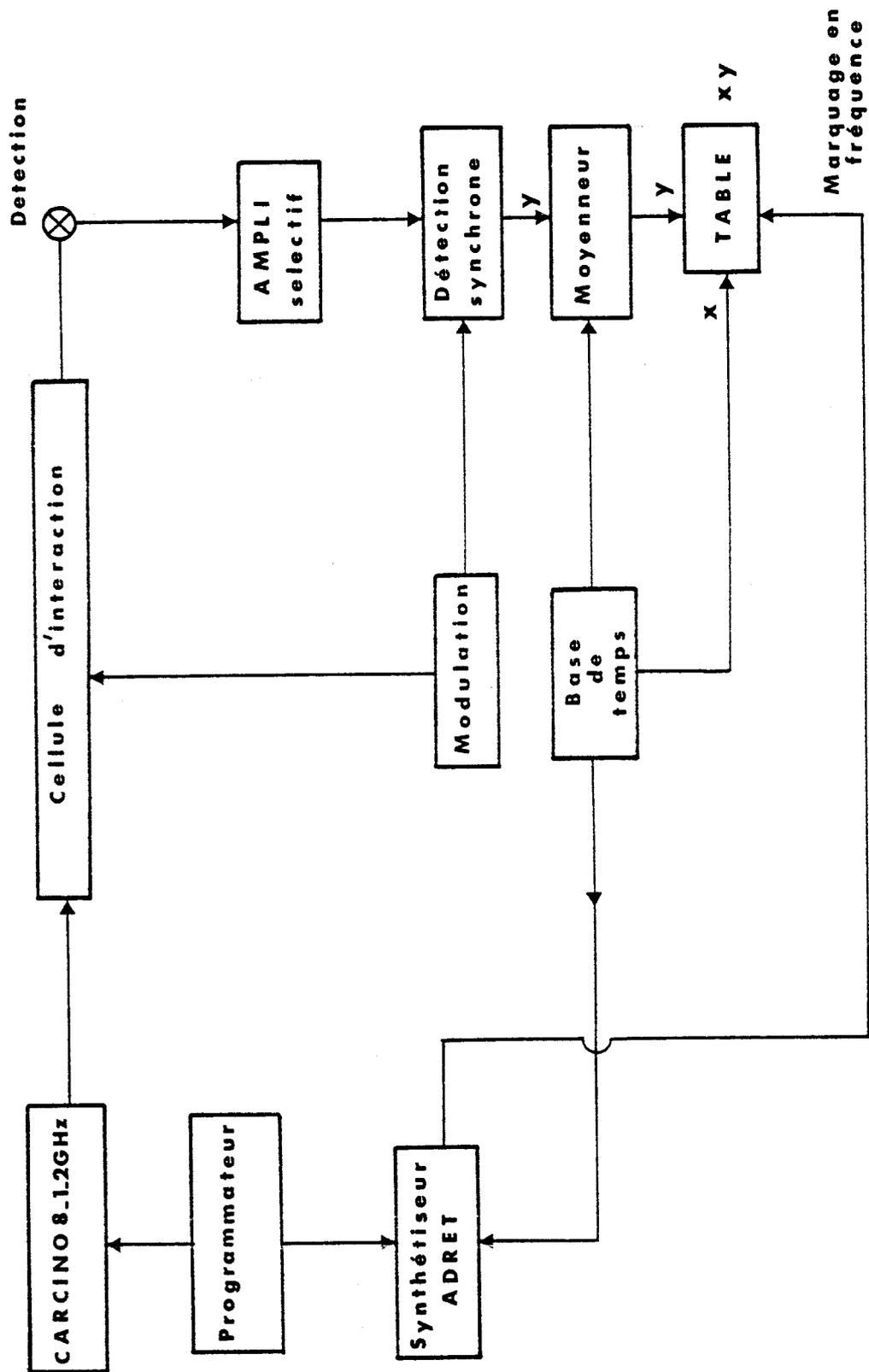


Figure 1 A D S + moyennneur.



rique l'interface fait correspondre une valeur de la tension de balayage.

La commande du cycle du moyeneur entraîne donc également l'évolution de la tension de balayage qui prend alors la forme d'une rampe linéaire décrite par palier (fig. 2).

Le balayage de la fréquence au niveau d'une source 10 GHz s'effectue donc de la même façon avec un pas maximum de $\frac{2}{n}$ MHz fig. (2), où n est le nombre de canaux du moyeneur.

On choisit le temps de passage T sur la raie d'absorption et l'excursion de fréquence nécessaire. Le moyeneur comportant n canaux (256 ou 512), si on appelle τ le temps d'incrémentatation par canal, la relation qui lie T et τ s'écrit $T = n\tau$, τ peut varier entre 1 μ s et 1 s ; en utilisant 256 canaux les temps de balayage du signal s'échelonnent entre 256 μ s et 256 s.

Le temps T sera toujours choisi de l'ordre de 50 à 100 fois la constante de temps de l'A D S.

Le retour de la rampe à l'origine s'effectue en un temps réglable conditionné par la réponse des asservissements (0.1 ms à 10 s) et le cycle ne recommence qu'après un temps d'attente t_a réglable de 10 μ s à 5 s.

Ce temps d'attente t_a est choisi en fonction de la constante de temps de la voie mesure. Le marquage en fréquence s'effectue à partir du tiroir interpolateur de l'ADRET à l'aide d'un interface numérique de marquage. On dispose alors de 21 marqueurs dont l'espacement correspond à 10 % de la plage d'excursion.

Cet appareillage permet un nombre de balayage qui n'est limité que par la stabilité du signal d'absorption. Le gain en rapport signal sur bruit est alors proportionnel à la racine du nombre de passage.

Nous avons utilisé cette technique de moyennage en essayant de la comparer avec celle utilisée par R.C. WOODS qui dispose d'un ordinateur remplissant les deux fonctions de conduite de source et de traitement du signal.

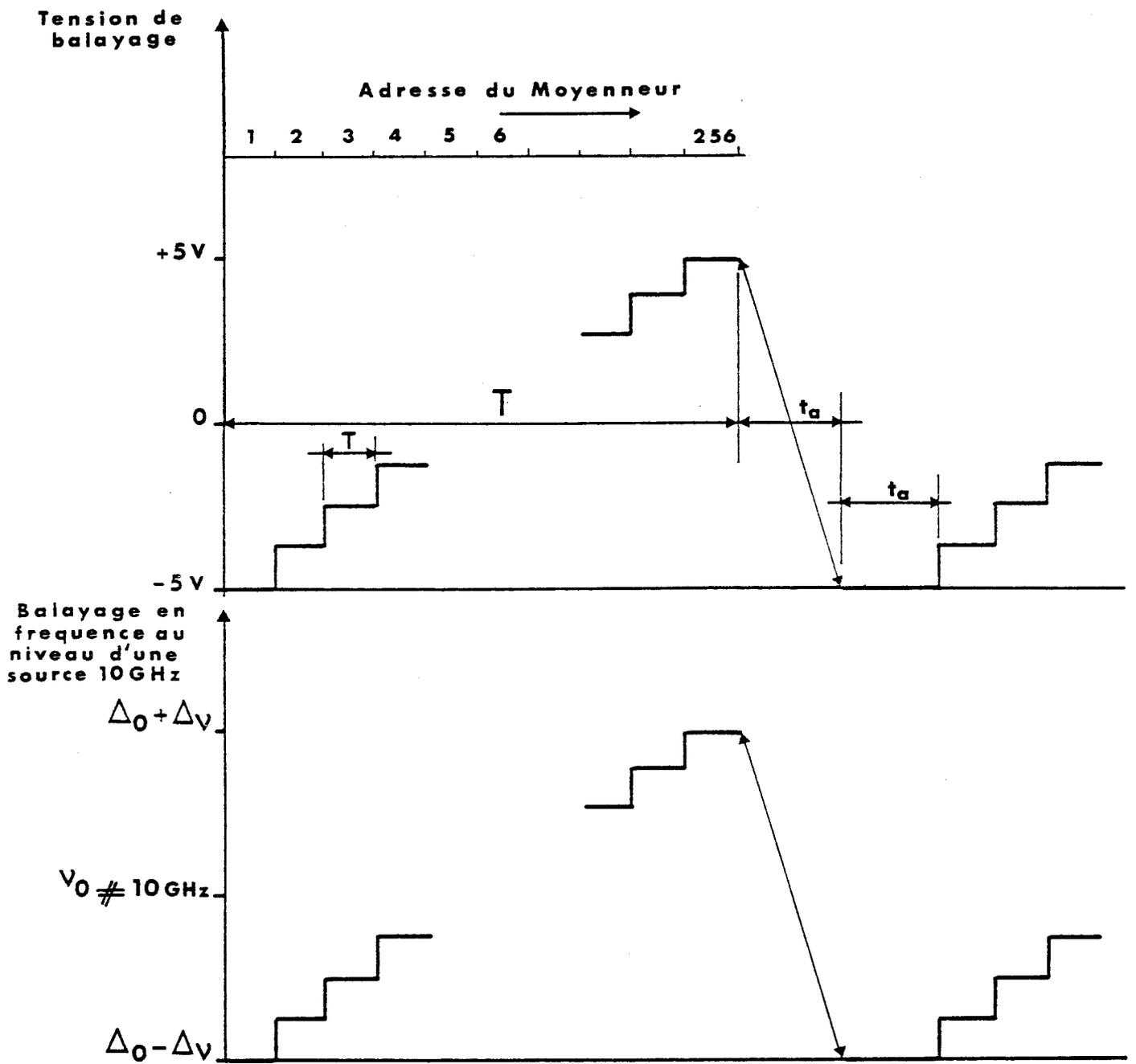


Figure 2



La figure (3) donne le schéma synoptique de ce spectromètre qui ne se différencie que par la facilité d'emploi ; le choix des paramètres expérimentaux étant évidemment beaucoup plus souple.

Les performances du spectromètre de R.C. WOODS ont été testées par l'étude de la transition $0 \rightarrow 1$ de l'isotope $^{18}\text{O C}^{34}\text{S}$ dans l'état fondamental de vibration.

L'intensité correspondant à cette transition est de l'ordre de $810^{-10} \text{ cm}^{-1}$.

R.C. WOODS décrit l'absorption (raie et composante Stark) sur 7 MHz entre 11117.5 MHz et 11124.50 MHz ; il utilise une constante de temps de détection synchrone $\theta = 300$ ms un temps de balayage T de 30 s et un temps d'attente $t_a = 5$ s.

Après 1100 passages, il obtient en 11 heures d'expérience le signal de la fig. (4).

Nous avons repris ce test avec l'appareillage précédemment décrit en nous plaçant dans des conditions expérimentales sensiblement identiques. Il nous est cependant impossible de balayer une plage de fréquences aussi importante et nous nous sommes limités à l'excursion maximum dont nous disposons : ± 1 MHz autour de 11120.000 MHz.

Nous avons choisi $\theta = 500$ ms, $T = 50$ s et $t_a = 5$ s. Les figures (5), (6), (7) donnent les résultats correspondant à 20, 125 et 561 passages (il ne nous a pas semblé utile de mener l'expérience au-delà de ce nombre de passages déjà très important).

Il est à noter que le gain en rapport signal sur bruit suit de façon remarquable la loi en \sqrt{N} : 20 passages permettent d'obtenir un rapport signal sur bruit expérimental de l'ordre de 3, 125 passages un signal sur bruit de l'ordre de 8 et 561 passages un signal sur bruit de 15. Les racines carrées des nombres de passages sont dans le rapport 3, 7, 5 et 15, 9. Ceci confirme que les performances de la technique de moyennage utilisée au laboratoire peuvent se comparer aux techniques purement numériques.

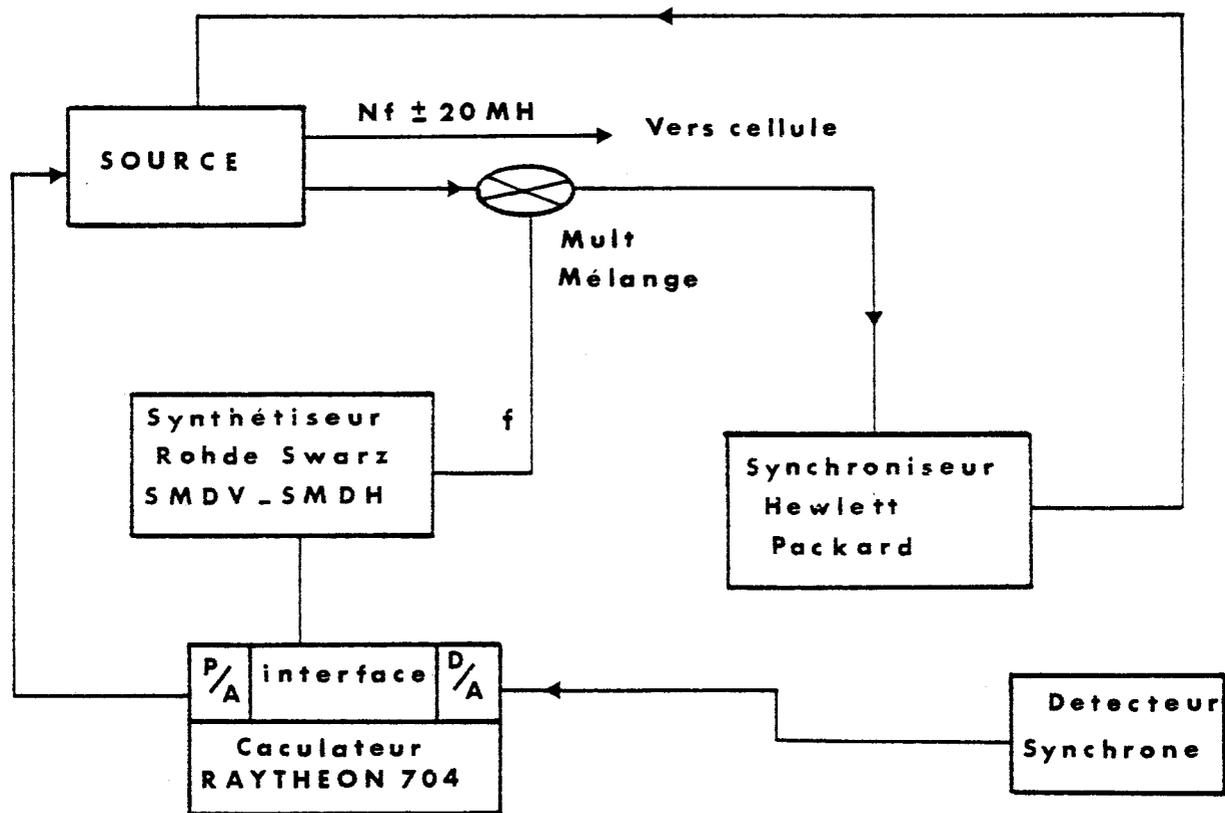


Figure 3



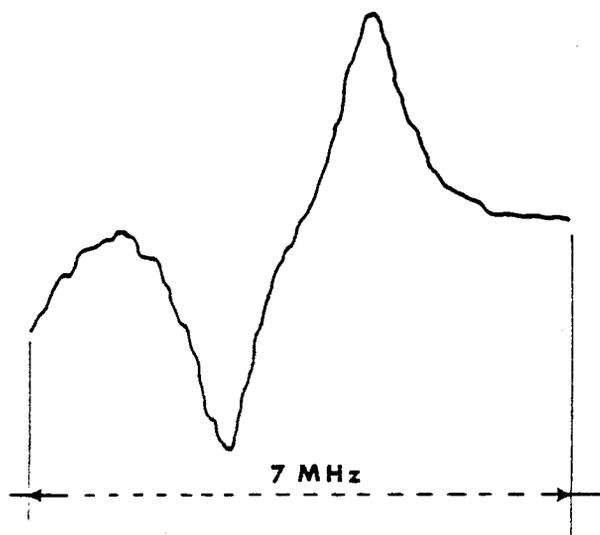


Figure 4

transition $0 \rightarrow 1$ de $^{18}\text{O C } ^{34}\text{S}$ état fondamental
 $I = 8 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^{-1}$

$\theta = 300 \text{ ms}$

$P = 50 \text{ mTorr}$

$T = 30 \text{ s}$

$v_s = 250 \text{ V}$

$t_a = 5 \text{ s}$

1100 passages durée d'expérience 11 H.



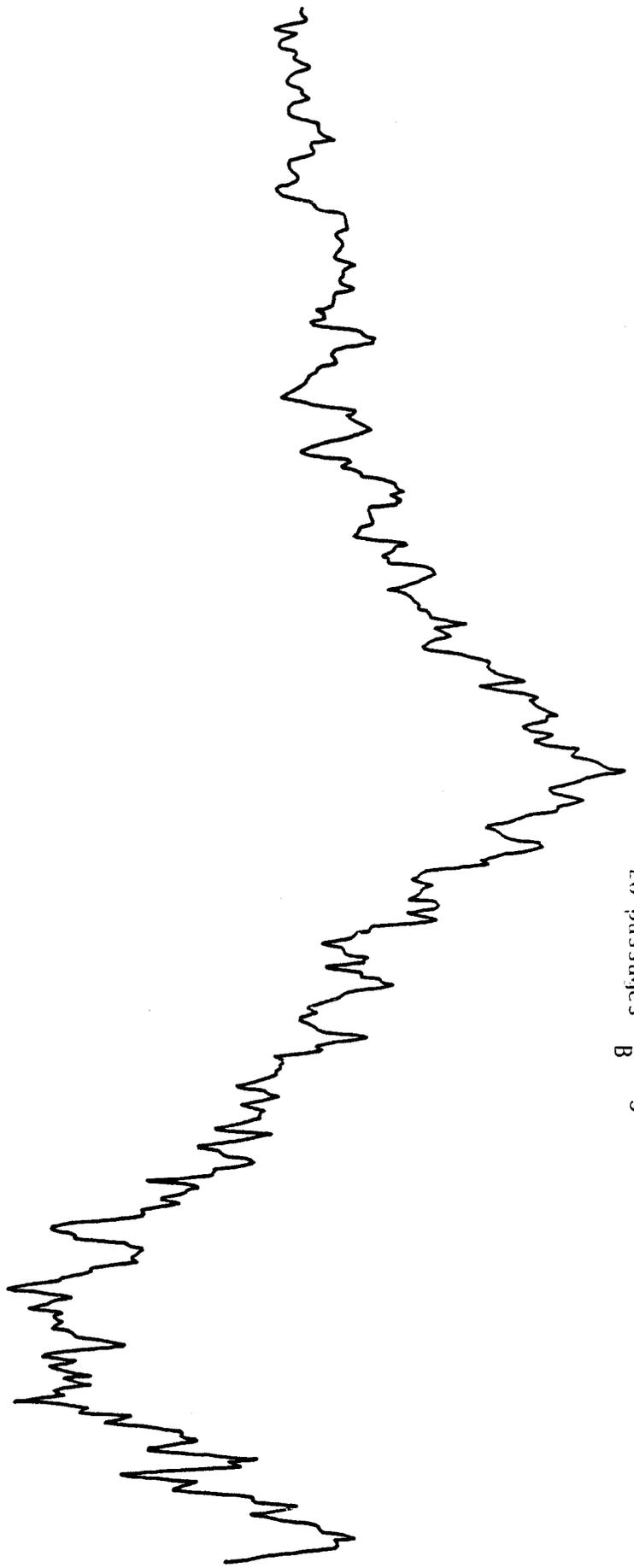
Par ailleurs, la comparaison du rapport signal sur bruit de nos enregistrements avec celui obtenu par R.C. WOODS montre que la sensibilité du spectromètre du laboratoire n'est que très légèrement inférieure, il serait certainement possible l'améliorer de façon notable en apportant un soin tout particulier à l'amélioration de la détection hyperfréquence.

En conclusion, nous pouvons affirmer que la technique de moyennage, si elle ne peut être d'utilisation courante lors d'un relevé de spectre peut s'avérer très fructueuse lors d'études particulièrement difficiles de très faibles signaux d'absorption. La figure (8) représente l'enregistrement de la raie de l'isotope $^{18}\text{O C S}$ à 11409.72 MHz et, correspondant à une intensité de 210^{-8} cm^{-1} , l'A D S a été utilisé seul avec une constante de temps de 5 s et un temps de balayage de l'ordre de 500 s ; le rapport signal sur bruit est déjà assez élevé pour qu'une technique plus élaborée ne soit pas nécessaire. Le spectromètre est donc utilisable de façon routinière dans sa version la plus simple, lorsque les intensités des raies d'absorption sont supérieures ou égales à 10^{-8} cm^{-1} .



Figure 5

20 passages $\frac{S}{B} = 3$



11 120.00 \pm 1 MHz

Transition $0 \rightarrow 1$ de ^{16}O C ^{14}S étal fondamental $I = 8 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^{-1}$

$\theta = 500 \text{ ms}$

$T = 50 \text{ s}$

$t_a = 5 \text{ s}$

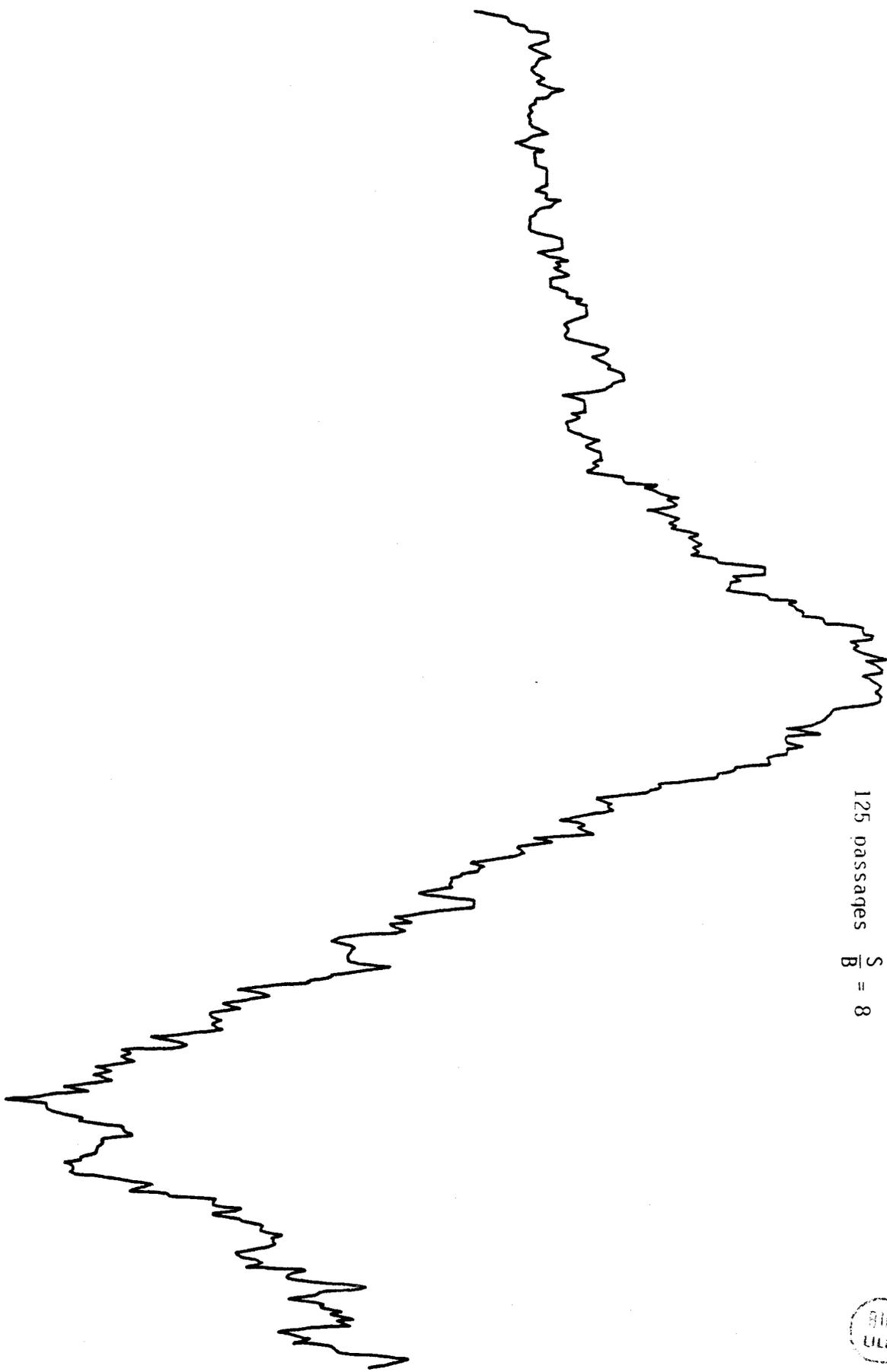


Figure 6

125 passages $\frac{S}{B} = 8$



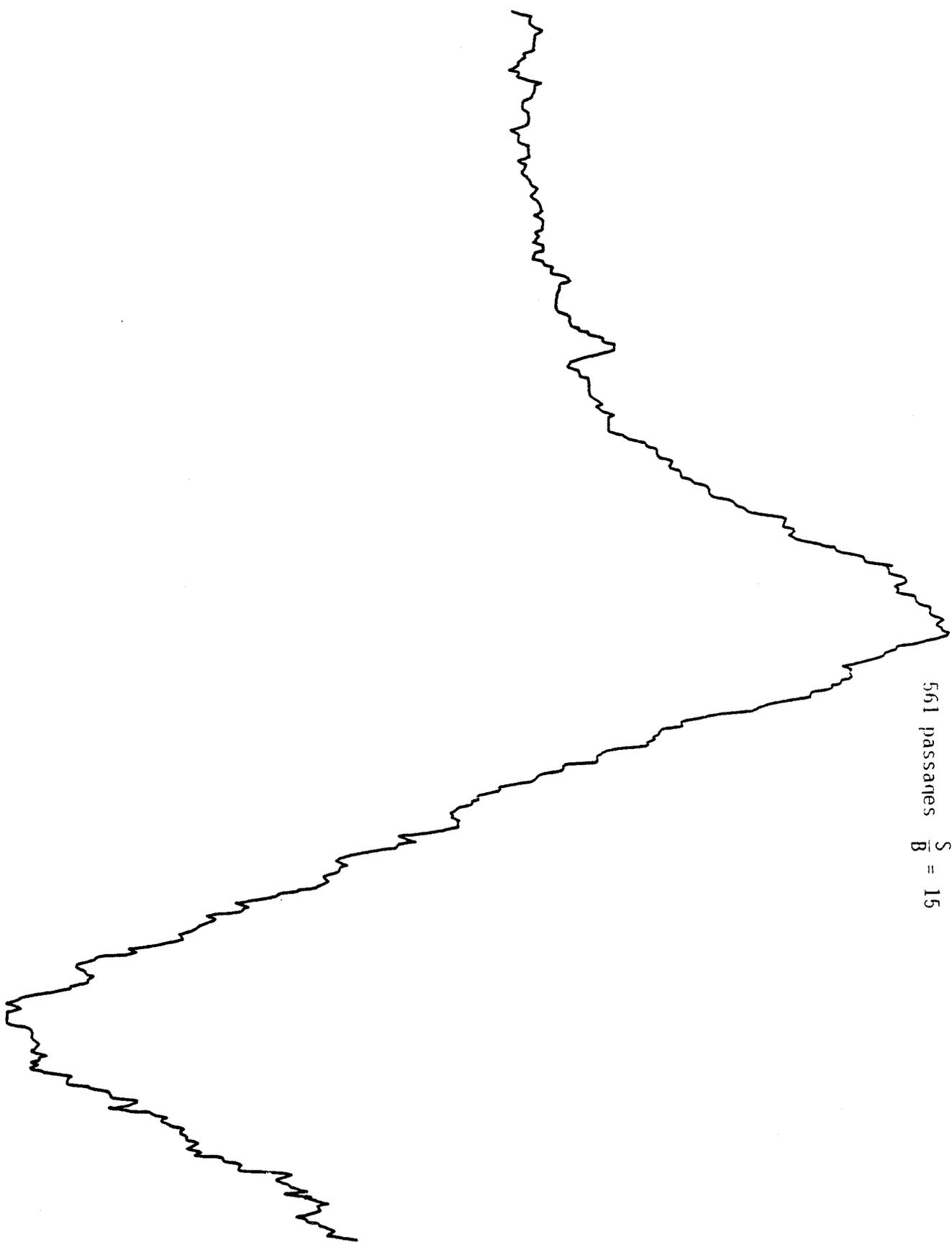


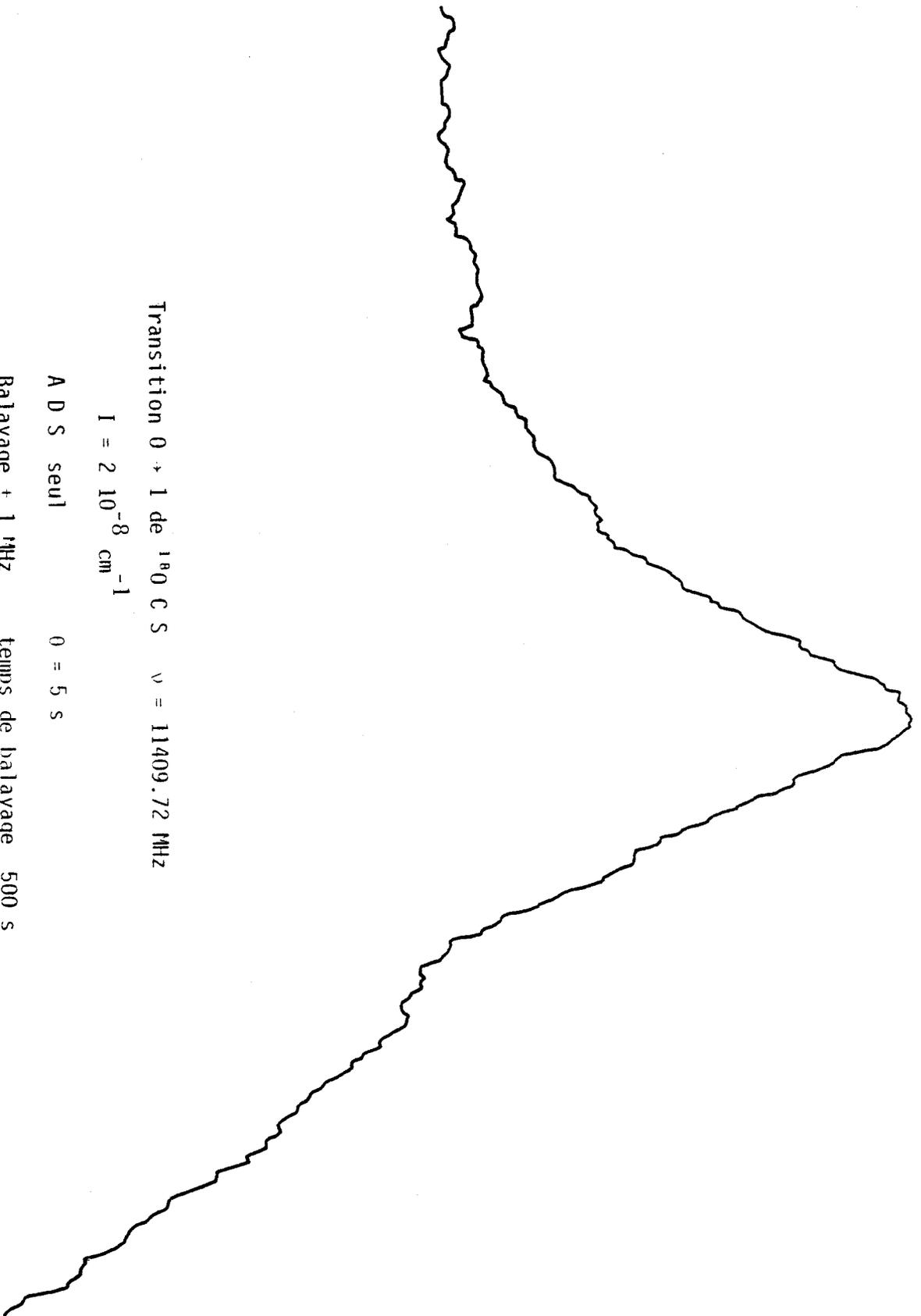
Figure 7

561 passages

$$\frac{S}{B} = 15$$



Figure 8



Transition 0 + 1 de ^{18}O C S $\nu = 11409.72$ MHz

$I = 2 \cdot 10^{-8}$ cm^{-1}

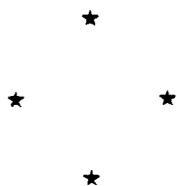
A D S seul 0 = 5 s

Balayage + 1 MHz temps de balayage 500 s

$V_S = 380$ V



CHAPITRE 2



SPECTRE DE LA MOLECULE
D'ACIDE NITRIQUE

2 - 1 Spectre de rotation dans l'état fondamental de vibration

Le spectre de rotation de HNO_3 dans l'état fondamental de vibration a d'abord été étudié par MILLEN et MORTON [10] qui ont mesuré et identifié 23 transitions, dans la gamme 8 - 35 GHz, associées à des J relativement faibles, ce qui leur a permis de déterminer avec une bonne approximation les constantes de rotation d'ordre zéro A, B, C de la molécule.

Les études d'effet Stark et de structure quadripolaire effectuées sur les transitions $1_{01} \rightarrow 0_{00}$ et $1_{11} \rightarrow 0_{00}$ leur ont permis de calculer les composantes du moment dipolaire et les coefficients de couplage quadripolaires dus au noyau d'azote ^{14}N .

Ils ont ensuite proposé une structure plane de la molécule conforme à la faible valeur du défaut d'inertie ($\Delta = 0.11 \text{ um a A}^2$) et à la valeur nulle de la composante μ_c sur l'axe de plus grand moment d'inertie.

COX et RIVEROS [11] ont utilisé les équations de KRAITCHMAN dans le cas particulier d'une toupie asymétrique aplatie pour affiner la structure de la molécule.

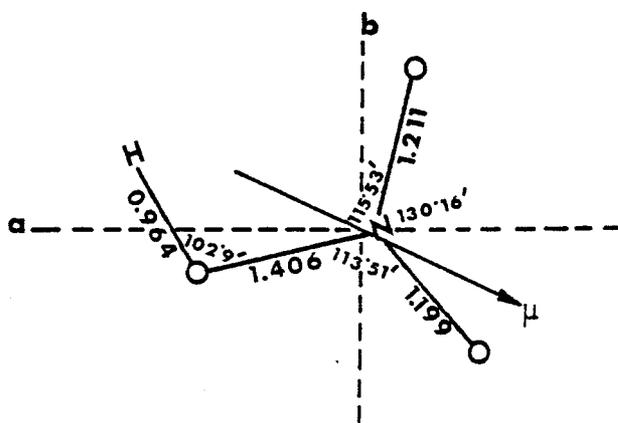
Le tableau 1 donne les différents paramètres, la figure 9 donne la structure de la molécule.

Tableau 1

Constantes de rotation	Coefficients de couplage
A = 13011.15 MHz	e $Q_{qa} = 0.93 \text{ MHz}$
B = 12099.93 MHz	e $Q_{qb} = - 0.82 \text{ MHz}$
C = 6260.60 MHz	e $Q_{qc} = - 0.11 \text{ MHz}$

$$K = 0.73003$$

Figure 9



$$\mu_a = 1.98 \text{ D}$$

$$\mu_b = 0.86 \text{ D}$$

$$\mu = 2.17 \pm 0.002 \text{ D}$$

La molécule d'acide nitrique se présente donc comme une toupie asymétrique de type aplatie dont le spectre de rotation est composé de transitions de type μ_a et μ_b .

BUSTREEL [12], KAUSHIK et VENKATESWARLU [13] et tout récemment G. CAZZOLI et F.C. DE LUCIA [14] ont repris l'étude du spectre de rotation à l'aide du hamiltonien de WATSON (5 - 8). KAUSHIK et VENKATESWARLU ont mesuré 27 transitions jusque $J = 12$, ils ont déterminé les paramètres d'ordre 1 de WATSON de la molécule. BUSTREEL, CAZZOLI ont mesuré et identifié respectivement 124 transitions jusque $J = 44$ et 131 transitions jusque $J = 50$. Ils ont déterminé les paramètres d'ordre 1 et d'ordre 2 de WATSON.

Le tableau 2 donne les paramètres obtenus respectivement par BUSTREEL, CAZZOLI et VENKATESWARLU.

BUSTREEL dans son étude, a constaté que certaines raies sont dissymétriques, d'autres dédoublées, l'écart entre les sommets variant de 300 à 800 KHz, les deux composantes étant d'intensités inégales, le rapport restant compris entre 0.5 et 0.6, la composante la plus intense est située du côté hautes fréquences sauf pour les transitions $^a Q_0$. La structure est plus facilement résolue pour les transitions dont le niveau de départ est en $K_{-1} + K_1 = J$.

Une étude détaillée de la structure quadripolaire sur la molécule d'acide nitrique [15] utilisant un programme de calcul [16] valable pour les toupies asymétriques quelconques a permis de rendre compte de ce dédoublement, les raies dissymétriques sont dues à une structure quadripolaire non résolue, les raies dédoublées à une structure quadripolaire partiellement résolue.

Ces différentes études donnent une connaissance complète de l'état fondamental de vibration de l'acide nitrique.

2 - 2 Etats excités de vibration

L'acide nitrique HNO_3 présente neuf modes de vibration identifiées [18 - 19]. Les fréquences en cm^{-1} sont données par le tableau 3.

Tableau 2

Acide nitrique Etat fondamental
Hamiltonien de WATSON

	Paramètres de BUSYREEL	Paramètres de VENKATESWARLU	Paramètres de CAZZOLI
A	13 011.03 MHz	13 011.052 MHz	13 011.028 MHz
B	12 099.86 MHz	12 099.866 MHz	12 099.861 MHz
C	6 260.63 MHz	6 260.630 MHz	6 260.639 MHz
Δ_J	$14 \cdot 10^{-3}$ MHz	$14.493 \cdot 10^{-3}$ MHz	$14.038 \cdot 10^{-3}$ MHz
Δ_{JK}	$-20 \cdot 10^{-3}$ MHz	$-19.242 \cdot 10^{-3}$ MHz	$-20.178 \cdot 10^{-3}$ MHz
Δ_K	$6.8 \cdot 10^{-3}$ MHz	$+4.025 \cdot 10^{-3}$ MHz	$7.413 \cdot 10^{-3}$ MHz
δ_J	$-1.186 \cdot 10^{-3}$ MHz	$-1.221 \cdot 10^{-3}$ MHz	$-1.182 \cdot 10^{-3}$ MHz
δ_K	$20.65 \cdot 10^{-3}$ MHz	$22.339 \cdot 10^{-3}$ MHz	$20.564 \cdot 10^{-3}$ MHz
H_J	0 MHz		$-9.84 \cdot 10^{-8}$ MHz
H_{JK}	$0.2 \cdot 10^{-6}$ MHz		$-9.933 \cdot 10^{-8}$ MHz
H_{KJ}	0 MHz		$1.03 \cdot 10^{-7}$ MHz
H_K	$-7 \cdot 10^{-6}$ MHz		0
h_J	0 MHz		$-9.241 \cdot 10^{-9}$ MHz
h_{JK}	$0.42 \cdot 10^{-6}$ MHz		$-1.3988 \cdot 10^{-7}$ MHz
h_K	$-3 \cdot 10^{-6}$ MHz		$1.135 \cdot 10^{-5}$ MHz



Tableau 3

OH élongation	ν_1	3 550 cm^{-1}
NO_2 élongation antisymétrique	ν_2	1 708 cm^{-1}
NOH déformation	ν_3	1 330 cm^{-1}
NO_2 élongation symétrique	ν_4	1 324 cm^{-1}
NO" élongation	ν_5	879 cm^{-1}
Azote hors du plan	ν_8	762 cm^{-1}
NO_2 déformation de valence	ν_6	647 cm^{-1}
ONO" déformation	ν_7	579 cm^{-1}
OH torsion	ν_9	456 cm^{-1}

CHEVILLARD et GIRAUDET [20] ont étudié en infrarouge l'état ν_5 et $2 \nu_9$.

Le spectre a été enregistré avec un spectromètre à grilles de GIRARD.

Le tableau 4 donne les paramètres de WATSON des états ν_5 et $2 \nu_9$ obtenus par V. DANA [34].

Nous identifions les transitions de rotation du premier état excité de vibration ν_9 dans les chapitres suivants.



Tableau 4

Acide nitrique Etats excités ν_5 et $2 \nu_9$

Paramètres obtenus par V. DANA

	Etat ν_5 (879 cm^{-1})		Etat $2 \nu_9$ (869 cm^{-1})	
A	13 026.372	MHz	13 016.765	MHz
B	12 033.159	MHz	12 018.58	MHz
C	6 243.681	MHz	6 245.4056	MHz
Δ_J	$19.576 \cdot 10^{-3}$	MHz	$22.094 \cdot 10^{-3}$	MHz
Δ_{JK}	$- 19.066 \cdot 10^{-3}$	MHz	$- 31.178 \cdot 10^{-3}$	MHz
Δ_K	$4.287 \cdot 10^{-3}$	MHz	$11.302 \cdot 10^{-3}$	MHz
δ_J	$- 9.893 \cdot 10^{-3}$	MHz		
δ_K	$13.4900 \cdot 10^{-3}$	MHz		

CHAPITRE 3

★

★

★

★

IDENTIFICATION DU 1^{ER} ÉTAT

EXCITÉ DE VIBRATION DE

H^{14}NO_3 ν_9 : 456 cm^{-1}

Les résultats concernant les paramètres de la molécule dans l'état de vibration ν_9 sont inexistantes.

L'identification du spectre de rotation de la molécule dans cet état de vibration doit donc s'appuyer obligatoirement sur les résultats connus de l'état fondamental.

Nous utiliserons les remarques relatives aux intensités des différentes transitions de l'état fondamental ainsi que celles relatives à leur répartition en fréquences. Ceci nous conduira à sélectionner une gamme de fréquences intéressante dans laquelle il sera possible d'identifier quelques transitions sans ambiguïté.

Par ailleurs nous utiliserons les données concernant l'effet quadripolaire et l'effet Stark et la comparaison des figures d'absorption de l'état fondamental et de l'état excité, nous permettra souvent de confirmer cette identification.

3 - 1 Critères d'identification utilisés

3-1-1 Remarques sur les intensités

Le coefficient d'absorption maximum γ_{\max} [21] est proportionnel au carré de la composante du moment dipolaire sur les axes principaux d'inertie.

Dans l'état fondamental les deux valeurs notables des composantes du moment dipolaire sont :

$$\mu_a = 1.986 \text{ D} \qquad \mu_b = 0.882 \text{ D}$$

Les intensités des raies correspondantes sont alors dans le rapport $\left(\frac{\mu_a}{\mu_b}\right)^2 \# 5$.

Les raies de type μ_a sont donc cinq fois plus importantes que les raies de type μ_b .

On peut admettre que dans l'état ν_9 l'ordre de grandeur de ce rapport est conservé et nous pourrions dans un premier temps nous limiter à la recherche des transitions de type μ_a .

Par ailleurs le rapport du coefficient d'absorption γ_{maxv} d'une transition à celui γ_{maxo} de la même transition dans l'état fondamental peut s'écrire $\frac{\gamma_{\text{maxv}}}{\gamma_{\text{maxo}}} \approx e^{-\frac{W_v}{kT}}$ si l'on admet que les fréquences des deux transitions sont du même ordre de grandeur W_v désigne l'énergie du niveau de vibration.

A la température ordinaire $T = 300^\circ\text{K}$ $kT \approx 200 \text{ cm}^{-1}$.

Pour OH torsion ν_9 456 cm^{-1} $\frac{\gamma_{\text{maxv}}}{\gamma_{\text{maxo}}} \approx 0.10$.

Pour ONO" déformation ν_7 579 cm^{-1} $\frac{\gamma_{\text{maxv}}}{\gamma_{\text{maxo}}} \approx 0.06$.

Pour NO₂ déformation de valence $\frac{\gamma_{\text{maxv}}}{\gamma_{\text{maxo}}} \approx 0.04$.

Ces résultats font apparaître qu'il sera souvent difficile de sélectionner les raies appartenant aux deux premiers états excités puisque leurs intensités sont sensiblement identiques.

3-1-2 Répartition spectrale de l'état fondamental - Choix d'une gamme de fréquences pour l'étude expérimentale des raies de type μ_a

Il est intéressant de bien comprendre la répartition des raies de l'état fondamental car en admettant une variation de κ raisonnable, la répartition des raies de l'état excité doit suivre la même allure que celle de l'état fondamental. Cette étude nous permettra de définir la zone de fréquences où le spectre sera le moins dense et où les intensités seront assez élevées pour qu'il ne se pose pas de problème de sensibilité du spectromètre. Expérimentalement, nous nous attacherons alors à identifier les plus grandes raies du spectre qui n'appartiennent pas à coup sûr à l'état

fondamental en les attribuant au spectre du premier état excité.

L'allure générale du spectre de type μ_a de l'état fondamental est caractérisé pour les réseaux de courbes utilisées habituellement, figures (10_{1, 2, 3}) où les fréquences des raies sont portées en ordonnée en fonction de J , chaque courbe correspondant à une valeur fixe de K_1 .

Les raies de type ${}^a Q_{0-1}$ ($K_{-1} + K_1 = J + 1$) sont présentes dans presque toute la gamme disponible, elles sont généralement intenses et devraient être observables jusque $J = 50$.

Les raies de type ${}^a Q_{2-1}$ ($K_{-1} + K_1 = J$) sont inexistantes entre 0 et 20 GHz, peu intenses entre 20 et 30 GHz, elles sont prépondérantes et très intenses au-delà de 30 GHz.

Les raies de type ${}^a R$ les plus intenses sont situées en hautes fréquences, elles sont en dehors de la gamme disponible en spectrométrie Stark dès que le nombre quantique J associé au niveau de départ est supérieur à 5.

D'une façon générale le spectre devient très complexe au delà de 30 GHz.

En basses fréquences seules les raies ${}^a Q_{0-1}$ ont une intensité non négligeable.

Nous avons donc étudié le spectre dans la gamme 8 - 12 GHz où existent quelques ${}^b Q$ déjà peu intenses dans l'état fondamental de vibration, et comme les intensités des raies de l'état ν_9 représentent les 10 % des intensités des raies de l'état fondamental, les plus grandes raies du spectre relevé sont des transitions de type ${}^a Q_{0-1}$.

Les courbes ${}^a Q_{0-1}$ précédemment définies couvrant une gamme de fréquences trop importante pour qu'elles soient faciles à suivre expérimentalement, nous avons établi des courbes caractéris-

F/GHz

Etat fondamental

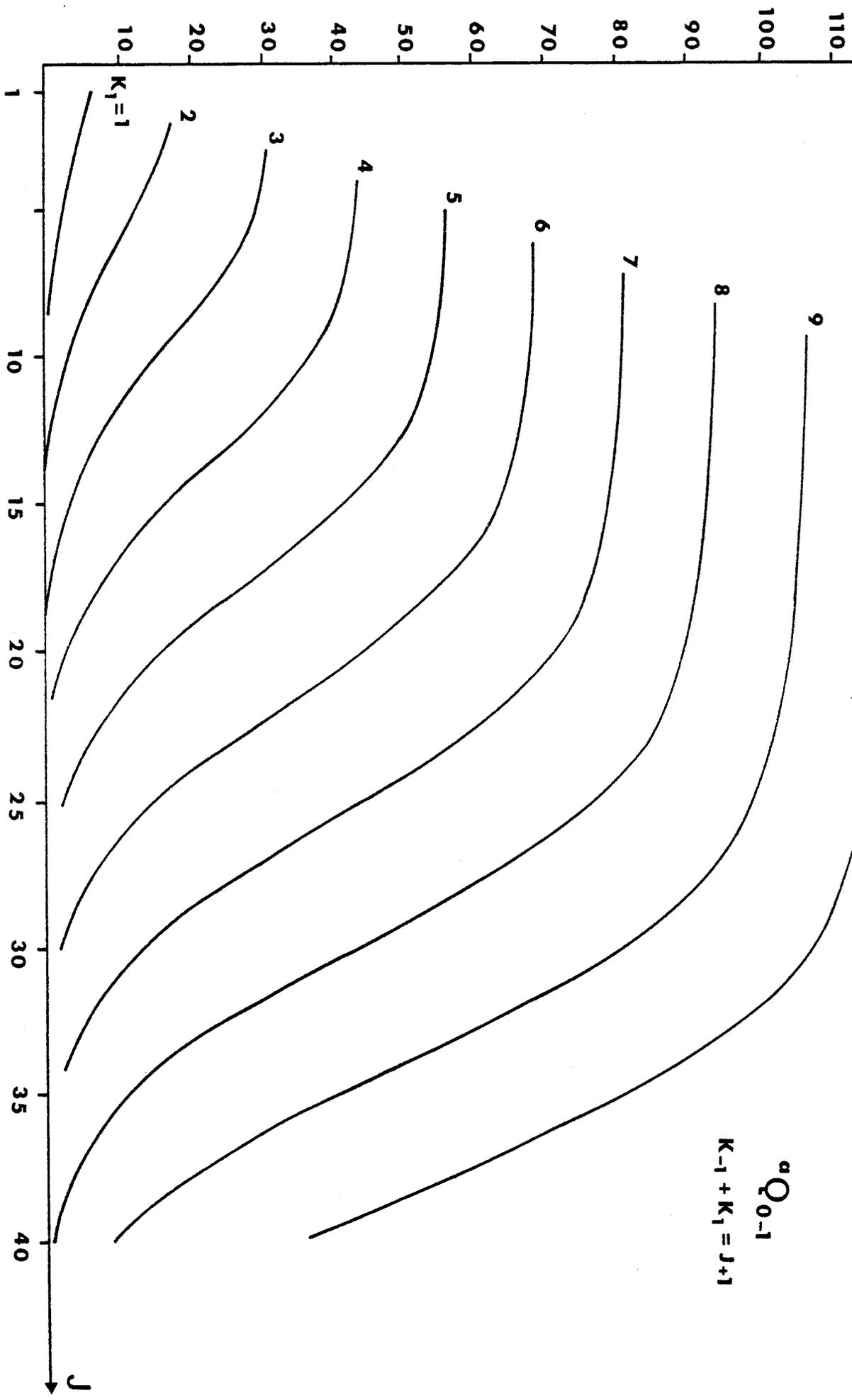


Figure 10₁

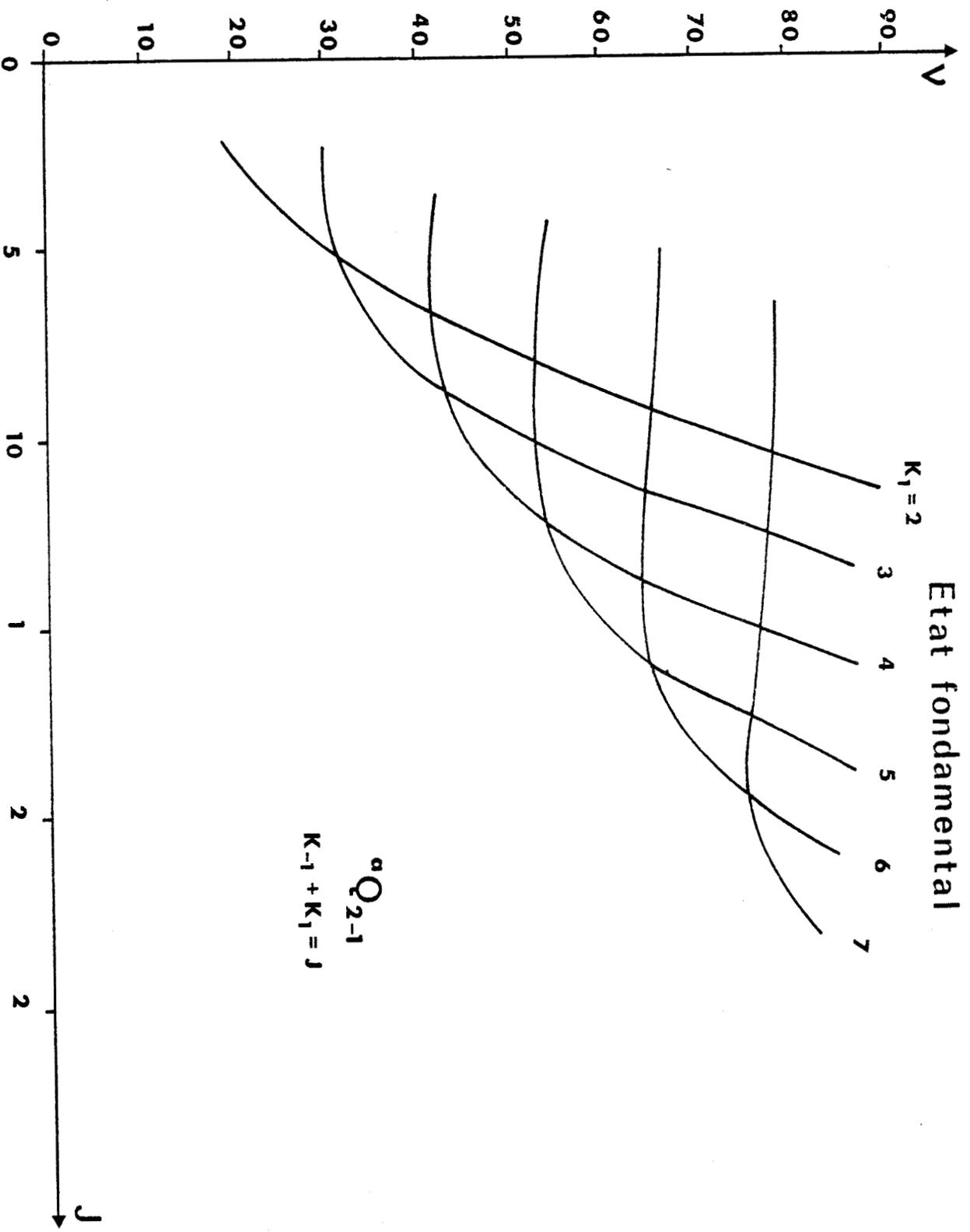


Figure 10₂

Etat fondamental

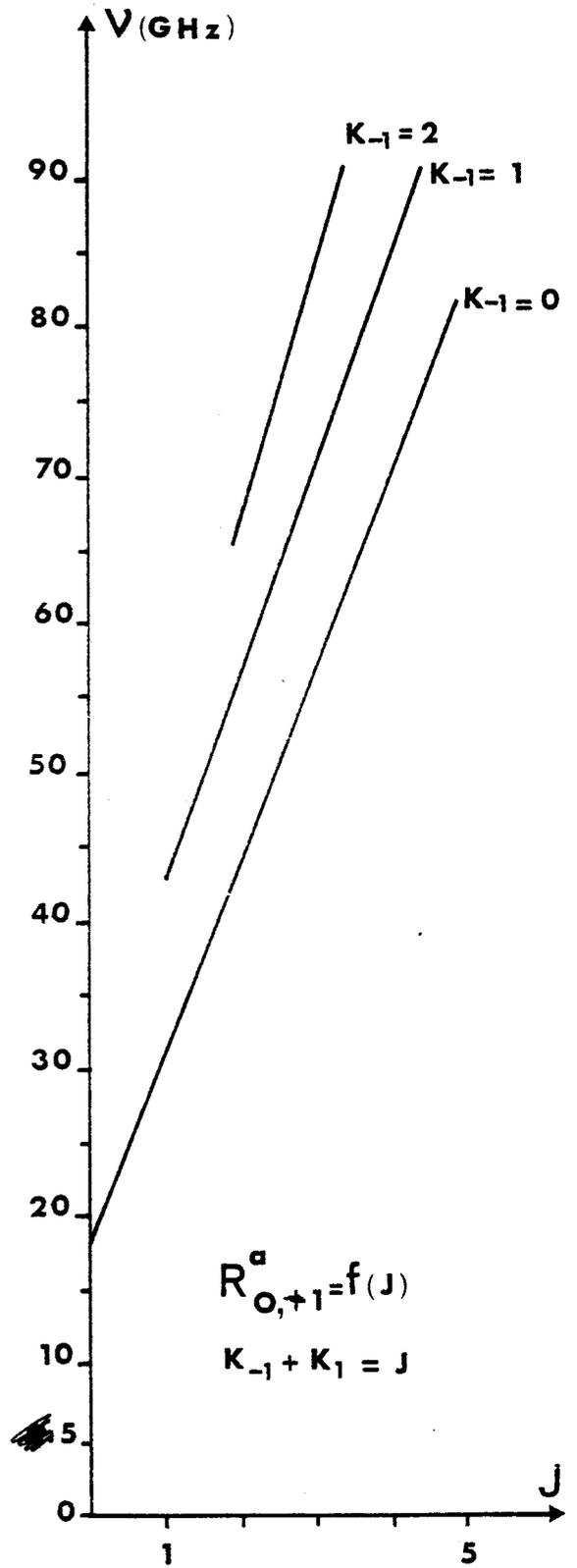
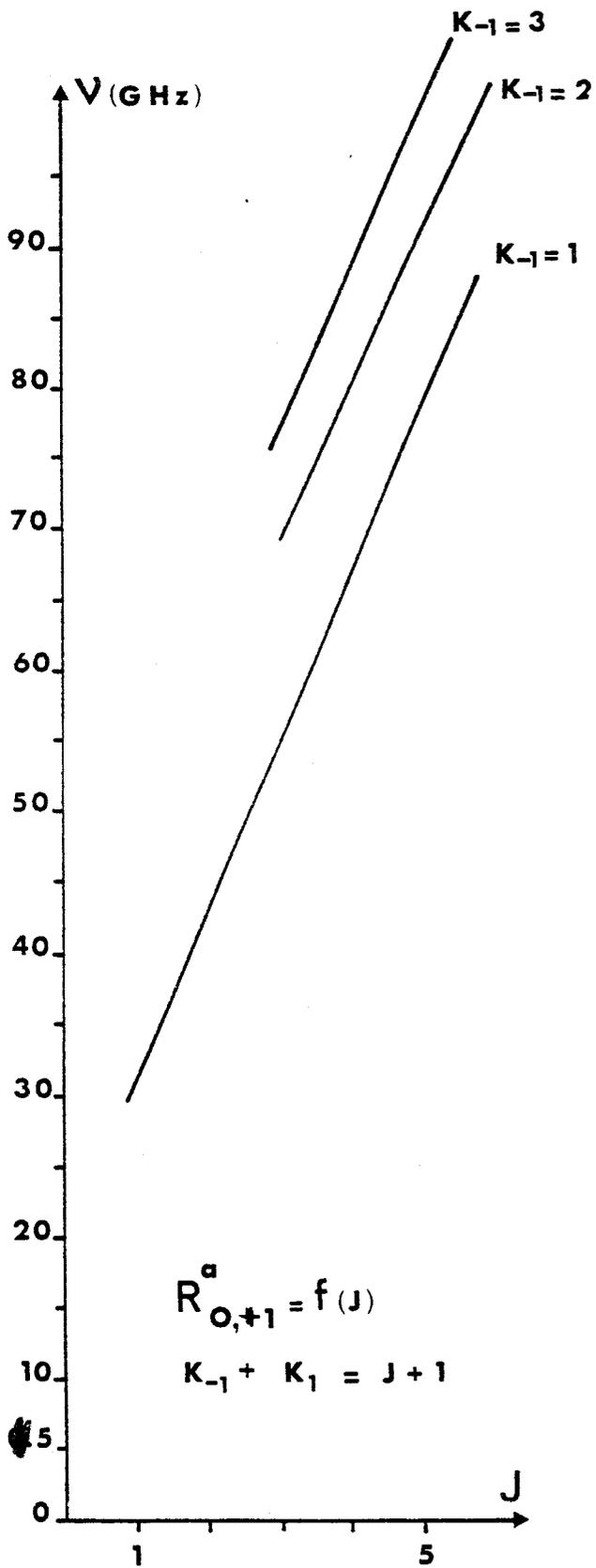


Figure 10₃



tiques reliant les points définis par $\Delta K_1 = 1$; $\Delta J = 5$ qui permettent de déterminer une zone d'étude relativement restreinte figure (11).

Nous nous appuyerons sur l'allure de ce dernier réseau de courbes caractéristiques de l'état fondamental pour identifier l'état excité.

3-1-3 Structure quadripolaire

Lorsque la distribution de charges dans le noyau ne se fait plus de manière sphérique, il existe un moment quadripolaire permanent du noyau.

Il en résulte pour certains noyaux possédant un moment angulaire de spin, un couplage du spin nucléaire avec le moment cinétique de rotation, lequel couplage produit une structure hyperfine du spectre de rotation de la molécule. Chaque niveau donne naissance à des multiplets quadripolaires qui peuvent dans certains cas être résolus.

L'énergie d'interaction quadripolaire s'écrit [1] :

$$E_q = \frac{1}{J(J+1)} \left\{ \chi_{aa} \left[J(J+1) + E(K) - (K+1) \frac{\partial E(K)}{\partial K} \right] + 2 \psi_{bb} \frac{\partial E(K)}{\partial K} + \chi_{cc} \left[J(J+1) - E(K) + (K-1) \frac{\partial E(K)}{\partial K} \right] \right\} \times Y(I, J, F)$$

avec $\chi_{gg} = e Q_{qgg}$ $g \in a, b, c$ $\vec{F} = \vec{I} + \vec{J}$

$Y(I, J, F)$ fonction de CASIMIR tabulée.

L'énergie d'interaction étant $\sim \frac{1}{J^2}$, c'est donc pour les faibles valeurs de J que le multiplet est le mieux résolu, et que le nombre de ses composantes peut aider à l'identification de la

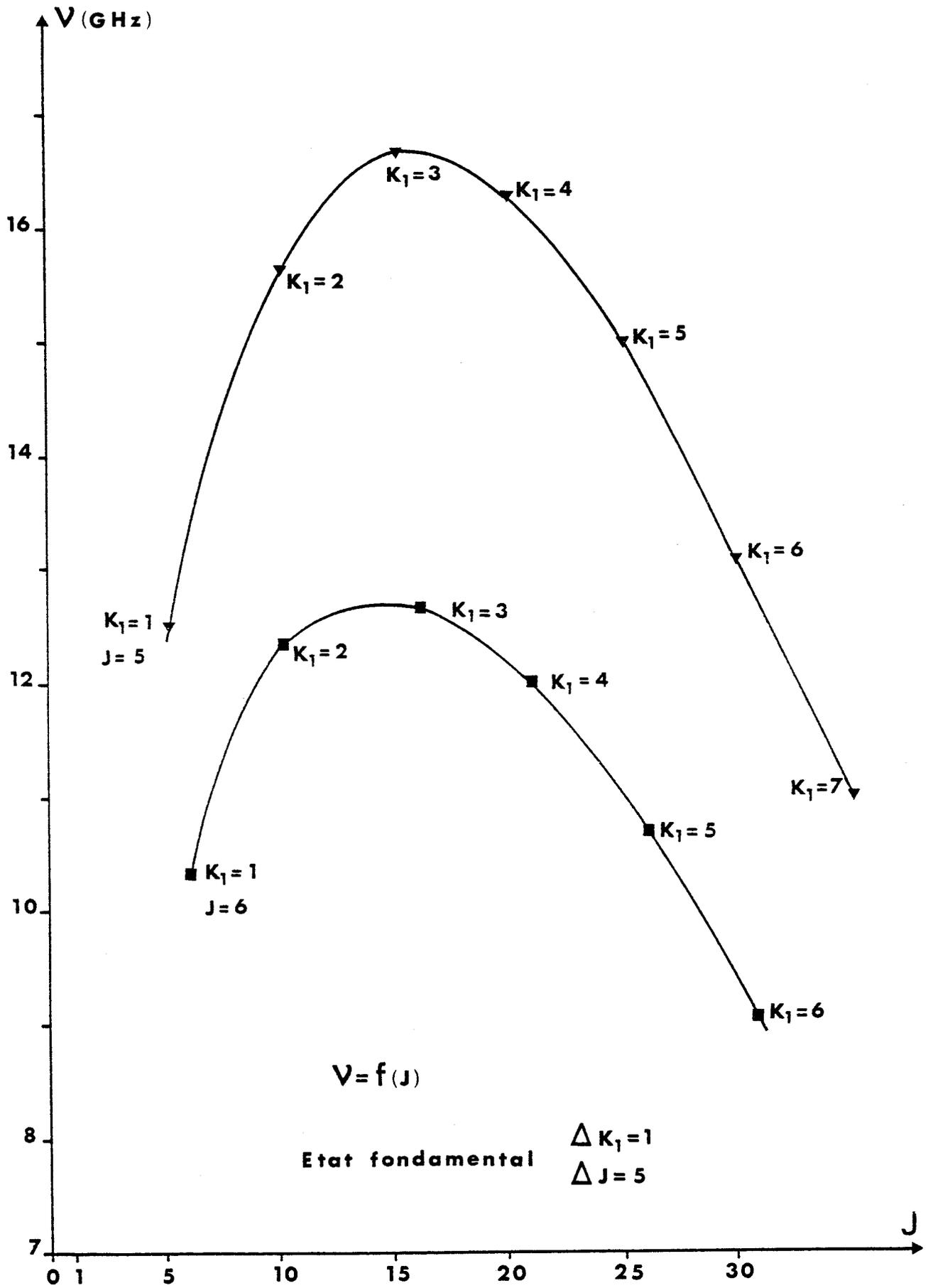


Figure 11



transition, on se trouve donc confronté à un problème de sensibilité qui est encore aggravé par le fait que l'intensité totale de la raie est répartie entre les différentes composantes quadripolaires.

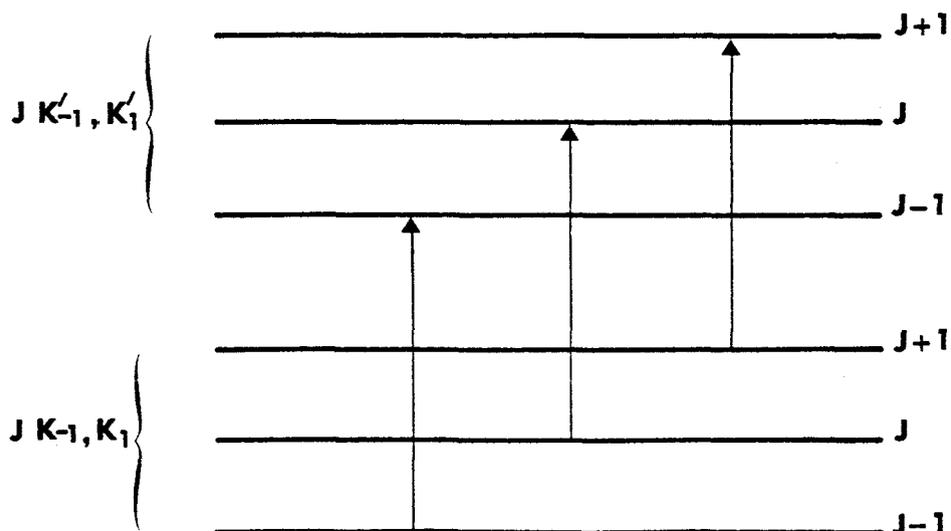
Le moment cinétique total F peut prendre toutes les valeurs entières comprises entre $(J - I)$ et $J + I$. Le spin du noyau d'azote ^{14}N de l'acide nitrique est égale à 1. Nous aurons donc trois valeurs de F qui sont :

$J + 1$, J et $|J - 1|$ soit trois niveaux d'énergie.

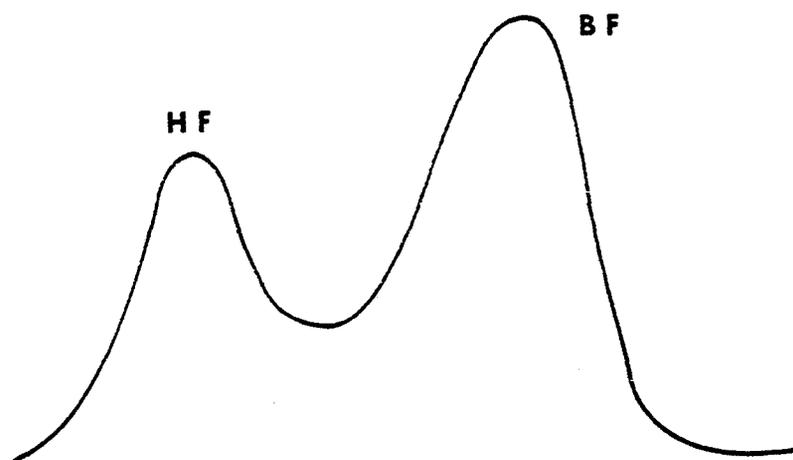
Pour les transitions de type Q $\Delta J = 0$ les intensités des composantes quadripolaires $F \rightarrow F$ sont proportionnelles à J^3 , alors que celles des composantes $F \rightarrow F + 1$ et $F \rightarrow F - 1$ sont proportionnelles à J . Nous ne tiendrons compte de façon générale pour ce type de transitions que des trois composantes quadripolaires correspondant à $\Delta F = 0$.

Pour les transitions de type R ($\Delta J = 1$) ce sont les intensités des composantes $F + 1 \rightarrow F$ qui sont cette fois proportionnelles à J^3 , nous ne tiendrons compte ici aussi que des trois composantes correspondant à $\Delta F = 1$.

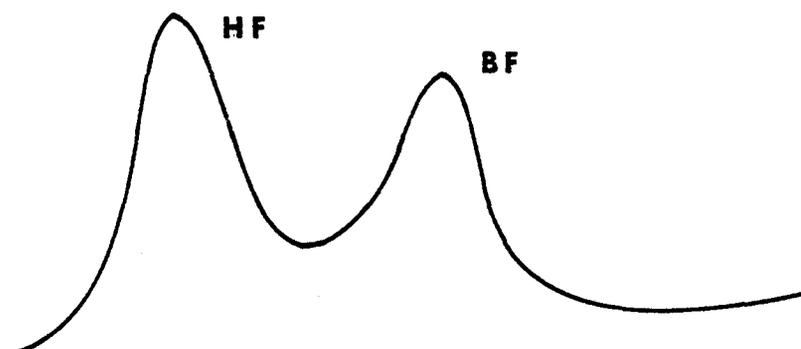
D'une façon générale, on a donc le schéma suivant pour les raies Q.



Il arrive le plus souvent que la différence d'énergie entre composantes quadripolaires fasse qu'on ne puisse pas séparer expérimentalement deux des composantes quadripolaires, la figure d'absorption aura l'allure d'un doublet. Les remarques faites concernant les doublets dans l'état fondamentale nous ont aidé à l'identification dans la gamme choisie. Les transitions de J faibles identifiables à des ${}^a Q_{0-1}$ du premier état excité ν_9 devront être dédoublées, les deux composantes étant d'intensités inégales, la composante la plus intense étant située du côté basses fréquences. La figure d'absorption devra avoir l'allure suivante.



Par contre pour les transitions identifiables à des ${}^b Q$ les composantes les plus intenses sont situées du côté hautes fréquences. La figure d'absorption a l'allure suivante.



3-1-4 Effet Stark

L'application d'un champ électrique sur les niveaux d'énergie d'une molécule lève partiellement la dégénérescence en M liée à l'isotropie de l'espace.

Pour les toupies asymétriques, en l'absence de dégénérescence l'effet au premier ordre est nul, au second ordre, chaque niveau donne naissance à $J + 1$ niveaux.

En présence d'un champ électrique statique E, le hamiltonien s'écrit :

$$H_t = H_0 + H_E$$

H_0 hamiltonien de rotation

H_E hamiltonien dû au champ électrique

$$H_E = \vec{E} \cdot \vec{u}$$

\vec{u} moment dipolaire de la molécule.

GOLDEN et WILSON [22] écrivent l'énergie $E_g^{(2)}$ valeur propre de H_E au second ordre sous la forme.

$$[E_g^{(2)}] = \frac{2 \mu_g^2 E^2}{A + C} \left[\begin{array}{cc} A_{J, K-1, K_1}(\kappa, \alpha) + M_J B_{J, K-1, K_1}(\kappa, \alpha) \end{array} \right]$$

$$\text{avec } \alpha = \frac{A - C}{A + C} \quad \kappa = \frac{2B - A - C}{A - C}$$

Les $A_{J, K-1, K_1}$, $B_{J, K-1, K_1}$ sont tabulées [22] pour différentes valeurs de κ et α . Une fois le moment dipolaire ~~connu~~ et la valeur du champ à appliquer connus, nous pouvons théoriquement calculer l'effet Stark de la raie pour différentes valeurs de M_J .

Un niveau donnant $J + 1$ niveaux c'est évidemment pour les J faibles que le multiplet est le mieux résolu.

Nous avons utilisé l'effet Stark pour identifier les branches R et

les branches Q associés aux J les plus faibles.

La méthode consiste à comparer le comportement des composantes Stark des raies de l'état excité avec celles de l'état fondamental en se plaçant dans les mêmes conditions expérimentales : même pression dans la cellule, même champ statique appliqué.

Le problème est souvent rendu difficile par la densité du spectre et surtout par le fait que nous ne disposons pas de champ assez intenses pour résoudre les multiplets.

3 - 2 Etude expérimentale

3-2-1 Identification des branches ${}^a Q_{0-1}$ en basses fréquences

Détermination de $\frac{A - C}{2}$ et κ .

Le spectre complet a été relevé dans la gamme 8 - 12 GHz ; le tableau (5) donne les fréquences de toutes les raies mesurées n'appartenant pas à l'état fondamental de vibration, un ordre de grandeur des intensités relatives, expérimentales est donné par l'indication des rapports signal sur bruit, les raies notées avec les rapports signal sur bruit de 3 ou 5 correspondent aux plus grandes raies du spectre, elles sont très peu nombreuses (une dizaine) et nous sommes presque assurés que certaines d'entre elles appartiennent à la branche ${}^a Q_{0-1}$ de l'état excité le plus bas. En appliquant les critères d'identification que nous avons décrit, nous avons pu faire les hypothèses d'identification suivantes pour 8 raies parmi les plus intenses.

Tableau 5

fréquences mesurées	Rapport S/B
7 647.169 MHz	1
7 736.188 MHz	5
7 901.729 MHz	1
8 246.426	3
8 250.783	3
8 341.283	1
8 457.229	1
8 706.946	1
8 766.500	3
9 045.000	1
9 365.637	1
9 658.650	3
9 922.230	1
9 927.321	1
10 035.808	1
10 756.682	5
10 379.480	1
10 414.468	1
10 450.228	5
10 505.040	1
10 714.522	5
10 935.995	1
11 593.352	1
11 935.012	1
11 598.249	1
11 827.251	1
11 962.550	5
12 051.155	1
12 173.000	1
12 189.416	3

Tableau 6

Fréquences mesurées	Identification	
	$J_{K-1} K_1$	$\rightarrow J_{K'-1} K'_1$
7 736.188 MHz	$12_{10} 2$	$12_{10} 3$
8 250.787 MHz	$30_{24} 6$	$30_{24} 7$
8 766.560 MHz	$21_{17} 4$	$21_{17} 5$
9 658.650 MHz	$6_5 1$	$6_5 2$
10 156.602	$16_{13} 3$	$16_{13} 4$
10 450.522	$25_{20} 5$	$25_{20} 6$
10 714.522	$25_{20} 5$	$25_{20} 6$ $11g_2$ $11g_3$
11 962.550	$5_4 1$	$5_4 2$

Ces hypothèses d'identification sont confirmées d'abord pour l'étude comparative des intensités expérimentales et des intensités théoriques des raies correspondant aux mêmes transitions de l'état fondamental.

Expérimentalement nous vérifions que les intensités sont effectivement dans un rapport de l'ordre de 10, par ailleurs le tableau (7) permet de conclure à une répartition des intensités de l'état excité assez conforme à celle des intensités relatives de l'état fondamental.

Tableau 7

Raies identifiées		Intensités expérimentales S/B	Intensités calculées des raies correspondantes de l'état ν_0
$12_{10} 2$	$12_{10} 3$	5	$476 \cdot 10^{-3}$
$30_{24} 6$	$30_{24} 7$	3	$305 \cdot 10^{-3}$
$21_{17} 4$	$21_{17} 5$	5	$513 \cdot 10^{-3}$
$6_5 1$	$6_5 2$	3	$329 \cdot 10^{-3}$
$16_{13} 3$	$16_{13} 4$	5	$596 \cdot 10^{-3}$
$25_{20} 5$	$25_{20} 6$	5	$483 \cdot 10^{-3}$
$11_9 2$	$11_9 3$	5	$539 \cdot 10^{-3}$
$5_4 1$	$5_4 2$	3	$304 \cdot 10^{-3}$

Il est à remarquer que seules deux raies d'intensité élevée (8 248.426 MHz et 12 189.416 MHz) n'ont pu entrer dans le cadre de l'identification proposée.

Dans une seconde étape, nous avons essayé de vérifier que les structures quadripolaires étaient compatibles avec celles des raies de l'état fondamental. Toutes ces raies se présentent sous la forme de doublets dont la composante la plus intense est située en basses fréquences. Le tableau (8) donne pour 5 raies identifiées les écarts expérimentaux entre les deux composantes des doublets et les écarts calculés relatifs aux mêmes transitions de l'état fondamental.

Tableau 8

raies identifiées		Ecart expérimental entre composantes du doublet	Ecart calculé entre composantes du doublet fondamental
$5_4 1$	$5_4 2$	260 ± 20 KHz	280 KHz
$6_5 1$	$6_5 2$	230 ± 20 KHz	250 KHz
$11_9 2$	$11_9 3$	200 ± 20 KHz	200 KHz
$12_{10} 2$	$12_{10} 3$	150 ± 20 KHz	150 KHz
$16_{13} 3$	$16_{13} 4$	150 ± 20 KHz	150 KHz

Les résultats sont parfaitement compatibles et viennent également appuyer l'hypothèse de départ.

A titre d'exemple la figure (12) représente les enregistrements de la transition $6_5 2 \rightarrow 6_5 1$ dans l'état fondamental et dans l'état ν_9 .

Le tableau 9 donne les fréquences théoriques des 7 composantes quadripolaires ainsi que leurs intensités.

Tableau 9

$$6_5 2 \rightarrow 6_5 1$$

Composantes quadripolaires F → F'	Intensités relatives	$\nu_Q - \nu_0$
7 → 7	37.677	- 64 KHz
6 → 6	31.765	159 KHz
5 → 5	27.422	- 101 KHz
7 → 6	0.003	86 KHz
6 → 5	0.0	- 15 KHz
6 → 7	0.783	9 KHz
5 → 6	0.783	73 KHz

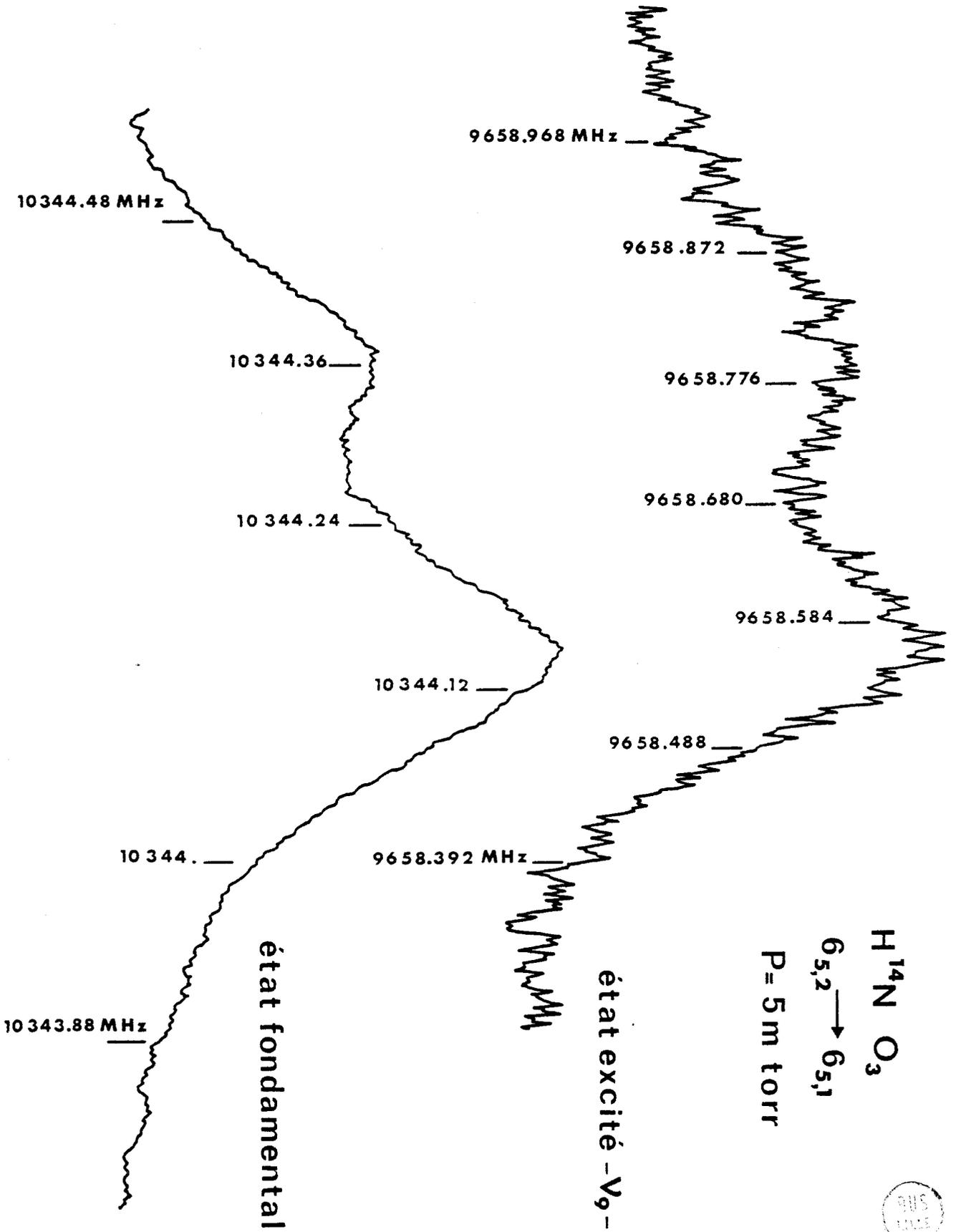
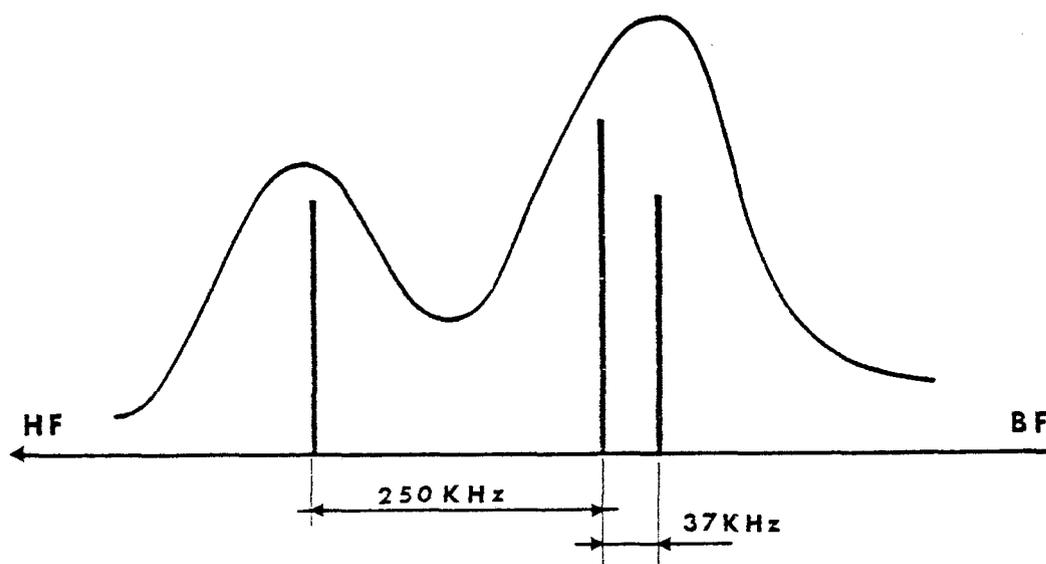


Figure 12



Les transitions $F = 7 \rightarrow F' = 7$ et $F = 5 \rightarrow F' = 5$ sont distantes de 37 KHz et bien évidemment non résolues, la composition de ces deux transitions conduit à une absorption située en basses fréquences par rapport à la composante $6 \rightarrow 6$ et distante d'environ 250 KHz, fig. (13).



L'enregistrement de la raie de l'état excité représente également un doublet identique dont les composantes sont distantes de 230 ± 20 KHz.

Enfin le critère de répartition des raies en fréquences a pu également être vérifié. Les quatre raies $6_{5,1}$, $6_{5,2}$, $11_{9,2}$, $11_{9,3}$, $16_{13,3}$, $16_{13,4}$, $21_{17,4}$, $21_{17,5}$ de $J = 6, 11, 16, 21$ ont pu être placées sans ambiguïté sur une courbe définie par ($\Delta J = 5$, $\Delta K_1 = 1$) avec la raie de $J = 6$ comme élément de plus faible J .

La raie $12_{10,2}$, $12_{10,3}$ appartient à la courbe immédiatement inférieure avec $J = 7$ comme élément de plus faible J .

Les raies $5_{4,1} \rightarrow 5_{4,2}$ et $25_{20,6}$, $25_{20,5}$ de $J = 5$ et 25 appartiennent à la courbe immédiatement supérieure.

Cette courbe ne pouvait être suivie complètement puisque les raies du sommet étaient situées à des fréquences supérieures à 12 GHz.

L'allure présumée de la courbe nous a cependant permis de prévoir très rapidement leurs fréquences. Nous avons pu ainsi identifier trois nouvelles raies.

$10_{8\ 2}$	$10_{8\ 3}$	14 053.530 MHz
$15_{12\ 3}$	$15_{12\ 4}$	13 945.100 MHz
$20_{16\ 5}$	$20_{16\ 6}$	12 515.568 MHz

La figure 14 permet une comparaison de l'allure du réseau obtenue expérimentalement pour l'état excité et de celle de l'état fondamental.

Cette comparaison nous a conduit à une évaluation très grossière des paramètres $\frac{A - C}{2}$ et κ de la molécule. En combinant plusieurs essais de couples de valeurs de κ et $\frac{A - C}{2}$ avec la technique qui consiste à utiliser le fait que pour les raies Q de J faibles où la distorsion centrifuge est négligeable le rapport $\frac{\nu}{\Delta E(\kappa)} = \frac{A - C}{2}$ doit être une constante. Nous avons pu déterminer les paramètres suivants.

$\frac{A - C}{2} = 3\ 373\ \text{MHz} \pm 2\ \text{MHz}$ $\kappa = 0.708 \pm 0.001$

3-2-2 Extension du spectre des branches ${}^a Q_{0-1}$ jusque 30 GHz

 et identification de la branche ${}^a Q_{2-1}$ $K_1 = 3$ par effet

Stark

Nous avons utilisé l'effet Stark pour identifier les transitions, associées aux J les plus faibles de la branche ${}^a Q_{0-1}$, suivantes :

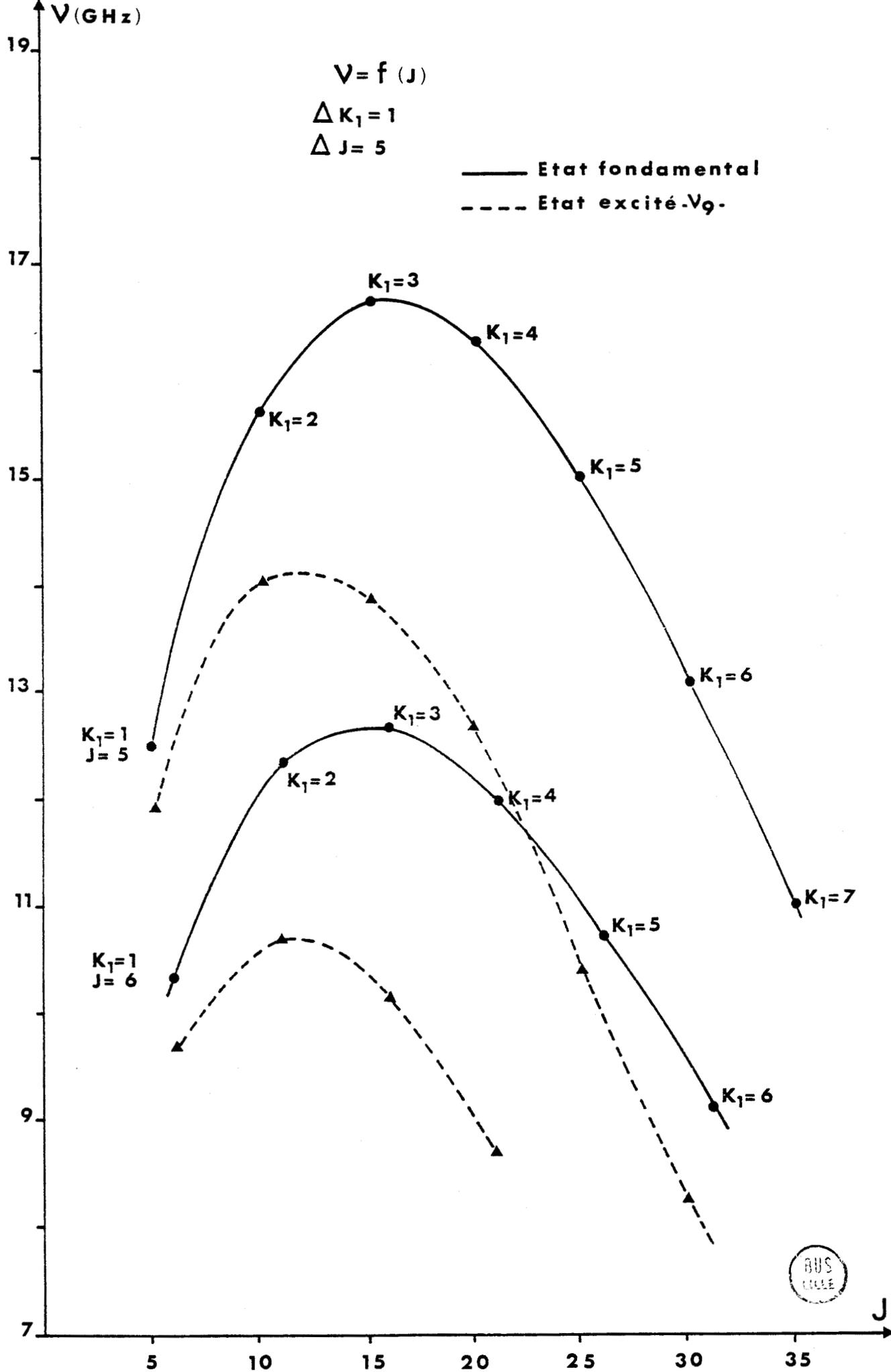


Figure 14

$2_1 2$	$2_1 1$	17 278.802 MHz
$3_2 1$	$3_2 2$	15 880.402 MHz
$4_3 1$	$4_3 2$	14 079.922 MHz
$3_1 3$	$3_1 2$	30 758.277 MHz

La branche ${}^a Q_{2-1}$, $K_1 = 3$ a été identifiée par effet Stark jusque $J = 7$. Les transitions associées aux J faibles de cette branche ont un effet Stark faible, les composantes Stark étant situées en basses fréquences.

Nous avons pu mesurer pour cette branche les transitions suivantes.

$3_2 2$	$3_0 3$	31 335.840 MHz
$4_3 2$	$4_1 3$	31 682.753 MHz
$5_4 2$	$5_2 3$	32 428.973 MHz
$6_5 2$	$6_3 3$	33 815.828 MHz
$7_6 2$	$7_4 3$	36 151.200 MHz

Les figures (15, 16) illustrent les enregistrements de la raie $4_3 2 \rightarrow 4_1 3$ dans l'état excité et dans l'état fondamental pour deux valeurs différentes du champ Stark appliqué.

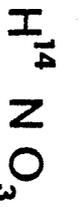
$$v_S = 900 \text{ V}, \quad v_S = 300 \text{ V}.$$

3-2-3 Identification des branches R par effet Stark - Détermination de $\frac{A+C}{2}$

L'identification des branches R est nécessaire pour connaître la constante $\frac{A+C}{2}$.

La connaissance du spectre Q peut dans un premier temps, aider à cette identification.

En effet si dans une gamme déterminée, toutes les raies de type Q



$4_{1,3} \rightarrow 4_{3,2}$

$V_s = 900\text{ V}$

$P = 10\text{ m Torr}$

Etat excité V_9

Etat fondamental

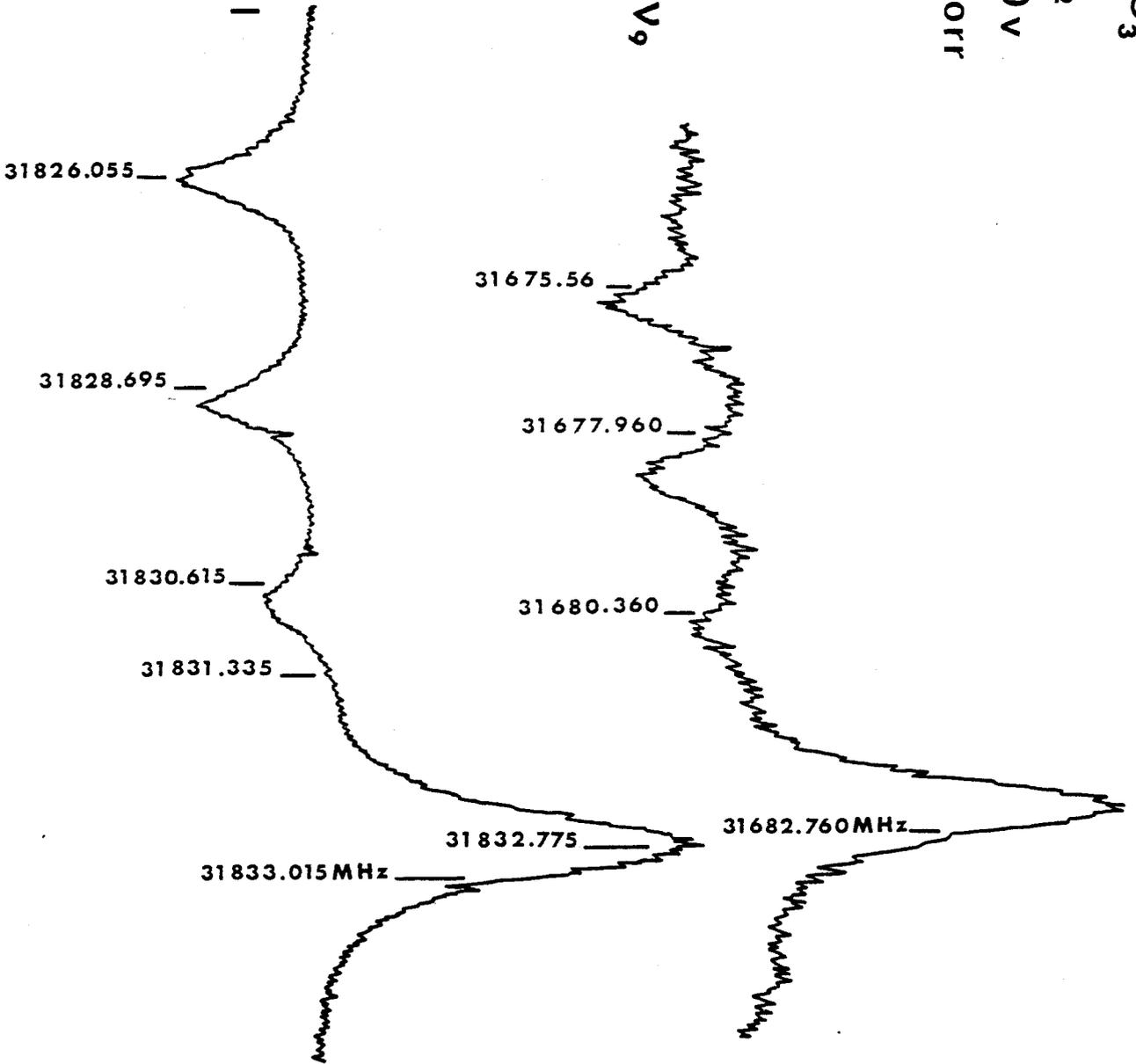


Figure 15



$H^{14} NO_3$

$4_{1,3} \rightarrow 4_{3,2}$

$V_S = 300 \text{ v}$

$P = 10 \text{ m Torr}$

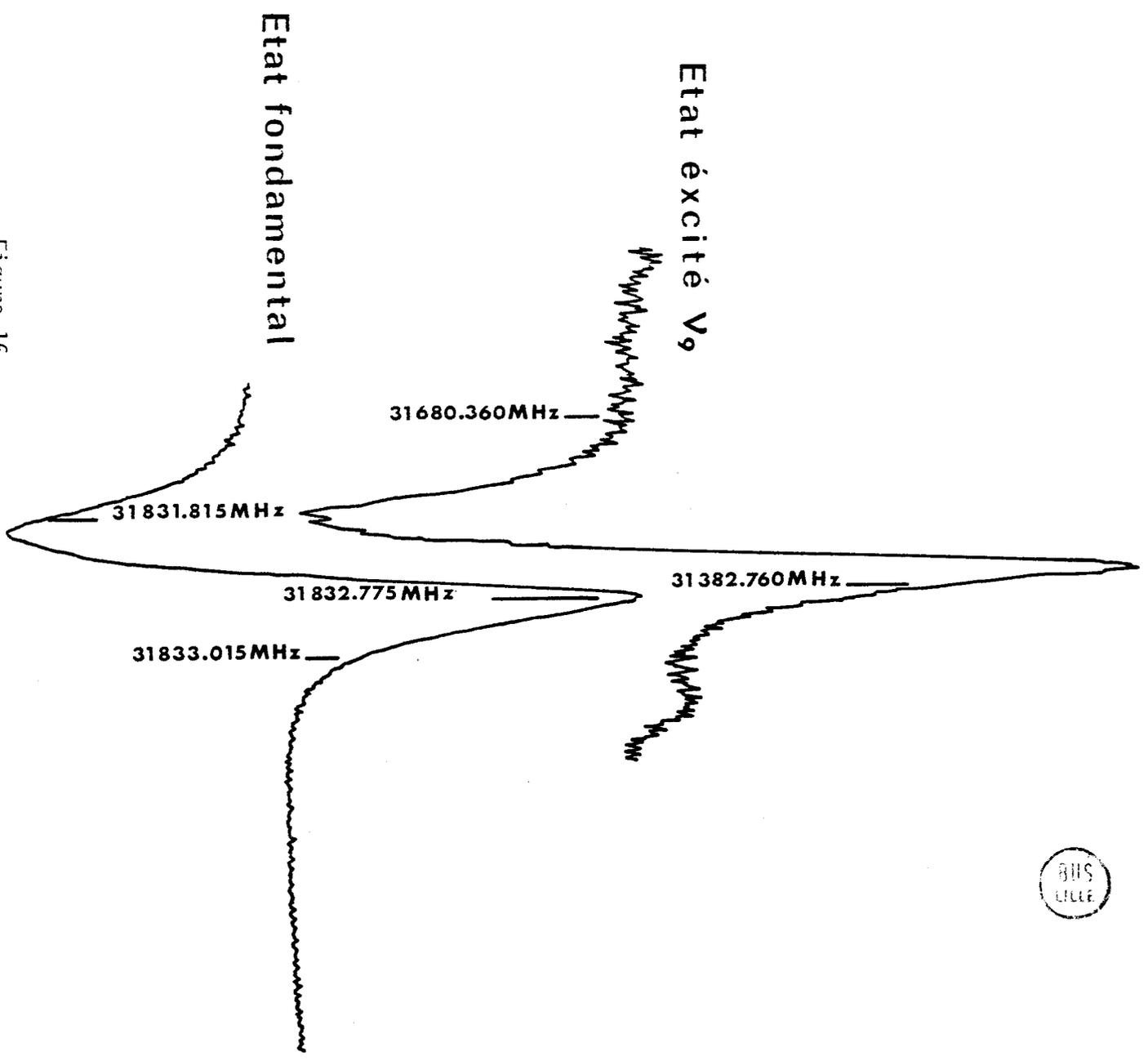


Figure 15

sont connues, les raies non identifiées appartiennent à d'autres états où sont des raies de type R de l'état ν_9 .

Nous avons sélectionné trois transitions de type R de l'état fondamental associées aux J les plus faibles, qui sont assez intenses et qui ont un faible effet Stark.

Les fréquences de ces transitions peuvent être obtenues en fonction des paramètres A, B, C [1] :

0_{00}	1_{01}	$\nu = B + C$
1_{10}	2_{11}	$\nu = 3B + C$
1_{11}	2_{12}	$\nu = B + 3C$

En admettant une variation maximum de ± 50 MHz des paramètres de rotation, nous avons cherché les transitions correspondantes de l'état excité en les supposant localisées dans un intervalle ± 300 MHz, par utilisation de l'effet Stark.

Nous avons mesuré les fréquences suivantes :

0_{00}	1_{01}	18 270.200 MHz
1_{10}	2_{11}	42 300.467 MHz
1_{11}	2_{12}	30 781.020 MHz

Nous avons ensuite utilisé ces transitions pour identifier d'autres raies de type R. A titre d'exemple, la transition $1_{11} \rightarrow 2_{12}$ a permis de prévoir la fréquence d'une autre raie de type R $1_{01} \rightarrow 2_{02}$.

L'énergie d'un niveau s'écrivant :

$$E = \frac{A + C}{2} J (J + 1) + \frac{A - C}{2} E (\kappa)$$

Pour des transitions de type $1 \rightarrow 2$, la fréquence

$$\nu = 2 (A + C) + \frac{A - C}{2} \Delta (\kappa).$$

La différence de deux fréquences dépend donc de ΔE_2 et ΔE_1 et est égale à $\nu_2 - \nu_1 = \frac{A - C}{2} (\Delta E_2 - \Delta E_1)$.

$$1_{11} \rightarrow 2_{12} \quad \Delta E(\kappa) = - 2.292$$

$$1_{01} \rightarrow 2_{02} \quad \Delta E(\kappa) = - 2.03433$$

$$\nu_2 - \nu_1 = \frac{A - C}{2} (\Delta E(\kappa)_2 - \Delta E(\kappa)_1)$$

$$\nu_2 - \nu_1 = 3\,373.5 (- 2.034330 + 2.29200)$$

$$\nu_2 - \nu_1 = 869.25 \text{ MHz}$$

Pour $1_{11} \rightarrow 2_{12} \quad \nu_1 = 30\,781.020 \text{ MHz}$ -

ce qui donne pour la transition $1_{01} \rightarrow 2_{02}$

$$\nu_2 = 30\,781.020 \text{ MHz} + 869.25 = 31\,650.270 \text{ MHz}.$$

Cette fréquence n'est évidemment pas très précise mais permet une localisation de la raie recherchée.

La fréquence mesurée de la transition $1_{01} \rightarrow 2_{02}$ est égale à 31 648.972 MHz. Les figures (17 - 18) représentent les enregistrements de la raie $1_{10} \rightarrow 2_{11}$. L'écart expérimental entre les deux doublets quadripolaires est de 300 KHz, ce qui correspond bien à l'écart théorique calculé pour l'état fondamental qui est de 299 KHz.

L'examen de la figure (17) montre aussi que l'effet Stark correspond bien avec la théorie qui prévoit deux composantes Stark dont l'une s'éloigne beaucoup plus vite que l'autre.

Connaissant la fréquence d'une transition $1 \rightarrow 2$, $\frac{A - C}{2}$ et κ , nous tirons facilement $\frac{A + C}{2}$ de la formule :

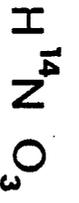
$$\nu = 2 (A + C) + \frac{A - C}{2} \Delta E(\kappa).$$

Nous avons calculé $\frac{A + C}{2}$ pour les raies R identifiées.

$$0_{00} \quad 1_{01} \quad \nu = 18\,270.200 \text{ MHz} \Rightarrow \frac{A + C}{2} = 9\,627.631 \text{ MHz}$$

$$1_{01} \quad 2_{02} \quad \nu = 31\,648.467 \text{ MHz} \Rightarrow \frac{A + C}{2} = 9\,267.946 \text{ MHz}$$

$$1_{11} \quad 2_{12} \quad \nu = 30\,781.200 \text{ MHz} \Rightarrow \frac{A + C}{2} = 9\,628.270 \text{ MHz}$$



$1_{1,0} \rightarrow 2_{1,1}$

$V_s = 300 \text{ v}$

$P = 10 \text{ m torr}$

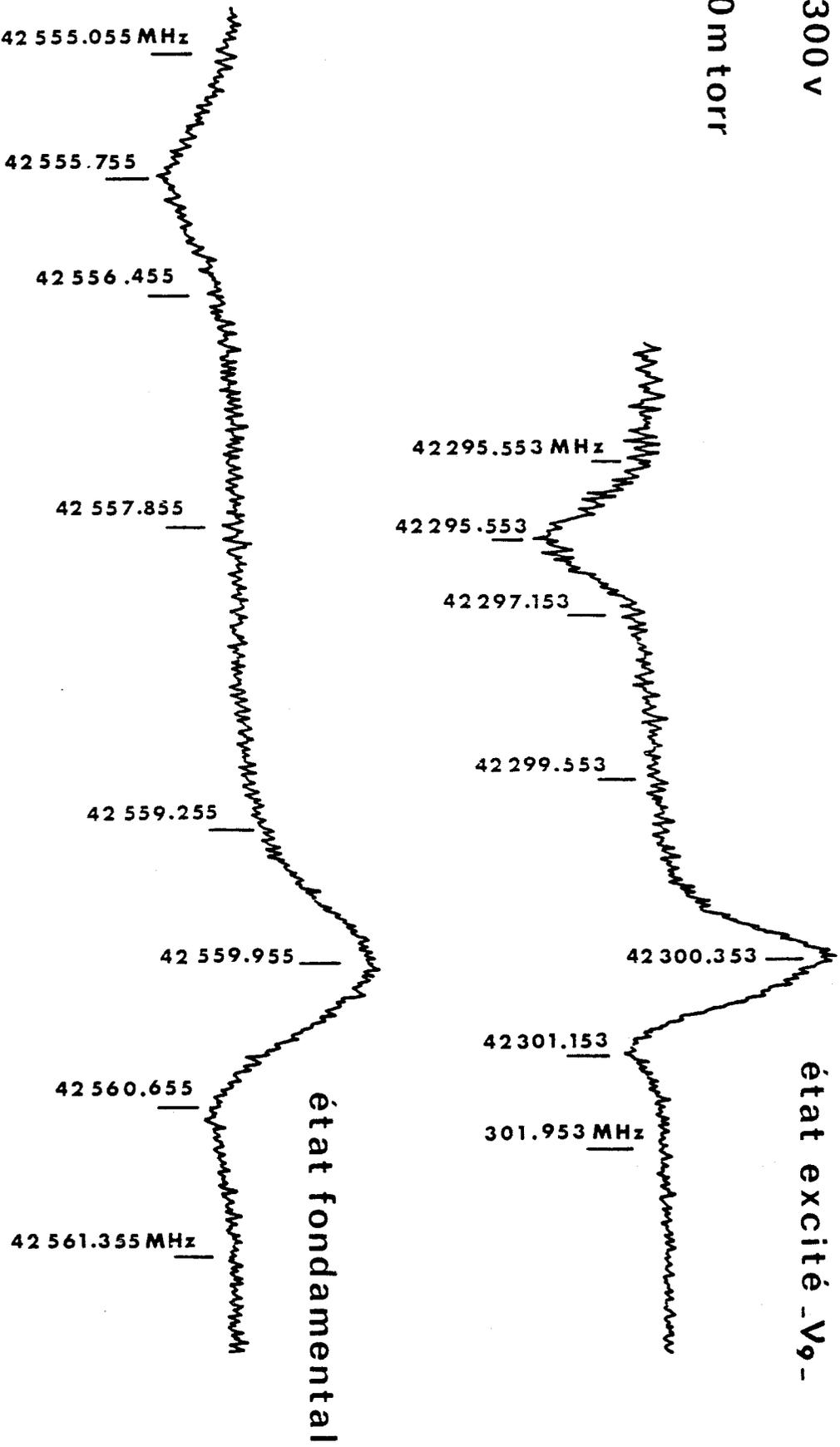


Figure 17

$H^{14}N O_3$



$1_{1,0} \longrightarrow 2_{1,1}$ état excité - ν_9 -

$P = 5 \text{ m torr}$

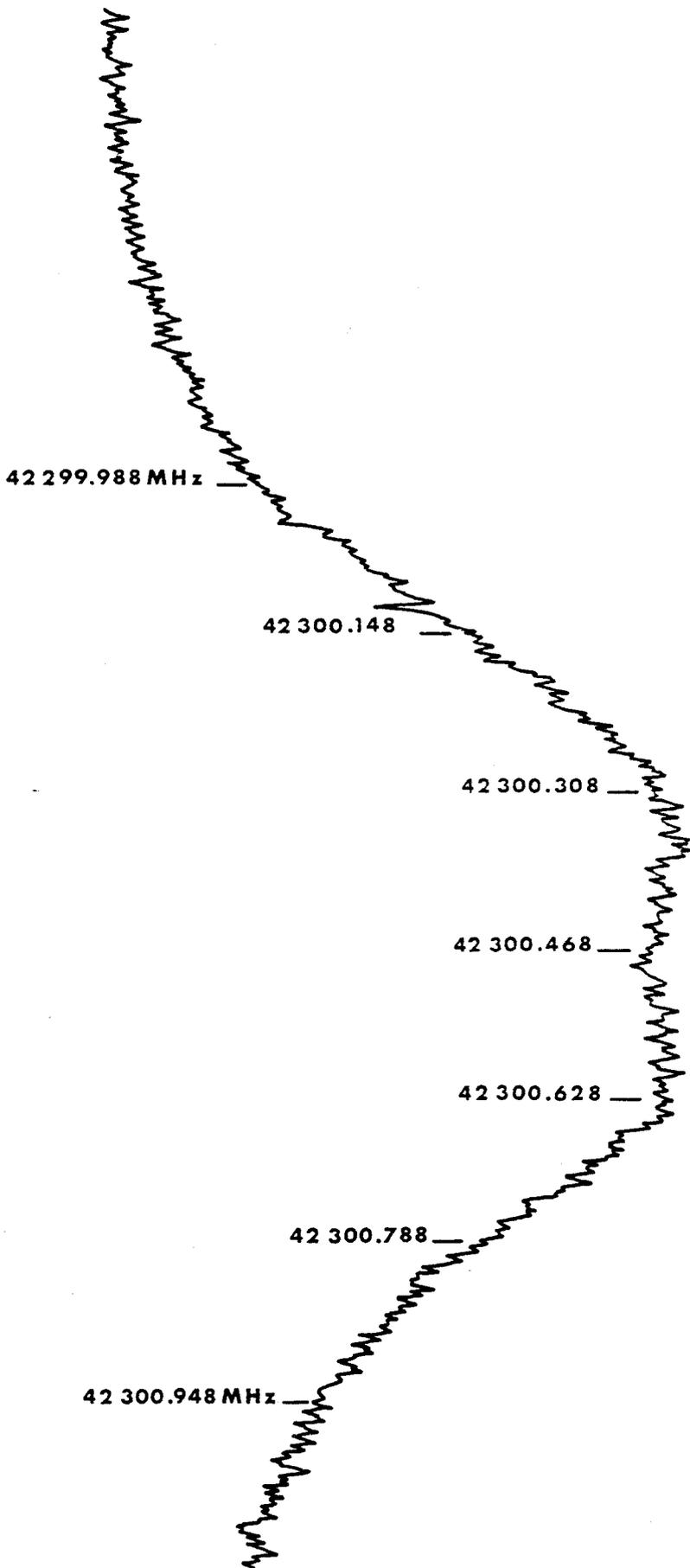


Figure 18

En faisant la moyenne de ces valeurs, nous obtenons :

$$\frac{A + C}{2} = 9\,627.75 \text{ MHz}$$

l'incertitude est inférieure à 1 MHz.

CHAPITRE 4



PARAMÈTRES D'ORDRE 0 ET D'ORDRE 1 DE WATSON
DE H^{14}NO_3 DANS L'ÉTAT EXCITÉ ν_9 456 cm^{-1}

4 - 1 Hamiltonien total de rotation de la toupie asymétrique

Avec les notations habituelles, le hamiltonien de rotation du rotateur rigide s'écrit [1 - 4] :

$$H_{rot} = \left[\frac{A + C}{2} \frac{P^2}{\hbar^2} + \frac{A - C}{2} \omega \right] h \quad I$$

Pour rendre compte d'un modèle semi rigide de la molécule WATSON [4 - 8] présente un hamiltonien standard sous la forme d'une série des composantes du moment cinétique :

$$H_T = \sum_{p,q,r=0}^{\infty} h_{pqr} (J_x^p J_y^q J_z^r + J_z^r J_y^q J_x^p)$$

h_{pqr} réels propres à chaque état de vibration.

Ce hamiltonien peut être réduit par une série de transformations unitaires en un hamiltonien \tilde{H} qui possède les propriétés suivantes :

- Il est complètement symétrique dans le groupe ponctuel D_2 .
- Il contient $n + 1$ termes indépendants de degré total n dans les composantes du moment angulaire total pour chaque valeur paire de n .
- Ses éléments de matrice dans une base de la toupie symétrique satisfont à la règle de sélection $\Delta K = 0, \pm 2$.

\tilde{H} développé jusqu'à l'ordre 2 donne [9] :

$$\begin{aligned} \tilde{H} = & \frac{A + C}{2} J^2 + \frac{A - C}{2} \left[\frac{K - 1}{2} J^2 + \frac{3 - K}{2} J_z^2 \right] + \frac{A - C}{2} \frac{1 + K}{2} (J_x^2 - J_y^2) \\ & - \Delta_J J^4 - \Delta_{JK} J^2 J_z^2 - \Delta_K J_z^4 - 2\delta_J J^2 (J_x^2 - J_y^2) \\ & - \delta_K Z(2) + H_J J^6 + H_{JK} J^4 J_x^2 + H_{KJ} J^2 J_x^2 \\ & + H_K J_z^6 + 2h_J J^4 (J_x^2 - J_y^2) \\ & + h_{JK} J^2 Z(2) + h_K Z(4) \end{aligned}$$

avec $Z(i) = (J_x^2 - J_y^2) J_z^i + J_z^i (J_x^2 - J_y^2)$

Les coefficients du développement : A, B, C ; $\Delta_J, \Delta_{JK}, \Delta_K, \delta_J, \delta_K$; H_J, H_{JK}, H_K ; h_J, h_{JK}, h_K sont respectivement les constantes de rotation et les coefficients de distorsion centrifuge d'ordre 1 et d'ordre 2 de la molécule. Ces paramètres sont déterminés, à partir d'un certain nombre de transitions mesurées, par un procédé de moindres carrés.

Si ce type de hamiltonien ne convient plus pour les toupies faiblement asymétriques [31 - 33] pour lesquelles κ voisin de ± 1 , il doit donner un ensemble unique de constantes permettant de reconstituer de manière satisfaisante le spectre expérimental de la molécule d'acide nitrique, d'asymétrie assez forte ($\kappa = 0.708$), dans l'état ν_9 . Nous avons utilisé le hamiltonien de WATSON.

4 - 2 Paramètres de WATSON de $H^{14}NO_3$ dans l'état ν_9

2-1 Constantes de rotation A, B, C

Nous avons utilisé un programme de calcul de moindres carrés [23] permettant de déterminer les constantes de rotation A, B, C et les paramètres de distorsion centrifuge par diagonalisation directe du hamiltonien de WATSON.

La représentation III^r a été utilisée.

Dans un premier temps, nous avons introduit 11 transitions associées aux J les plus faibles, avec comme paramètres de départ les valeurs précédemment trouvées.

Nous avons fixé tous les paramètres de distorsion centrifuge à zéro pour déterminer les constantes A, B, C.

Le tableau (10) donne la liste des fréquences et les constantes A, B, C obtenues.

Les A, B, C sont déterminées à 50 KHz.

La déviation standard est de 316 KHz valeur correcte pour des constantes de rotation. T est le test d'éjection de KIRCHOFF [24] permettant de détecter les erreurs de mesure ou d'identification.

Pour les transitions introduites dans le calcul $T < 3$ ce qui montre qu'elles sont toutes bien identifiées.

Tableau 10

$J_{K-1} \rightarrow J'_{K'-1}$	K_1	fréquences calculées	fréquences mesurées	$f_m - f_c$	T
1_{01}	0_{00}	18 270.357 MHz	18 270.200 MHz	0.157 MHz	0.51
2_{02}	1_{01}	31 648.972 MHz	31 648.800 MHz	0.172 MHz	0.61
2_{12}	1_{11}	30 781.009 MHz	30 781.020 MHz	- 0.011 MHz	- 0.04
2_{11}	1_{10}	42 300.420 MHz	42 300.467 MHz	- 0.047 MHz	- 0.17
3_{13}	2_{12}	43 714.999 MHz	43 715.127 MHz	- 0.128 MHz	- 0.53
2_{11}	2_{12}	17 279.116 MHz	17 278.802 MHz	0.314 MHz	1.059
3_{21}	3_{22}	15 880.859 MHz	15 880.402 MHz	0.457 MHz	1.76
4_{32}	4_{13}	31 682.663 MHz	31 682.753 MHz	- 0.100 MHz	- 1.10
3_{12}	3_{13}	30 758.271 MHz	30 758.580 MHz	- 0.309 MHz	- 1.17
5_{42}	5_{23}	32 428.726 MHz	32 428.963 MHz	- 0.237 MHz	- 0.87
6_{52}	6_{33}	33 816.240 MHz	33 815.828 MHz	0.412 MHz	- 2.20



Constantes obtenues	
$H^{14} NO_3$	ν_9 456 cm^{-1}
A = 12 998.499 MHz	
B = 12 015.031 MHz	$\kappa = 0.708 307$
C = 6 255.325 MHz	

4-2-2 Paramètres d'ordre 1 de WATSON de $H^{14} NO_3$ dans l'état

excité de vibration ν_9 456 cm^{-1}

A partir des constantes de rotation, nous avons calculé le spectre du rotateur rigide dans une gamme de fréquences allant de 7 à 70 GHz.

Ce calcul nous a permis de localiser un certain nombre de transitions avec une marge d'erreurs assez faible pour que l'identification soit possible.

Nous avons pu ainsi étendre le spectre en mesurant des raies identifiables à des transitions de type Q pour des J allant jusque 25 et de type R pour des J allant jusque 5 - (Tableau 11).

Nous avons effectué un moindre carré avec ces transitions à partir des constantes A, B, C et des paramètres d'ordre 1 de l'état fondamental qui nous ont servi de paramètres intermédiaires.

Les deux raies de type $R^b J_1 \rightarrow 2$ (cf Tableau 11), d'intensités trop faibles et dont les fréquences n'ont pu être mesurées avec précision n'ont pas été introduites dans le calcul.

Nous avons introduit dans un premier calcul toutes les transitions du tableau 11, soit 43 transitions.

Tableau 11

$H^{14} NO_3$ Etat ν_9 456 cm^{-1}

Transitions identifiées

Transitions de type $^a R_{01}$

$J_K - 1K_1$	$\rightarrow J'_K - 1K'_1$	fréquences mesurées (MHz)
0_{00}	1_{01}	18 270.200 MHz
1_{10}	2_{11}	42 300.467 MHz
1_{01}	2_{02}	31 648.800 MHz
1_{11}	2_{12}	30 781.020 MHz
2_{02}	3_{03}	43 821.200 MHz
3_{13}	2_{12}	43 715.127 MHz
3_{22}	4_{23}	68 519.354 MHz
3_{03}	4_{04}	56 279.608 MHz
4_{14}	5_{15}	68 784.492 MHz
4_{13}	3_{12}	69 020.836 MHz



Tableau 11 (Suite)

Transitions de type ${}^b R_{-11}$

${}^1_{11}$	${}^2_{02}$	30 667.050 MHz
${}^1_{01}$	${}^2_{12}$	31 762.740 MHz
${}^2_{12}$	${}^3_{03}$	43 707.125 MHz
${}^2_{02}$	${}^3_{13}$	43 829.125 MHz
${}^3_{12}$	${}^4_{23}$	69 085.200 MHz

Transitions de type ${}^a Q_{2-1}$

${}^3_{03}$	${}^3_{22}$	31 335.850 MHz
${}^4_{13}$	${}^4_{32}$	31 682.753 MHz
${}^5_{23}$	${}^5_{42}$	32 428.973 MHz
${}^6_{33}$	${}^6_{52}$	33 815.828 MHz
${}^7_{43}$	${}^7_{62}$	36 151.200 MHz



Tableau 11 (Suite)

Transitions de type $^a Q_{0-1}$

$^2_{12}$	$^2_{11}$	17 278.802 MHz
$^3_{22}$	$^3_{21}$	15 880.402 MHz
$^4_{32}$	$^4_{31}$	14 079.922 MHz
$^5_{42}$	$^5_{41}$	11 962.550 MHz
$^6_{52}$	$^6_{51}$	9 658.650 MHz
$^9_{73}$	$^9_{72}$	17 523.000 MHz
$^{10}_{83}$	$^{10}_{82}$	14 053.530 MHz
$^{11}_{93}$	$^{11}_{92}$	10 714.639 MHz
$^{12}_{103}$	$^{12}_{102}$	7 736.580 MHz
$^5_{23}$	$^5_{32}$	28 612.350 MHz
$^4_{23}$	$^4_{22}$	29 985.500 MHz
$^{11}_{84}$	$^{11}_{83}$	31 412.821 MHz
$^{15}_{124}$	$^{15}_{123}$	13 945.100 MHz
$^{16}_{134}$	$^{16}_{133}$	10 156.682 MHz
$^{19}_{155}$	$^{19}_{154}$	17 062.200 MHz
$^{20}_{165}$	$^{20}_{164}$	12 515.568 MHz
$^3_{13}$	$^3_{12}$	30 758.580 MHz
$^{21}_{175}$	$^{21}_{174}$	8 766.560 MHz
$^{25}_{206}$	$^{25}_{205}$	10 450.222 MHz



Tableau 11 (Suite)

Transitions de type $^b Q_{-11}$

$^4_{32}$	$^4_{23}$	31 622.400 MHz
$^5_{32}$	$^5_{23}$	28 845.525 MHz
$^5_{42}$	$^5_{33}$	32 195.880 MHz
$^8_{72}$	$^8_{63}$	36 417.954 MHz
$^{11}_{83}$	$^{11}_{74}$	34 182.320 MHz
$^{12}_{102}$	$^{12}_{93}$	28 538.190 MHz



Les 6 transitions de type μ_b , ci-dessous, qui ont des résidus $v_{obs} - v_{cal} \geq 1$ MHz ont été écartées du calcul.

J_{K-1K_1}	$\rightarrow J'_{K'-1K'_1}$	$v_{cal} - v_{obs}$
3_{13}	2_{02}	1.003 MHz
4_{23}	3_{12}	1.612 MHz
3_{03}	2_{12}	- 1.116 MHz
5_{42}	5_{33}	- 1.475 MHz
4_{32}	4_{23}	0.983 MHz
5_{32}	5_{23}	1.073 MHz

Nous avons ensuite effectué un moindre carré à partir de 37 transitions $J \leq 25$ - (Tableau 12) -.

Les paramètres résultants, sont déterminés avec une bonne précision sauf ΔK (Tableau 13). L'écart type est de 400 KHz, donc bien supérieur à l'incertitude de mesure qui est de l'ordre de 50 KHz.

Cela peut s'expliquer par le fait que :

- Certaines raies introduites dans le calcul ont une structure quadripolaire non résolue ; les raies de J faibles sont dédoublées : ce qui augmente l'incertitude sur leur mesure.

- ΔK n'est pas déterminé.

- Les constantes A, B, C sont déterminées à 60 KHz, précision acceptable mais qui peut être amélioré, cette précision est de 5 KHz pour l'état fondamental.

Après extension du spectre, nous avons essayé de suivre expérimentalement les branches $^a_{Q_{0-1}} K_1 = 1$ et $^a_{Q_{2-1}} K_1 = 3$ fig. (19).

L'allure des courbes obtenues est identique à celle de l'état fondamental, ce qui confirme notre identification. Les courbes $\Delta\nu = f(J)$, (figures 20) donnent l'allure des différences entre fréquences de l'état excité en fonction de J pour les branches ${}^a Q_{0-1}$ et ${}^a Q_{2-1}$.

Tableau 12

Hamiltonien de WATSON III^r

(MHz)

J_{K-1K_1}	$\rightarrow J'_{K'-1K'_1}$	fréquences calculées	fréquences mesurées	$f_c - f_m$	τ
2 ₁₁	1 ₁₀	42 300.298	42 300.467	- 0.169	- 0.45
6 ₅₁	6 ₅₂	9 658.846	9 658.650	0.196	0.48
11 ₉₂	11 ₉₃	10 714.668	10 714.639	0.029	0.07
12 ₁₀₂	12 ₁₀₃	7 736.365	7 736.580	- 0.215	- 0.56
4 ₀₄	3 ₀₃	56 279.494	56 279.608	- 0.114	- 0.30
5 ₁₅	4 ₁₄	68 784.423	68 784.492	- 0.069	- 0.40
3 ₁₃	2 ₁₂	43 714.604	43 715.127	- 0.523	- 1.38
9 ₇₂	9 ₇₃	17 523.765	17 523.000	0.765	1.92
10 ₈₂	10 ₈₃	14 053.396	14 053.530	- 0.134	- 0.34
19 ₁₅₄	19 ₁₅₅	17 062.584	17 062.200	0.384	1.21
15 ₁₂₃	15 ₁₂₄	13 944.435	13 945.100	- 0.665	- 1.71
20 ₁₆₄	20 ₁₆₅	12 514.920	12 515.568	- 0.648	- 1.70

Tableau 12 (Suite)

4 ₃₁	4 ₃₂	14 080.175	14 079.922	0.253	0.62
2 ₁₁	2 ₁₂	17 279.334	17 278.802	0.532	1.31
4 ₃₂	4 ₁₃	31 682.919	31 682.753	0.164	0.54
3 ₂₂	3 ₀₃	31 335.076	31 335.840	- 0.764	- 1.96
11 ₈₃	11 ₈₄	31 412.409	31 412.821	- 0.412	- 1.27
1 ₀₁	0 ₀₀	18 270.380	18 270.200	- 0.180	0.45
2 ₀₂	1 ₀₁	31 649.040	31 648.800	0.240	0.63
2 ₁₂	1 ₁₁	30 780.802	30 781.020	0.218	- 0.57
3 ₁₂	3 ₁₃	30 758.862	30 758.580	0.282	0.72
4 ₂₂	4 ₂₃	29 985.243	29 985.400	- 0.157	- 0.39
5 ₃₂	5 ₃₃	28 612.677	28 612.350	0.327	0.81
5 ₄₁	5 ₄₂	11 962.243	11 962.550	- 0.307	- 0.75
5 ₄₂	5 ₂₃	32 428.483	32 428.973	- 0.490	- 1.23
6 ₅₂	6 ₃₃	33 816.140	33 815.828	0.312	0.79
7 ₆₂	7 ₄₃	36 151.164	36 151.200	- 0.036	- 0.09
8 ₇₂	8 ₆₃	36 418.463	36 417.954	0.509	1.48
3 ₂₁	3 ₂₂	15 880.145	15 880.402	- 0.257	- 0.63
4 ₂₃	3 ₂₂	68 519.829	68 519.354	0.475	1.47
11 ₈₃	11 ₇₄	34 182.593	34 182.230	0.273	0.79
12 ₁₀₂	12 ₉₃	28 537.922	28 538.190	- 0.261	- 1.18

Tableau 12 (Suite)

³ ₀₃	² ₀₂	43 821.616	43 821.200	0.46	1.10
⁴ ₂₂	⁴ ₂₃	29 985.243	29 985.400	- 0.157	- 0.39
¹⁶ ₁₃₃	¹⁶ ₁₃₄	10 157.063	10 156.682	0.381	1.00
⁴ ₁₃	³ ₁₂	69 028.071	69 028.237	- 0.166	- 0.51
²⁵ ₂₀₅	²⁵ ₂₀₆	10 450.165	10 450.222	- 0.057	- 0.24
²¹ ₁₇₄	²¹ ₁₇₅	8 767.067	8 766.560	0.507	1.47



Tableau 13

Paramètres obtenus

$$A = (12\ 998.973 \pm 0.073) \text{ MHz}$$

$$B = (12\ 015.106 \pm 0.064) \text{ MHz}$$

$$C = (6\ 255.268 \pm 0.052) \text{ MHz}$$

$$\Delta_J = (14.313 \pm 2.65) \text{ KHz}$$

$$\Delta_{JK} = (-18.036 \pm 1.14) \text{ KHz}$$

$$\Delta_K = (5.241 \pm 3.63) \text{ KHz}$$

$$\delta_J = (-1.236 \pm 0.07) \text{ KHz}$$

$$\delta_K = (18.429 \pm 2.72) \text{ KHz}$$



$$Q_{0-1}^a$$

$$K_1 = 2$$

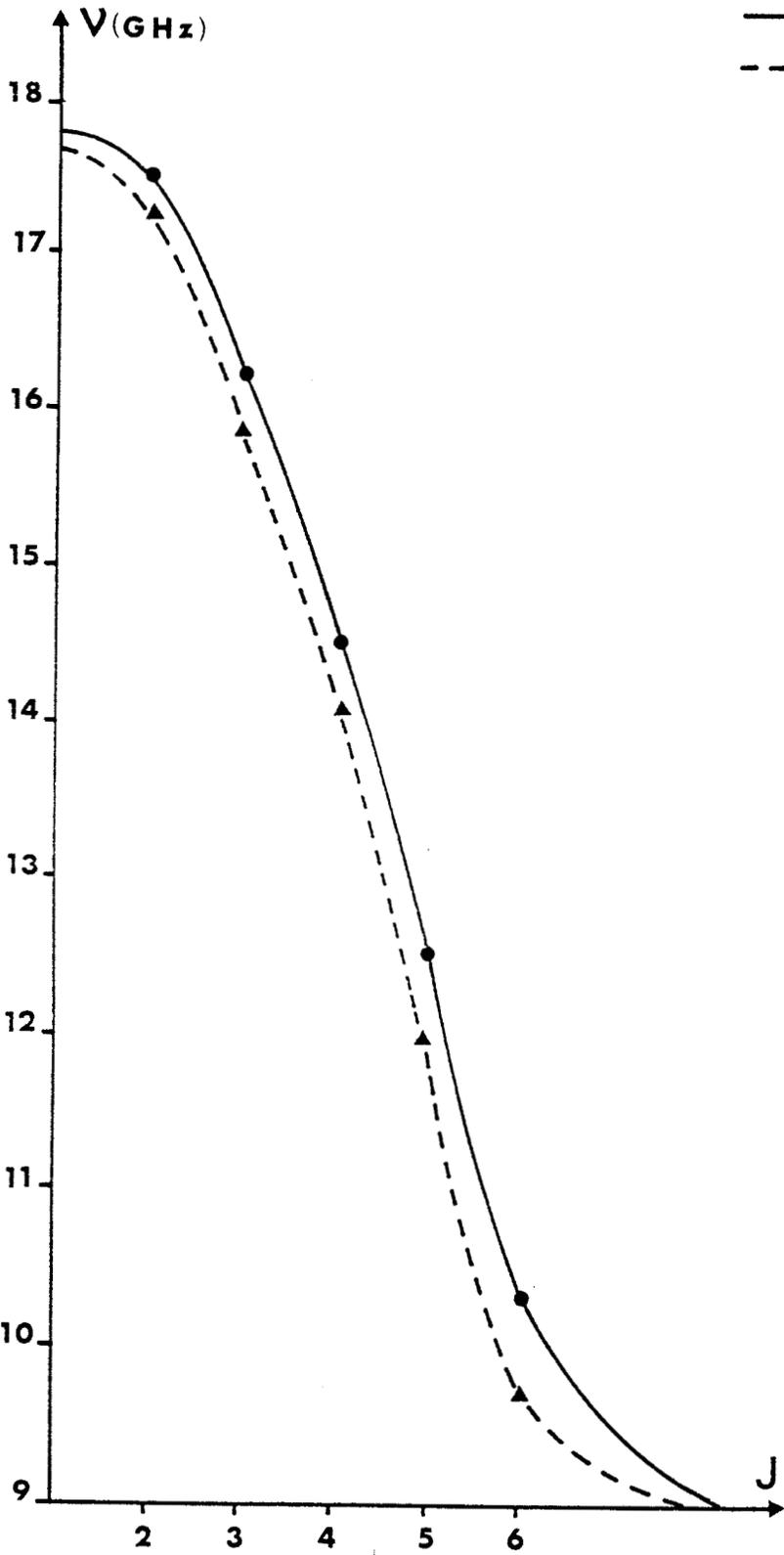


Figure 19₁

— Etat fondamental
 - - - Etat excité

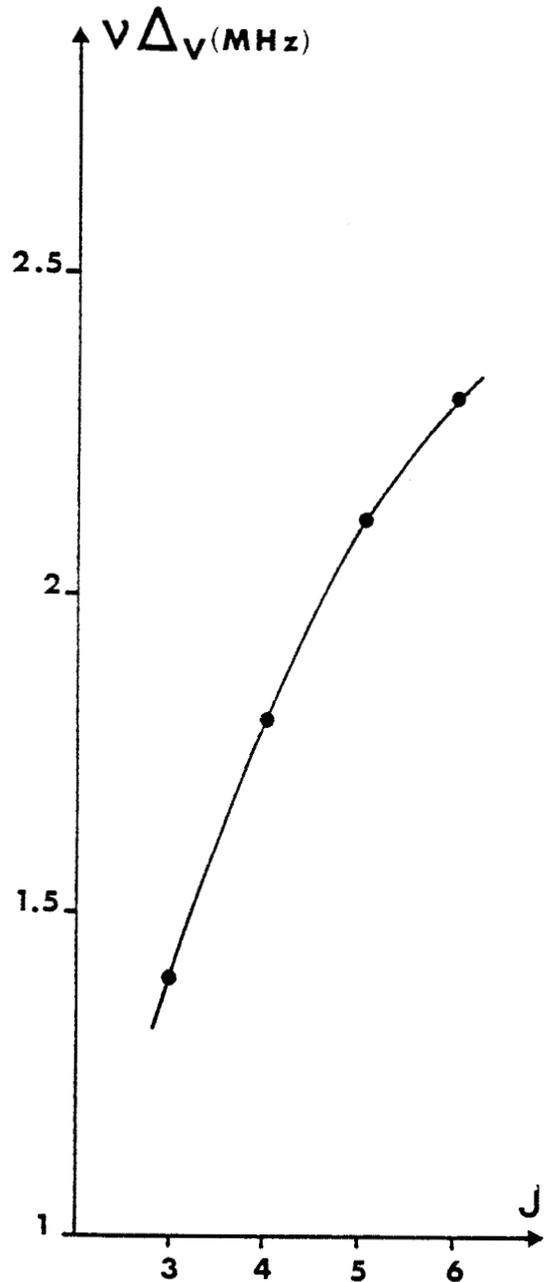


Figure 20₁



$$Q_{2-1}^a$$

$$K_{-1} + K_1 = J$$

— Etat fondamental

- - - - - Etat excité

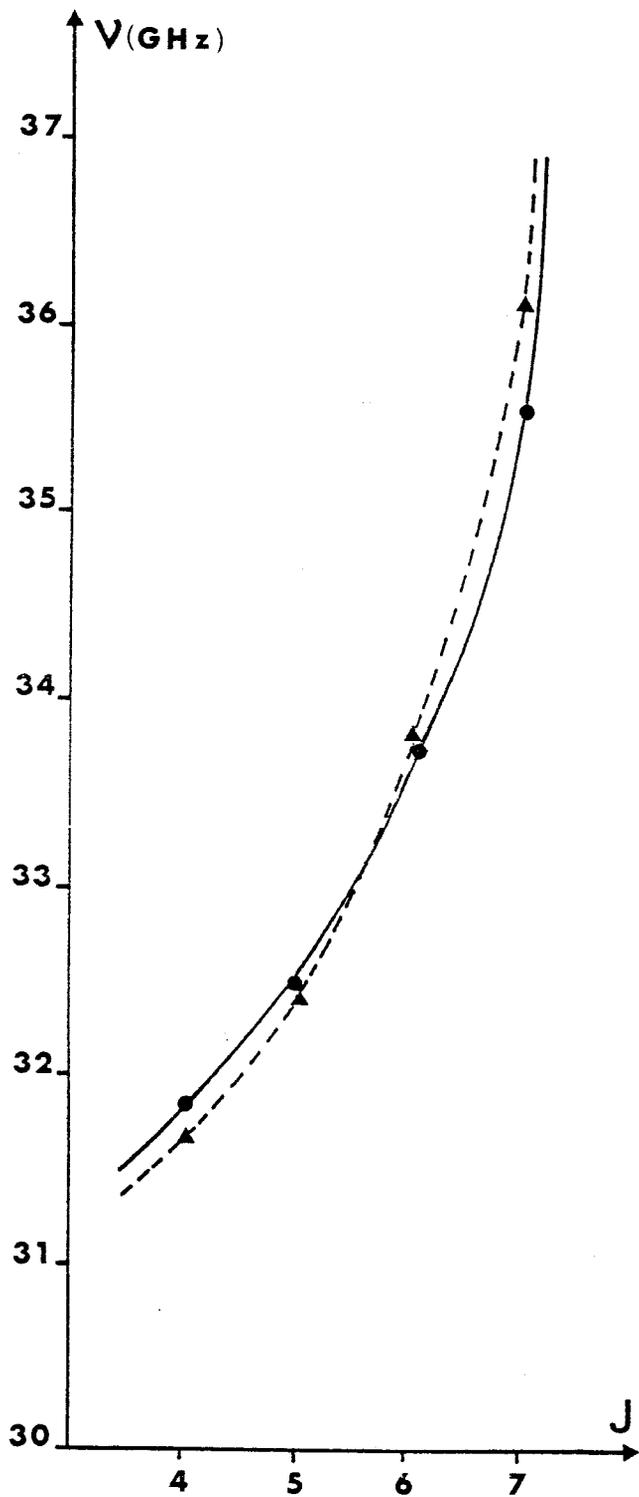


Figure 19₂

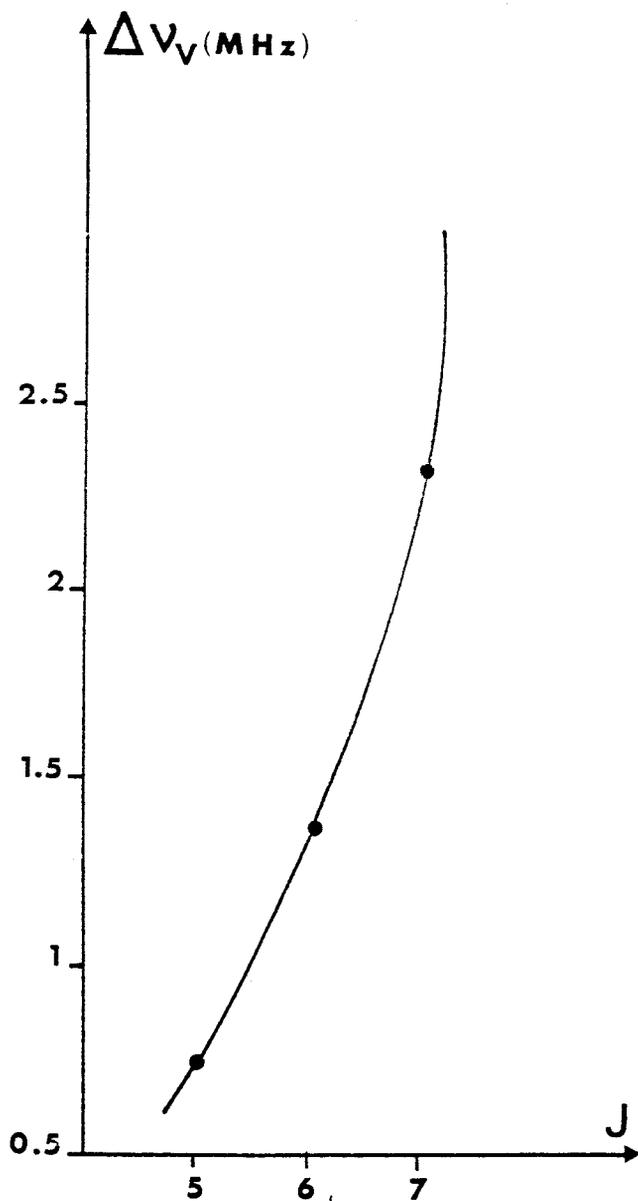


Figure 20₂



4 - 3 Remarques sur le modèle théorique choisi

L'analyse des résultats obtenus nous a amenés à faire des remarques sur le modèle choisi.

Nous avons émis l'hypothèse d'une rotation interne du groupe^{ment} OH, ce qui conduirait à une correction du modèle de WATSON.

4-3-1 Remarques sur les transitions μ_b $J \leq 5$

Le fait que Δ_k ne soit pas déterminé peut expliquer les écarts ($v_{cal} - v_{obs}$) présentés par les transitions de type μ^b (cf. 4-2-2).

En effet, la contribution à la distorsion centrifuge du paramètre $\Delta_k \sim \langle P_z \rangle^2 \sim K_1^2 \Delta K$ pour une toupie asymétrique de type aplatie.

Pour les 6 transitions précitées $K_1 = 2 \rightarrow K_1 = 3$, soit $-(3^2 - 2^2) \Delta_k$
 $\Delta_k = -65 \Delta_k$

Le coefficient de Δ_k est élevé, donc si le paramètre Δ_k n'est pas déterminé, les transitions qui dépendent de ce dernier sont mal calculées.

4-3-2 Hypothèse d'une rotation interne du groupement OH

Nous avons essayé de donner les raisons qui font que ΔK n'est pas déterminé.

Les constantes de rotation effectives sont reliées aux constantes à l'équilibre par :

$$A_v = A_e - \sum_i \alpha_i \left(v_i + \frac{1}{2} \right)$$

Pour l'état fondamental $v = 0$

$$A_0 = A_e - \sum_i \frac{\alpha_i}{2}$$

Pour l'état ν_9 $v = 1$

$$A_{\nu_1} = A_e - \sum_i \frac{\alpha_i}{2} - \alpha_9$$

$$\text{soit } A_{\nu_1} - A_0 = -\alpha_9$$

Nous avons calculé les α relatifs aux trois constantes A, B, C pour l'état ν_9 , soit α , β , γ respectivement :

$$\alpha = - 12.057 \text{ MHz}$$

$$\beta = - 84.754 \text{ MHz}$$

$$\gamma = - 5.362 \text{ MHz.}$$

Ces trois grandeurs devraient être sensiblement les mêmes, car nous avons choisi les paramètres d'ordre 1 de l'état fondamental comme paramètres de départ. Or β est nettement supérieur à α et γ .

Par ailleurs, la comparaison du défaut d'inertie de l'état ν_9 Δ_1 à celle de l'état fondamental Δ_0 montre que $\Delta_0 - \Delta_1 = 0.113 + 0.147 = 0.26$ valeur assez élevée comparée à celles qu'on trouve dans la littérature pour les autres molécules.

Un phénomène annexe peut donc exister, affectant les paramètres surtout Δ_k

L'étude du 1er état excité de vibration, (la torsion de OH) de la molécule de phénol [25 - 26] montre l'existence d'une rotation interne du groupement OH produisant une structure fine des transitions μ_D associées à des J faibles.

La connaissance du second état excité est nécessaire pour l'étude de la rotation interne. Nous donnons dans la conclusion des indications facilitant l'identification du second état excité ν_7 579 cm^{-1} .

CONCLUSION

L'utilisation des remarques relatives aux intensités des différentes transitions de l'état fondamental ainsi que celles relatives à leur répartition en fréquences nous a permis de sélectionner une gamme de fréquences intéressante dans laquelle nous avons identifié sans ambiguïté des transitions de type ${}^aQ_{0-1}$ de l'état excité ν_9 456 cm^{-1} , ce qui nous a permis d'en déduire les paramètres $\frac{A-C}{2}$ et κ de la molécule.

Des études d'effet Stark ont permis d'identifier les branches R et d'accéder au paramètre $\frac{A+C}{2}$.

A partir de ces paramètres, nous avons calculé le spectre du rotateur rigide dans une gamme de fréquences allant de 7 à 70 GHz.

Nous avons pu ainsi étendre le spectre en mesurant de nouvelles raies identifiables à des transitions de type Q $J \leq 25$ et de type R $J \leq 5$.

Une optimisation par moindres carrés, à partir de ces transitions, utilisant le hamiltonien de WATSON, nous a permis de déterminer les constantes de rotation A, B, C et les 4 paramètres de distorsion centrifuge Δ_J , Δ_{JK} , δ_J , δ_K avec une bonne précision.

Nous avons expliqué que certaines transitions de type μ_b sont mal calculées par le fait que Δ_K n'est pas déterminé.

Par ailleurs, l'analyse des résultats obtenus nous a permis d'émettre l'hypothèse d'une rotation interne du groupement OH.

Nous n'avons pu aborder l'étude du second état excité ν_7 579 cm^{-1} qui permet d'obtenir les informations nécessaires au traitement, de cette rotation interne mais nous donnons des indi-

cations concernant le spectre de la branche ${}^a Q_{2-1}$ $K_J = 3$ de cet état.

Nous avons pu en effet identifier par effet Stark la transition $5_{42} \rightarrow 5_{23}$ de cette branche. Sa fréquence est de 32 331.543 MHz (voir Annexe). La fréquence de la transition correspondante dans le premier état excité ν_9 est de 32 428.973 MHz.

Les raies de type ${}^a Q_{2-1}$ du second état excité $J \leq 5$ pourraient être recherchées dans une zone de fréquence de l'ordre de ± 100 MHz autour des raies de l'état ν_9 .

L'identification d'autres raies de J faibles de cette branche permettrait d'accéder aux paramètres $\frac{A-C}{2}$ et κ de la molécule dans l'état excité ν_7 579 cm^{-1} .

ANNEXE

IDENTIFICATION DE LA TRANSITION

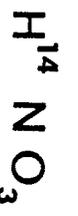
ν_{23} ν_{42} DANS LE SECOND ÉTAT

EXCITÉ ν_7 579 cm^{-1}

La transition $5_{23} \rightarrow 5_{42}$ a été identifiée par effet Stark. La raie est située du côté hautes fréquences, les composantes Stark du côté basses fréquences.

La figure (21) illustre les enregistrements de cette transition dans l'état excité v_7 et dans l'état fondamental de vibration pour une même valeur du champ appliqué.





$5_{2,3} \longrightarrow 5_{4,2}$

$V_S = 900 \text{ V}$

$P = 10 \text{ m Torr}$

Etat excité V_7

Etat fondamental

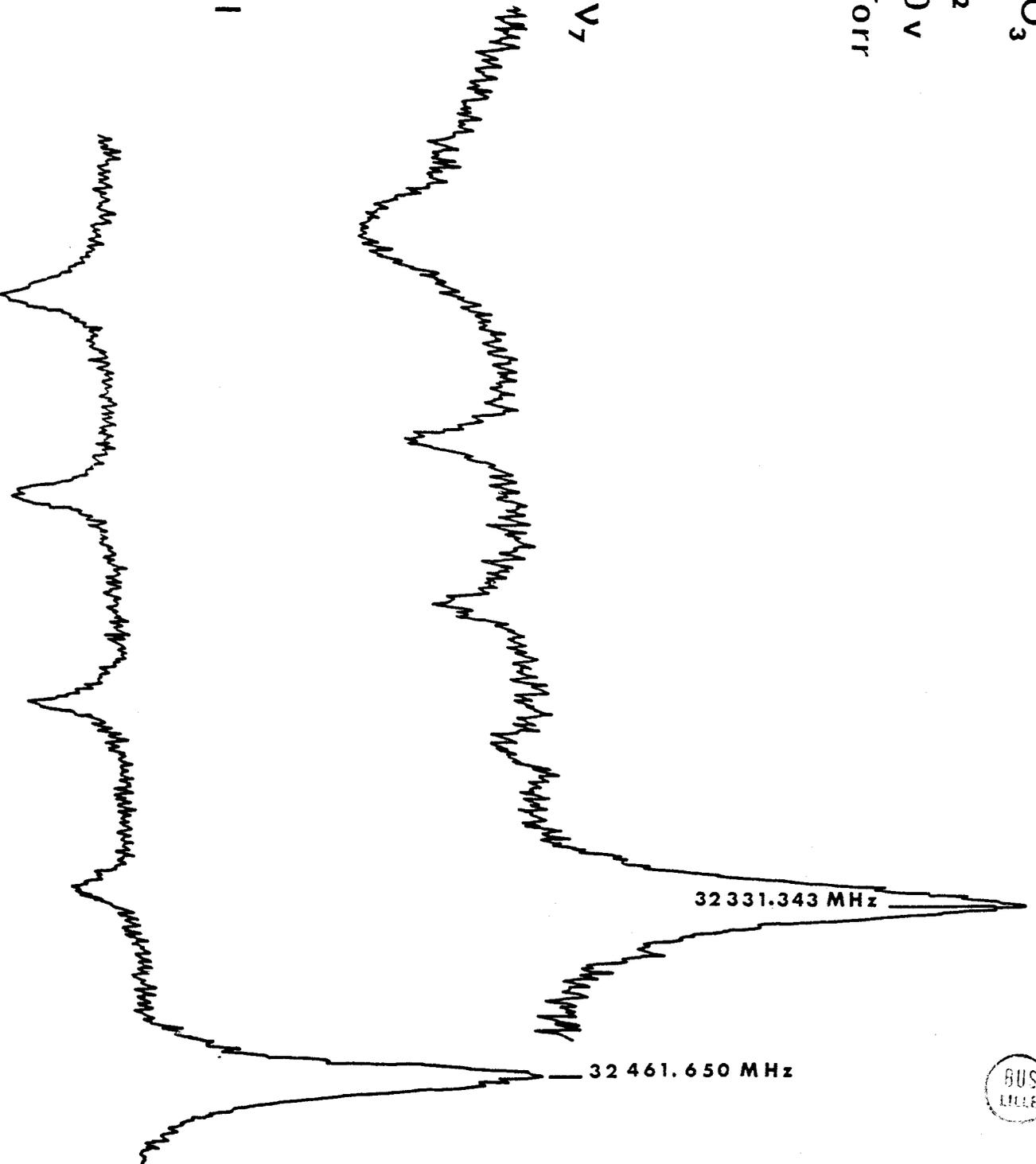


Figure 21

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

- [1] GORDY and COOK
"Microwave Spectroscopy".

- [2] R. WERTHEIMER
Cours de D.E.A., Lille.

- [3] G. JOURNEL
Thèse, Lille 1969.

- [4] A. DUBRULLE
Thèse, Lille 1972.

- [5] J.K.G. WATSON
J. Chem. Physics 45, 1360 (1960).

- [6] J.K.G. WATSON
J. Chem. Physcis 48, 181 (1968).

- [7] J.K.G. WATSON
J. Chem. Physcis 46, 1935 (1967).

- [8] J.K.G. WATSON
J. Chem. Physcis 48, 4517 (1968).

- [9] STEENBECKELEERS
Ann. Société Scientifique de Bruxelles 82, III, 1968.

- [10] MILLEN and MORTON
J. Chem. Soci. 1523 (1960).

- [11] A.P. COX, J.M. RIVEROS
J. Chem. Physics 42, 3106 (1965).
- [12] R. BUSTREEL
D.E.A., Lille 1976.
- [13] V.K. KANSHIK and P. VENKATESWARLU
Chem. Physics Letters 48-1, Mai 1977.
- [14] G. GAZZOLI et F.C. DE LUCIA
J. of Molecular Spectroscopy 76, 131-141 (1979).
- [15] El-Hadji Abib N'GOM
D.E.A., Lille 1977.
- [16] H T₁ N Q HERBERICH
- [17] MURCRAY and al.
J. of Optical Society 59, 1969.
- [18] GUILLORY, BERNSTEIN
J. Chem. Physics 62, 1058 (1975).
- [19] Mac GRAW, D.L. BERNITT, I.C. MISATSUNE
J. Chem. Physics 42, 237 (1965).
- [20] CHEVILLARD et GIRAUDET
Le Journal de Physique 39, 517 (1978).
- [21] TOWNES and SHAWLOW
"Microwave Spectroscopy".
- [22] GOLDEN and WILSON
J. of Chem. Physics 16, 7 (1948).

- [23] V. TYPKE
Z. Naturforsch 26-A-1775 (1971).
- [24] W.A. KIRCHOFF
J. of Molecular Spectroscopy 41, 333 (1972).
- [25] C.R. QUADE
J. Chem. Physics 48, Juin (1968).
- [26] N.W. LARSEN, E. MATHIEU
J. Molecular Spectroscopy 47, 183-188, (1973).
- [27] R.H. HUGHES, E.B. WILSON
Physical Rev. 71, 562, (1947).
- [28] J. BURIE, D. BOUCHER, J. DEMAISON, A. DUBRULLE
J. Molecular Physics 32, 289-295, (1976).
- [29] A. DUBRULLE, D. BOUCHER, J. BURIE, J. DEMAISON
J. Chem. Physics Letters 45, 559-563, (1977).
- [30] R. Claude WOODS and Thomas A. DIXON
Rev. Sci. Instrument 45, n° 9, Septembre (1974).
- [31] B.P. VAN EIZCK
J. Mol. Spectr. 53, 246 (1974).
- [32] V. TYPKE
J. Mol; Spectra 63, 170 (1976).
- [33] Sami ABDULLAH
Thèse de doctorat de spécialité, Lille 1978.
- [34] V. DANA
Colloque sur la Spectroscopie moléculaire à haute résolution, Tours (1979).