

50376

1981

138

N° d'ordre : 929

50376

1981

138

THESE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES
ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE TROISIÈME CYCLE

par

NASR - EDDINE IMOULOUDENE

*

SPECTROSCOPIE MILLIMETRIQUE AU SEIN D'UN PLASMA RADIOFREQUENCE

Etats excités de vibration des molécules instables
SO et CS



Soutenue le 23 Novembre 1981 devant la Commission d'examen

Membres du Jury

Monsieur R. WERTHEIMER	Président
Monsieur J.L. DESTOMBES	Rapporteur
Monsieur G. JOURNEL	Examineur
Monsieur J. SCHAMPS	Examineur

à la mémoire de mon père

à ma mère

à mon oncle

Ce travail a été effectué dans le Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne de l'Université de Lille I, Laboratoire associé au C.N.R.S., dirigé par Monsieur le Professeur R. WERTHEIMER, au sein d'une équipe animée par le Professeur G. JOURNEL. Qu'ils veuillent bien trouver ici l'expression de ma reconnaissance pour la confiance qu'ils m'ont accordée.

Monsieur J.L. DESTOMBES et Madame C. DEMUYNCK ont suivi ce travail au cours de ses différentes étapes. Malgré les tâches qui leur incombent, ils m'ont fait bénéficier de leur grande expérience du sujet ; leurs remarques, critiques et suggestions ont fortement contribué à l'élaboration de ce mémoire. Je les prie de croire à ma très profonde gratitude.

Je remercie très sincèrement Monsieur le Professeur J. SCHAMPS, d'avoir accepté de se joindre au jury pour examiner ce travail.

J'exprime toute ma reconnaissance à toute l'équipe du Laboratoire, en particulier à Messieurs M. BOGEY et B. LEMOINE pour la sympathique collaboration qu'ils m'ont toujours apportée.

Je voudrais également que l'ensemble des techniciens du laboratoire et de l'U.E.R. de Physique Fondamentale trouvent ici l'expression de mes remerciements pour leur contribution à la réalisation de ce travail.

La réalisation matérielle de ce mémoire n'aurait pu être effectuée sans le dévouement et la gentillesse de Madame B. DUPONT qui s'est chargée de la frappe du manuscrit, de Monsieur RAFFAUD qui a reproduit les schémas et le personnel de service de photocopie de l'U.E.R. qui a assuré la reproduction. C'est avec plaisir que je leur adresse un amical remerciement.

TABLE DES MATIÈRES

Introduction

PREMIER CHAPITRE ; PRODUCTION DES MOLECULES INSTABLES ET RADICAUX LIBRES . . .	1
I - Introduction	2
A - <i>Notion de plasma</i>	2
B - <i>Plasmas de basse pression</i>	3
II - Production des molécules instables	5
A - <i>Différentes méthodes de production</i>	5
1 - <i>Destruction d'une molécule simple dans une décharge</i>	5
2 - <i>Réaction chimique entre une molécule stable et un gaz monoatomique</i>	5
3 - <i>Décharge dans un mélange de deux molécules simples</i>	6
B - <i>Différents types de décharges</i>	6
1 - <i>Couplage résistif ou décharge électrique continue</i>	7
2 - <i>Décharge haute fréquence</i>	8
III - Spectroscopie microonde des espèces vibrationnellement excitées	9
A - <i>Molécules à l'équilibre thermodynamique</i>	9
B - <i>Distribution de la population de molécules sur les niveaux de vibration</i>	9
C - <i>Conséquences</i>	11
D - <i>Méthodes de peuplement des niveaux de vibration excités</i>	12
1 - <i>Perturbation par laser ou double irradiation infrarouge-microonde</i>	12
2 - <i>Transfert d'énergie</i>	13
3 - <i>Spectromètre à haute température</i>	13
4 - <i>Réaction chimique</i>	14
5 - <i>Décharge</i>	14

IV - Caractéristiques du plasma dans la décharge haute fréquence en couplage inductif	16
A - Généralités	16
B - Mécanismes de la décharge H.F.	16
1 - Amorçage	16
2 - Entretien	17
V - Dispositif expérimental	19
A - Enceinte à décharge	19
B - Excitation haute fréquence	19
1 - Caractéristiques	20
2 - Adaptation entre la décharge et le plasma	21
VI - Quelques ordres de grandeur caractérisant la décharge R.F.	24
A - Estimation de la densité électronique dans le plasma	24
B - Estimation de la puissance absorbée	24
C - Détermination de l'intensité du champ R.F.	25
1 - Densité de puissance	25
2 - Calcul de l'intensité maximale du champ	25
D - Effet stark rapide	26
E - Evaluation de la température de vibration	27

DEUXIÈME CHAPITRE : APPAREILLAGE.

I - Introduction	31
II - Description du spectromètre	32
A - Sources hyperfréquence et dispositifs de stabilisation	32
B - Cellule d'absorption - Enceinte à décharge	39
C - Chaîne de détection et traitement du signal	41
III - Détecteur à In Sb type IRD - 4	44
A - Description de l'appareil	44

1 - Tête détectrice	44
2 - Cryostat	46
3 - Ensemble cristal détecteur	48
B - Conditions d'utilisation	50
1 - Spécifications du constructeur	50
2 - Etude expérimentale	50
C - Bilan de consommation d'hélium liquide	54
IV - Sensibilité du spectromètre	58

TROISIÈME CHAPITRE : ÉTUDE DU RADICAL SO.

I - Etude théorique	66
A - Structure fine et niveaux rotationnels d'une molécule diatomique	66
B - Intensité des transitions	76
1 - Expression du coefficient d'absorption des molécules instables vibrationnellement excitées	76
2 - Éléments de matrice réduits - force de raie	78
C - Allure du spectre	
D - Dépendance isotopique et vibrationnelle des constantes moléculaires	87
1 - L'interaction rotation - vibration	87
2 - Relations isotopiques dans le cadre de l'approxima- tion de Born - Oppenheimer	87
II - Etude expérimentale:	91
A - Introduction	91
B - Mode de production	91
C - Mesures de fréquences	93

III - Résultats	100
A - Introduction	100
B - La molécule $^{32}\text{S}^{16}\text{O}$	100
C - L'isotope $^{34}\text{S}^{16}\text{O}$	102
D - L'isotope $^{32}\text{S}^{18}\text{O}$	102
E - Dépendance isotopique	102
1 - Cas de l'isotope $^{34}\text{S}^{16}\text{O}$	102
2 - Cas de l'isotope $^{32}\text{S}^{18}\text{O}$	105

QUATRIÈME CHAPITRE : ÉTUDE DE LA MOLÉCULE INSTABLE CS

I - Etude théorique	107
A - Forme générale des niveaux d'énergie.	107
B - Molécule dotée d'un spin moléculaire.	108
II - Etude expérimentale	110
A - Méthode de production	110
B - Exploitation des résultats	110
III - Détermination des constantes	113
A - Calcul mixte utilisant des données microonde - infrarouge	113
1 - Détermination des constantes des isotopes $^{12}\text{C}^{32}\text{S}$, $^{12}\text{C}^{34}\text{S}$ et $^{13}\text{C}^{32}\text{S}$	113
2 - Calcul des constantes du potentiel de Dunham	119
B - Calcul n'utilisant que des données microondes	121
1 - Etude des isotopes rares $^{13}\text{C}^{34}\text{S}$ et $^{12}\text{C}^{36}\text{S}$ dans l'état fondamental de vibration	121
2 - Etude des isotopes dotés d'un spin nucléaire	121
C - Dépendance isotopique	123

CONCLUSION,

BIBLIOGRAPHIE,

INTRODUCTION

Le développement des études expérimentales de spectroscopie des molécules instables et espèces excitées dans le domaine millimétrique et submillimétrique répond à deux motivations :

* La principale motivation concerne l'identification des molécules du milieu interstellaire : la construction actuellement en cours, d'un radio - télescope fonctionnant dans le domaine millimétrique conduira vraisemblablement à la détection de nouvelles transitions moléculaires dans une gamme de fréquences où les spectres sont encore peu connus au laboratoire.

* Du point de vue du spectroscopiste, la spectroscopie millimétrique des radicaux libres ou des molécules dans des états excités fournit des données extrêmement précises qui n'étaient accessibles jusqu' alors que par les techniques optiques. Elle permet en particulier une analyse très fine des spectres des molécules à couche ouverte, aboutissant à la généralisation à ce type de molécules des modèles sophistiqués mis au point pour les molécules diamagnétiques.

La mise au point du spectromètre nous conduit à résoudre deux types de difficultés : les uns liés à la création des molécules instables, les autres à la production et à la détection du rayonnement millimétrique et submillimétrique.

* Les problèmes liés à la grande réactivité chimique des molécules instables nous ont amenés à développer une nouvelle technique de production : les molécules instables sont produites directement dans la cellule d'absorption au sein d'un plasma créé par une décharge électrique radio - fréquence.

Le premier chapitre sera consacré à la description du dispositif de production utilisé. On trouvera également dans ce chapitre une revue des autres techniques de production compatibles avec les contraintes de la spectroscopie microonde.

* Le second chapitre est consacré à la description du spectromètre. En particulier les performances et les conditions d'utilisation du détecteur à In Sb refroidi à l'hélium liquide y sont détaillées et nous présentons une estimation de la sensibilité du spectromètre dans différents domaines de fréquence.

Avec ce spectromètre nous avons pu analyser les spectres de rotation du radical SO et de la molécule instable CS dans différents états excités de vibration, et pour différentes substitutions isotopiques.

* Le troisième chapitre présente les résultats obtenus sur le monoxyde de soufre : l'accès à des valeurs de v et de J élevées a fait apparaître la nécessité d'une analyse détaillée de l'interaction rotation - vibration. Cette étude nous conduit à déterminer, pour la première fois, des termes d'interaction de rotation - vibration d'ordre élevé en $(v + \frac{1}{2})$ sur les isotopes $^{32}\text{S}^{16}\text{O}$ et $^{34}\text{S}^{16}\text{O}$ et améliorer la précision sur les constantes moléculaires de l'état fondamental de vibration en ce qui concerne l'isotope $^{32}\text{S}^{18}\text{O}$.

* Enfin, le quatrième chapitre rassemble l'ensemble des résultats obtenus sur le monosulfure de carbone : il s'agit des spectres de rotation, d'une part des espèces isotopiques les plus abondantes dans des états excités de vibration, d'autre part des substitutions les plus rares dans leur état fondamental ($^{13}\text{C}^{34}\text{S}$, $^{13}\text{C}^{33}\text{S}$, $^{12}\text{C}^{36}\text{S}$).

Ces résultats nous ont permis de déterminer de nouveaux coefficients de Dunham et d'en discuter la dépendance isotopique.

PREMIER CHAPITRE

PRODUCTION DES MOLÉCULES
INSTABLES ET RADICAUX LIBRES

I - INTRODUCTION

A - NOTION DE PLASMA.

Dans les années 1929 Langmuir et Tonks [LANGMUIR 1929] ont introduit le mot "PLASMA" pour désigner un gaz ionisé électriquement neutre dans les tubes à décharges.

On a continué à utiliser ce mot particulièrement en astrophysique pour désigner un état de la matière globalement neutre comportant des particules chargées.

En fait, on donne le nom de plasma à des gaz même faiblement ionisés s'ils remplissent la condition d'être électriquement neutres.

Les propriétés mécaniques de ces plasmas sont identiques à celles des gaz neutres ; par contre les propriétés électromagnétiques en diffèrent du fait de la présence d'électrons en mouvement.

On classe ces gaz ionisés à l'aide du degré d'ionisation ou taux d'ionisation α_i .

$$\alpha_i = \frac{n_i}{n_0 + n_i}$$

où n_i et n_0 désignent respectivement la densité d'atomes ionisés et la densité d'atomes neutres.

On définit ainsi :

- . les gaz faiblement ionisés : $\alpha_i < 10^{-4}$
- . les gaz fortement ionisés : $\alpha_i > 10^{-4}$

Pour situer les plasmas de laboratoire parmi les autres plasmas produits dans les conditions particulières (explosion nucléaire par exemple) ou existant naturellement, quelques ordres de grandeur sont donnés dans le tableau (I).

TABLEAU (I)

	ORDRE DE GRANDEUR DE LA DENSITE ELECTRONIQUE (cm^{-3})	ORDRE DE GRANDEUR DE LA TEMPERATURE ELECTRONIQUE (en $^{\circ}\text{K}$)
GAZ FAIBLEMENT IONISES		
ionosphère (70 km)	10^3	300
Décharge gazeuse	$10^{11} - 10^{15}$	$10^4 - 10^5$
Plasma du laboratoire	$10^{14} - 10^{16}$	10^4
GAZ FORTEMENT IONISES		
gaz interstellaire	ϵ	3000
ionosphère (250 km)	10^5	10^3
couronne solaire	10^7	10^5
Plasma produit par laser	10^{19}	10^6

B - PLASMAS DE LABORATOIRE.

Il est possible de classer les plasmas qui intéressent le physico-chimiste en deux grandes catégories :

1 - Plasma thermique :

Ce sont des plasmas de haute pression (pression atmosphérique généralement). Les électrons, particules les plus mobiles ont un libre parcours moyen réduit et la fréquence des collisions est grande.

Ceci conduit à un équilibre thermodynamique correspondant à des températures cinétiques élevées aussi bien pour les neutres que pour les électrons (de l'ordre de plusieurs milliers de degrés Kelvin). Cette catégorie de plasma ne peut pas être utilisée en spectroscopie microonde, car l'obtention d'une bonne résolution nécessite de travailler à basse pression.

2 - Plasmas de basse pression :

Ces plasmas se forment pour des pressions inférieures au Torr, et ils sont donc compatibles avec les conditions de pression de la spectroscopie hertzienne.

Au fur et à mesure que l'on diminue la pression dans la décharge, le libre parcours moyen caractéristique des collisions électrons particule neutre augmente. Les collisions étant relativement peu fréquentes, l'énergie cinétique des électrons est suffisante pour exciter les atomes.

II - PRODUCTION DES MOLÉCULES INSTABLES ET RADICAUX LIBRES

A - DIFFERENTES METHODES DE PRODUCTION.

Les espèces peuvent être produites soit par destruction d'une molécule simple, soit par réactions chimiques après destruction d'une ou deux molécules stables.

Certaines molécules instables acquièrent une énergie suffisante pour être créées dans des niveaux vibrationnels ou électroniques excités. D'autres s'ionisent et donnent naissance à des ions moléculaires.

1 - Destruction d'une molécule simple dans une décharge :

La molécule est dissociée en plusieurs fragments atomiques ou moléculaires instables. Par cette méthode, Sanders [SANDERS, 1953] a obtenu le radical OH à partir de la vapeur d'eau :

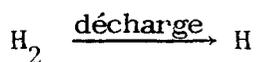
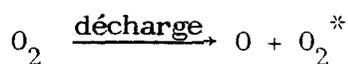


En 1964, Winnewisser [WINNEWISSER, 1964] a obtenu le radical SO à partir du dioxyde de soufre gazeux :

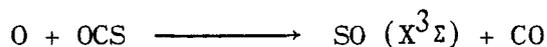


2 - Réaction chimique entre une molécule stable et un gaz monoatomique :

Le gaz monoatomique est obtenue dans une décharge :



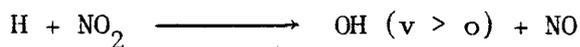
La molécule mère est alors soit détruite, soit fortement excitée, par exemple O_2^* dans l'état électronique $a^1\Delta$. Les produits de cette décharge réagissent ensuite avec une molécule stable



La molécule instable, ainsi produite, peut être soit excitée par transfert d'énergie [CARRINGTON, 1974] :

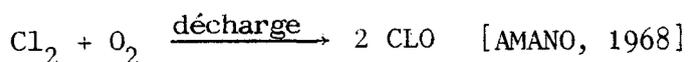


soit produite directement dans un état fortement excité [DELGRECO, 1961].



où OH est produit dans des états excités de vibration.

3 - Décharge dans un mélange de deux molécules simples puis réaction chimique entre les deux molécules.



Le mélange de gaz issu de la décharge électrique contient, outre la molécule recherchée, d'autres espèces instables et les produits de leur recombinaison.

B - DIFFERENTS TYPES DE DECHARGES ELECTRIQUES.

Les types de décharges électriques utilisées pour produire des molécules instables et espèces excitées diffèrent selon le mode de couplage entre le générateur et le plasma. On distingue deux types de couplage.

1 - Couplage résistant ou décharge électrique continue.

C'est la technique la plus connue en spectroscopie moléculaire. Elle a été utilisée dans les premières études de molécules instables.

Sanders et ses collaborateurs [SANDERS, 1953] ont été les premiers à observer le spectre microonde du radical OH en utilisant cette technique.

Les possibilités d'études en spectroscopie microonde des espèces obtenues dans cette décharge sont différentes selon que la décharge se fait,

. soit à l'extérieur de la cellule d'absorption pour les molécules instables dont la durée de vie est relativement longue.

Cette méthode a été utilisée avec succès par WINNEWISSER [WINNEWISSER, 1964], qui a observé le radical SO dans une décharge électrique dans SO₂ gazeux.

. soit à l'intérieur de la cellule d'absorption pour les molécules instables plus réactives. En 1955 Low [LOW, 1955] a développé ce type de spectromètre pour l'étude du spectre du radical OH.

Cependant, les conditions de décharge et les problèmes liés à l'instabilité de la décharge qui en découle semblent avoir fait abandonner ces décharges pendant de nombreuses années. Et ce n'est que très récemment, en 1973, que Woods et ses collaborateurs ont repris et développé cette technique pour l'étude des molécules excitées et d'espèces ionisées [WOODS, 1973] :

En effectuant une décharge électrique dans un mélange gazeux He + CO, la cellule étant refroidie à l'azote liquide, Woods a pu observer pour la première fois, des transitions de rotation dans plusieurs niveaux de vibration de l'état électronique métastable $a^3\Pi$ - de CO et ses substituées isotopiques en ¹³C et ¹⁸O [WOODS, 1976] d'énergie supérieure à 48 000 cm⁻¹.

Les résultats les plus spectaculaires de cette technique sont les observations du spectre microonde des ions moléculaires CO⁺, HCO⁺ et N₂H⁺ qui sont considérés comme des espèces fortement excitées [DIXON, 1976] .

2 - Décharges haute fréquence

a) Couplage inductif :

Il n'existe aucun contact direct entre l'enceinte contenant le gaz et la source d'énergie.

Le champ excitateur est produit à partir d'une bobine d'induction extérieure à l'enceinte. On parle généralement de plasma haute fréquence. C'est Babat qui en 1947 a préconisé l'utilisation d'une induction haute fréquence 1 - 100 MHz [BABAT, 1947]. Cette technique, si elle supprime le contact entre le plasma et les électrodes, pose le problème d'effets parasites dus au rayonnement haute fréquence. Cependant, elle a l'avantage d'être utilisable à l'intérieur ou à l'extérieur de la cellule d'absorption.

b) Décharge microonde :

On peut également citer les plasmas produits par une décharge microonde dans une cavité résonnante à l'aide d'un magnétron. La fréquence de travail est généralement de 2450 MHz.

Fehsenfeld et ses collaborateurs [FEHSENFELD, 1955] ont développé cette méthode.

Compte tenu des dimensions de la cavité, ce type de décharge ne peut se faire que dans des tubes dont le diamètre n'excède pas de 2 cm et donc nécessairement à l'extérieur de la cellule d'absorption [MORINO, 1973] .

III - SPECTROSCOPIE MICROONDE DES ESPÈCES VIBRATIONNELLEMENT EXCITÉES.

A - MOLECULES A L'EQUILIBRE THERMODYNAMIQUE

En spectroscopie microonde classique, les molécules étudiées sont généralement à l'équilibre thermodynamique et on s'est longtemps limité à l'étude des molécules possédant des spectres intenses et des niveaux de vibration de faible énergie.

La distribution de la population des niveaux d'énergie décroît en effet conformément à la loi de Boltzmann et le coefficient d'absorption devient vite négligeable pour les niveaux fortement excités.

si W_R et W_V désignent l'énergie de rotation et de vibration du niveau inférieur affecté par la transition, le coefficient d'absorption est proportionnel à :

$$g \exp\left(\frac{-W_V}{kT_V}\right)$$

où T_V est la température de vibration caractérisant l'équilibre thermodynamique.

B - DISTRIBUTION DE LA POPULATION DE MOLECULES SUR LES NIVEAUX DE VIBRATION.

L'énergie de vibration d'une molécule diatomique considérée comme un oscillateur anharmonique est donnée par [HERZBERG, 1950] :

$$W(v) = h \omega_e \left(v + \frac{1}{2}\right) - h \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + h \omega_e y_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^3 \dots (I-1)$$

v désigne le nombre quantique de l'état de vibration, ω_e est la fréquence de vibration fondamentale de la molécule considérée comme un oscillateur harmonique.

Pour illustrer l'influence de la population des niveaux sur le coefficient d'absorption, nous avons calculé le coefficient

$$\exp\left(\frac{-W(v) - W(v=0)}{kT_V}\right)$$

pour différentes valeurs de l'énergie de vibration.

Nous avons choisi, comme exemple, la molécule $^{12}\text{C}^{32}\text{S}$ dont la transition de rotation $J = 2 \rightarrow 3$ a été observée dans les états successifs de vibration allant de $v = 0$ à $v = 20$, soit à plus de $23\ 000\ \text{cm}^{-1}$.

Le tableau (II) présente :

- l'énergie de vibration dans les états successifs de vibration, déterminée à partir de la relation d'anharmonicité (1), en utilisant les valeurs des constantes de vibration de TODD et OLSON [TODD, 1979] :

$$\omega_e = 1285\ \text{cm}^{-1}$$

$$\omega_e x_e = 6,5\ \text{cm}^{-1}$$

- La distribution relative de population des états vibrationnels excités, calculée à la température ambiante ($T_v = 300^\circ\text{K}$) et à une température élevée ($T_v = 3000^\circ\text{K}$).

- Le coefficient d'absorption de la transition $J = 2 \rightarrow 3$ de la molécule $^{12}\text{C}^{32}\text{S}$, établi respectivement à la température ordinaire ($T_v = 300^\circ\text{K}$) et à la température élevée $T_v = 3000^\circ\text{K}$.

Répartition de la population sur les différents états
de vibration selon l'équilibre thermodynamique de Boltzmann

(voir TABLEAU II)

TABLEAU (II)

v	0	2	5	10	15	20
$W(v)-W(v=0)$ (cm^{-1})	0	2 531	6 231	12 134	17 717	22 970
$e^{\frac{-W(v)-W(0)}{kT}}$ $T_v = 300^\circ\text{K}$	1	$5,2 \cdot 10^{-6}$	10^{-13}	$5 \cdot 10^{-26}$	10^{-37}	10^{-48}
$T_v = 300^\circ\text{K}$ $J = 2 \rightarrow 3$ $\alpha_{\text{MAX}}(v)$ (cm^{-1})	$6,5 \cdot 10^{-3}$	$3,3 \cdot 10^{-8}$	$6,3 \cdot 10^{-16}$	$4 \cdot 10^{-28}$	$8 \cdot 10^{-40}$	$9 \cdot 10^{-51}$
$e^{\frac{-W(v)-W(0)}{kT}}$ ($T_v = 3000^\circ\text{K}$)	1	0,3	0,05	$3 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$
$T_v = 3000^\circ\text{K}$ $J = 2 \rightarrow 3$ $\alpha_{\text{MAX}}(v)$ (cm^{-1})	$6,5 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$3,2 \cdot 10^{-5}$	$2,3 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-6}$	10^{-7}

C - CONSEQUENCES.

L'étude des résultats figurant dans le tableau (II), nous amène à faire deux remarques :

1 - Si on suppose qu'un spectromètre fonctionnant à température ambiante, peut avoir une sensibilité typique de 10^{-8} cm^{-1} , on constate que si les transitions dans le niveau fondamental de vibration peuvent être aisément détectées, il n'en sera pas de même pour les transitions



dans les états excités à la température $T = 300^\circ\text{K}$.

A 2531 cm^{-1} , c'est à dire dans le niveau de vibration $v = 2$, la transition sera alors détectée à la limite de la sensibilité du spectromètre considéré.

2 - Cette étude de la distribution de population montre que la spectroscopie microonde des états de vibration fortement excités ne peut être développée dans les conditions de l'équilibre thermodynamique à température ordinaire de 300°K .

Pour peupler les niveaux d'énergie de vibration, il est nécessaire donc :

● soit, de travailler à température T_v élevée.

Par exemple à $22\ 970\text{ cm}^{-1}$ ($v = 20$), le rapport des populations à $T_v = 300^\circ\text{K}$ et $T_v = 3000^\circ\text{K}$ est de 10^{43} environ.

● soit, de trouver un processus capable de perturber l'équilibre thermodynamique et d'augmenter la population des niveaux élevés de vibration.

D - METHODES DE PEUPEMENT DES NIVEAUX DE VIBRATION EXCITES

L'observation de transition de rotation des molécules instables vibrationnellement excitées exige la mise au point de techniques efficaces pour peupler les niveaux élevés de vibration.

Pour satisfaire cette exigence, un certain nombre de méthodes ont été utilisées :

1 - Perturbation par laser ou double irradiation infrarouge-microonde (optique - microonde).

Lorsqu'un faisceau laser de forte puissance irradie un gaz, il est possible de saturer fortement une transition rovibrationnelle et d'augmenter fortement la population de l'état supérieur.

Cette technique qui permet le peuplement sélectif d'un niveau de vibration-rotation donné, nécessite une résonance parfaite entre la fréquence laser et la transition considérée.

Cette technique a été utilisée pour la première fois par Frenkel [FRENKEL, 1971]. Elle a permis l'observation de 19 transitions microonde dans l'état ν_2 à 2943 cm^{-1} de l'acide formique [TAKAMI, 1974] par un pompage avec un laser He - Ne.

2 - Le transfert d'énergie :

Au cours d'une collision entre deux molécules, de l'énergie vibrationnelle ou électronique peut être échangée.

A titre d'exemple, on peut citer l'expérience de Karl et Polanyi [POLANYI, 1963] qui peut être considérée comme un transfert d'énergie électronique entre le mercure et l'oxyde de carbone.

Ces expériences sont généralement faites à une pression de quelques Torr, et de ce fait, sont difficilement adaptables à la spectroscopie microonde où l'obtention d'une bonne résolution n'est possible que si la pression est faible. Cette méthode a été cependant appliquée avec succès en spectroscopie microonde des états excités où la pression totale n'excède pas 20 m Torr [BOGEY, 1974].

En outre, le peuplement de l'état excité $^1\Delta$ du radical SO (6350 cm^{-1}), interprété comme un transfert d'énergie entre l'oxygène dans l'état $^1\Delta$ (7918 cm^{-1}) et SO dans l'état fondamental [CARRINGTON, 1966] montre que cette technique ne nécessite pas une résonance parfaite entre les états qui échangent de l'énergie.

3 - Spectromètre à haute température :

On peut aussi peupler les états élevés de vibration en augmentant la température du gaz.

Morino [MORINO, 1967] a utilisé un spectromètre classique à modulation stark muni d'un dispositif de chauffage de la cellule. Ainsi, il a pu mesurer des transitions de rotation de OCS dans des niveaux excités jusqu'à 2600 cm^{-1} .

Lide [LIDE, 1965] a développé une méthode dans laquelle la cellule d'absorption est placée dans un four à température réglable.

Avec un tel dispositif, Wyse et Gordy [WYSE, 1972] ont pu mesurer des transitions rotationnelles de AlI dans des niveaux excités jusqu'à $v = 14$.

Cette technique augmente la température de vibration sans perturber l'équilibre thermodynamique, mais puisque la température de vibration est égale à la température de rotation ($T_V = T_R = T$ à l'équilibre thermodynamique), le coefficient d'absorption α décroît rapidement

4 - Réaction chimique :

L'espèce excitée peut être obtenue à partir d'un mélange gazeux entre une molécule stable et un gaz monoatomique [DEL GRECO, 1961] :



où, la molécule instable étudiée est produite dans des états excités de vibration.

5 - La décharge électrique << in situ >> :

a) La décharge électrique continue :

Cette technique consiste à créer des espèces instables directement dans la cellule d'absorption. Les premières expériences de ce type ont été effectuées au début de la spectroscopie microonde des radicaux libres [LOW, 1955] .

Cette méthode a été utilisée avec succès par WOODS et ses collaborateurs [WOODS et coll., 1977] pour l'étude de molécules excitées, de radicaux libres et d'espèces ionisés. Les mesures effectuées par DIXON et WOODS [DIXON, 1975 ; WOODS, 1975] sur les ions moléculaires (qui peuvent être considérés comme des espèces fortement excitées) comme CO^+ et HCO^+ montrent la puissance de cette méthode.

L'inconvénient essentiel de cette technique est cependant le bruit de décharge dû aux électrodes qui affecte le signal observé.

b) La décharge R.F. :

Bien que la densité des plasmas réalisés dans cette décharge reste comparable à la densité obtenue dans la décharge continue de WOODS [BOGEY, 1981] , l'avantage incontestable de cette méthode est la suppression de contact entre les électrodes et le plasma.

Ce dispositif qui sera décrit dans le prochain paragraphe, a déjà fait l'objet d'une précédente étude [IMOULOUDENE, 1979].

Enfin, cette technique qui sera utilisée dans ce présent travail, s'est avérée très efficace pour peupler les niveaux d'énergie élevée puisqu'elle a permis l'observation des transitions de CS dans des états excités de vibration $v = 0 - v = 14$ [DESTOMBES et coll., 1979].

IV - CARACTÉRISTIQUES DU PLASMA DANS LA DÉCHARGE HAUTE FRÉQUENCE EN COUPLAGE INDUCTIF.

A - GENERALITES.

La décharge en haute fréquence (en abrégé : décharge H.F.), ou encore décharge sans électrodes, est une décharge électrique dans un gaz entretenue par un champ électromagnétique de haute fréquence.

Ce type de décharge fut découvert par Hittorf, [HITTORF, 1884] à la fin du siècle dernier. Cependant, le mécanisme de cette décharge n'est encore que partiellement compris. Les recherches sur la décharge en haute fréquence ont longtemps gardé un caractère phénoménologique. Les chercheurs n'entreprenaient que peu d'études systématiques, se contentant pour la plupart de décrire l'aspect extérieur de la décharge et ses caractéristiques dans une configuration expérimentale déterminée.

B - MECANISME DE LA DECHARGE.

1 - Amorçage :

Les électrons sont soumis dans la décharge à une force électromagnétique qui varie à la fréquence ω des champs excitateurs.

Lorsque la fréquence ω du champ exciteur est inférieure ou de même ordre de grandeur que la fréquence de collision électron - particule neutre ν_{eo} et si le libre parcours moyen des électrons est inférieur aux dimensions de l'enceinte, le mécanisme de la décharge H.F. peut être décrit de la manière suivante [VON ENGEL, 1965] : en l'absence du champ électromagnétique dans l'enceinte remplie de gaz, il existe toujours un certain nombre d'électrons libres provenant de diverses causes par exemple le rayonnement cosmique, la radioactivité naturelle, l'émission d'électrons contenus dans les parois de l'enceinte à décharge.

Sous l'action du champ oscillant, les électrons acquièrent une certaine énergie. De nombreux chocs avec les molécules se produisent. Ces électrons au cours de leur mouvement prélèvent de l'énergie au champ électromagnétique, et lors d'une collision élastique avec une particule

lourde de masse M (molécule de gaz par exemple), il transfèrent une fraction de l'ordre $2m/M$ de leur énergie cinétique à cette particule.

Le mouvement électronique qui aurait été ordonné en l'absence de collisions, devient de ce fait aléatoire. Ce processus est cumulatif, l'énergie de l'électron augmentant jusqu'à atteindre une valeur suffisante pour provoquer une collision (excitation ou ionisation) dans laquelle il perdra la plus grande partie de son énergie.

On comprend ainsi pourquoi les processus d'amorçage de la décharge H.F. dépendront, pour un champ électrique donné, de la fréquence de collision ν_{eo} , c'est à dire de la pression, ainsi que de la nature du gaz.

2 - Entretien :

La densité des électrons formés par le processus précédent augmenterait continuellement si aucun phénomène de limitation n'intervenait.

Physiquement, il n'en est pas ainsi, et les électrons disparaissent de différentes manières qui sont principalement :

a) Les interactions avec les ions dont les processus principaux sont [VON ENGEL, 1965] :

• La recombinaison dissociative de constante de vitesse de l'ordre $10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$.

• La recombinaison radiative de constante de vitesse beaucoup plus faible, environ $10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$.

b) Les interactions avec les molécules neutres (phénomène d'attachement avec les électrons) : ce processus exige une valeur importante de l'énergie de l'électron. En général la constante de vitesse est de l'ordre de $10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ [BLAUSTEIN, 1967] .

c) Les interactions avec les parois :

Une étude effectuée par VON ENGEL [VON ENGEL, 1965] sur N_2 à une pression faible (1 Torr) montre que les coefficients de diffusion D_i des ions et D_e des électrons sont respectivement égaux

à $50 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ et $10^6 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, soit, un rapport de 10^4 entre les deux phénomènes. Ce rapport est encore plus important pour les molécules lourdes. Il en résulterait que si ceci se passe librement, c'est à dire si les ions et les électrons diffusent séparément, la neutralité du plasma serait mise en défaut et l'on n'aurait pas en tout point :

$$n_i \approx n_e$$

où n_i et n_e représentent la densité respective des ions et des électrons.

Il n'en est pas ainsi, la séparation des charges fait apparaître un champ électrique qui freine le mouvement des électrons, il y a alors couplage du mouvement des ions et du mouvement des électrons ; on dit qu'il y a diffusion ambipolaire [VON ENGEL, 1965 ; GOLDSTEIN, 1955] .

L'existence de ce phénomène est liée à l'établissement d'un équilibre entre deux actions opposées : celle de l'agitation thermique des particules qui permet aux ions et aux électrons du plasma de se séparer et celle des interactions coulombiennes qui tendent à maintenir la neutralité globale du plasma.

Compte tenu de ce phénomène, la répartition de la densité électronique n_e dans une enceinte cylindrique est telle qu'elle diminue du centre vers la périphérie si le libre parcours moyen λ_e des électrons est inférieur aux dimensions de l'enceinte.

V - DISPOSITIF EXPERIMENTAL.

Dans ce paragraphe, nous allons décrire le dispositif expérimental que nous avons réalisé en tenant compte des propriétés de la décharge H.F. présentées dans le paragraphe précédent.

A - ENCEINTE A DECHARGE.

Nous avons utilisé une enceinte à décharge qui sert aussi de cellule d'absorption; c'est un tube de pyrex de 55 mm de diamètre et 1 m de long.

Deux orifices sont aménagés pour le pompage et pour l'introduction des gaz. L'étanchéité est assurée par des joints toriques. Les extrémités de l'enceinte sont fermées par deux fenêtres en P.T.F.E. transparentes aux ondes hyperfréquences et inertes chimiquement.

La figure (1) présente un plan de la cellule. Lorsque la décharge a fonctionné pendant quelques heures des dépôts peuvent se former sur la surface intérieure de l'enceinte. Ces dépôts perturbent le fonctionnement de la décharge et rendent difficile l'amorçage. Un nettoyage adéquat suffit à rendre au pyrex ses qualités initiales.

Afin d'obtenir une concentration maximale en espèce instables, il est nécessaire d'utiliser un pompage très efficace pour éliminer les produits de recombinaison. Le pompage se fait par l'intermédiaire d'une pompe ALCATEL de $35 \text{ m}^3/\text{heure}$.

Les contrôles de pression dans la cellule sont effectués à l'aide d'une jauge de Pirani LKB AUTOVAC étalonnée pour l'air, mais dont les mesures peuvent être corrigées pour d'autres gaz.

B - EXCITATION HAUTE FREQUENCE.

1 - Caractéristiques :

Le générateur H.F. utilisé est un auto-oscillateur ; ce montage à l'avantage d'être relativement facile à construire, et son fonctionnement est très simple. Les caractéristiques de cet oscillateur

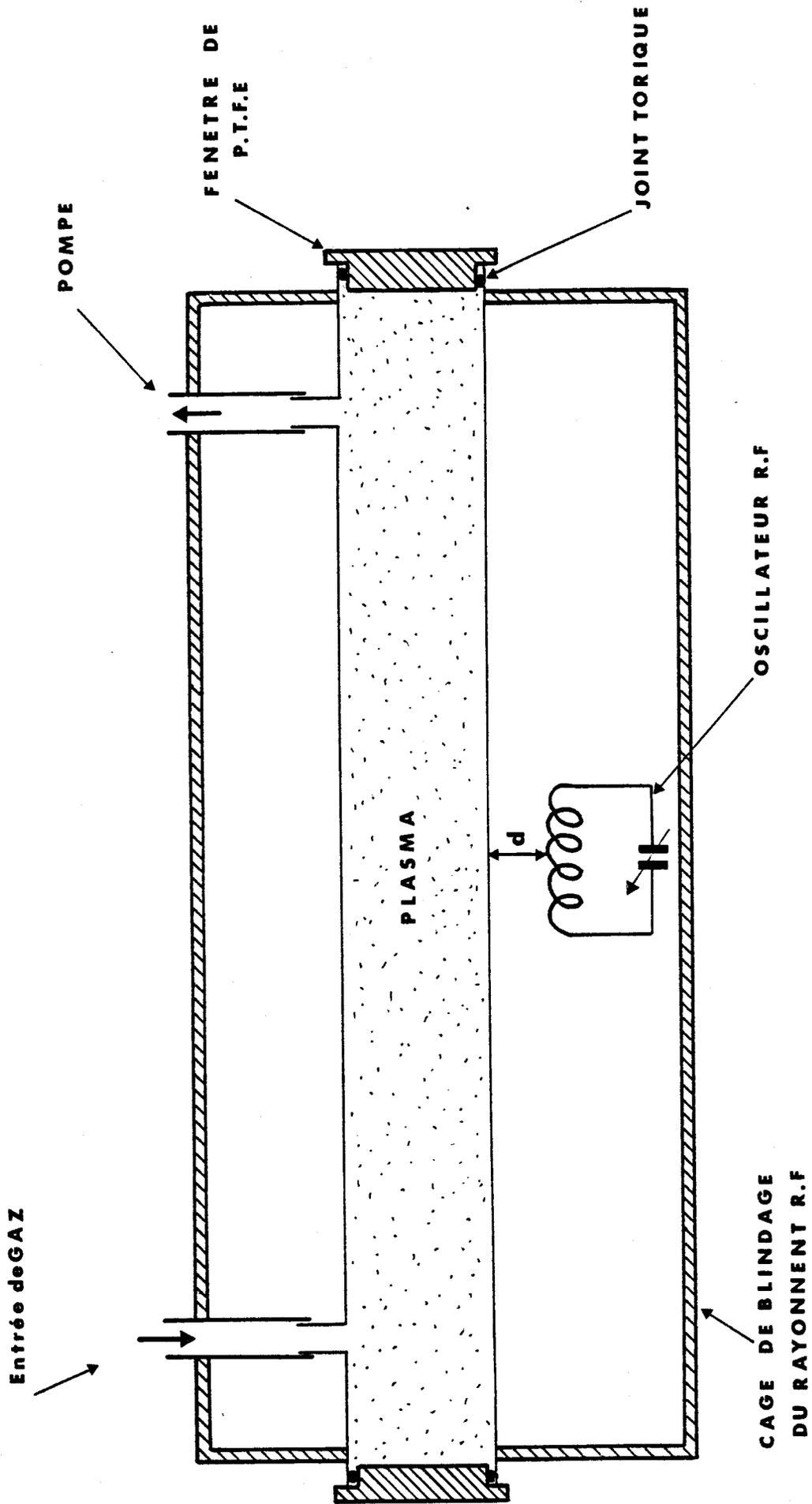


FIGURE (1) : SCHÉMA DE LA CELLULE D'ABSORPTION



sont les suivantes [LANDEE, 1967] :

TENSION PLAQUE	1 500 V
COURANT PLAQUE	150 m A
FREQUENCE	50 MHz
MONTAGE	HARTLEY
TUBE OSCILLATEUR	TRIODE 3T100 A1G
CLASSE	C

L'examen de la forme d'onde des signaux émis par ce dispositif permet de constater que ces signaux sont sinusoïdaux, sans distorsion apparente, même en charge.

Le schéma électronique de ce générateur est donné par la figure (2). Nous avons utilisé comme inductance une bobine en fil de cuivre de 2 mm de diamètre formée de 5 spires sur un diamètre moyen de 30 mm.

La tension continue de sortie de l'alimentation est réglable de façon continue de zéro à la tension 1 500 V. On pourra aussi régler la puissance fournie à l'oscillateur.

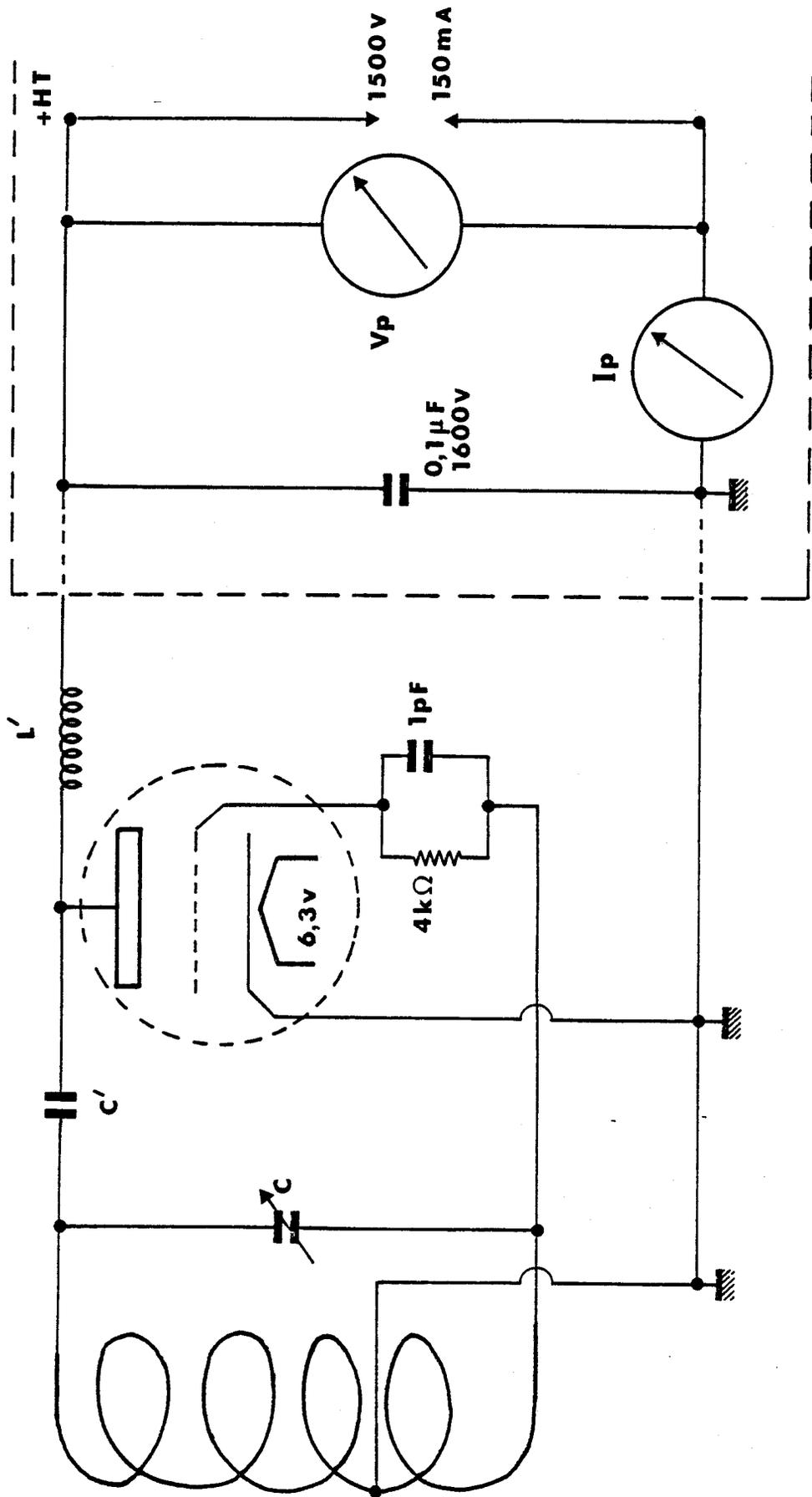
2 - Adaptation.

Pour un générateur et un récepteur donné, on peut toujours, en principe réaliser cette adaptation en utilisant un circuit de couplage intermédiaire.

Dans notre configuration, le problème est différent, la charge du générateur, représentée par le plasma, est variable en fonction des caractéristiques du plasma. Il serait donc nécessaire si l'on voulait obtenir un transfert optimum de puissance, de réaliser pour chaque valeur de la charge (chaque état du plasma) le réglage du circuit d'adaptation. Devant ce problème, nous avons adopté deux solutions : d'une part, on a choisi un couplage lâche entre le générateur et le plasma, ce qui entraîne la perte d'une partie de la puissance H.F. disponible au générateur ; d'autre part, une capacité variable permet d'ajuster la fréquence de l'oscillateur pour optimiser le transfert de puissance lorsque la décharge est établie.

Le système peut être schématisé par un générateur H.F. (oscillateur H.F.) qui alimente en énergie un récepteur (le plasma), la distance d

FIGURE (2) : OSCILLATEUR R.F.



entre les deux systèmes permettant de faire varier le couplage entre l'oscillateur et le plasma. La puissance prélevée par le plasma dépend de ses caractéristiques (densité électronique n_e , densité des neutres ... etc).

L'inconvénient majeur de cet oscillateur est l'émission d'un rayonnement électromagnétique parasite qui perturbe le fonctionnement de l'appareillage électronique. Il est nécessaire alors de blinder soigneusement l'oscillateur. L'ensemble cellule d'absorption - oscillateur est placé pour cela dans une boîte métallique.

Ce dispositif est représenté sur la figure (1).

VI - MESURES DE QUELQUES ORDRES DE GRANDEUR CARACTÉRISANT LA DÉCHARGE R.F.

A - ESTIMATION DE LA DENSITÉ ÉLECTRONIQUE DANS LE PLASMA.

Afin de comparer notre appareillage avec celui de WOODS et ses collaborateurs, [WOODS, 1977], une estimation de la densité électronique a été effectuée [BOGEY, 1981] : WOODS et ses collaborateurs ont estimé de manière indépendante la densité électronique et la densité en ions HCO^+ dans une décharge continue dans un mélange $\text{H}_2 - \text{CO}$ [WOODS, 1975]. La densité électronique, mesurée par interférométrie microonde, est de l'ordre de $2 - 8 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$. La densité en HCO^+ , obtenue en comparant les intensités de deux transitions de fréquences voisines, l'une appartenant à HCO^+ , l'autre à $^{18}\text{O}^{12}\text{C}^{34}\text{S}$, est de l'ordre de $3 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$. L'ion HCO^+ est donc largement majoritaire dans ce type de décharge.

Le spectre de HCO^+ a par ailleurs été observé avec notre appareillage par BOGEY et ses collaborateurs [BOGEY, 1981] et, par comparaison avec le spectre de OCS , la densité en ion HCO^+ a été évaluée à $n_i \simeq 10^9 \text{ cm}^{-3}$. En faisant l'hypothèse que, comme dans la décharge continue de Woods, HCO^+ est l'ion dominant, la densité électronique peut être évaluée à 10^9 cm^{-3} , valeur proche de celle de Woods.

B - ESTIMATION DE LA PUISSANCE ABSORBÉE.

Si le fonctionnement de l'oscillateur est correct, les renseignements fournis par le constructeur des tubes électroniques permettent d'évaluer la puissance H.F. fournie par l'oscillateur en fonction de la puissance continue P_F .

Dans les conditions optimales de fonctionnement, cette puissance est de 60 watts pour la triode 3 T 100 A 1G. La mesure de la puissance H.F. fournie au plasma est difficile. Dans notre étude nous nous sommes contentés de mesurer la puissance continue $P_F = I_p V_p$ fournie à la plaque de la triode.

Cependant de nombreuses pertes réduisent la puissance réellement disponible au niveau de la décharge. Les pertes proviennent des conditions de couplage, du chauffage par pertes diélectriques, rayonnement etc... On peut estimer que la puissance transmise à la décharge ne dépasse pas dans les meilleures conditions une trentaine de watts.

C - DETERMINATION DE L'INTENSITE DU CHAMP R.F.

1 - Densité d'énergie :

En présence de collisions, de fréquences ν_{eo} , avec les particules neutres, l'équation de mouvement des électrons de masse m dans un champ électrique alternatif E_o de pulsation ω s'écrit [HOLLAHAN, 1974] :

$$m \left(\frac{d\vec{v}}{dt} + \nu_{eo} \vec{v} \right) = e \vec{E}_o \cos \omega t \quad (I-2)$$

où \vec{v} est la vitesse de l'électron.

L'intégration de cette équation permet de calculer le gain de puissance moyen d'un électron :

$$P = \frac{1}{T} \int_{(T)} E_o e v dt$$

Cette expression représente l'énergie oscillatoire transformée en énergie thermique sous l'action des collisions. La densité de puissance \bar{P} s'écrit alors :

$$\bar{P} = \frac{N_e e^2 E_o^2}{2m \nu_{eo}} \cdot \frac{\nu_{eo}^2}{\omega^2 + \nu_{eo}^2} \quad (I-3)$$

2 - Calcul de l'intensité maximale du champ :

Pour évaluer l'amplitude maximale du champ H.F., nous envisageons le cas extrême où toute l'énergie H.F. développée par l'oscillateur est totalement absorbée par le gaz, soit une puissance de 60 Watts.

En adoptant une pression de 10^{-2} Torr, la fréquence de collision ν_{eo} électron-particule neutre est d'environ [BLAUSTEIN, 1967] :

$$\nu_{eo} = 32 \text{ MHz} \quad (I-4)$$

Dans ces conditions, l'intensité du champ de fréquence 50 MHz est :

$$(E_{R.F.})_{MAX} = 8 \text{ Volts cm}^{-1} \quad (I-5)$$

D - EFFET STARK RAPIDE

Il s'agit d'un phénomène observé à chaque fois que le champ variable a une fréquence d'oscillation de l'ordre de grandeur de la largeur de raie.

L'effet observé est alors double.

1 - Un déplacement de la fréquence de la transition de rotation $\Delta\nu_S$ proportionnel au carré de l'amplitude du champ variable dans le cas d'une molécule linéaire.

Pour la transition $J = 0 \rightarrow 1$ de la molécule $^{12}\text{C}^{32}\text{S}$, le déplacement est maximum et vaut [TOWNES, 1955] :

$$\Delta\nu_S = \frac{4\mu^2 E_0^2}{15 B h^2} \quad (\text{I-6})$$

où E_0 est la valeur efficace du champ R.F.

Compte tenu des grandeurs caractéristiques de notre dispositif expérimental, ceci conduit à :

$$\Delta\nu_S = 700 \text{ Hz} \quad (\text{I-7})$$

La demi-largeur à demi-hauteur $\Delta\nu_L$ de cette raie, estimée à 10^{-2} Torr, est de l'ordre de :

$$\Delta\nu_L = 300 \text{ kHz} \quad (\text{I-8})$$

Le déplacement Stark est donc sans influence sur la précision de mesure.

2 - L'apparition de bandes latérales radiofréquence à $2\nu_{\text{R.F.}}$ de part et d'autre de la composante principale de fréquence. $\nu_0 + \Delta\nu_S$ [COURS, D.E.A., MACKÉ] .

Leur intensité relative est de l'ordre de

$$J_{\pm 2} \approx \left(\frac{\Delta\nu_S}{\nu_{\text{R.F.}}} \right)^2 \quad (\text{I-9})$$

c'est à dire, parfaitement négligeable dans notre cas, puisque l'on a :

$$J_{\pm 2} \approx 2 \cdot 10^{-10} \quad (I-10)$$

E - TEMPERATURE DE VIBRATION DES MOLECULES NEUTRES.

Les résultats obtenus dans la **décharge** R.F. montrent que l'équilibre thermodynamique des molécules y est fortement perturbé.

Bien que le mécanisme d'excitation reste mal connu, on peut cependant décrire du moins partiellement la répartition des populations dans les niveaux vibrationnels en définissant une "Température de vibration".

A partir de la comparaison des intensités de raie obtenues dans des états successifs de vibration, on a pu estimer les températures de vibration associées aux molécules SO et CS.

Cette détermination, qui figure dans le tableau (III), a été faite dans les conditions suivantes :

- La pression du gaz dans la cellule d'absorption et la puissance développée par la décharge R.F. sont maintenues fixes.
- Nous avons évalué expérimentalement les intensités relatives en mesurant l'amplitude du signal pour une même durée d'échantillonnage.
- Les raies étant de fréquence très voisines, nous avons admis que la puissance de la source hyperfréquence ne varie pas et que le moment dipolaire ne varie pas quand on passe d'un état de vibration à l'autre.

TABLEAU (III)

SO	$v \geq 4$	$\frac{I(v)}{I(v+1)} = 2,0 \pm 0,2$	$T_v = (2600 \pm 400)^\circ\text{K}$
CS	$v \geq 4$	$\frac{I(v)}{I(v+1)} = 1,8 \pm 0,2$	$T_v = (3200 \pm 600)^\circ\text{K}$

Pour $v < 4$, le rapport des intensités des transitions dans des états de vibration successifs est beaucoup plus grand que pour $v \geq 4$. (on a par exemple, pour SO, $\frac{I(v=0)}{I(v=1)} \simeq 25$, ce qui correspond à une température d'excitation de 500°K).

Ce phénomène est probablement en relation avec une désexcitation sur les parois, très rapide dans la gamme de pression utilisée.

Pour conclure ce chapitre, nous avons rassemblé dans le tableau (IV) les différents ordres de grandeur qui caractérisent la décharge R.F. utilisée.

TABLEAU (IV)

$(\bar{P}_{R.F.})_{MAX}$	$25 \cdot 10^{-4} \text{ W cm}^{-3}$	§ VI-B
$(E_{R.F.})_{MAX}$	8 V cm^{-1}	$\bar{P}_{R.F.} = \frac{n_e e^2}{2m \nu_{eo}} \frac{1}{1 + (\frac{\omega_{R.F.}}{\nu_{eo}})^2}$
$\nu_{R.F.}$	50 MHz	§ V-B
ν_{eo}	32 MHz	$\nu_{eo} = 10^{-7} \text{ N ; N(cm}^{-3}\text{)}$
$(\Delta \nu_S)_{MAX}$	700 Hz	$J=0 \rightarrow 1$ $\Delta \nu_S = \frac{4 \mu^2 E_{R.F.}^2}{15 B h^2} ;$
$J_{\pm 2}$	2×10^{-10}	$J_{\pm 2} \approx \left(\frac{\Delta \nu_S}{\nu_{R.F.}} \right)^2$
$\Delta \nu_L$	300 kHz	$\Delta \nu_S \ll \Delta \nu_L$
$T_V(SO)$	$(2600 \pm 400)^\circ\text{K}$	Définie pour $v \geq 4$
$T_V(CS)$	$(3200 \pm 600)^\circ\text{K}$	Définie pour $v \geq 4$
n_e	$10^9 \text{ électron cm}^{-3}$	§ VI - A

Enfin, le tableau (V), qui présente la liste des molécules observées dans des états excités, met en évidence l'efficacité du dispositif d'excitation utilisé.

TABLEAU (V)

MOLECULES EXCITEES	ETAT EXCITE DE VIBRATION	ENERGIE MAXIMALE D'EXCITATION (cm^{-1})
OCS($X^1\Sigma$)	(0, 0 ^o , 3)	6190
SO ₂	(0, 0, 2)	2890
S ₂ O	(0, 3, 0)	2040
SO($X^3\Sigma$)	v = 8	7845
SO($a^1\Delta$)	v = 0	6350
CS($X^1\Sigma$)	v = 20	23610
OH($X^2\Sigma$)	v = 1	3600
CO($X^1\Sigma$)	v = 3	6509



DEUXIEME CHAPITRE

APPAREILLAGE

I - INTRODUCTION.

La spectroscopie des molécules instables et des radicaux libres dans le domaine millimétrique et submillimétrique exige des spectromètres extrêmement sensibles. Ceci est lié au fait que les molécules produites sont fortement réactives et qu'il est donc difficile d'obtenir de fortes concentrations d'espèces instables.

Ce problème est aggravé par la faible puissance disponible dans le domaine millimétrique et submillimétrique.

L'amélioration de la qualité des détecteurs et les récentes techniques de traitement numérique du signal ont cependant partiellement résolu ce difficile problème.

La mise au point de l'appareillage fait donc apparaître deux types de difficultés :

- D'une part, les différentes techniques de traitement du signal qui ont fait l'objet de nombreuses études dans le laboratoire.
- D'autre part, la production et la détection de rayonnement dans le domaine millimétrique et submillimétrique.

Après avoir décrit le spectromètre, nous consacrons un paragraphe à la détection du rayonnement millimétrique et submillimétrique. Nous disposons en effet d'un détecteur à In Sb fonctionnant à basse température (température de l'hélium liquide) dont les techniques d'utilisation étaient entièrement neuves pour nous.

II - DESCRIPTION DU SPECTROMÈTRE.

La figure (3) présente le schéma du support du spectromètre.

Il est constitué d'une table en duralumin de 450 cm de long, de 140 cm de large et 1 cm d'épaisseur posée sur deux poutres en marbre reposant sur un système de suspensions pneumatiques.

L'ensemble est porté par un jeu de huit caissons.

Par sa masse, le support du spectromètre possède une grande stabilité et atténue sensiblement les vibrations parasites du milieu environnant.

Les dimensions de la table ont été choisies de façon à permettre l'utilisation de plusieurs types de cellules d'absorption adaptées aux différents modes de production des radicaux libres.

La figure (4) présente le schéma synoptique de base du spectromètre, il comprend trois parties principales.

- Les sources hyperfréquence et leur dispositif de stabilisation de phase et de balayage.
- La cellule d'absorption avec son dispositif de pompage et son enceinte de production des espèces instables.
- La chaîne de détection et de traitement du signal.

A - SOURCES HYPERFREQUENCE ET DISPOSITIF DE STABILISATION DE PHASE.

Les sources hyperfréquence disponibles dans le laboratoire sont des klystrons reflex qui couvrent la gamme 48 - 80 GHz et qui sont stabilisés en phase en tout point.

L'obtention de fréquences plus élevées se fait à l'aide de multiplicateurs de fréquences commerciaux "Custom microwave".

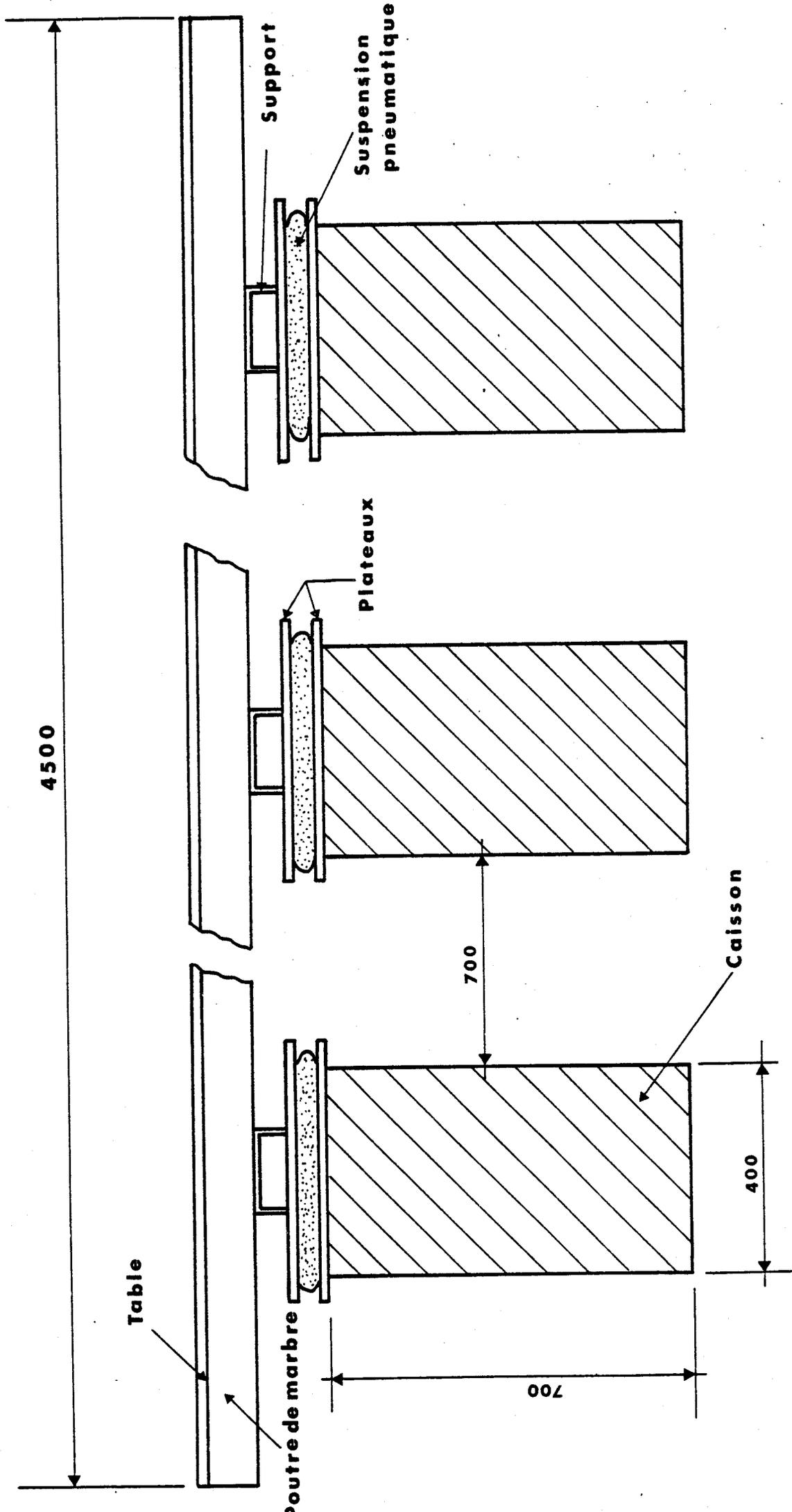


FIGURE (3) : SUPPORT DU SPECTROMÈTRE



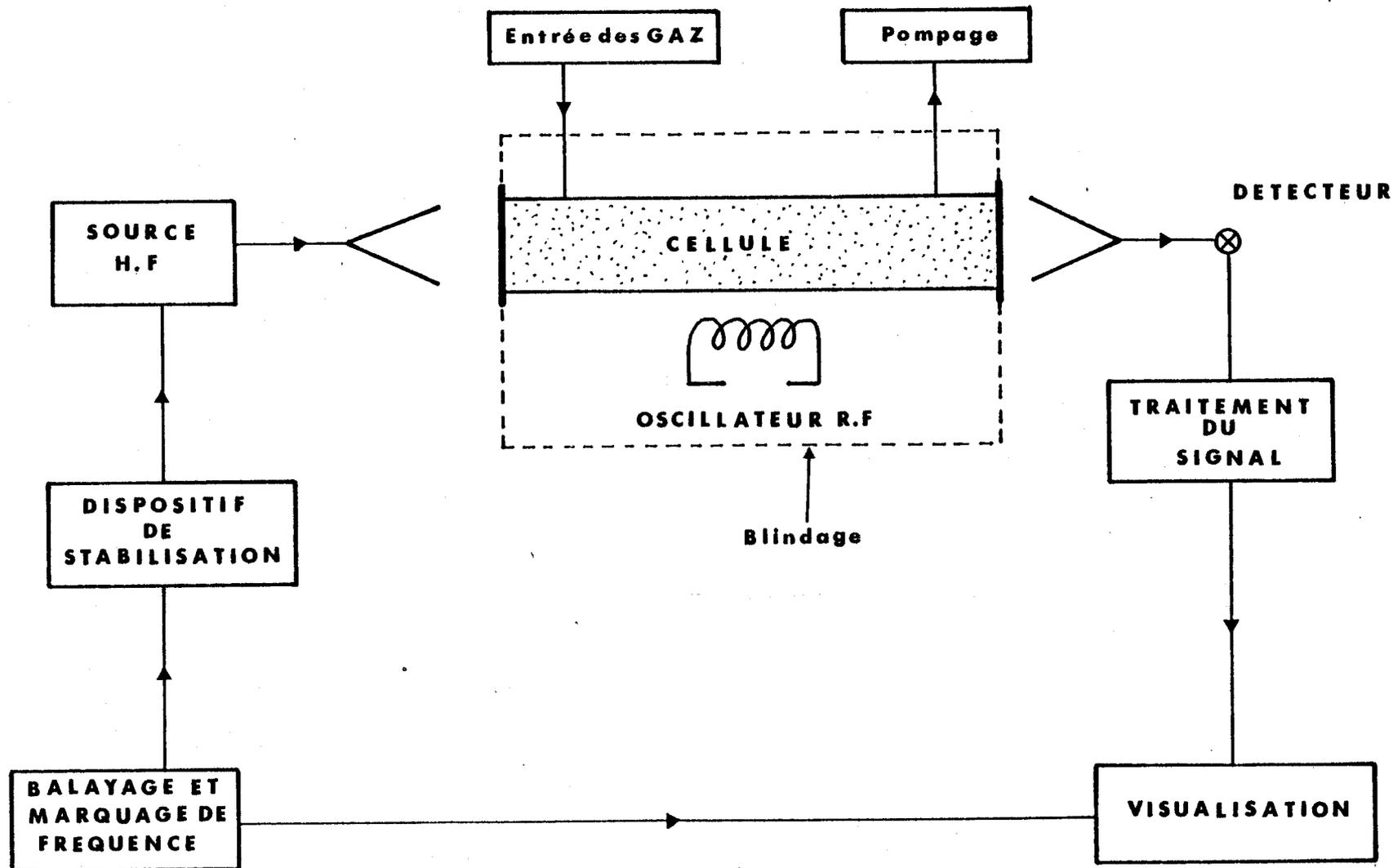


FIGURE (4) : SCHÉMA SYNOPTIQUE DU SPECTROMÈTRE

BUS
FILE

1 - Dispositifs de stabilisation.

Les dispositifs de stabilisation en phase des sources hyperfréquence ont déjà été abondamment décrits [JOURNEL, 1969 - DUBRULLE, 1972 - BURIE et Coll., 1976] :

Un signal de fréquence ν_0 prélevé à 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 synchronisateur de phase SCHOMANDL FDS 30 qui fournit une tension d'erreur à l'électrode de commande de la source hyperfréquence.

Pour des fréquences de source supérieures à 40 GHz, il est nécessaire d'utiliser un dispositif de stabilisation à deux étages dans lequel une première source étalon fournit une fréquence ν' synthétisée.

Deux types de source étalon ont été utilisées dans notre travail :

- Une source C.T.I. 4,8 - 5,33 GHz, pilotée par un synthétiseur ADRET 600 MHz, permet de stabiliser en tout point les klystrons de fréquences supérieures à 48 GHz.

- Un carcinotron WATKINS - JOHNSON, qui fournit un signal de fréquence comprise entre 8 12 et 12 GHz.

Cette source est stabilisée en phase à l'aide d'un synchronisateur SCHOMANDL FDS 30 sur le signal issu d'un synthétiseur ADRET 6100 de gamme 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 [BURIE et Coll., 1976].

On peut obtenir les balayages de faible amplitude en appliquant une tension en dent de scie comprise entre ± 5 V à l'interpolateur du synthétiseur ADRET.

Dans tous les cas, la mesure des fréquences des transitions observées est obtenue à l'aide d'un marquage par levée de plume sur l'enregistrement ou par visualisation à l'oscilloscope d'un ensemble de marqueurs.

La figure (5) présente un schéma synoptique des deux dispositifs utilisés.

2 - Multiplicateurs de fréquence.

L'utilisation d'une diode à caractéristique non linéaire comme génératrice d'harmonique dans le domaine millimétrique et submillimétrique a été suggérée par GORDY [GORDY, 1956] .

La diode à pointe est constituée d'un fil de tungstène ("moustache") taillé en pointe fine et mis en contact avec un cristal de silicium.

Le fil de tungstène qui sert d'antenne à une longueur égale à plusieurs fois la longueur d'onde [MATARASSE, 1970] .

L'affinement de la pointe se fait suivant la technique électrolytique préconisée par GORDY.

Nous avons utilisé différents multiplicateurs à pointe "Custom microwave" disponibles dans le laboratoire.

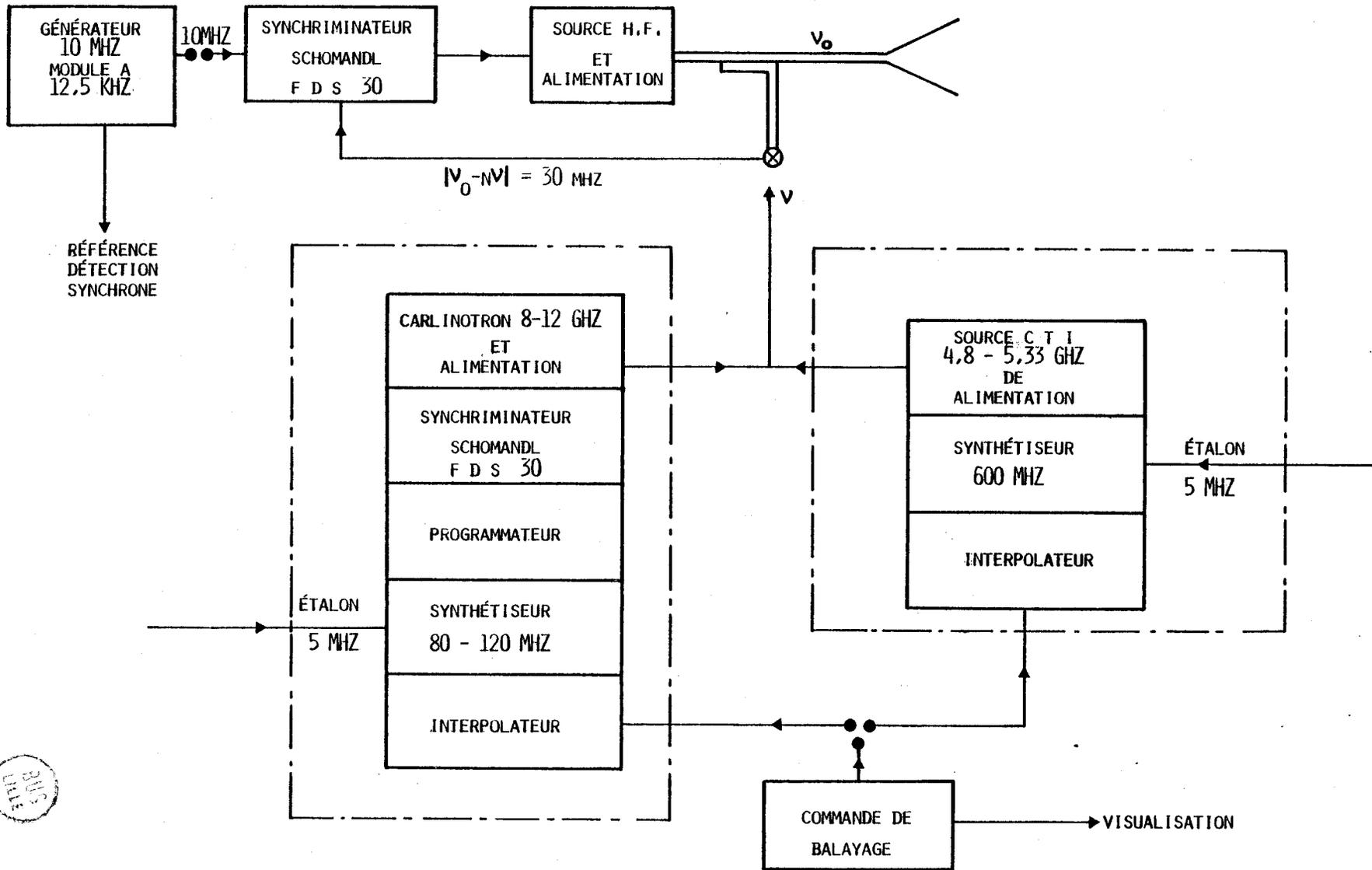
En appliquant une polarisation convenable (de 0 à 10 mA) entre la "moustache" et le cristal, on peut déplacer le point de fonctionnement sur la caractéristique de la diode, et favoriser ainsi la génération d'un rang d'harmonique donné. On dispose également de deux pistons de court-circuit permettant d'optimiser la puissance émise sur les différents rangs d'harmonique.

Le rendement du multiplicateur dépend essentiellement de la qualité du contact, qui est fréquemment détérioré par suite d'instabilités mécaniques.

Dans les meilleures conditions de fonctionnement nous avons pu atteindre les rangs d'harmonique 8 et 9 à partir d'une source millimétrique, et observer ainsi des transitions de OCS, SO et CS jusqu'à des fréquences supérieures à 500 GHz.

A titre d'exemple, les figures (6 - a) et (6 - b) présentent des transitions de rotation de SO observées jusqu'à 258 GHz à l'aide d'harmoniques successifs d'un klystron de fréquence voisine de 43 GHz.

FIGURE (5) : SCHÉMA DES DISPOSITIFS DE STABILISATION



TRANSITIONS OBSERVÉES DANS $v = 0$

J,N : 2,2 + 1,1

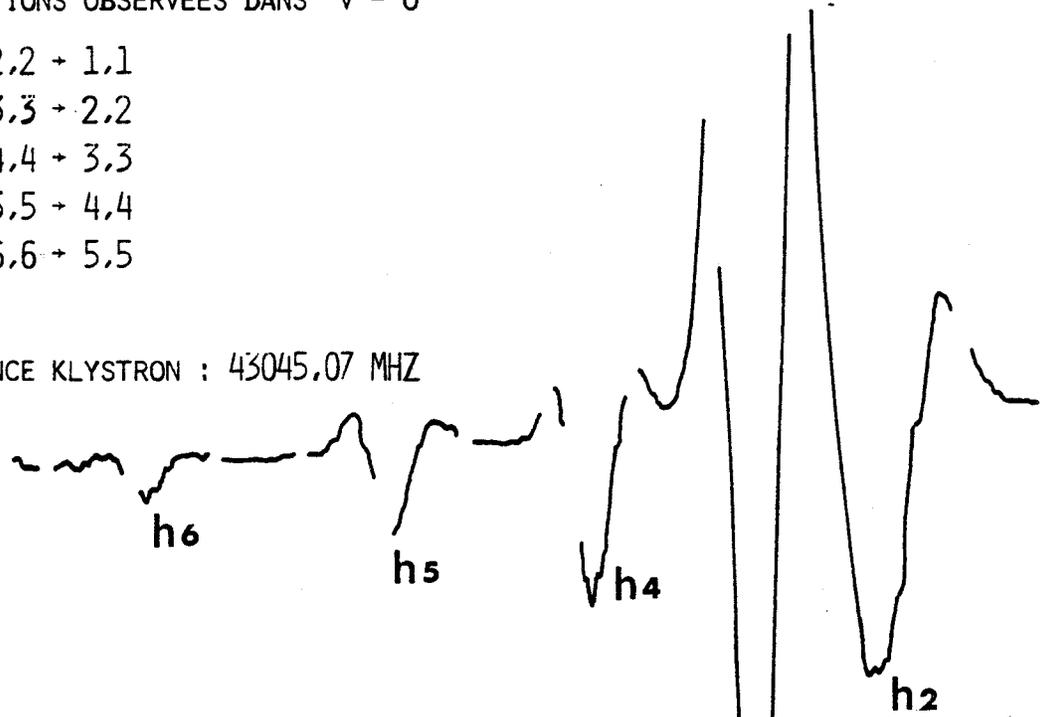
3,3 + 2,2

4,4 + 3,3

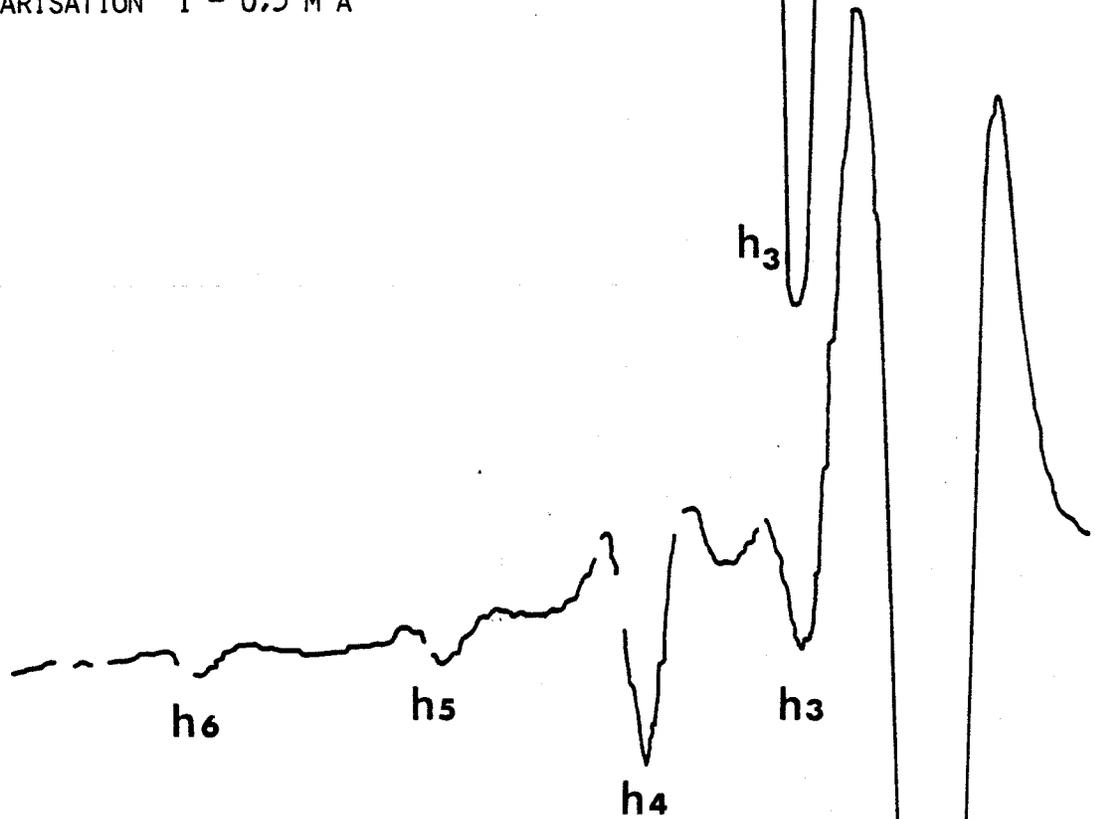
5,5 + 4,4

6,6 + 5,5

FRÉQUENCE KLYSTRON : 43045,07 MHZ



(A) : POLARISATION $I = 0,5$ M A



(B) : POLARISATION $I = 8$ M A

FIGURE (6)

BUS
LILLE

h2

3 - Dispositifs de couplage hyperfréquence.

L'énergie hyperfréquence est transmise à la cellule par l'intermédiaire de cornets hyperfréquences.

Une lentille diélectrique est adaptée à la sortie du cornet de manière à transmettre l'énergie hyperfréquence à la cellule. Une lentille analogue permet de focaliser l'énergie hyperfréquence sur le détecteur (figure (7)).

Les lentilles sont en P.T.F.E., transparent aux ondes hyperfréquences. Ce sont des lentilles plan-convexe dont la surface plane rectangulaire s'adapte aux dimensions du cornet.

La distance focale f de la lentille est calculée par la formule,

$$\frac{1}{f} = (n - 1)/R$$

R , est le rayon de courbure de la surface convexe.

n , l'indice de réfraction du P.T.F.E.

La réflexion d'énergie hyperfréquence sur les parois de la cellule, les fenêtres et les cornets provoque l'apparition d'un taux élevé d'ondes stationnaires qui affectent le signal et dont l'amplitude est généralement plus grande que l'absorption moléculaire elle-même, surtout pour les fréquences les plus basses.

On peut atténuer ces phénomènes en modifiant la figure d'ondes stationnaires par déplacement de la source hyperfréquence ou du détecteur.

B - CELLULE D'ABSORPTION-ENCEINTE A DECHARGE.

L'enceinte à décharge décrite précédemment est également utilisée comme cellule d'absorption. C'est une cellule à "propagation libre" de 1 m de long et 55 mm de diamètre.

Ce type de cellule a été développé, pour la première fois, par Costain [COSTAIN, 1957] qui a montré expérimentalement que les conditions de propagation de l'onde hyperfréquence sont optimales lorsque le diamètre D de la cellule vérifie la relation :

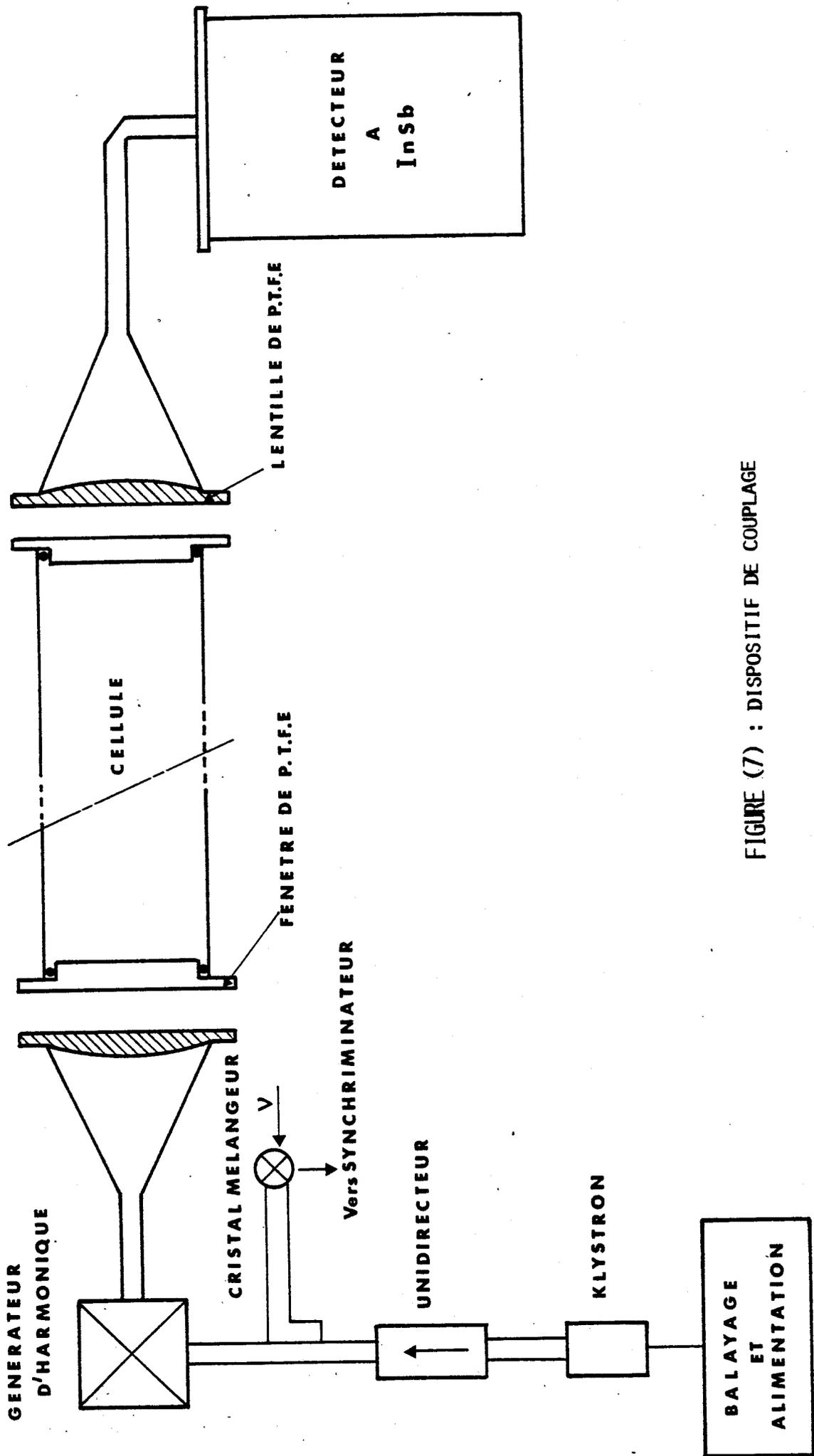


FIGURE (7) : DISPOSITIF DE COUPLAGE



$$D \geq \sqrt{1,2} \lambda L$$

où λ est la longueur d'onde et L la longueur de la cellule.

Pour les dimensions choisies, la fréquence minimale de propagation est :

$$\nu_{\min} = 120 \text{ GHz}$$

Des expériences faites dans la gamme 50 - 100 GHz, avec cette cellule d'absorption montrent cependant que les conditions de propagation restent acceptables dans cette gamme de fréquence.

C - CHAÎNE DE DETECTION ET DE TRAITEMENT DU SIGNAL.

Dans notre configuration où les espèces instables sont créées directement dans la cellule d'absorption, le choix du dispositif de modulation doit tenir compte de la présence du plasma dans la cellule.

En effet, le milieu étudié devenant conducteur, l'utilisation de la modulation Stark devient impossible.

Nous avons donc choisi le dispositif de modulation de source (ou double modulation).

1 - Spectromètre à modulation de source.

Dans cette technique, la fréquence de la source hyperfréquence est modulée en superposant au balayage de la fréquence un signal sinusoïdal ou carré, d'amplitude comparable à la largeur de la transition et de fréquence f_m .

Le signal détecté est appliqué à l'entrée d'un préamplificateur à bande étroite, centré sur la fréquence de détection f_d .

Une grande sensibilité est obtenue grâce à l'emploi d'un démodulateur synchrone PAR 121, dont on choisit la constante de temps de 50 à 100 fois plus faible que le temps de passage à mi-hauteur d'une raie.

Différentes formes de raie sont obtenues selon la fréquence d'accord f_d du détecteur synchrone par rapport à la fréquence f_m de la modulation.

● si l'on détecte à la fréquence de modulation ($f_d = f_m$), on obtient un signal proportionnel, en première approximation, à la dérivée première de la forme de raie.

L'inconvénient de la "double modulation" est que toute variation de l'énergie hyperfréquence se traduit par un signal modulé, c'est le cas en particulier des signaux liés aux ondes stationnaires (T.O.S).

Toutefois le phénomène n'est réellement gênant qu'en basse fréquence, dans la gamme 5 mm ; il est négligeable dans le domaine millimétrique et submillimétrique puisque les transitions observées ont un coefficient d'absorption très grand et que, par conséquent, le rapport de l'énergie absorbée par le gaz sur la variation d'énergie due aux ondes stationnaires est grand.

Dans le domaine des basses fréquences, la sensibilité maximale est souvent limitée par une inclinaison de la ligne de base due à la figure d'ondes stationnaires.

● Pour résoudre ce problème, nous avons utilisé la modulation "carré alterné" de fréquence 12,5 kHz qui permet, par une détection à 25 kHz ($f_d = 2 f_m$), d'atténuer la pente liée aux T.O.S. et d'observer le signal sur une ligne de base horizontale.

En effet, pour une modulation de faible amplitude devant la largeur de la transition et pour une détection à $2 f_m$, on obtient une forme analogue à la dérivée seconde de la figure d'ondes stationnaires :

— si on assimile le T.O.S. à une droite, la dérivée seconde est nulle.

— si on assimile le T.O.S. à une parabole, on a une constante. Cela se traduit par un simple décalage du zéro

2 - Techniques d'échantillonnage.

Une amélioration du signal sur bruit reste cependant souhaitable lorsque les signaux à détecter sont très faibles.

C'est le cas des transitions de rotation dans des états vibrationnellement excités ou des transitions de variétés isotopiques rares.

Pour extraire le signal du bruit, il faut alors avoir recours à des techniques d'échantillonnage :

On réalise une moyenne des signaux de chaque échantillon pendant un temps d'intégration correspondant à la durée de n cycles du signal périodique. On montre que l'amélioration du signal sur bruit est théoriquement proportionnelle à \sqrt{n} [D.E.A., JOURNAL]. L'échantillonneur employé est le moyeneur numérique Schlumberger de type MN 2V 256 à 256 canaux. Nous avons utilisé couramment un nombre de passages sur la raie égal à 50 et des constantes de temps de 3 ms. de la détection synchrone, pour un temps de passage sur la raie de l'ordre de 1s. Lorsqu'une raie peu intense se présente sur une ligne de base en légère pente, on peut apporter une amélioration notable à la sensibilité du spectromètre en utilisant la technique suivante :

le signal observé après détection est accumulé alternativement en présence de la raie, puis sans la raie (par exemple en arrêtant la décharge). On soustrait ensuite les deux signaux.

La ligne de base est redressée, le fond continu ramené à zéro et on peut alors accumuler de nouveau les données sans saturer les mémoires du moyeneur.

III - DÉTECTEUR A IN SB TYPE I R D - 4.

INTRODUCTION.

Le I R D 4 est un détecteur photoconducteur conçu pour la gamme 50 μm - 8 mm, soit pour le domaine infrarouge lointain - millimétrique.

Le principe de la détection est basé sur la décroissance de la résistance du cristal sous l'effet des radiations.

La sensibilité du cristal est accrue en présence d'un champ magnétique fort et à très basse température.

Pour cette raison, le cristal doit baigner dans l'hélium liquide et être soumis à un champ magnétique d'une valeur maximale de 2 tesla, fourni par une bobine supraconductrice.

A - DESCRIPTION DE L'APPAREIL.

La figure (8) représente le schéma synoptique de base du détecteur I R D - 4.

Il comprend trois parties principales :

- La tête détectrice
- Le cryostat
- L'ensemble cristal détecteur.

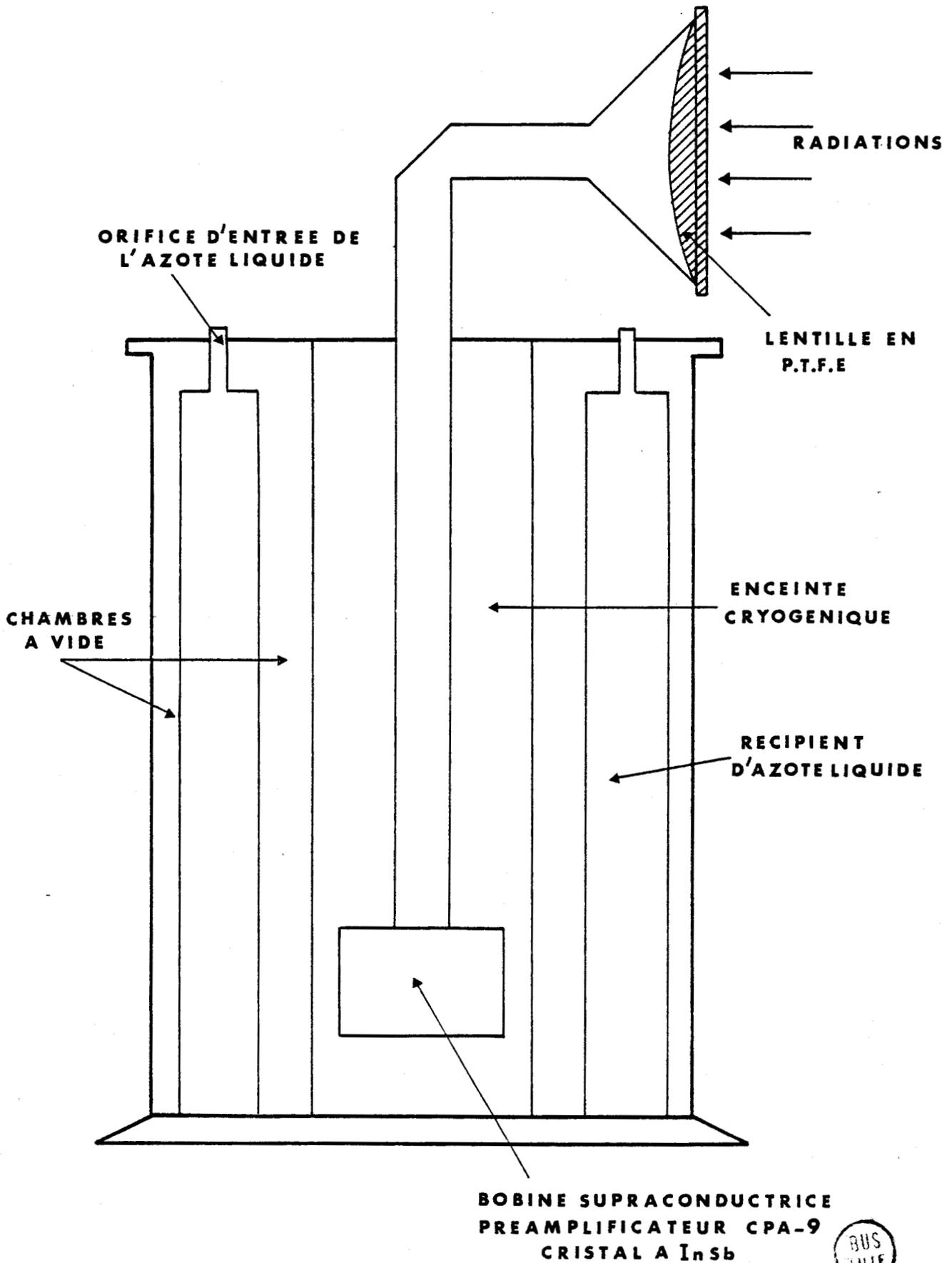
Nous allons décrire respectivement chacune de ces parties et préciser le principe de leur fonctionnement.

1) Tête détectrice.

Le faisceau de radiation arrive sous une incidence de 45° sur un miroir, passe dans un guide de lumière et tombe verticalement sur le cristal.

Pour augmenter l'énergie électromagnétique détectée, nous avons adapté, sur le cornet récepteur, une lentille capable de focaliser toute l'énergie hyperfréquence incidente.

FIGURE (8) : SCHÉMA GÉNÉRAL DU DÉTECTEUR IRD-4



Cette méthode a permis d'obtenir un gain en puissance de l'ordre de 3 dB.

Le cornet récepteur repose sur une embase en acier inoxydable sur laquelle se trouvent réunis :

- les différentes connexions électriques
- les orifices d'entrée et de sortie des liquides cryogéniques et de pompage.

La figure (9 - a) représente l'ensemble de ces connexions.

2 - Cryostat.

a) Description :

La fonction principale du cryostat est de réduire les échanges thermiques entre le milieu cryogénique et le milieu ambiant.

Cette isolation thermique est renforcée par l'azote liquide et par les chambres à vide réparties entre les différents compartiments.

Le cryostat comprend donc :

- Le compartiment central réservé à l'hélium liquide, dans lequel baigne le cristal détecteur, le préamplificateur C P A - 9 et la bobine supraconductrice.

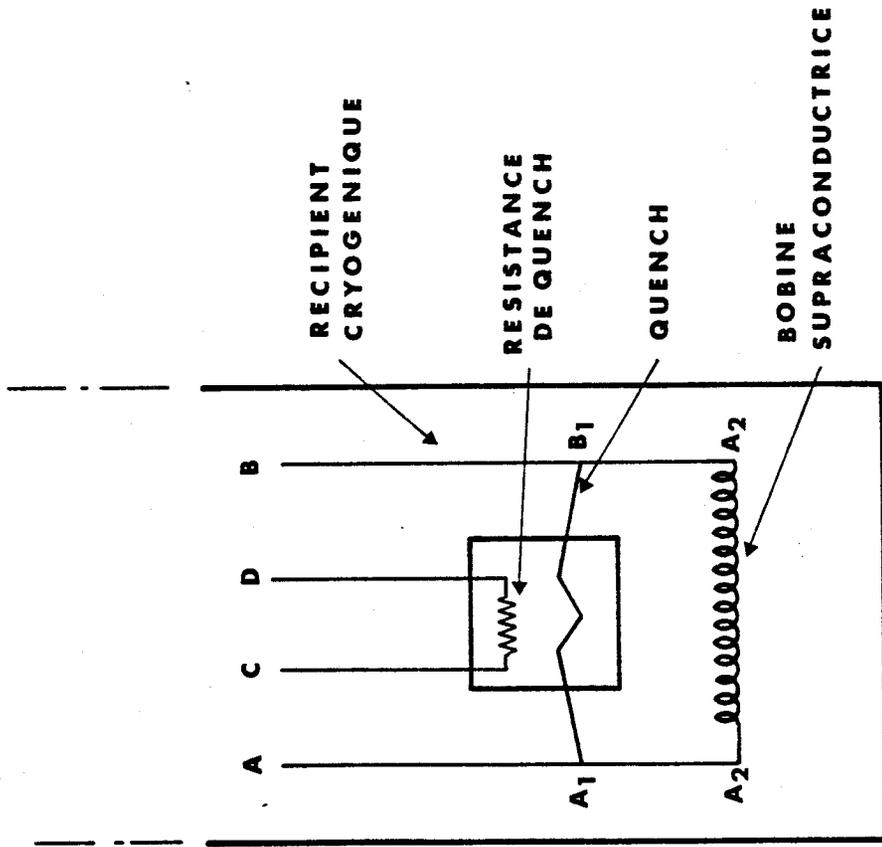
Le contrôle du niveau d'hélium liquide dans le compartiment est assuré par un détecteur cryogénique du niveau liquide modèle L L D. Celui-ci permet alors de suivre l'opération de siphonnage en indiquant la quantité d'hélium liquide à chaque instant.

- Le compartiment cryogénique est immédiatement suivi d'une chambre à vide dont la fonction est de réduire les échanges thermiques entre l'azote liquide et l'hélium liquide.

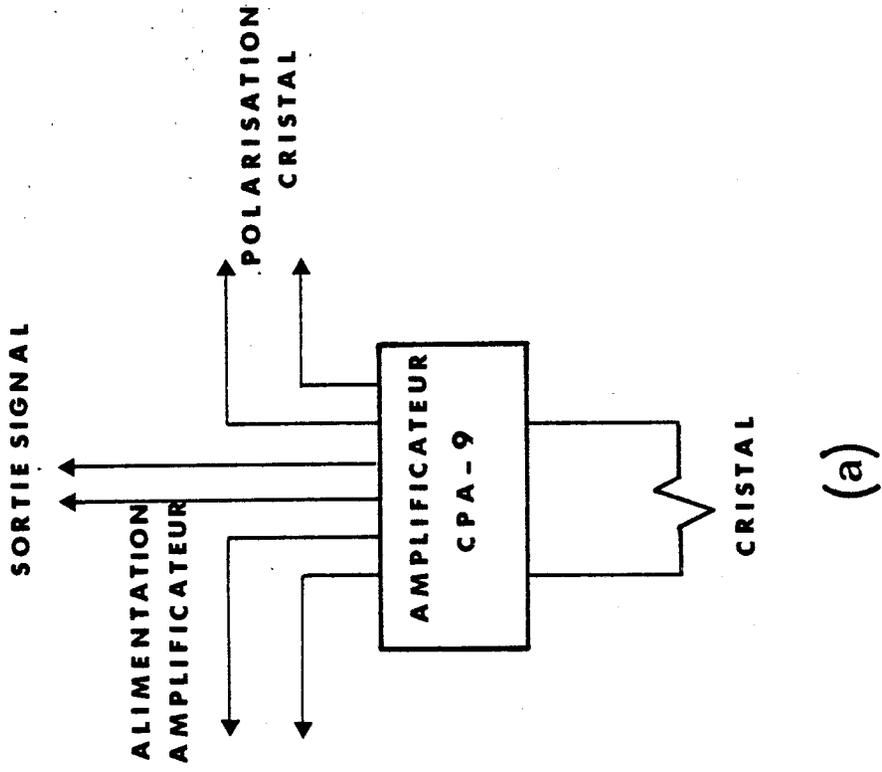
- Le compartiment à azote liquide dont le rôle est de refroidir l'ensemble du cryostat avant l'introduction du liquide cryogénique, donc de diminuer le taux d'ébullition de celui-ci.

- Enfin, une deuxième chambre à vide assure l'isolation thermique entre le milieu ambiant et l'azote liquide.

FIGURE (9) : ENSEMBLE CRISTAL DETECTEUR



(b)



(a)



b) Mode opératoire.

La manipulation de l'hélium liquide est délicate, elle nécessite beaucoup de précaution de la part de l'utilisateur. L'opération de siphonnage se fait en trois étapes :

- Le pompage des chambres à vide :

Il se fait 48 heures au moins avant le début de l'opération de siphonnage.

- Le remplissage du compartiment d'azote liquide :

Quand la pression dans les chambres à vide est inférieure à 10^{-5} Torr, on peut remplir le compartiment à azote liquide. Celui-ci est alors mis en contact avec l'atmosphère pour éviter une surpression due à l'ébullition de l'azote liquide.

- Le siphonnage proprement dit :

Le compartiment cryogénique central refroidi à la température de l'azote liquide est prêt pour l'opération de siphonnage. Celle-ci se fait avec beaucoup de soin afin de réduire les pertes d'hélium liquide dues à l'ébullition.

Un dispositif de récupération comprenant notamment un réservoir connecté au point d'échappement de la pompe et un compteur de débit permet de recueillir les vapeurs d'hélium.

Des températures inférieures à 4°K sont obtenues en ajustant la pression d'équilibre liquide - vapeur de l'hélium entre 760 Torr (4,2°K) et 13 Torr (1,8°K).

3 - Ensemble cristal détecteur :

La figure (9 - b) présente le schéma de principe du fonctionnement. Cet ensemble comprend quatre parties :

a) Le cristal détecteur.

C'est un détecteur à In Sb de type N, de forme parallélépipédique et de dimensions $4 \times 4 \times 6 \text{ mm}^3$

Le courant de polarisation optimum nécessite la connaissance de l'impédance du cristal, celle-ci n'est pas directement accessible, néanmoins pour certaines valeurs du champ et de la température, le constructeur donne :

$$\left\{ \begin{array}{l} I_b = 10 \text{ m A} ; T = 4,2^\circ\text{K} ; B = 0 \\ I_b = 10 \mu \text{ A} ; T = 1,8^\circ\text{K} ; B = 0,7 \text{ Tesla} \end{array} \right.$$

b) La bobine supraconductrice.

Elle est constituée d'un fil supraconducteur (Nb Ti) de 1000 m de long et 0,3 mm de diamètre.

c) Le Quench.

Il comprend le fil de shunt et une résistance appelée résistance de Quench. Le fil de shunt a les mêmes propriétés supraconductrices que la bobine.

Le rôle du Quench est de maintenir le champ magnétique dans la bobine en l'absence d'alimentation en courant.

L'établissement du champ magnétique dans la bobine se fait en deux étapes :

■ On chauffe la résistance du Quench, celle-ci chauffe à son tour le fil de shunt qui perd ses qualités supraconductrices et devient résistif : la tension de chauffage s'établit entre C et D.

■ On alimente ensuite la bobine en courant entre A et B, la valeur du champ peut atteindre 2 Tesla pour un courant de 20 ampères : le courant décrit alors la boucle A_1A_2, B_2B_1 .

Quand la valeur désirée du champ est atteinte, on arrête le chauffage de la résistance du Quench R_q , le fil de shunt se refroidit et redevient supraconducteur. Ainsi donc, le fil de Quench fait shunt et le courant reste localisé au niveau de la bobine en décrivant la maille A_1, A_2, B_2, B_1 .

On arrête alors l'alimentation de la bobine.

d) Le préamplificateur C P A - 9.

Le temps de réponse du cristal détecteur est généralement limité par les impédances du cristal, de l'alimentation du cristal; pour un champ de valeur 1 Tesla et à la température de l'hélium liquide (4,2°K), le temps de réponse est supérieur à 150 ns.

Pour améliorer cette situation, on dispose d'un préamplificateur cryogénique C P A - 9 qui réduit le temps de réponse du détecteur à 30 ns à la température de 4°K, ce qui correspond à une bande passante de 12 MHz.

B - CONDITIONS D'UTILISATION.

1 - Spécifications du constructeur.

D'après les données du constructeur, la sensibilité du cristal détecteur est optimale dans le domaine de fréquence qui nous intéresse (60 - 600 GHz).

La figure (10) présente la courbe de sensibilité en fonction de la longueur d'onde.

Pour améliorer les performances du cristal détecteur, on peut agir :

- soit sur le champ magnétique : la figure (11) présente l'évolution de la sensibilité du détecteur pour différentes valeurs de l'induction magnétique.
- soit sur la température par l'intermédiaire de la pression : la figure (12) présente l'évolution de la sensibilité du cristal détecteur en fonction de la température.

2 - Etude expérimentale

Afin de vérifier les spécifications du constructeur, nous avons effectué une étude préliminaire des performances du cristal détecteur.

FIGURE (10) : SENSIBILITÉ RELATIVE DU DÉTECTEUR À I_{NB}
EN FONCTION DE LA LONGUEUR D'ONDE.

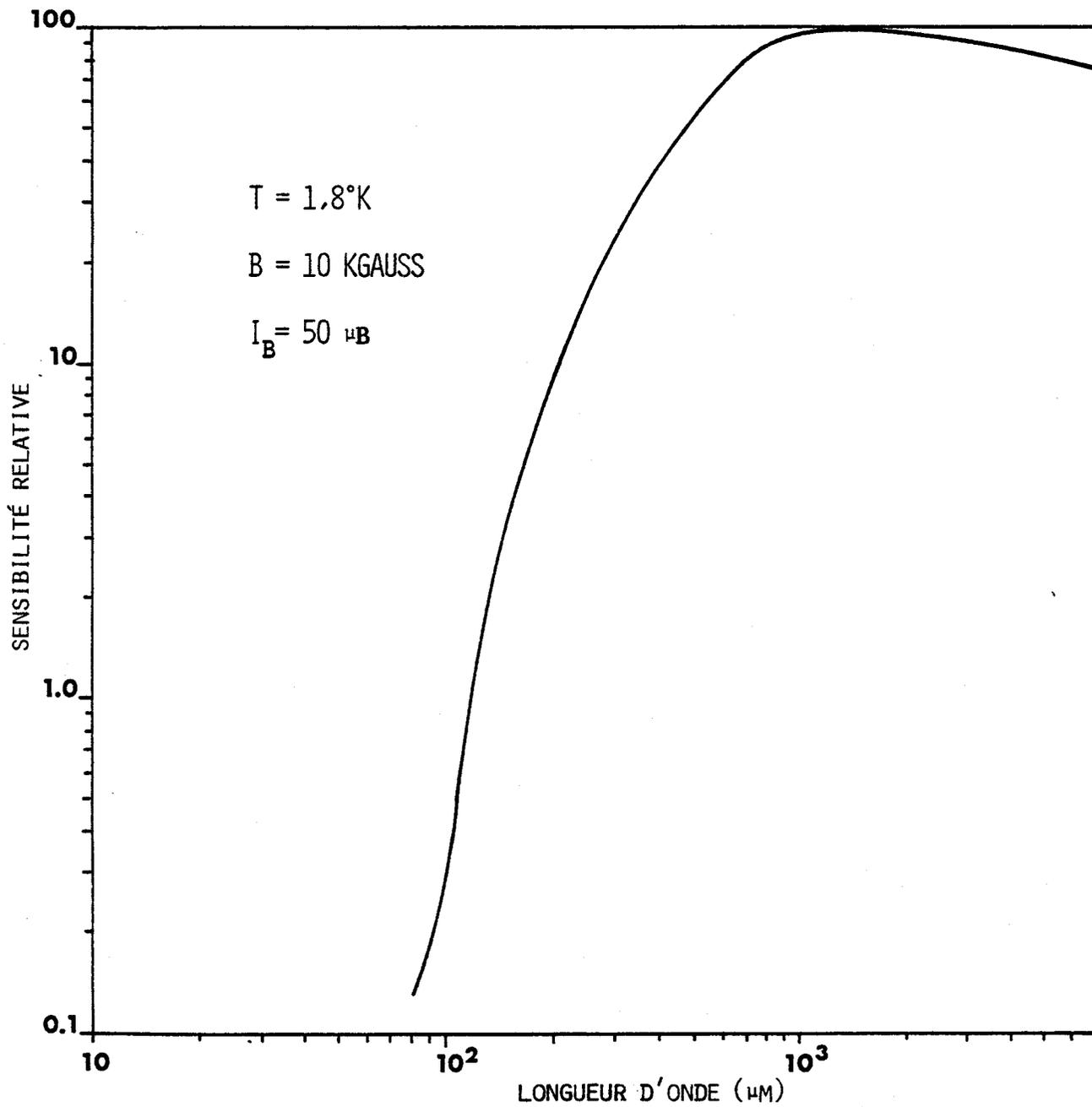
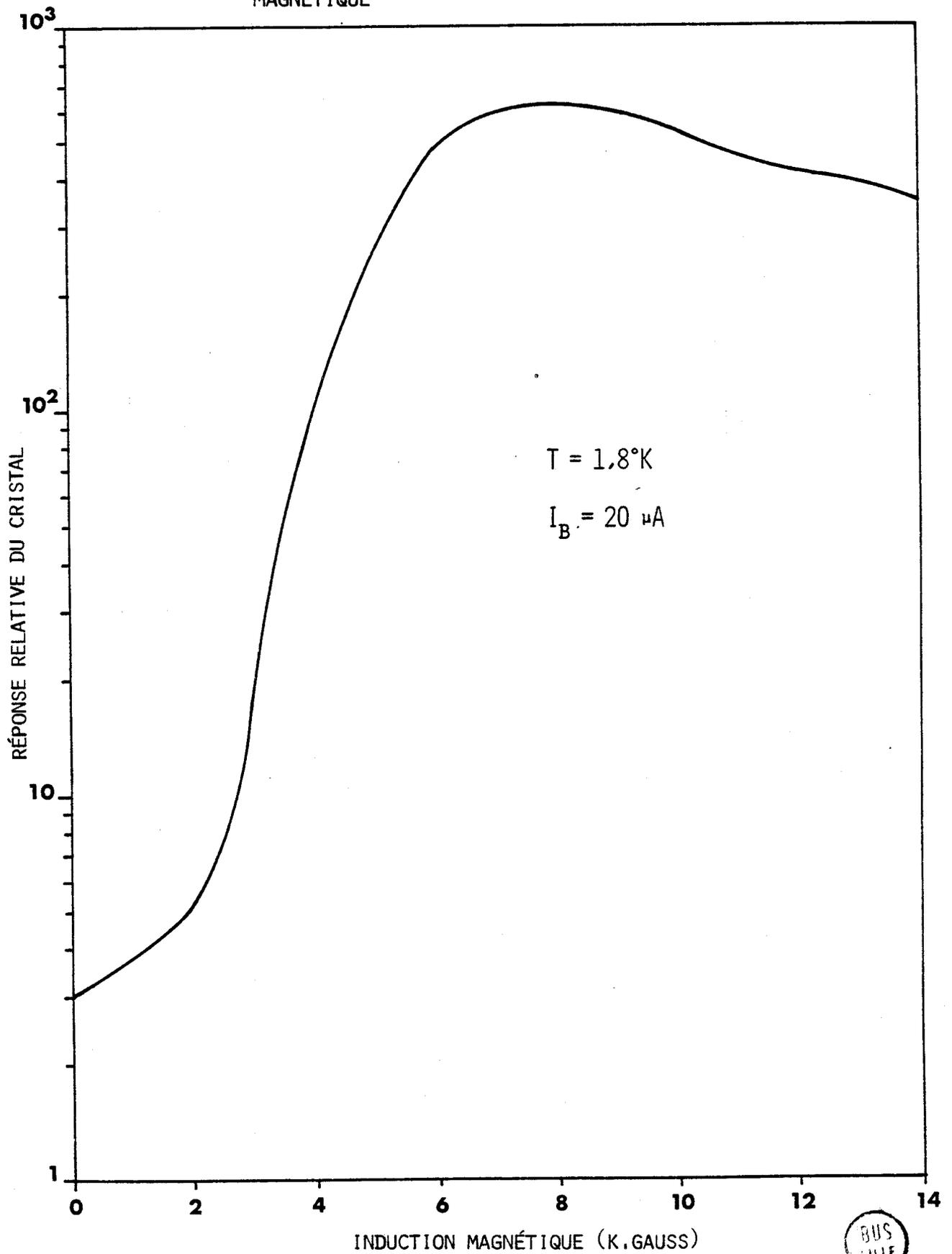
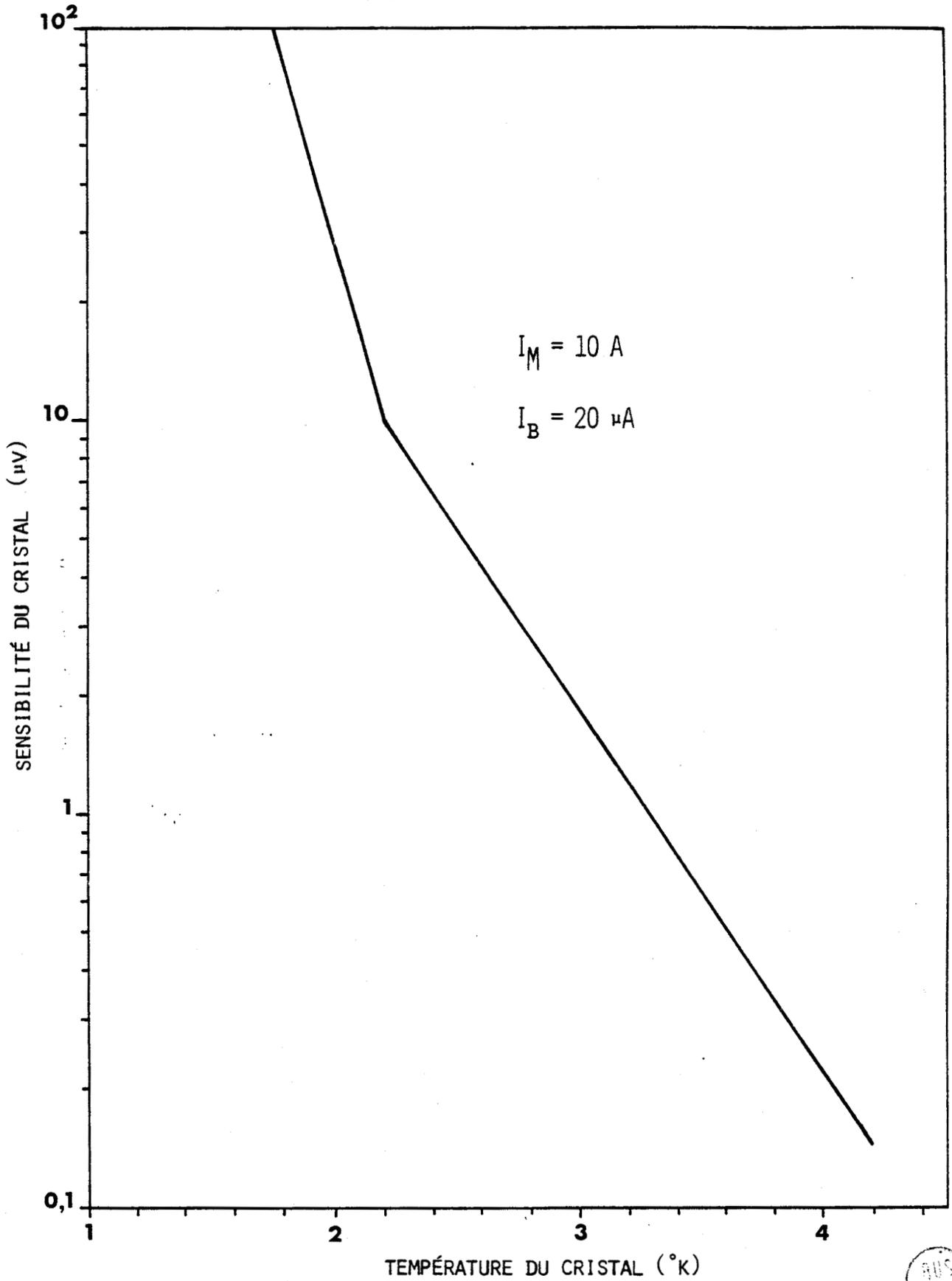


FIGURE (11) : SENSIBILITÉ DU CRISTAL DÉTECTEUR EN FONCTION DE L'INDUCTION MAGNÉTIQUE



BUS
LILLE

FIGURE (12) : SENSIBILITÉ DU CRISTAL DÉTECTEUR EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE.



Pour cela nous avons étudié l'évolution de l'intensité des transitions de la molécule de OCS en fonction du champ magnétique et de la température.

La figure (13) montre l'influence de l'induction magnétique supra-conductrice sur la transition $J = 19 + 20$ de la molécule OCS, à la fréquence de 243218.04 MHz.

Pour un champ de 0,1 Tesla et à température de 2,3°K, cette raie est observée à la limite de la sensibilité du spectromètre. Pour un champ de 2 Tesla et à température de 2,3°K, le gain en intensité est de 55 environ.

La figure (14) présente l'évolution $J = 15 + 16$ de la même molécule de OCS ($f = 194586,4$ MHz) en fonction de la température, pour un champ magnétique de 1,5 Tesla. Le gain en intensité est de 20 environ entre les températures de 4,2°K et 1,8°K.

C - BILAN DES CONSOMMATIONS D'HELIUM.

Les contenances des compartiments à azote liquide et à hélium liquide sont respectivement 1,2 L. et 5 L.

Contrairement à l'hélium liquide, l'azote est directement disponible au laboratoire. La consommation d'azote liquide est environ de 4 L par heure.

Nous disposons d'un réservoir de stockage "Air liquide" d'une capacité de 50 L environ.

La répartition de la consommation d'hélium liquide est la suivante :

- Consommation due à l'utilisation
- Pertes dues à l'ébullition dans le réservoir de stockage.
- Pertes dues à l'ébullition pendant le siphonnage.

A titre d'exemple, le tableau (VI) suivant représente la répartition hebdomadaire de la consommation pour 50 L. d'hélium contenus dans le réservoir de stockage.

FIGURE (13)

INTENSITÉ MAXIMALE DU SIGNAL EN FONCTION DU
CHAMP MAGNÉTIQUE. POUR DIFFÉRENTES VALEURS DU COURANT
DE POLARISATION DU CRISTAL

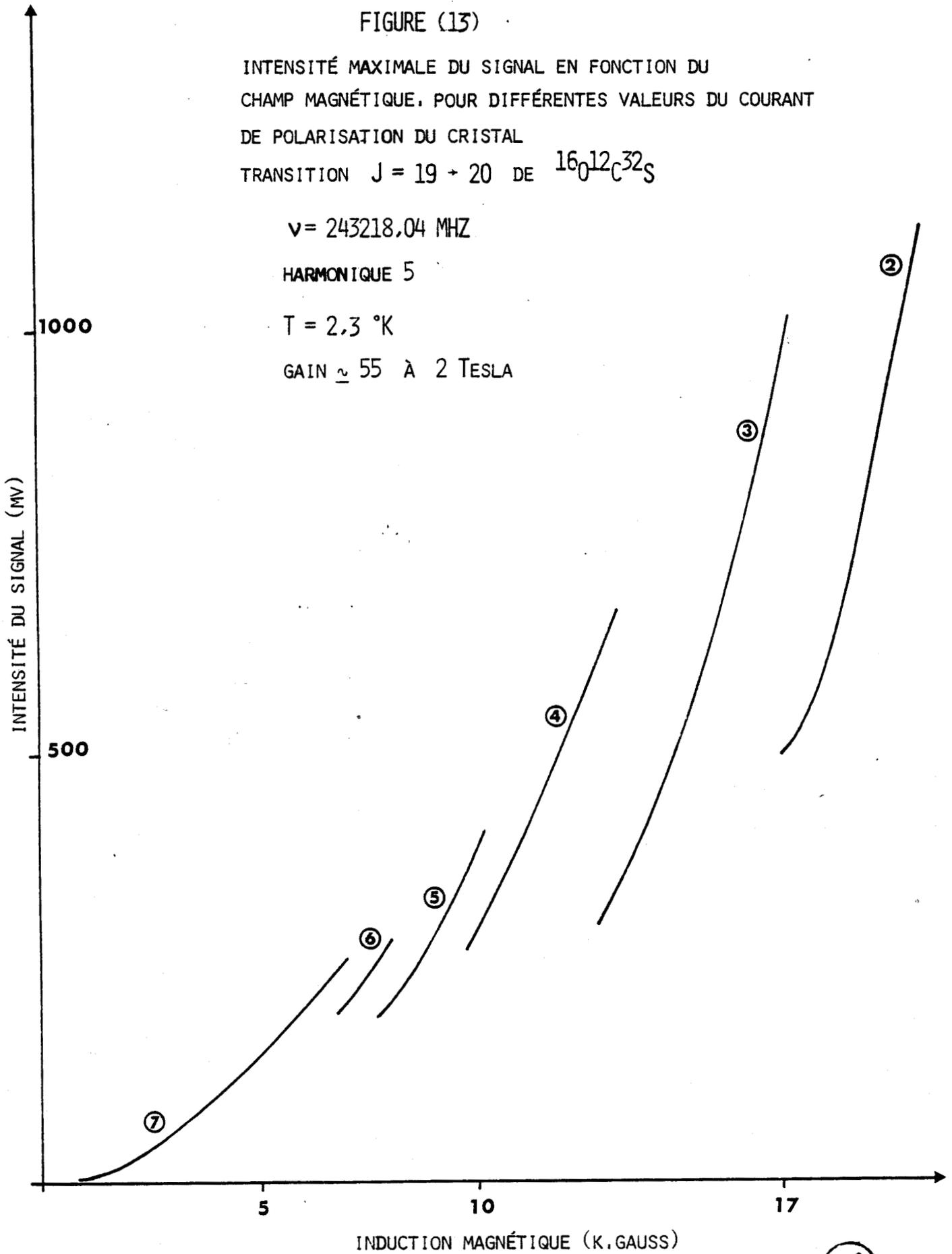
TRANSITION $J = 19 \rightarrow 20$ DE $^{16}_0\text{C}^{32}\text{S}$

$\nu = 243218.04$ MHZ

HARMONIQUE 5

$T = 2.3$ °K

GAIN ≈ 55 À 2 TESLA



BUS
LILLE

FIGURE (14) : INTENSITÉ DU SIGNAL EN FONCTION

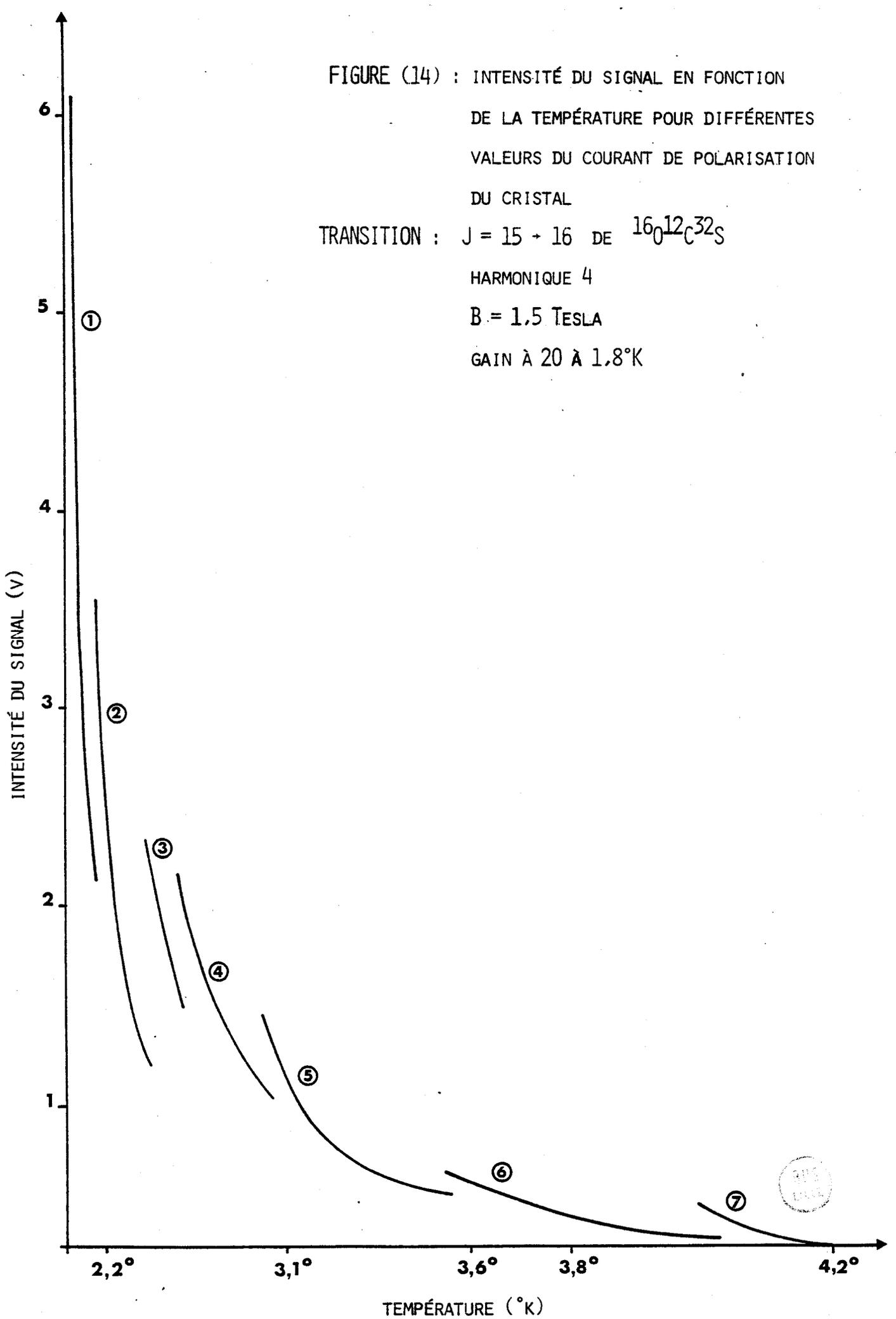
DE LA TEMPÉRATURE POUR DIFFÉRENTES
VALEURS DU COURANT DE POLARISATION
DU CRISTAL

TRANSITION : $J = 15 + 16$ DE $16_0^{12}C^{32}S$

HARMONIQUE 4

$B = 1,5$ TESLA

GAIN À 20 À 1,8°K



La durée d'utilisation effective est 7 jours et les pertes totales s'élèvent à 30 % environ.

Il est à noter que l'ensemble détecteur-bobine supraconductrice ne se trouve pas au fond du compartiment à hélium liquide. Il en résulte une perte de 1,2 L. d'hélium liquide à chaque remplissage.

La réduction des dimensions du compartiment cryogénique pourrait diminuer la consommation d'hélium dans les proportions non négligeables.

TABLEAU (VI)

BILAN DE LA CONSOMMATION D'HELIUM LIQUIDE

jour	utilisation (en L)	pertes du réservoir (en L)	pertes par siphonnage (en L)
Lundi	5	1	1.5
Mardi	5	1	0,5
Mercredi	5	1	0,5
Jeudi	5	1	0,5
Vendredi	5	1	0,5
Samedi	0	1	0
Dimanche	0	1	0
Lundi	5	1	1
Mardi	5	1	0,5
B I L A N	35	9	5

IV - SENSIBILITÉ DU SPECTROMÈTRE.

Le but essentiel de cette étude est l'estimation du seuil de sensibilité dans le domaine de fréquence 50 - 550 GHz.

Les transitions étudiées à cet effet sont celles de substitutions isotopiques rares des molécules de OCS et CS.

Bien que les transitions dans les états excités de vibration aient une intensité beaucoup plus faible, l'ensemble des transitions qui ont servi à l'élaboration de la courbe de sensibilité sont dans l'état fondamentale de vibration, car la répartition des populations dans les états excités de vibration est mal connue au sein du plasma.

L'emploi de constantes de temps relativement grande (3 m s) et l'utilisation des techniques de moyennages avec un nombre de passages sur les raies important (100 - 200 passages) se sont avérées indispensables pour augmenter le rapport signal sur bruit des transitions étudiées.

On distingue deux types de transitions :

- Les transitions caractérisées par un faible coefficient d'absorption :

Elles sont généralement groupées dans la gamme 50 - 250 GHz, là où la puissance millimétrique est suffisante. Ce sont celles des isotopes les plus rares tel que ^{13}C ^{33}S et $^{12}\text{C}^{36}\text{S}$ dont l'abondance isotopique naturelle est respectivement égale à $8 \cdot 10^{-5}$ et $1,4 \cdot 10^{-4}$.

- Les transitions caractérisées par un coefficient d'absorption important :

Ces transitions sont situées dans la gamme 250 - 550 GHz. Le faible rapport signal sur bruit est dû au fait que la puissance submillimétrique disponible est très faible.

Certaines de ces transitions peuvent absorber la quasi-totalité de l'énergie hyperfréquence produite.

Ces transitions sont généralement observées avec un rapport signal sur bruit supérieur à 5, on peut alors admettre que la limite de

sensibilité du spectromètre n'est pas atteinte et que des transitions encore moins intenses seraient observables.

A titre d'exemple la figure (15) représente l'enregistrement d'une raie de l'espèce $^{13}\text{C}^{33}\text{S}$ à 183363,88 MHz, correspondant à une intensité de $1,310^{-7} \text{ cm}^{-1}$, observée avec un rapport signal sur bruit supérieur à 12.

La figure (16) donne l'allure de la courbe de sensibilité réalisée à partir des résultats des coefficients d'absorption de CS et OCS du tableau (VII).

Dans la gamme 50 - 100 GHz, nous avons utilisé des détecteurs fonctionnant à la température ambiante : entre 50 et 70 GHz le détecteur à cartouche (1 N 53), au voisinage de 90 GHz, le détecteur à pointe (R.G. 158).

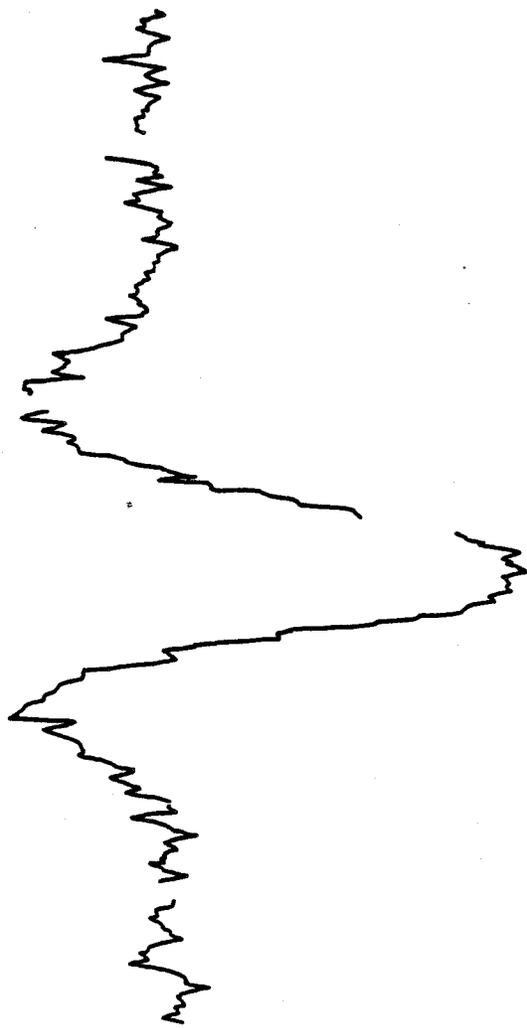
Dans la gamme 100 - 180 GHz, le spectromètre est très performant ; les transitions présentant un coefficient d'absorption de l'ordre de 10^{-8} cm^{-1} ont été observées.

Au fur et à mesure que la fréquence augmente, la sensibilité diminue essentiellement parce que l'énergie hyperfréquence produite dans les rangs élevés d'harmoniques ($H \geq 4$) est extrêmement faible.

A titre d'exemple la figure (17) présente l'enregistrement de la transition de OCS $J = 39 \rightarrow 40$ à 474308,98 MHz, produite dans le rang d'harmonique $H = 8$ et dont le coefficient d'absorption est de $7,1 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$.

Pour conclure le tableau (VIII) récapitule l'ensemble des transitions de OCS qui ont pu être observées, et illustre ainsi les performances du spectromètre dans le domaine des hautes fréquences.

FIGURE (15)

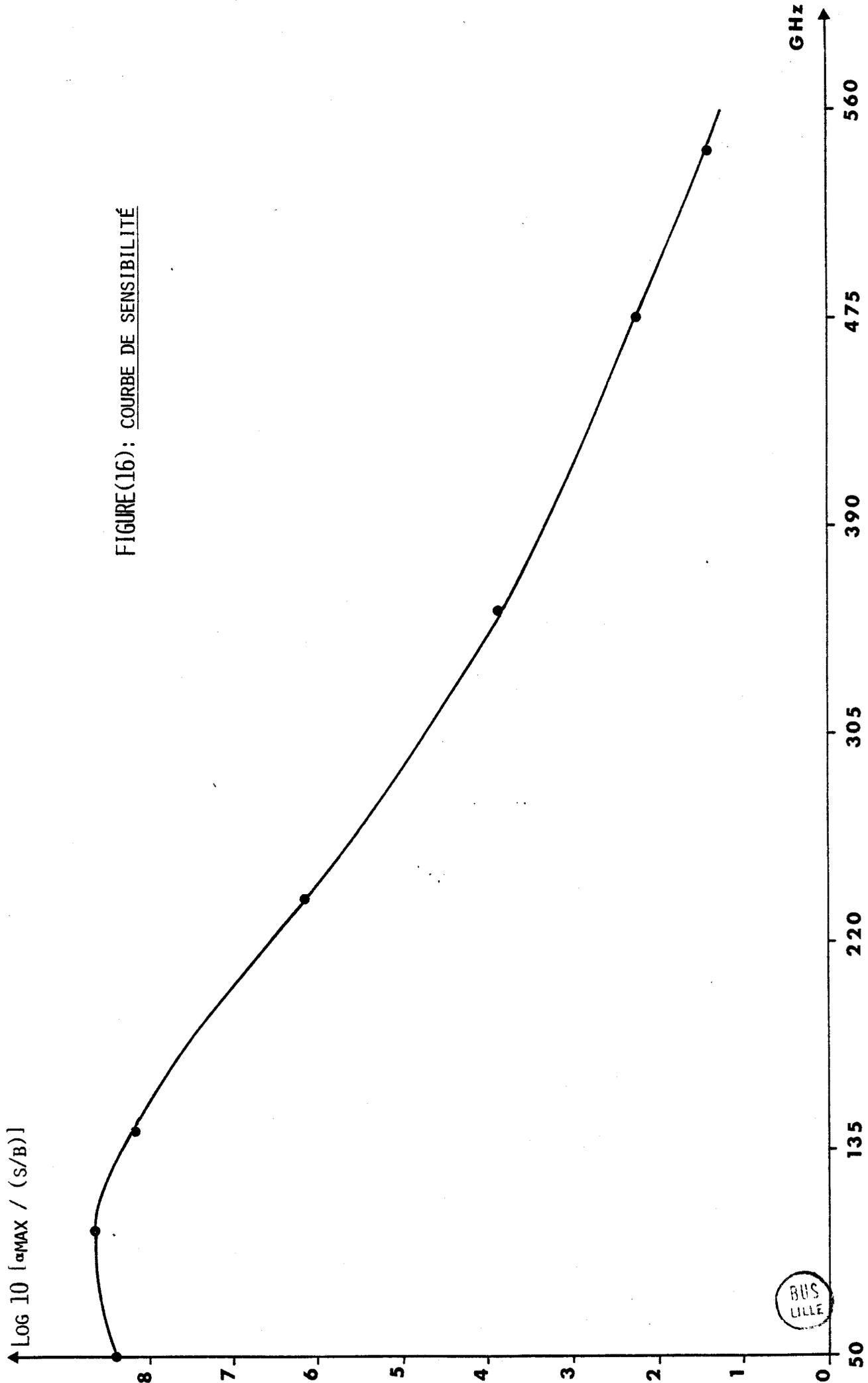


TRANSITION : J : 4 + 3 DE $^{13}\text{C}^{33}\text{S}$
F : 2 + 5

$$I_R = 0.143$$

$$\nu = 183363.888 \text{ MHz}$$





FIGURE(16): COURBE DE SENSIBILITÉ

BUS LILLE

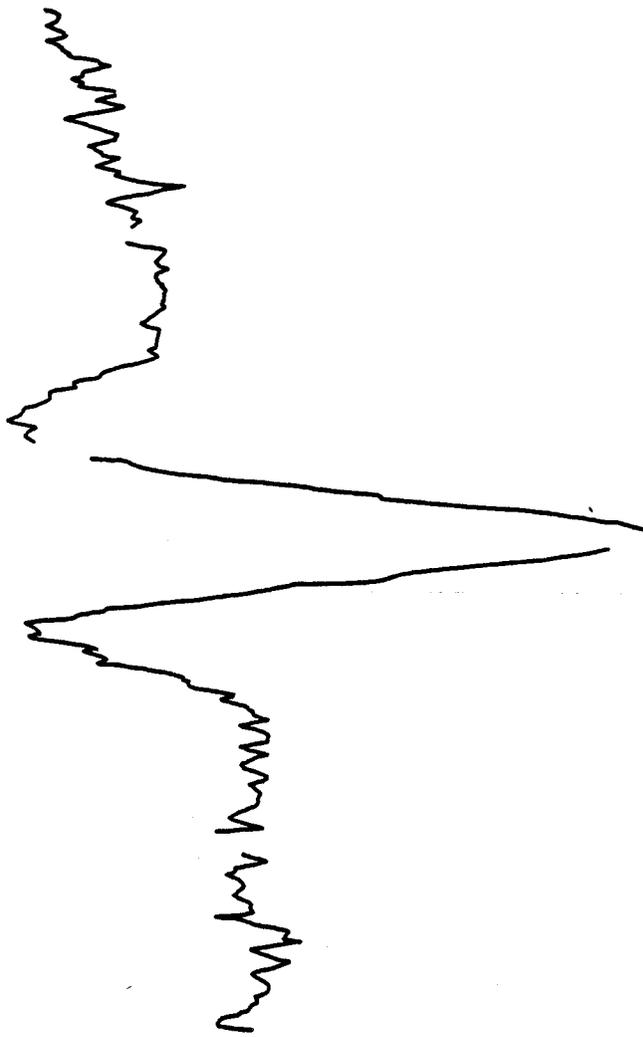
JL	FL → FU	Isotope	Abondance isotopique	Fréquence mesurée (MHz)	Rapport signal sur bruit	α_{MAX} (cm^{-1})
0	3/2 → 5/2	$^{13}\text{C}^{33}\text{S}$	$8 \cdot 10^{-5}$	45842,487	2	$8,410^{-9}$
1	1/2 → 1/2	$^{13}\text{C}^{33}\text{S}$	$8 \cdot 10^{-5}$	91685,031	4	$1,110^{-8}$
2	3/2 → 3/2	$^{13}\text{C}^{33}\text{S}$	$8 \cdot 10^{-5}$	137523,16	2	$1,510^{-8}$
3	1/2 → 3/2	$^{13}\text{C}^{33}\text{S}$	$8 \cdot 10^{-5}$	183363,88	12	$1,310^{-7}$
4		$^{12}\text{C}^{36}\text{S}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	237526,0	5	$4,110^{-6}$
14		$^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{34}\text{S}$	$4,6 \cdot 10^{-4}$	177335,33	50	$7,610^{-6}$
19		$^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{34}\text{S}$	$4,6 \cdot 10^{-4}$	236429,88	4	$1,510^{-5}$
29		$^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{32}\text{S}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	363575,27	5	$7,210^{-4}$
39		$^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{32}\text{S}$	0,94	474308,94	13	$7,110^{-2}$
44		$^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{32}\text{S}$	0,94	546859,79	2	$7,910^{-2}$

TABLEAU (VII)



FIGURE (17)

30 PASSAGES $\frac{S}{B} = 13$



TRANSITION $J = 39 + 40$ DE $^{16}O^{12}C^{32}S$ ÉTAT FONDAMENTAL $I = 7,110^{-2} \text{ cm}^{-1}$
FRÉQUENCE 474308,98 MHZ
HARMONIQUE 8



TABLEAU (VIII) : TRANSITION DE OCS

* Les valeurs entre parenthèses représentent l'abondance naturelle.

FREQUENCE (GHz)	RANG D'HARMONIQUE	$16_0^{12}C_3^{32}S$ (0,95)*	$16_0^{13}C_3^{32}S$ (1,1 10 ⁻²)	$18_0^{13}C_3^{32}S$ (2,10 ⁻³)	$16_0^{13}C_3^{34}S$ (4,6 10 ⁻⁴)	$18_0^{12}C_3^{34}S$ (8,4 10 ⁻⁵)
120	2	J = 9 + 10 I = 6,6 10 ⁻³ cm ⁻¹				
180	3	J = 14 + 15 I=1,8 10 ⁻² cm ⁻¹			J = 14 + 15 I = 8,1 10 ⁻⁶ cm ⁻¹	J = 15 + 16 I=1,4 10 ⁻⁶ cm ⁻¹
250	4	J = 19 + 20 I=3,5 10 ⁻² cm ⁻¹			J = 19 + 20 I = 1,57 10 ⁻⁵ cm ⁻¹	
300	5	J = 24 + 25 I=5,5 10 ⁻² cm ⁻¹	J = 24 + 25 I=6,10 ⁻⁴ cm ⁻¹	J = 25 + 26 I=1,2 10 ⁻⁴ cm ⁻¹		
370	6	J = 29 + 30 I=7,2 10 ⁻² cm ⁻¹	J = 29 + 30 I=7,9 10 ⁻⁴ cm ⁻¹	J = 30 + 31 I = 1,5 10 ⁻⁴ cm ⁻¹		
430	7	J = 34 + 35 I=1,3 10 ⁻² cm ⁻¹				
490	8	J = 39 + 40 I=7,1 10 ⁻² cm ⁻¹				
550	9	J=44 + 45 I=7,9 10 ⁻² cm ⁻¹				



TROISIEME CHAPITRE

ÉTUDE DU MONOXYDE DE SOUFRE SO

I - ÉTUDE THÉORIQUE.

L'étude théorique de molécules diatomiques est abondamment détaillée dans de nombreux articles et ouvrages généraux [HERZBERG, 1950, TOWNES, 1955], néanmoins nous rappelons brièvement les notations normalisées des différents moments cinétiques nécessaires à la description d'une molécule diatomique dans le tableau (VIII), ainsi que la notation normalisée d'un état électronique dans le tableau (IX).

A - STRUCTURE FINE ET NIVEAUX ROTATIONNELS D'UNE MOLECULE DIATOMIQUE.

Les radicaux libres sont caractérisés par la présence d'un spin électronique total différent de zéro, l'étude théorique de ces molécules se ramène principalement à un problème de couplage entre les différents moments angulaires : spin électronique, moment orbital électronique et moment caractérisant la rotation de l'ensemble de la molécule.

Comme la molécule O_2 , la configuration électronique dans l'état fondamental du radical SO est : ... $(\pi)^2$ [DELUCIA, 1976] ; ceci donne naissance à trois états électroniques $b^1\Sigma^+$, $a^1\Delta$ et $X^3\Sigma$ représentés dans la figure (18). Les états $a^1\Delta$ et $b^1\Delta$ ont respectivement les énergies 6350 cm^{-1} et $10509,9 \text{ cm}^{-1}$.

1 - Forme générale de l'hamiltonien.

Dans l'approximation de BORN - OPPENHEIMER, il est possible de séparer les mouvements électroniques des mouvements de vibration et de rotation des noyaux.

L'hamiltonien général se met sous la forme :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_p$$

où

\mathcal{H}_0 est l'hamiltonien vibro-électronique, il se compose de deux termes :

- H_e , hamiltonien électronique, représentant l'énergie des électrons supposés sans spin électronique.

TABLEAU (VIII)

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 $\vec{R} + \vec{L} + \vec{S} = \vec{J}$	J	M	
Moment de spin nucléaire \vec{I}	I	M_I	Ω_I
Moment cinétique total \vec{F}	F	M_F	Ω_F



REPRESENTATION D'UN NIVEAU ELECTRONIQUE

TABLEAU (IX)

$$2S + 1 X_{\Omega}$$

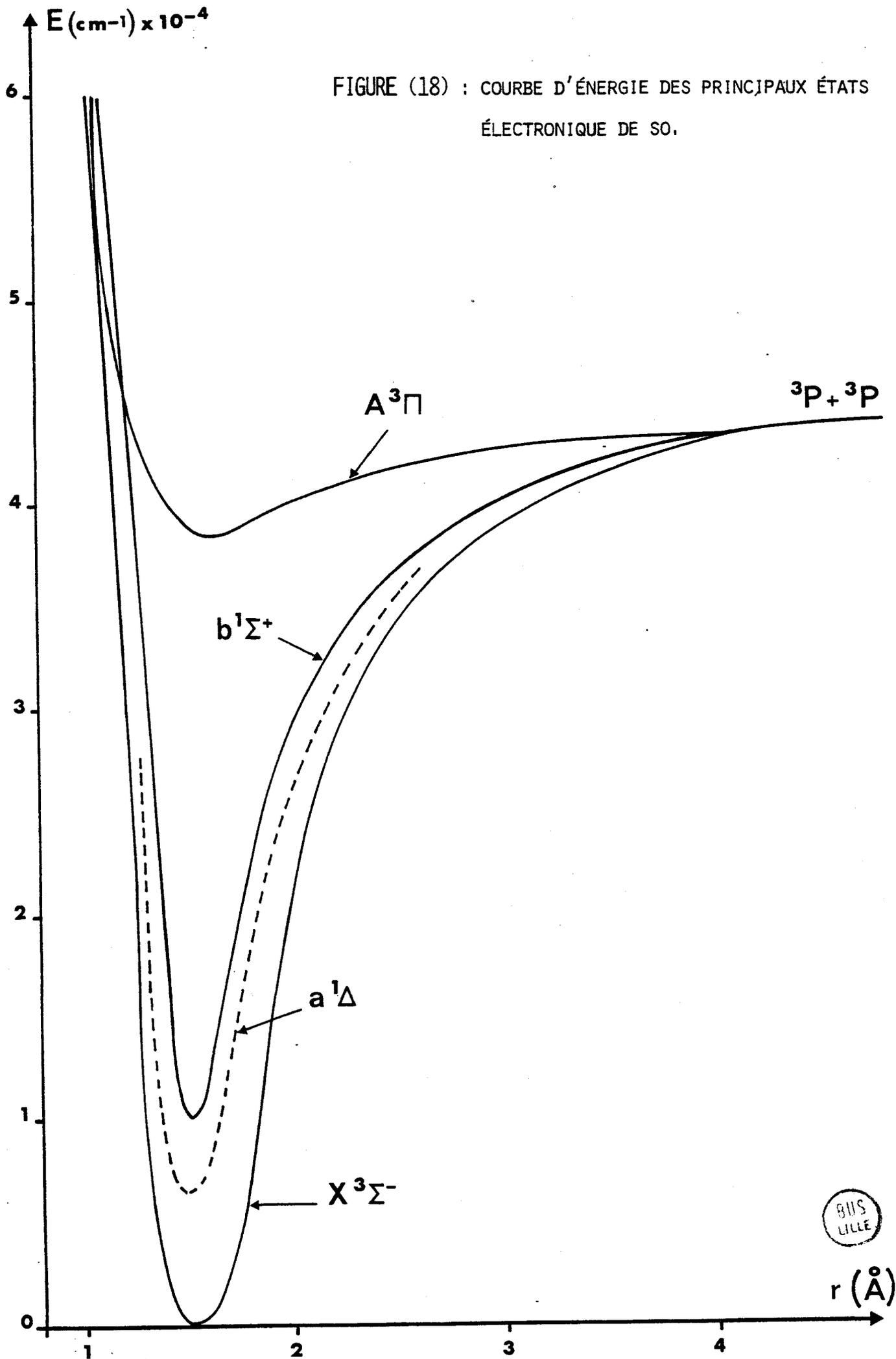
X symbolise la valeur de Λ

Λ	0	1	2	3
X	Σ	Π	Δ	Φ

$2S + 1 =$ Multiplicité de l'état électronique.



FIGURE (18) : COURBE D'ÉNERGIE DES PRINCIPAUX ÉTATS ÉLECTRONIQUES DE SO.



- H_v , hamiltonien de vibration.

\mathcal{H}_p est l'hamiltonien de perturbation dû aux interactions entre le spin électronique et la rotation des noyaux, il se compose de deux termes [ZARE, 1973] :

- H_f , hamiltonien des interactions liées au spin électronique composé de :

H_{SS} , l'hamiltonien d'interaction spin-spin entre les électrons non appariés,

$$H_{SS} = \frac{2\lambda}{3} (3 S_z^2 - \vec{S}^2)$$

H_{SR} , l'hamiltonien d'interaction spin-rotation,

$$H_{SR} = \gamma \vec{R} \cdot \vec{S} = \gamma (\vec{J} - \vec{L} - \vec{S}) \cdot \vec{S}$$

H_{SO} , l'hamiltonien d'interaction spin-orbite,

$$H_{SO} = A \vec{L} \cdot \vec{S}$$

- H_R , l'hamiltonien de rotation des noyaux,

$$H_R = B \vec{R}^2 = B \vec{N}^2 = B (\vec{J} - \vec{L} - \vec{S})^2$$

L'hamiltonien de perturbation s'écrit alors :

$$\mathcal{H}_p = H_{SO} + H_{SS} + H_{SR} + H_R$$

2 - Bases de l'espace des états.

Si l'on ne tient pas compte de l'influence des spins des particules, les électrons, considérés comme des charges ponctuelles, évoluent dans le champ d'un potentiel coulombien.

Tant que l'on néglige le mouvement des noyaux, ce champ a la symétrie de révolution autour de l'axe internucléaire Gz . 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 , notée $|E_e, \Lambda\rangle$, où E_e est la valeur propre de l'énergie.

Pour une molécule diatomique, l'hamiltonien de vibration H_V est diagonal en $|E_0, \Lambda\rangle$.

Un état électronique non perturbé peut donc être représenté par le produit tensoriel,

$$|E_0, \Lambda\rangle \otimes |v\rangle$$

où l'hamiltonien vibro-électronique est diagonal.

Les interactions liées au spin et à la rotation des noyaux perturbant les niveaux vibro-électroniques, l'espace des états doit donc être complété pour décrire correctement les niveaux d'énergie de la molécule.

Hund, [HUND, 1927] a envisagé un certain nombre de bases dont les principales sont le cas (a) et le cas (b).

• Le cas (a) correspond à des molécules pour lesquelles les interactions dues au spin sont beaucoup plus importantes que le mouvement de rotation pure des noyaux.

La base est donc choisie de telle manière que l'hamiltonien des interactions dues au spin soit diagonal. Le mouvement nucléaire est considéré comme une perturbation des interactions du spin. La base de l'espace des états s'écrit alors :

$$|\Lambda, v, S, \Omega, J, M\rangle$$

La base du cas (b) est choisie de façon à ce que le terme de rotation pure y soit diagonal. Le sous-espace des états de spin est rapporté aux vecteurs propres communs à S^2, S_Z notés $|S, M_S\rangle$ et le sous espace de rotation aux vecteurs propres communs à J^2, J_Z notés $|J, M\rangle$.

Les sous-espaces où agissent ces deux perturbations sont d'abord couplés :

$$|S, M_S\rangle \otimes |J, M\rangle = |S, J, N, M\rangle$$

La base correspondante est notée :

$$|\Lambda, v, N, S, J, M\rangle$$

En général, les ordres de grandeur des différentes perturbations sont tels que la base propre du hamiltonien est une base intermédiaire

entre le cas (a) et le cas (b). Les énergies propres sont obtenues par diagonalisation du hamiltonien développé dans l'une de ces deux bases.

3 - Introduction de la distorsion centrifuge.

a) Situation du problème.

Dans l'analyse des spectres de rotation, le modèle rigide qui consiste à assimiler la molécule à un corps solide indéformable devient très vite insuffisant et on doit faire appel aux modèles semi-rigides dans lesquels les déformations induites par le mouvement de rotation sont pris en compte.

b) Calcul de l'hamiltonien de distorsion centrifuge.

L'hamiltonien de perturbation déjà décrit ci-dessus ne fait pas apparaître les interactions entre les différents états vibrationnels qui sont responsables de la distorsion centrifuge.

Les interactions avec les autres états de vibration sont prises en compte par une transformation de VAN VLECK (ou de contact) [ZARE, 1973] qui est équivalente à un calcul de perturbation stationnaire.

Dans cette étude, nous nous limitons aux termes correctifs du deuxième ordre :

$$H_{ij}^{(2)} = \sum_{\alpha} \frac{\frac{1}{2} (E_i + E_j) - E}{(E_i - E_{\alpha}) (E_j - E_{\alpha})} \langle i | \mathcal{H}_p | \alpha \rangle \langle \alpha | \mathcal{H}_p | j \rangle \quad (\text{III-1})$$

où les indices $i, j \dots$ désignent les éléments de la base de l'état $X^3 \Sigma$ et $\alpha, \beta \dots$ représentent les éléments des autres états électroniques.

Pour les états Σ ($\Lambda = 0$), l'hamiltonien d'interaction spin-orbite H_{SO} se limite à :

$$H_{SO} = A(L_x S_x + L_y S_y)$$

Les éléments de matrice en sont de la forme $\Delta \Lambda = \pm 1$. Ils sont donc nuls ici puisque SO n'a pas d'état électronique Π voisin de l'état électronique fondamental.

A ce stade de l'approximation, le terme H_{SR} est faible devant les termes H_{SS} et H_R , il sera négligé dans la suite du calcul.

Avec $\mathcal{H}_p = H_{SS} + H_R$,

nous avons,

$$\begin{aligned} \langle i | \mathcal{H}_p | \alpha \rangle &= \langle \alpha | \mathcal{H}_p | j \rangle = \langle i | H_R | \alpha \rangle + \langle \alpha | H_R | j \rangle + \\ &+ [\langle i | H_R | \alpha \rangle + \langle \alpha | H_{SS} | j \rangle + \langle i | H_{SS} | \alpha \rangle + \langle \alpha | H_R | j \rangle] + \\ &+ \langle i | H_{SS} | \alpha \rangle + \langle \alpha | H_{SS} | j \rangle \quad (\text{III-2}) \end{aligned}$$

Le terme $\langle i | H_{SS} | \alpha \rangle + \langle \alpha | H_{SS} | j \rangle$ est négligeable, puisque la variation du couplage spin-spin H_{SS} avec la distance internucléaire est faible. Nous ne considérons donc que les deux premiers termes dans l'expression précédente.

De plus, l'écart entre niveaux électroniques restant toujours très grand devant tous les autres termes énergétiques intervenant dans ce problème, il est possible de se limiter aux termes diagonaux en Λ et ne considérer que les termes non diagonaux en v [MERER, 1972] .

Par conséquent l'écart d'énergie $E_i - E_j$ représente l'écart entre deux niveaux d'énergie de rotation. Cette quantité est très inférieure à $E_i - E_\alpha$ représentant l'écart d'énergie entre deux niveaux de vibration du même état électronique soit,

$$|E_i - E_\alpha| \approx |E_j - E_\alpha| = |E_{\Lambda, v} - E_{\Lambda, v'}| \gg |E_i - E_j|$$

et,

$$\frac{\frac{1}{2} (E_i + E_j) - E_\alpha}{(E_i - E_\alpha)(E_j - E_\alpha)} = \frac{1}{E_{\Lambda, v} - E_{\Lambda, v'}}$$

Dans la base du cas (b) de Hund, le premier terme noté m de l'équation (1) s'écrit :

$$m = \sum_{\substack{v', N' \\ (v' \neq v)}} \frac{\langle v, N_i, J | B \vec{N}^2 | v', N', J \rangle \langle v', N', J | B \vec{N}^2 | v, N_j, J \rangle}{E_v - E_{v'}} \quad (\text{III-3})$$

nous pouvons séparer l'expression (3) en un produit de deux facteurs (radial et angulaire) :

$$m = - Dv \sum_{N'} \langle N_i, J | \vec{N}^2 | N', J \rangle \langle N', J | \vec{N}^2 | N_j, J \rangle$$

où D_v représente la constante de distorsion centrifuge classique, définie par :

$$D_v = - \sum_{v'} \frac{\langle v | B(r) | v' \rangle \langle v' | B(r) | v \rangle}{E_v - E_{v'}}$$

Puisque les éléments de matrice sont diagonaux en Λ [ZARE, 1973] :

$$m = - D_v \langle N_i, v | \vec{N}^4 | N_i, J \rangle \quad (\text{III-4})$$

Avec la notation contractée de la base $|\Lambda, v, s, N, J, M\rangle = |v, N, J\rangle$ et des énergies $E_{\Lambda, v} = E_v$.

De même, le second terme (noté n) de l'équation (1) s'écrit :

$$n = D_{\lambda v} \frac{1}{2} \sum_{N'} \langle N_i, J | \vec{N}^2 | N', J \rangle \langle N', J | S_z^2 | N_j, J \rangle + \langle N_i, J | S_z^2 | N', J \rangle \langle N', J | \vec{N}^2 | N_j, J \rangle \quad (\text{III-5})$$

avec,

$$D_{\lambda v} = 2 \sum_{\substack{v' \\ (v' \neq v)}} \langle v | \lambda(r) | v' \rangle \langle v' | B(r) | v \rangle \quad (\text{III-6})$$

représentant le terme de distorsion centrifuge sur la constante spin-spin $\lambda(r)$ [ZARE, 1973] .

Des équations (4) et (5), on voit que la distorsion centrifuge peut être prise en compte en remplaçant l'hamiltonien de perturbation \mathcal{H}_p par un hamiltonien de perturbation effectif,

$$\mathcal{H}_p^e = H_f + H_R + H_D$$

avec

$$H_D = D_v N^4 + \lambda_{Dv} \frac{1}{2} [\vec{N}^2 S_z^2 + S_z^2 \vec{N}^2] \quad (\text{III-7})$$

représentant l'hamiltonien de distorsion centrifuge considéré comme un terme correctif de l'hamiltonien de perturbation \mathcal{H}_p .

4 - Eléments de matrice dans la base du cas (b).

La molécule SO, qui est dans l'état fondamental électronique $^3\Sigma$, présente, pour les faibles valeurs de J, les caractéristiques du couplage intermédiaire entre le cas (a) et le cas (b). Cependant, dès que J augmente la structure des niveaux d'énergie tend rapidement vers le cas (b).

Dans ces conditions, la base la mieux adaptée pour l'étude des niveaux d'énergie est la base (b).

L'interaction fine scinde chaque niveau d'énergie de rotation en un triplet et la matrice du hamiltonien, qui est diagonale en J, S, M, se met donc sous la forme d'un pavé 3 × 3 pour chaque valeur de J donné (J ≠ 0).

La matrice de perturbation sans distorsion centrifuge s'écrit :

pour J ≠ 0

$$[\mathcal{H}_p] = \begin{bmatrix} BJ(J-1) - \frac{2\lambda}{3} \cdot \frac{J-1}{2J+1} + \gamma(J-1) & 0 & \frac{2\lambda\sqrt{J(J+1)}}{2J+1} \\ 0 & BJ(J+1) + \frac{2\lambda}{3} - \gamma & 0 \\ \frac{2\lambda\sqrt{J(J+1)}}{2J+1} & 0 & B(J+1)(J+2) - \frac{2\lambda}{3} \cdot \frac{J+2}{2J+1} + \gamma(J+2) \end{bmatrix}$$

La matrice de distorsion centrifuge se met sous la forme [DELUCIA, 1976] :

$$[H_D] = \begin{bmatrix} D[J(J-1)]^2 - D_\lambda \frac{J(J-1)(J+1)}{2J+1} & 0 & \frac{D_\lambda \sqrt{J(J+1)}(J^2+J+1)}{2J+1} \\ 0 & D[J(J+1)]^2 + D_\lambda J(J+1) & 0 \\ \frac{D_\lambda \sqrt{J(J+1)}(J^2+J+1)}{2J+1} & 0 & D[(J+1)(J+2)]^2 + \frac{D_\lambda J(J+1)(J+2)}{2J+1} \end{bmatrix}$$

5 - Calcul des niveaux d'énergie.

La matrice de l'hamiltonien est une matrice carré de rang 3 avec une valeur propre évidente. Le calcul des niveaux d'énergie se réduit alors à la diagonalisation d'une matrice 2 × 2, mais les expressions analytiques des énergies propres sont compliquées, et ne sont pas fonctions linéaires des différents paramètres moléculaires.

Puisqu'on utilise une procédure de moindres carrés pour optimiser les constantes moléculaires, il est avantageux de travailler sur les niveaux d'énergie (dont les expressions analytiques sont linéaires par rapport aux constantes moléculaires) avant de diagonaliser la matrice du hamiltonien dans l'espace des états.

En effet, on montre [DEMAISON, 1969] que si S est la matrice de transformation qui diagonalise le hamiltonien, la dérivée d'un niveau d'énergie E par rapport à un quelconque paramètre χ s'exprime comme :

$$\frac{\partial E}{\partial \chi} = S^{-1} \frac{\partial H}{\partial \chi} S$$

Remarque : Dans la base intermédiaire où l'hamiltonien est diagonal, N n'est pas un bon nombre quantique, nous continuerons cependant à l'utiliser puisqu'il permet de repérer les niveaux d'énergie.

B - INTENSITE DES TRANSITIONS.

1 - Expression du coefficient d'absorption des molécules instables vibrationnellement excitées.

L'expression du coefficient d'absorption est [TOWNES, 1955] :

$$\alpha_{\text{MAX}}(\nu_0) = \frac{8\pi^2}{3 CkT} \cdot \frac{N_i}{\Delta\nu_L} F \nu_0^2 |\mu_{ij}|^2 \quad (\text{cm}^{-1}) \quad (\text{III-8})$$

Nous allons expliciter chaque terme de cette relation et développer ceux qui interviennent dans le cas de notre étude.

• N_i , représente le nombre total de molécules (cm^{-3}) de l'espèce considérée.

Dans le cas des molécules instables, ce terme ne représente qu'une fraction du nombre N total de molécules contenues dans la cellule d'absorption. Celui-ci est relié au nombre N_i par la relation

$$\alpha_i = \frac{N_i}{N}$$

où α_i est le taux de production des molécules instables.

• F est la fraction de molécules dans le niveau d'énergie le plus bas de la transition. Ce terme est égal :

$$F = \frac{e^{-W_J/kT}}{Q_J} e^{-v h \omega_e/kT} (1 - e^{-h \omega_e/kT}) \quad (\text{III-9})$$

où

W_J , l'énergie de rotation

ω_e , la fréquence fondamentale de vibration

Q_J , la fonction de partition de rotation telle que,

$$Q_J = \sum_J (2J+1) e^{-W_J/kT}$$

Pour les molécules diatomiques dans l'état fondamental $X^1\Sigma$, cette expression se calcule facilement :

$$Q_J = kT/hB \quad (\text{III-10})$$

Dans le cas des molécules dotées d'un spin électronique et, particulièrement dans le cas du radical SO [KOLBE, 1977] :

$$Q_J^{SO} = (2S + 1) Q_J = 3 Q_J \quad (\text{III-11})$$

• $|\mu_{ij}|^2$ représente le carré de l'élément de matrice du moment dipolaire connectant les états $|i\rangle$ et $|j\rangle$.

Compte tenu des relations (III-9), (III-10), (III-11), le coefficient d'absorption s'écrit :

$$\alpha_{\text{MAX}}(v_0) = 8\pi^2 \cdot \frac{N \alpha_i}{\Delta\nu_L} \cdot \frac{h B}{9C (kT)^2} |\mu_{ij}|^2 \times e^{-W_J/kT} e^{-v h \omega_e/kT} (1 - e^{-h \omega_e/kT}) \quad (\text{III-12})$$

2 - Eléments de matrice réduits - force de raie.

a) Eléments de matrice réduits

Pour un rayonnement non polarisé, et tant que la dégénérescence en M des niveaux n'est pas levée, l'intensité de la transition est proportionnelle à la somme des carrés des éléments de matrice du moment dipolaire μ étendue à tous les états de dégénérescence M, M' et à l'ensemble des polarisations q.

$$I \sim \sum_{M, M', q} | \langle i, M' | \mu_q^{(1)} | f, M \rangle |^2 \quad (\text{III-13})$$

i, j ... représentent l'ensemble des moments cinétiques (autres que M).
 q = {-1, 0, 1} représente les trois composantes dans un référentiel galiléen.

Par l'application du théorème de Wigner - Eckart, on se ramène au calcul de l'élément de matrice réduit du moment dipolaire.

En effet, l'élément de matrice de la q^{ième} composante d'un tenseur d'ordre 1 s'écrit [MESSIAH, 1964] .

$$\langle N, S, J, M | \hat{\mu}_q^{(1)} | N', S, J', M' \rangle = (-1)^{J-M} \begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ & q & M' \\ -M & & \end{pmatrix}$$

où $\begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ & q & M' \\ -M & & \end{pmatrix}$ est un symbole 3 - j de Wigner $\langle N, S, J || \hat{\mu}^{(1)} || N', S, J' \rangle$ (III-14)

La relation (III-13)

$$\sum_{M, M', q} | \langle N, S, J, M | \mu_q^{(1)} | N', S, J', M' \rangle |^2 = | \langle N, S, J || \hat{\mu}^{(1)} || N', S, J' \rangle |^2 \sum_{M, M', q} \left| \begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ & q & M' \\ -M & & \end{pmatrix} \right|^2 = | \langle N, S, J || \hat{\mu}^{(1)} || N', S, J' \rangle |^2 \quad (\text{III-15})$$

Compte tenu de la relation :

$$\sum_{M, M', q} \left| \begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ & q & M' \\ -M & & \end{pmatrix} \right|^2 = 1$$

L'élément de matrice réduit $\langle N, S, J || \hat{\mu}^{(1)} || N', S, J \rangle$ s'exprime lui-même en fonction de l'élément de matrice réduit $\langle N || \mu || N' \rangle$ [EDMONDS, 1957] :

$$\langle N, S, J || \mu^{(1)} || N', S, J' \rangle = (-1)^{N+S+J+1} [(2J+1)(2J'+1)]^{\frac{1}{2}} \left\{ \begin{matrix} N & J & S \\ J' & N' & 1 \end{matrix} \right\} \langle \mu^{(1)} || N' \rangle$$

où $\left\{ \begin{matrix} N & J & S \\ J' & N' & 1 \end{matrix} \right\}$ est un symbole 6-j de Wigner. (III-16)

On définit la force de raie [CORDON, 1964] :

$$S(N, N') = \frac{|\langle N, S, J || \hat{\mu}^{(1)} || N', S, J' \rangle|^2}{\mu^2} = |\langle N, S, J || \hat{k}_z || N', S, J' \rangle|^2$$

(III-17)

où k_z est le vecteur unitaire porté par l'axe internucléaire.

En utilisant la relation (III-16), la force de raie s'écrit :

$$S(N, N') = (2J+1)(2J'+1) \left| \left\{ \begin{matrix} N & J & S \\ J' & N' & 1 \end{matrix} \right\} \right|^2 \cdot \left| \langle N || k_z || N' \rangle \right|^2$$

(III-18)

Les éléments de matrice réduits $\langle N || k_z || N' \rangle$ sont bien connus [WERTHEIMER, cours D.E.A] :

$$\langle N+1 || k_z || N \rangle = \sqrt{N+1}$$

$$\langle N || k_z || N-1 \rangle = \sqrt{N}$$

Des expressions figurant dans le tableau (X) et qui représentent les symboles 6-j de Wigner, on déduit facilement les forces de raie dans la base du cas (b).

b - Force de raie dans la base du cas (b) :

On distingue trois types de transitions :

- Les transitions de type $\Delta N = +1, \Delta J = +1$

$$S(J, N ; J-1, N-1) = \frac{(N+J+2)(N+J+1)(N+J-1)(N+J-2)}{4J(2N+1)(2N-1)}$$

TABLEAU (X)

Symbole 6 - j de WIGNER

$N' = N - 1$	$J' = J - 1$	$J' = J$	$J = J' + 1$
$\left\{ \begin{matrix} S & J & N \\ & & \\ 1 & N-1 & J' \end{matrix} \right\}$	$\frac{(-1)^{J+N+S} f(J+N; S) f(J+N-1; S)}{\sqrt{(2J+1)(2J)(2J-1)} \cdot \sqrt{(2N+1)(2N)(2N-1)}}$	$\frac{(-1)^{J+N+S} f(S; J-N) f(J+N; S)}{\sqrt{2J(2J+1)(J+1)} \sqrt{(2N+1)(2N)(2N-1)}}$	$\frac{(-1)^{J+N+S} f(S; J-N) f(S, J-N+1)}{\sqrt{(2J+3)(2J+2)(2J+1)} \sqrt{(2N+1)(2N)(2N-1)}}$

avec $f(a, b) = \sqrt{(a+b+1)(a-b)} = \sqrt{a(a+1) - b(b+1)}$



- Les transitions de type $\Delta N = + 1, \Delta J = 0$

$$S(J,N ; J, N-1) = - \frac{(N+J+2)(N+J-1)(N-J+1)(N-J-2)(2J+1)}{4 J(J+1)(2N+1)(2N-1)}$$

- Les transitions de type $\Delta N = + 1, \Delta J = - 1$

$$S(J,N, J+1, N-1) = \frac{(N-J+1)(N-J)(N-J-2)(N-J-3)}{4(J+1)(2N+1)(2N-1)}$$

Des relations ci-dessus, il en résulte que les règles de sélection de type moment dipolaire électrique sont :

$$\Delta N = \pm 1, \quad \Delta J = 0, \pm 1$$

Pour des valeurs de J élevées, les forces de raie sont proportionnelles à :

$$\begin{aligned} S(J,N \rightarrow J-1, N-1) &\sim J \\ S(J,N \rightarrow J, N-1) &\sim \frac{1}{J} \\ S(J,N \rightarrow J+1, N-1) &\sim \frac{1}{J^3} \end{aligned}$$

On constate donc que seules les transitions de rotation pure, du type $J,N \rightarrow J-1, N-1$, et constituant un triplet, restent intenses. Les transitions $J,N \rightarrow J, N-1$ sont beaucoup plus faibles, et les intensités des transitions $J,N \rightarrow J+1, N-1$ sont rapidement négligeables.

3 - Passage à la base propre.

Les expressions de forces de raie dans la base du cas (b) se mettent sous la forme :

$$\left[\begin{array}{cccccc} [S_{00}] & [S_{10}] & 0 & \dots\dots\dots & & \\ [S_{10}] & [S_{11}] & [S_{12}] & & 0 & \dots\dots\dots \\ 0 & [S_{21}] & \cdot & & & \\ \vdots & & \cdot & & & \\ \vdots & 0 & [S_{J-1;J-1}] & & [S_{J-1;J}] & 0 \\ \vdots & \vdots & [S_{J;J-1}] & & \cdot & \dots\dots\dots \\ & & 0 & & & \end{array} \right]$$

où chaque pavé $S_{J,J}$ s'écrit, pour $J \neq 0$

$$S_{J,J} = \begin{bmatrix} 0 & \frac{1}{J} & 0 \\ \frac{1}{J} & 0 & \frac{1}{J+1} \\ 0 & \frac{1}{J+1} & 0 \end{bmatrix}$$

et,

$$S_{J,J-1} = \begin{bmatrix} \frac{(2J+1)(J-1)}{(2J-1)} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{(J-1)(J+1)}{J} & 0 \\ \frac{1}{J(2J+1)(2J-1)} & 0 & \frac{(J+1)(2J-1)}{(2J+1)} \end{bmatrix}$$

Les éléments de matrice réduits du moment dipolaire dans la base propre sont obtenus en faisant intervenir la matrice de passage T , définie par [AMANO, 1967] :

$$\begin{bmatrix} [T_0] & 0 & \dots \\ 0 & [T_1] & 0 & \dots \\ \vdots & 0 & [T_2] & 0 & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & [T_J] & 0 & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \vdots & \vdots \\ \vdots & \vdots \end{bmatrix}$$

avec $T_0 = 1$

et

$$[T_J] = \begin{bmatrix} \cos \theta_J & 0 & -\sin \theta_J \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin \theta_J & 0 & \cos \theta_J \end{bmatrix}$$



si l'on néglige la distorsion centrifuge, θ_J est défini par :

$$\operatorname{tg} 2\theta_J = \frac{2\sqrt{J(J+1)}}{(2J+1)^2 \frac{B'}{\lambda} - 1}$$

avec $B' = B - \frac{\gamma}{2}$

Dans la base propre, l'expression de la matrice [S] s'écrit :

$$[S] = \begin{bmatrix} [T_0] [S_{00}] [T_0]^{-1} & [T_0] [S_{01}] [T_1]^{-1} & 0 & \dots & \dots \\ [T_1] [S_{10}] [T_0]^{-1} & [T_1] [S_{11}] [T_1]^{-1} & \dots & \dots & \dots \\ & 0 & \vdots & \vdots & \vdots \\ & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \end{bmatrix}$$

Les tableaux (XI) et (XII) donnent les expressions de $[T_J] [S_{JJ}] [T_J]^{-1}$ et $[T_J] [S_{J;J-1}] [T_{J-1}]^{-1}$.

On constate alors que dans le cas d'un couplage intermédiaire, il y a apparition de transitions de type dipolaire électrique, caractérisées par $\Delta J = +1$, $\Delta N = +3$. La force de raie de ces transitions reste cependant très faible et, dans le cas de S_0 , aucune n'a pu être observée, [TIEMANN, 1974].

En fait, sauf pour les très faibles valeurs de N , les forces de raie varient peu quand on passe du cas (b) à la base propre et, pour les transitions $J, N \rightarrow J-1, N-1$, Tiemann [TIEMANN, 1974] a estimé l'erreur inférieure à 1 % dès que N devient supérieur à 8.

A titre d'exemple, le tableau (XIII) représente quelques valeurs de forces de raie correspondant aux différents types de transitions.

TABLEAU (XI)

0	$+$ $\left[\frac{\cos \theta_J}{J} - \frac{\sin \theta_J}{J+1} \right]$	0
$J, J + J, J-1$		
$+$ $\left[\frac{\cos \theta_J}{J} - \frac{\sin \theta_J}{J+1} \right]$	0	$+$ $\left[\frac{\sin \theta_J}{J} + \frac{\cos \theta_J}{J+1} \right]$
$J, J+1 + J, J$		
0	$+$ $\left[\frac{\sin \theta_J}{J} + \frac{\cos \theta_J}{J+1} \right]$	0

$$[T_J][S_{JJ}][T_J]^{-1} =$$



TABLEAU (XII)

$\cos \theta_J \cos \theta_{J-1} \frac{(2J+1)(J-1)}{2J-1} + \frac{\sin \theta_J \cos \theta_{J-1}}{J(2J+1)(2J-1)}$	0	$\cos \theta_J \sin \theta_{J-1} \frac{(2J+1)(J-1)}{2J-1} + \frac{\sin \theta_J \sin \theta_{J-1}}{J(2J+1)(2J-1)}$
$+ \sin \theta_J \sin \theta_{J-1} \frac{(J+1)(2J-1)}{2J+1}$		$- \sin \theta_J \cos \theta_{J-1} \frac{(J+1)(2J-1)}{(2J+1)}$
0		0
$\sin \theta_J \cos \theta_{J-1} \frac{(2J+1)(J-1)}{(2J-1)} - \frac{\cos \theta_J \cos \theta_{J-1}}{J(2J+1)(2J-1)}$	0	$\sin \theta_J \sin \theta_{J-1} \frac{(2J+1)(J-1)}{(2J-1)} - \frac{\cos \theta_J \sin \theta_{J-1}}{J(2J+1)(2J-1)}$
$- \sin \theta_J \cos \theta_{J-1} \frac{(J+1)(2J-1)}{2J+1}$		$+ \cos \theta_J \cos \theta_{J-1} \frac{(J+1)(2J-1)}{2J+1}$
0		0
$\frac{(J-1)(J+1)}{J}$		0

$$= [T_J] [S_{J;J-1}] [T_{J-1}]^{-1}$$



TABLEAU (XIII)

Type de transition	$J_u, N_u \rightarrow J_L, N_L$	$S(J_u, N_u \rightarrow J_L, N_L)$	
		(a)	(b)
$\Delta J = \Delta N = + 1$	$11,12 \rightarrow 10,11^*$	10,956	11,01
	$12,12 \rightarrow 11,11^*$	11,916	11,915
	$13,12 \rightarrow 12,11^*$	12,960	12,92
$\Delta J = 0, \Delta N = + 1$	$12,12 \rightarrow 12,11$	0,083	0,071
	$11,12 \rightarrow 11,11$	0,083	0,096
$\Delta J = - 1, \Delta N = + 1$	$11,12 \rightarrow 12,11$	10^{-4}	$5 \cdot 10^{-4}$
$\Delta J = + 1, \Delta N = + 3$	$11,12 \rightarrow 10,9$	0	$6,8 \cdot 10^{-4}$

* Transitions observées et mesurées.

(a) Calculées dans la base du cas (b).

(b) Calculées dans la base propre.

C - ALLURE DU SPECTRE

La structure des niveaux de rotation de l'état $^3\Sigma$ dans le cas de S_0 , est telle que les niveaux d'énergie correspondent à un type de couplage intermédiaire entre le cas (a) et le cas (b) pour des valeurs de N faibles.

Pour les valeurs élevées de N, la structure des niveaux d'énergie tend rapidement vers le cas (b). Il en résulte que chaque niveau de rotation se scinde en trois niveaux de structure fine :

$$J = N-1, N, N+1$$

qui donnent naissance à deux types de transitions :

- Des transitions intenses $J, N \rightarrow J-1, N-1$ appelées triplet de rotation pure.
- Des transitions de moins en moins intenses au fur et à mesure que N augmente.

La figure (19) présente un diagramme des niveaux d'énergie.

D - DEPENDANCE ISOTOPIQUE ET VIBRATIONNELLE DES CONSTANTES MOLECULAIRES

1 - L'interaction vibration - rotation

Le modèle physique mis en place au début de ce chapitre permet de rendre compte du spectre microonde du radical SO à l'aide de cinq constantes moléculaires dont nous rappelons brièvement la notation :

B_v : Constante de rotation

λ_v : Constante d'interaction spin-spin

γ_v : Constante d'interaction spin-rotation

D_v : Constante de distorsion centrifuge quartique sur B_v

$D_{\lambda v}$: Constante de distorsion centrifuge quartique sur λ_v

(L'indice v indique l'état de vibration).

L'évolution de ces constantes moléculaires dans les différents états de vibration nous a permis de mettre en évidence les termes de rotation - vibration définis par la relation classique [TOWNES, 1955] :

$$X_v = X_e + \alpha_e^X (v + \frac{1}{2}) + \beta_e^X (v + \frac{1}{2})^2 + \delta_e^X (v + \frac{1}{2})^3 \dots \quad (\text{III-19})$$

où

- $\alpha_e^X, \beta_e^X, \delta_e^X \dots$ sont les coefficients du développement en puissances de $(v + \frac{1}{2})$ de la série X_v ;

- X_v représente l'une des constantes moléculaires définie ci-dessus :

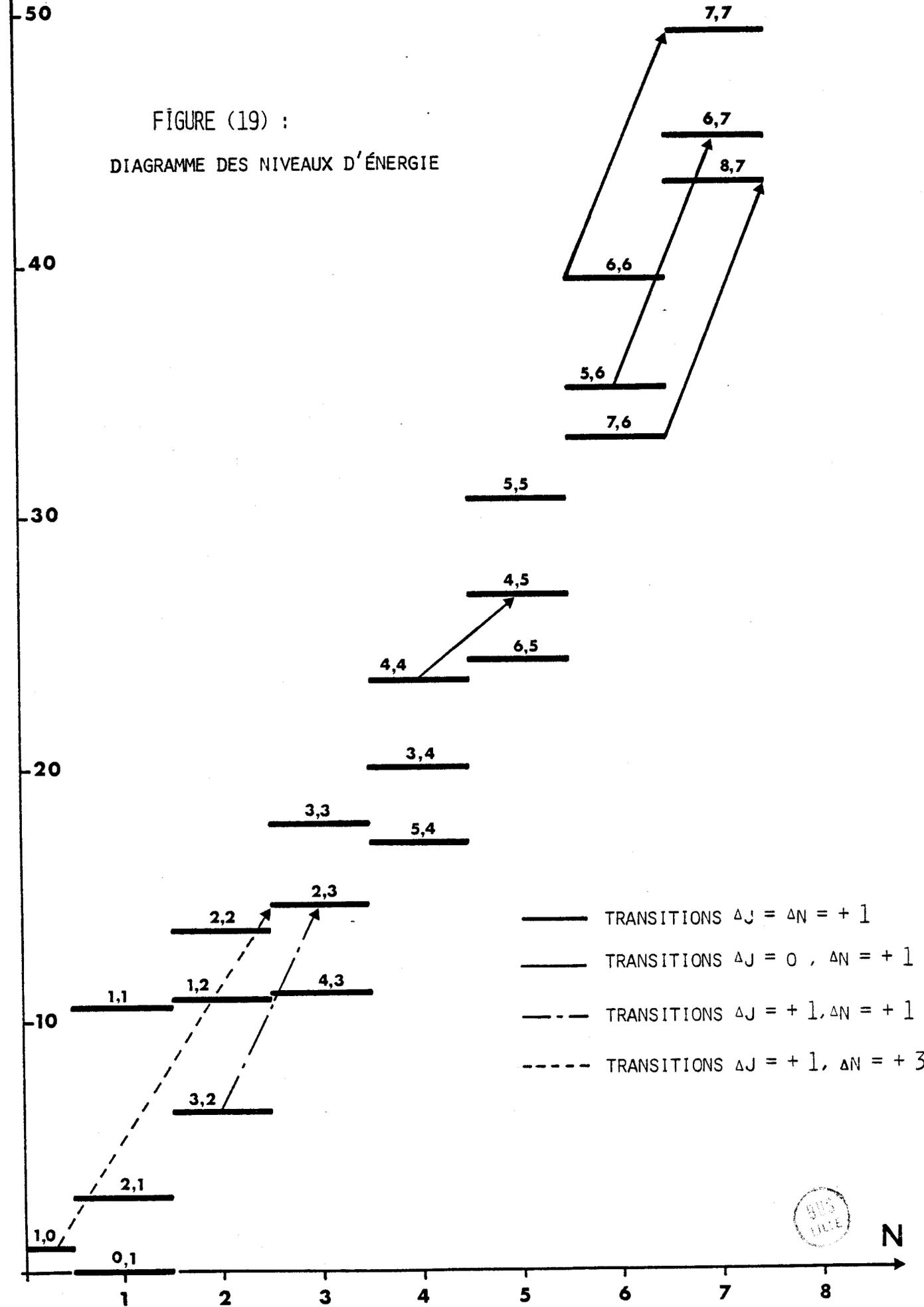
$$X_v = \{B_v, \lambda_v, \gamma_v, D_v, D_{\lambda v}\}$$

2 - Relations isotopiques dans le cadre de l'approximation de Born - Oppenheimer.

A partir du potentiel de Dunham [DUNHAM, 1932] et du développement en série de Taylor au voisinage ($\xi = \frac{r-r_e}{r_e}$) de la distance d'équilibre r_e . De Santis [DE SANTIS, 1973] a montré que les constantes moléculaires sont liées entre elles par les relations suivantes :

$W_{J,N}(\text{cm}^{-1})$

FIGURE (19) :
DIAGRAMME DES NIVEAUX D'ÉNERGIE



N

$$\alpha_e = - \frac{6 B_e^2}{\omega_e} (1 + a_1) \quad (\text{III-20})$$

$$\beta_e = \frac{6 B_e^3}{\omega_e^2} \left[(5 + 10 a_1 - 3(a_2 - \frac{5}{2} a_1^2)) - 6(13a_1a_2 - \frac{5}{2} a_1^3 - 5 a_3) \right] \quad (\text{III-21})$$

$$D_e = 4 B_e^3 / \omega_e^2 \quad (\text{III-22})$$

$$\alpha_e^D = \frac{6 B_e^4}{\omega_e^3} (19 + 18 a_1 + 9 a_1^2 - 8 a_2) \quad (\text{III-23})$$

$$\alpha_e^\lambda = \frac{\lambda B_e}{\omega_e} (2 \lambda_2 - 3 a_1 \lambda_1) \quad (\text{III-24})$$

$$\lambda_{De} = \frac{4 \lambda_e B_e^e \lambda_1}{\omega_e^2} \quad (\text{III-25})$$

$$\alpha_e^{\lambda D} = \frac{6 B_e^3 \lambda_e}{\omega_e^3} [4 \lambda_3 - 2(1 + 3 a_1) \lambda_2 + (8 + 9 a_1 + 9 a_1^2 - 8 a_2) \lambda_1] \quad (\text{III-26})$$

$$\alpha_e^\gamma = \frac{B_e \gamma_e}{\omega_e} (2 \gamma_2 - 3 a_1 \gamma_1) \quad (\text{III-27})$$

où les constantes λ sont définies par,

$$X_m = (X_e m!)^{-1} (\partial^m X(\xi) / \partial \xi^m)_{\xi=0} \quad (\text{III-28})$$

avec $X(\xi) = X_e \sum_{m=0}^{\infty} X_m \xi^m$ et $X = (\lambda, \gamma)$

$a_1, a_2 \dots$ etc représentent les constantes du potentiel de Dunham.

Dans le cadre de l'approximation de B.O, la séparation entre les mouvements électroniques et les mouvements de vibration des noyaux consiste à négliger, dans les expressions ci-dessus, les termes d'ordre supérieur.

Dans ces conditions les relations isotopiques sont simples [PARENT, 1979] et s'expriment en fonction du rapport μ des masses réduites des deux espèces.

où μ est tel que,

$$\mu = \frac{\mu_{(32S^{16}O)}}{\mu_{(i)}} \quad (\text{III-29})$$

Ces relations sont présentées dans le tableau (XIV)

TABLEAU (XIV)

$(v + \frac{1}{2})^n$	0	1	2	3
$\frac{X_v^i}{X_v}$	$\frac{X_e^i}{X_e}$	$\frac{\alpha X_{e1}}{\alpha_e}$	$\frac{\beta X_{e1}}{\beta_e X_e}$	$\frac{\delta X_{e1}}{\delta_e X_e}$
$\frac{B_v^i}{B_v}$	μ^1	$\mu^{3/2}$	μ^2	$\mu^{5/2}$
$\frac{\lambda_v^i}{\lambda_v}$	μ^0	$\mu^{1/2}$	μ^1	$\mu^{3/2}$
$\frac{\gamma_v^i}{\gamma_v}$	μ^1	$\mu^{3/2}$		
$\frac{D_v^i}{D_v}$	μ^2			
$\frac{\lambda_D^i}{\lambda_{Dv}}$	μ^1			



II - ÉTUDE EXPÉRIMENTALE.

A - INTRODUCTION.

Depuis les premiers travaux sur le radical SO par Powell et ses collaborateurs [POWELL, 1964], de nombreuses études et publications lui ont été consacrées dans divers domaines de fréquence.

Winnewisser [WINNEWISSER, 1967] dans le domaine microonde, Colin [COLIN, 1968] dans le visible sont parvenus à préciser les constantes de rotation et de vibration.

Par ailleurs, des observations de transitions de rotation effectuées par des radio télescopes témoignent de la présence de cette molécule dans certains nuages interstellaires.

Dans le domaine microonde qui est celui de notre étude, Tiemann [TIEMANN, 1974], Clark et De Lucia [CLARK, 1976] ont analysé le spectre de rotation du radical SO et de ses isotopes.

Les premiers travaux sur les états excités de vibration de l'état électronique $X^3\Sigma$ reviennent à Amano et ses collaborateurs [AMANO, 1967]. Cependant, le nombre insuffisant de transitions de rotation observées rend difficile l'exploitation du spectre.

En effet, la détermination des paramètres de distorsion centrifuge et les termes d'ordre supérieur de rotation - vibration nécessite l'extension du spectre microonde à des valeurs de J élevées (Spectre submillimétrique) et à des niveaux excités de vibration.

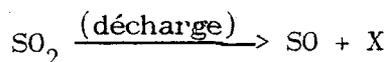
Ce chapitre sera consacré à l'étude des spectres de rotation des états excités de vibration du radical SO et de ses substitutions isotopiques.

L'analyse de ces spectres nous permet alors de déterminer l'ensemble des constantes moléculaires. La détermination de ces constantes est effectuée par une procédure de moindres carrés utilisées depuis longtemps au laboratoire.

B - MODE DE PRODUCTION.

Pour produire le monoxyde de soufre, nous avons utilisé deux méthodes :

. A partir de SO_2 détruit par passage dans la décharge R.F. décrite au premier chapitre.



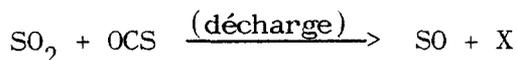
où X représente l'ensemble des molécules dans l'enceinte (autre que SO).

L'observation de quelques raies de SO_2 montre que celui-ci n'est pas complètement détruit. La lueur bleu-violet du plasma indique la présence de SO_2 .

Le meilleur taux de production du radical SO est obtenu pour une puissance maximale du générateur H.F. Le plasma prend alors une couleur bleu-pâle.

La pression d'amorçage est inférieure à 50 m.torr, elle correspond à la pression habituellement choisie en spectroscopie microonde.

• Nous avons aussi produit le radical SO à partir d'un mélange gazeux $\text{SO}_2 - \text{OCS}$ dans la décharge.



Le meilleur taux de production du monoxyde de soufre est obtenu pour un large excès de OCS.

L'inconvénient de cette méthode est lié au fait que la pression de travail est élevée contrairement à la pression habituellement choisie en microonde. Ceci a pour conséquence d'élargir les raies, essentiellement par collisions $\text{SO} - \text{SO}_2$ et par la même de diminuer l'intensité du signal.

L'expérience montre qu'en plus du radical SO, on trouve au sein de la décharge R.F. une proportion non négligeable de molécules $(\text{SO})_2$, SO_2 .

La répartition entre ces diverses espèces évolue en fonction des conditions expérimentales : pression dans l'enceinte, puissance fournie à la décharge. Pour identifier les transitions de SO, on utilise le caractère paramagnétique de cette molécule : La présence d'un aimant au voisinage de la cellule d'absorption suffit à faire disparaître la raie par élargissement.

Ce caractère paramagnétique est particulièrement visible sur les transitions de type $\Delta J = 0$, $\Delta N = + 1$. Ces raies se dédoublent sous l'effet du champ magnétique terrestre.

La figure (20) met en évidence l'action du champ magnétique terrestre sur la raie $J, N = 7, 8 \rightarrow 7, 7$.

C - MESURES DE FREQUENCE

L'identification des transitions dans l'état fondamental de vibration de la molécule mère $^{32}\text{S}^{16}\text{O}$ n'a pas posé de difficultés. Nous avons pu nous appuyer à l'origine de cette étude sur des résultats de De Lucia [DE LUCIA, 1976] obtenus par l'étude du spectre en basse fréquence.

Par contre, la prévision du spectre des états excités de vibration s'avère plus délicate puisque les observations déjà effectuées sont peu nombreuses. Les constantes moléculaires approximatives déterminées précédemment par Amano [AMANO, 1967] ont pu nous servir de base à cette étude.

Quant au calcul prévisionnel des fréquences de transition des divers substitutions isotopiques, il a été effectué à l'aide des relations isotopiques décrites précédemment.

Pour la molécule $^{32}\text{S}^{16}\text{O}$, 117 transitions dans les différents états de vibration allant de $v = 0$ à $v = 8$ ont pu être mesurées entre 60 et 518 GHz. La plupart de ces transitions (les plus intenses) se situant dans le domaine submillimétrique sont de type $\Delta J = \Delta N = + 1$.

Pour la première fois, nous avons mesuré des transitions dans des états excités de vibration de l'isotope $^{34}\text{S}^{16}\text{O}$. Nous avons pu mesurer 36 transitions entre 60 et 318 GHz dans les états successifs de vibration $v = 0 - 4$.

Pour l'isotope $^{32}\text{S}^{18}\text{O}$, 15 transitions ont été mesurées dans l'état fondamental de vibration.

Les transitions mesurées dans notre travail sont groupées dans le tableau (XV)..

Pour résumer, le tableau (XVI) présente le nombre de raies mesurées, les valeurs maximales de N , v et la gamme de fréquence pour chaque isotope.

FIGURE (20)



TRANSITION 7,8 + 7,7 DE $^{34}\text{S}_{16}\text{O}$

$\nu = 208292,236 \text{ MHz}$



TABLEAU (XV)
TRANSITIONS MESUREES DE $^{32}\text{S } ^{16}\text{O}$

V	JU	NU	JL	NL	F_m (MHz)	$F_m - F_c$ (MHz)
2	2	1	1	0	62452,500 (50)	- 0,052
3					62211,158 (50)	- 0,059
4					61968,720 (80)	- 0,038
5					61725,244 (80)	0,040
6					61480,560 (100)	- 0,003
7					61234,550 (200)	- 0,276
1	2	2	1	1	85406,277 (80)	0,137
1	3	2	2	1	98758,182 (80)	- 0,025
2					98218,402 (80)	- 0,059
3					98680,580 (80)	- 0,082
4					97144,370 (500)	- 0,454
5					96610,950 (200)	0,002
6					96079,250 (200)	0,219
0	1	2	2	1	236452,356 (400)	- 0,179
1	2	3	1	2	108115,605 (100)	0,142
2					106983,370 (150)	- 0,023
3					105855,730 (250)	- 0,097
4					104732,420 (250)	- 0,172
1	3	3	2	2	128107,215 (50)	0,039
2					127078,038 (80)	0,037
3					126051,352 (80)	0,026
4					125027,212 (150)	0,156
5					124005,260 (150)	0,168
1	4	3	3	2	137284,300 (50)	0,028
2					136394,140 (50)	0,024
3					135508,200 (100)	- 0,006
4					134626,570 (150)	0,014
5					133749,200 (150)	0,025
6					132876,187 (200)	0,133
7					132007,576 (300)	0,310
0	2	3	3	2	246404,700 (700)	- 0,214



TABLEAU (XV) (Suite)
 TRANSITIONS MESUREES DE $^{32}_{16}\text{S}$

V	JU	NU	JL	NL	F (MHz)	$F_m - F_c$ (MHz)
1	3	4	2	3	157449,995 (50)	0,004
2					155931,327 (80)	- 0,060
3					154415,770 (100)	- 0,067
4					152903,060 (200)	- 0,073
1	5	4	4	3	170805,752 (50)	- 0,190
2					176091,454 (100)	0,064
3					174842,746 (100)	- 0,072
4					173599,870 (100)	0,001
5					172362,545 (100)	- 0,002
6					171130,777 (150)	- 0,068
7					169905,020 (400)	0,269
2	3	4	3	3	63581,095 (80)	- 0,008
3					62364,772 (80)	- 0,033
1	4	5	3	4	204319,104 (80)	0,038
2					202464,790 (100)	0,037
3					200612,904 (200)	0,037
4					198763,056 (200)	- 0,072
1	5	5	4	4	213501,110 (80)	- 0,003
2					211785,880 (80)	- 0,034
3					210074,736 (100)	0,037
4					208367,674 (200)	0,095
1	6	5	5	4	218324,553 (50)	- 0,006
2					216706,173 (100)	- 0,025
4					213488,880 (100)	- 0,044
5					211889,790 (150)	0,003
6					210297,367 (150)	- 0,067
7					208711,368 (150)	0,074
8					207131,326 (250)	- 0,193
0	6	6	5	5	258255,948 (80)	0,019
1	5	6	5	5	134462,764 (150)	- 0,178
2	7	7	6	6	296477,560 (200)	0,187
1	8	7	7	6	301732,518 (150)	- 0,188
0	8	9	7	8	384527,490 (150)	0,058

BUS
LILLE

TABLEAU (XV) (Suite)
 TRANSITIONS MESUREES DE $^{32}\text{S } ^{16}\text{O}$

V	JU	NU	JL	NL	F_m (MHz)	$F_m - F_c$ (MHz)
0	9	9	8	8	387328,900 (150)	- 0,079
0	10	9	9	8	389121,150 (200)	- 0,027
1					386069,820 (500)	0,235
0	9	10	8	9	428111,024 (200)	0,209
0	10	10	9	9	430339,722 (200)	- 0,050
0	11	10	10	9	431808,446 (300)	- 0,019
0	12	11	11	10	474559,700 (200)	- 0,233
0	11	12	10	11	514853,970 (250)	0,140
0	12	12	11	11	516336,030 (250)	- 0,105
0	13	12	12	11	517354,874 (300)	- 0,074



TABLEAU (XV) (Suite)
 TRANSITIONS MESUREES DE $^{34}\text{S}^{16}\text{O}$

V	JU	NU	JL	NL	F_m (MHz)	$F_m - F_c$ (MHz)
1	2	1	1	0	61837,215 (100)	0,01771
1	3	2	2	1	97187,950 (100)	0,68220
1	3	3	2	2	125612,565 (100)	0,09708
0	4	3	3	2	135775,728 (50)	0,07007
1					134908,210 (100)	0,02828
2					134044,700 (200)	- 0,04547
3					133185,170 (300)	0,05710
4					132329,630 (500)	0,08899
0	3	4	2	3	155506,795 (50)	- 0,01988
1					154030,970 (80)	- 0,01598
0	4	4	3	3	168815,135 (80)	0,01060
0	5	4	4	3	175352,766 (80)	- 0,00255
1					174131,590 (80)	0,01255
2					172915,780 (200)	- 0,00935
0	4	5	3	4	201846,480 (100)	- 0,19135
0	5	5	4	4	211013,030 (100)	- 0,00660
1					209343,800 (100)	0,11340
0	6	5	5	4	215839,920 (100)	- 0,02216
1					214264,600 (120)	- 0,05982
0	5	6	4	5	246663,470 (100)	0,06475
0	5	6	5	5	132432,280 (150)	0,08221
1	6	7	5	6	288131,010 (200)	0,20044
0	7	8	7	7	208292,240 (250)	0,20044
0	10	9	9	8	381600,830 (350)	0,06160



TABLEAU (X.V) (Suite)

 $^{32}_{16}\text{S}^{18}_{0}$: TRANSITIONS MESUREES DANS L'ETAT FONDAMENTALE DE VIBRATION

JL	NL	JU	NU	F_m (MHz)	$F_m - F_c$ (MHz)
1	1	2	2	79716,270 (200)	- 0,605
2	2	3	3	119572,790 (400)	- 0,810
3	3	4	4	159428,337 (150)	0,066
4	4	5	5	199280,271 (100)	0,070
5	5	6	6	239128,682 (300)	- 0,022
1	0	2	1	59626,450 (150)	0,032
2	1	3	2	93267,210 (50)	- 0,011
3	2	4	3	129066,192 (150)	0,121
5	4	6	5	204388,632 (500)	0,611
6	5	7	6	243039,320 (250)	- 0,233
1	2	2	3	99803,320 (300)	- 0,295
2	3	3	4	145874,490 (150)	0,087
3	4	4	5	189783,252 (300)	0,218
4	5	5	6	232265,835 (100)	0,003
5	6	6	7	273858,217 (80)	- 0,015

BUS
LILLE

TABLEAU (XVI)

ISOTOPE	GAMME DE FREQUENCE(GHZ)	NOMBRE DE RAIES MESUREES	N _{MAX}	V _{MAX}
$^{32}\text{S}^{16}\text{O}$	60 - 517	117	12	8
$^{34}\text{S}^{16}\text{O}$	60 - 382	36	9	4
$^{32}\text{S}^{18}\text{O}$	60 - 274	15	7	0

III - RÉSULTATS.

A - INTRODUCTION.

L'analyse des spectres de rotation dans des états excités de vibration nous conduit à déterminer un certain nombre de constantes d'interaction de rotation - vibration en plus des constantes B_e , λ_e , γ_e , D_e , D_{λ_e} à l'équilibre. Ce nombre de constantes dépend des données expérimentales. Nous avons adopté deux solutions :

La première consiste à traiter le spectre par un modèle global aboutissant à une détermination de l'ensemble des constantes y compris les termes d'interaction de rotation - vibration. Cette méthode permet d'utiliser toutes les données, même celle mesurées. Cette méthode est appliquée aux élevés où peu de raies ont été mesurées. Cette méthode est appliquée aux isotopes $^{32}\text{S}^{16}\text{O}$ et $^{34}\text{S}^{16}\text{O}$.

La seconde, s'appuyant sur le spectre dans un état donné de vibration aboutit à la détermination des constantes moléculaires dans l'état fondamental de vibration de l'isotope $^{32}\text{S}^{18}\text{O}$.

B - LA MOLECULE $^{32}\text{S}^{16}\text{O}$.

Nous disposons au début de cette étude des transitions basse-fréquence obtenues dans l'état fondamental de vibration [TLEMANN, 1974] et

dans le premier état excité de vibration [AMANO, 1967].

En s'appuyant sur ces résultats, De Lucia [DE LUCIA, 1976] a déterminé les constantes B_e et D_{λ_e} à l'équilibre. En plus de l'amélioration de la précision sur ces constantes, nous avons déterminé pour la première fois, les constantes γ_e , D_e , D_{γ_e} .

Compte tenu du nombre important de données expérimentales dans les états excités de vibration, nous avons pu déterminer les constantes,

$$B_v = B_e + \alpha_e^B (v + \frac{1}{2}) + \beta_e^B (v + \frac{1}{2}) + \delta_e^B (v + \frac{1}{2})^3$$

et

$$\lambda_v = \lambda_e + \alpha_e^\lambda (v + \frac{1}{2}) + \beta_e^\lambda (v + \frac{1}{2}) + \delta_e^\lambda (v + \frac{1}{2})^3$$

au troisième ordre par rapport à $(v + \frac{1}{2})$ et la constante

$$\gamma_v = \lambda_e + \alpha_e^\lambda (v + \frac{1}{2}) \quad \text{au premier ordre.}$$

Ces constantes sont reportées dans le tableau (XVII)

TABLEAU (XVII)

X_v	X_e (MHZ)	α_e^X (MHZ)	β_e^X (MHZ)	δ_e^X (MHZ)
B_v	21609,710 (3) ^a [21609,55 (2)] ^b	-172,410 (5)	0,228 (2)	- 0,0025 (2)
λ_v	157795,7 (2) [157799, (5)]	915,1 (1)	10,8 (1)	0,38 (1)
γ_v	- 167,71 (2)]	- 1,28 (2)		
D_v	0,03390 (1)			
D_{λ_v}	0,309 (1)			
ω_e (cm ⁻¹)	1150,02 ^d (8) ^c (1149,22)			
r_e^0 (Å) ^e	1,48107720 (28) [1,4810826 (10)]			

(a) : Ecart type sur le ou les derniers chiffres.

(b) : Référence [DE LUCIA, 1970]

(c) : Valeur calculée à partir de la relation (III-31)

(d) : Référence [BOUCHOUX, 1970]

(e) : valeur calculée à partir de la relation (III-30)

C - L'ISOTOPE $^{34}_{16}\text{S}$.

Au début de cette étude, les seuls résultats dont nous disposions étaient ceux de Tiemann [TIEMANN, 1974] qui a déterminé les constantes $B_0, \lambda_0, \gamma_0, D_0, D_{\lambda_0}$ avec une incertitude atteignant 10 MHz pour λ_0 .

En plus des cinq constantes ($B_e, \lambda_e, \gamma_e, D_e, D_{\lambda_e}$) à l'équilibre, nous avons déterminé les deux premiers termes d'interaction rotation - vibration de B_v et λ_v et le premier terme de γ_v .

Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau (XVIII). Nous y avons fait figurer la valeur de la distance interatomique r_e ,

$$r_e^{\circ}(\text{Å}) = [505376 / B_e \text{ (MHZ)} \mu_r \text{ (u.m.a)}]^{1/2} \quad (\text{III-30})$$

ainsi que la valeur de la fréquence de vibration ω_e ,

$$\omega_e \text{ (cm}^{-1}\text{)} = \frac{1}{c} \left[\frac{4 B_e^3 \text{ (MHZ)}}{D_e \text{ (MHZ)}} \right]^{1/2} \quad (\text{III-31})$$

avec $1 \text{ cm}^{-1} = 2997.9, 2458 \text{ MHz}$.

Les valeurs des masses atomiques sont données par Wapstra [WAPSTRA, 1971] .

D - L'ISOTOPE $^{32}_{18}\text{S}$.

Nous disposons au début de ce travail des résultats de Tiemann [TIEMANN, 1974] qui a déterminé les constantes B_0 et D_{γ_0} . Nous avons déterminé les constantes γ_0, λ_0 et D_0 et amélioré la précision d'un facteur 10 sur B_0 et D_{λ_0} .

Nos résultats ainsi que les valeurs déterminées par Tiemann sont reportés dans le tableau (XIX)

E - DEPENDANCE ISOTOPIQUE.

1 - Cas de l'isotope $^{34}_{16}\text{S}$

Pour vérifier la dépendance isotopique des constantes moléculaires, la colonne 3 du tableau (XVIII) présente les valeurs des constantes de l'isotope $^{34}_{16}\text{S}$ obtenues par les relations isotopiques.

TABLEAU (XVIII)

$^{34}\text{S}^{16}\text{O}$: CONSTANTES MOLECULAIRES

	NOTRE TRAVAIL	RELATIONS ISOTOPIQUES	$\Delta_{m,c}$
B_e (MHZ)	21186,36 (6) ^a	21186,324 (6)	0,036
α_e^B (MHZ)	-167,3 (1)	-167,368 (5)	-0,068
β_e^B (MHZ)	0,21 (7)	0,219 (2)	-0,009
λ_e (MHZ)	157797, (4)	157795,7 (2)	1,3
α_e^λ (MHZ)	900, (9)	903,1 (4)	-3,1
β_e^λ (MHZ)	13, (5)	10,6 (1)	2,4
γ_e (MHZ)	- 164,4 (1)	- 164,42 (2)	0,02
α_e^γ (MHZ)	- 1,2 (1)	- 1,24 (2)	- 0,04
D_e (MHZ)	0,03260 (7)	0,03259 (1)	0,00001
D_{λ_e} (MHZ)	0,299 (3)	0,303 (1)	0,004
ω_e (cm ⁻¹)	1139,0 (25)		
r_e° (Å)	1,4810759 (44)		
$\mu(^{34}\text{S}^{16}\text{O})$ (u.m.a)	10,8743577 (12)		
$\frac{\mu(^{32}\text{S}^{16}\text{O})}{\mu(^{34}\text{S}^{16}\text{O})}$		0,9804093(30)	

(a) : Ecart type sur le ou les derniers chiffres.



TABLEAU (XIX)

$^{32}\text{S}^{18}\text{O}$: CONSTANTES MOLECULAIRES.

	NOTRE TRAVAIL	TIEMANN	RELATIONS ISOTOPIQUES
B_0 (MHZ)	19929,264 (8) ^a	19929,19 (7)	19929,076 (11)
λ_0 (MHZ)	158234, (1)	158241, (30)	158237,04 (71)
γ_0 (MHZ)	-155,7 (2)	- 156, (4) ^b	-155,833 (22)
D_0 (MHZ)	0,0287 (1)	0,02931 (18) ^b	0,02905 (1)
D_{λ_0} (MHZ)	0,299 (7)	0,25 (7) ^b	0,286 (1)
$\mu(^{32}\text{S}^{18}\text{O})$ (u.m.a)	11,51603475 (53)		

(a) : les valeurs entre parenthèses représentent l'écart type sur le ou les derniers chiffres.

(b) : Valeurs obtenues à partir des relations isotopiques.



Ces valeurs sont calculées à partir des constantes de la molécule $^{32}_{16}\text{S}^{18}\text{O}$. Nous constatons que l'écart $\Delta_{m,c}$ entre la valeur mesurée et la valeur calculée est toujours inférieure à l'écart type sur la constante.

Dans ces conditions, il n'est donc pas possible de mettre en évidence les insuffisances de l'approximation de Born - Oppenheimer.

2 - Cas de l'isotope $^{32}_{18}\text{S}^{18}\text{O}$.

Pour calculer les constantes moléculaires de $^{32}_{18}\text{S}^{18}\text{O}$ à partir des relations isotopiques, il faut,

- D'une part, calculer les valeurs des termes d'ordre supérieur (X_e , α_e^X , β_e^X , ...) à partir des relations isotopiques

- D'autre part, déduire de la relation classique

$$X_0 = X_e + \frac{1}{2} \alpha_e^X + \frac{1}{4} \beta_e^X + \frac{1}{8} \delta_e^X + \dots$$

les diverses constantes dans l'état fondamental de vibration.

A partir des paramètres de la molécule-mère $^{32}_{16}\text{S}^{16}\text{O}$, on a pu calculer les constantes de l'isotope $^{32}_{18}\text{S}^{18}\text{O}$ qui sont reportées dans la colonne 3 du tableau (XIX).

Dans la mesure où seules les constantes de l'état $v = 0$ ont pu être déterminées, il n'est pas surprenant que l'écart type sur les constantes soit meilleur que pour les autres isotopes.

La comparaison avec les constantes calculées d'après les relations isotopiques laisse alors apparaître des différences significatives, d'autant plus que la variation de masse entre $^{18}_0$ et $^{16}_0$ est beaucoup plus importante qu'entre ^{34}S et ^{32}S .

L'écart le plus important apparaît sur la constante λ . Cet écart peut s'interpréter en rappelant que cette constante contient, outre le terme d'interaction spin-spin, une contribution des termes d'interaction spin-orbite connectés à l'état $^1\Sigma$ [KAYAMA, 1967] :

$$\lambda = \lambda_{SS} + \lambda_{S0} \quad (\text{III-32})$$

Si λ_{SS} peut être considéré comme isotopiquement invariant dans le cadre de l'approximation de B.O., il n'en est pas de même pour λ_{S0} , et la dépendance isotopique de λ est donc plus complexe que celle que nous avons choisie.

QUATRIEME CHAPITRE

ÉTUDE DU MONOSULFURE DE CARBONE CS

1 - ÉTUDE THÉORIQUE.

A - FORME GÉNÉRALE DES NIVEAUX D'ÉNERGIE.

Le travail original de Dunham en 1932 [DUNHAM, 1932] sur la théorie des états électroniques $X^1\Sigma$ des molécules diatomiques a fourni un modèle pour l'analyse de tels états. Dunham écrit l'énergie potentielle sous la forme :

$$V(\xi) = h c a_0 \xi^2 (1 + a_1 \xi + a_2 \xi^2 + a_3 \xi^3 + \dots) \quad (\text{IV-1})$$

où

$$\xi = (r - r_e)/r_e \quad (\text{IV-2})$$

$$a_0 = \omega_e^2 / 4B_e \quad (\text{IV-3})$$

$$B_e = h / (8\pi^2 \mu r_e^2)$$

r_e est la distance internucléaire à l'équilibre et ω_e est la fréquence de vibration classique.

Cette étude conduit à la détermination des énergies de rotation - vibration représentées par la série :

$$E(v, J) = \sum_{ij} Y_{ij} (v + \frac{1}{2})^i [J(J+1)]^j \quad (\text{IV-4})$$

Les paramètres Y_{ij} sont appelés coefficients de Dunham.

Dans cette analyse, nous utilisons aussi bien la nomenclature préconisée par Dunham [DUNHAM, 1932] que la formulation classique décrivant les paramètres moléculaires B_v , D_v , H_v ...

Ces constantes peuvent être développées en fonction des puissances de $(v + \frac{1}{2})$ [DE SANTIS, 1979] :

$$B_v = \sum_n Y_{n1} (v + \frac{1}{2})^n \quad (\text{IV-5})$$

$$D_v = -\sum_n Y_{n2} (v + \frac{1}{2})^n \quad (\text{IV-6})$$

$$H_v = \sum_n Y_{n3} (v + \frac{1}{2})^n \quad (\text{IV-7})$$

Dans ces conditions les fréquences de transitions s'écrivent :

$$\begin{aligned}
 v(v) &= 2J [Y_{01} + Y_{11}(v + \frac{1}{2}) + Y_{21}(v + \frac{1}{2})^2 + \dots] \\
 J \rightarrow J-1 & \\
 &+ 4 J^3 [Y_{02} + Y_{12}(v + \frac{1}{2}) + \dots] + \\
 &(6 J^5 + 2 J^3) [Y_{03} + Y_{13}(v + \frac{1}{2}) + \dots] \quad (IV-8)
 \end{aligned}$$

soit, en utilisant les formulations classiques,

$$v(v) = 2J B_V - 4 J^3 D_V + (6 J^5 + 2 J^3) H_V$$

J → J-1

où

$$\begin{aligned}
 X_V &= X_e + \alpha_e^X (v + \frac{1}{2}) + \beta_e^X (v + \frac{1}{2})^2 + \delta_e^X (v + \frac{1}{2})^3 + \dots \\
 (X_V &= B_V, D_V, H_V). \quad (IV-9)
 \end{aligned}$$

B - MOLECULE DOTEES D'UN SPIN NUCLEAIRE (I = 3/2).

1 - Structure hyperfine des niveaux d'énergie :

Lorsque le spin nucléaire n'est pas nul, il faut ajouter à l'énergie de rotation - vibration une énergie d'interaction hyperfine.

L'énergie qui en résulte est la somme de deux termes :

- Le premier, appelé interaction quadripolaire, est dû à la répartition non sphérique des charges dans le noyau et apparaît lorsque le spin nucléaire est supérieur ou égal à 1.

- Le second est dû à l'interaction entre le spin nucléaire et la rotation des noyaux.

L'expression générale en est :

$$W_{hf} = e q Q f(I, J, F) + \frac{C_I}{2} [F(F+1) - J(J+1) - I(I+1)] \quad (IV-10)$$

où $f(I, J, F)$ est la fonction de Casimir [TOWNES, 1955]

$$f(I, J, F) = \frac{\frac{3}{4} C(C+1) - I(I+1)J(J+1)}{2I(2I-1)(2J-1)(2J+3)}$$

avec :

$$C = F(F+1) - I(J+1) - J(J+1)$$

Dans le cas du monosulfure de carbone, l'interaction quadripolaire est due à la présence de l'atome de soufre ^{33}S dont le noyau possède un spin nucléaire égal à $3/2$.

Chaque niveau d'énergie de rotation est alors décomposé en 4 sous niveaux, excepté les niveaux $J = 0$ et $J = 1$

$$F = J + 3/2, \dots, |J - 3/2|.$$

2 - Intensité relative entre composantes hyperfines.

Les coefficients d'absorption sont proportionnels au carré des éléments de matrice réduits du moment dipolaire de la molécule dans la base des états propres.

La connaissance de ces éléments de matrice est suffisante pour comparer les intensités des transitions hyperfines entre niveaux de J donnés pour toutes les valeurs possibles de F .

Le calcul de l'élément de matrice réduit du moment dipolaire s'effectue par la même méthode que celle employée au troisième chapitre pour le calcul des intensités de raie du radical SO .

On en déduit facilement les forces de raie :

$$S_{F \rightarrow F'} = \frac{1}{\mu^2} \left| \left\{ \begin{matrix} J & F & I \\ F' & J' & 1 \end{matrix} \right\} \right|^2 (2F'+1)(2F+1) \left| \langle J \parallel \mu^{(1)} \parallel J' \rangle \right|^2 \quad (\text{IV-11})$$

Puisque nous avons prévu de nous limiter à la comparaison des intensités entre composantes hyperfines d'une transition de rotation de J donné, les facteurs qui dépendent exclusivement de J peuvent donc être ignorés :

$$S_{F-F'} \sim (2F+1)(2F'+1) \left| \left\{ \begin{matrix} J & F & 3/2 \\ F' & J' & 1 \end{matrix} \right\} \right|^2 \quad (\text{IV-12})$$

Les transitions les plus intenses sont du type $\Delta J = \Delta F = \pm 1$ et pour des valeurs de J élevées [TOWNES, 1955], ces intensités sont proportionnelles à :

$$J \rightarrow J - 1$$

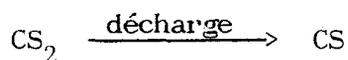
$$F \rightarrow F \quad S_F \rightarrow F' \sim \frac{1}{J^2}$$

$$F \rightarrow F-1 \quad S_F \rightarrow F' \sim \frac{1}{J^4}$$

II - ÉTUDE EXPÉRIMENTALE

A - METHODE DE PRODUCTION

Le monosulfure de carbone CS est produit par destruction de CS₂ dans la décharge R.F. suivant la réaction,



Une partie du monosulfure de carbone ainsi produit se polymérise sur les parois de la cellule, formant un dépôt noirâtre qui accroît les difficultés d'amorçage de la décharge.

Notons qu'il n'est pas possible d'utiliser un piège à azote liquide dans le dispositif de pompage, la formation du polymère à basse température risquant d'être explosive [MOCKLER, 1955] .

La tension d'amorçage de la décharge est faible, et une puissance de quelques watts seulement suffit pour produire la molécule instable CS. Le taux de production est estimé à plus de 20 %.

Lorsque la décharge électrique est coupée le signal observé ne décroît que lentement et reste visible pendant quelques secondes. La durée de vie de CS semble donc remarquablement longue par rapport à celle des autres radicaux observés.

B - EXPLOITATION DES RESULTATS.

1 - Introduction.

Les transitions de rotation étant espacées de 2B (\approx 49 GHz), l'étude complète du spectre de rotation du monosulfure de carbone nécessite l'investigation d'une gamme de fréquence très étendue vers les hautes fréquences.

Mockler et Bird [MOCKLER, 1955] ont été les premiers à observer le spectre microonde et à déterminer les constantes rotationnelles des espèces

isotopiques les plus abondantes dans l'état fondamental de vibration.

Ces résultats ont été complétés par Kewley et coll. [KEWLEY, 1963] d'une part et Lovas et Krupenie d'autre part [LOVAS, 1974].

Récemment Todd, [TODD, 1977-1979] a étudié le spectre de vibration de cette molécule.

Dans la présente étude nous avons complété le spectre rotationnel de cette molécule dans le domaine des hautes fréquences (50 - 540 GHz) et dans différents états de vibration.

Ceci nous a permis d'obtenir une meilleure précision sur les paramètres moléculaires et de déterminer certains termes d'ordre supérieur.

Par ailleurs, pour la première fois, nous avons observé et mesuré des transitions de rotation d'isotopes rares tels que $^{13}\text{C}^{34}\text{S}$, $^{12}\text{C}^{36}\text{S}$ et $^{13}\text{C}^{33}\text{S}$.

Le tableau (XX) récapitule l'ensemble des isotopes étudiés ainsi que leur abondance naturelle.

2 - Méthode de calcul.

Le nombre de données expérimentales disponibles variant d'un isotope à l'autre, nous avons mis au point deux méthodes différentes :

- La première consiste à utiliser les coefficients Y_{ij} de Dunham. Elle est adaptée à l'étude des isotopes où de nombreuses données expérimentales sont disponibles aussi bien dans le domaine microonde que dans le domaine infrarouge.

- La seconde permet uniquement de déterminer les constantes B_v et D_v . Elle a été utilisée pour l'étude des isotopes rares, là où les données expérimentales sont peu nombreuses en microonde et inexistantes en infrarouge.

TABLEAU (XX)

ISOTOPE*	Nombre de raies	J _{MAX}	v _{MAX}	v _{MAX} (GHZ)
$^{12}\text{C}^{32}\text{S}$ (0,94)	68	11	20	539
$^{12}\text{C}^{34}$ ($4 \cdot 10^{-2}$)	29	6	7	289
$^{13}\text{C}^{32}\text{S}$ ($1 \cdot 10^{-2}$)	17	6	3	275
$^{12}\text{C}^{33}\text{S}$ ($7,5 \cdot 10^{-3}$)	34	5	1	243
$^{12}\text{C}^{36}\text{S}$ ($1,4 \cdot 10^{-4}$)	5	5	0	237
$^{13}\text{C}^{34}\text{S}$ ($4,6 \cdot 10^{-4}$)	4	4	0	182
$^{13}\text{C}^{33}\text{S}$ ($8,4 \cdot 10^{-5}$)	12	4	0	183

* Les nombres entre parenthèses représentent l'abondance naturelle des différents isotopes.



III - DÉTERMINATION DES CONSTANTES

A - CALCUL MIXTE UTILISANT DES DONNEES MICROONDE-INFRAROUGE

1 - Détermination des constantes des isotopes $^{12}\text{C}^{32}\text{S}$, $^{12}\text{C}^{34}\text{S}$ et $^{13}\text{C}^{32}\text{S}$.

Une première détermination des coefficients de Dunham des espèces les plus abondantes $^{12}\text{C}^{32}\text{S}$, $^{12}\text{C}^{34}\text{S}$ et $^{13}\text{C}^{32}\text{S}$ avait été entreprise par Todd [TODD, 1979] à partir de quelques données microonde disponibles [MOCKLER, 1955 ; KEWLEY, 1963] et du spectre de vibration [TODD, 1977 - 1979]. Les mesures que nous avons effectuées fournissent maintenant des informations précises à la fois sur des niveaux rotationnels élevés et sur des états excités de vibration. Elles permettent donc, d'une façon générale, d'améliorer considérablement la détermination des coefficients de Dunham.

Le tableau (XXI) donne les paramètres moléculaires obtenus dans cette étude à partir des transitions mesurées figurant dans le tableau (XXII)

a - L'isotope principal $^{12}\text{C}^{32}\text{S}$.

Nous disposons de 68 transitions comprises entre 40 et 539 GHz allant de l'état fondamental de vibration à l'état de vibration $v = 20$. Ces mesures combinées aux valeurs obtenues en infrarouge dans les bandes (1 - 0), (2 - 1), (3 - 2), (4 - 3) et (0 - 2) [TODD, 1977- 1979] nous ont permis de déterminer avec une bonne précision de nouveaux paramètres Y_{21} , Y_{31} et Y_{41} . De plus, pour les paramètres Y_{01} , Y_{11} , Y_{02} déjà déterminés par Todd [TODD, 1979] l'amélioration apportée sur la précision atteint un facteur 10.

b - Isotopes $^{12}\text{C}^{34}\text{S}$ et $^{13}\text{C}^{32}\text{S}$

Pour ces deux espèces, nous disposons d'un nombre moins important de données expérimentales que pour $^{12}\text{C}^{32}\text{S}$:

- Pour $^{12}\text{C}^{34}\text{S}$, 29 transitions microondes ajoutées aux transitions infrarouges des bandes (1 - 0) et (2 - 1) [TODD, 1979]

TABLEAU (XXI)

ISOTOPES	$^{12}\text{C}^{32}\text{S}$	$^{12}\text{C}^{34}\text{S}$	$^{13}\text{C}^{32}\text{S}$
Y_{10} (cm^{-1})	1285,1519 (14) [(1285,1537 (31))]**	1274,7870 (23) [1274,8065 (49)]	1248,5590 (22) [1248,5785 (57)]
Y_{20} (cm^{-1})	-6,5014 (7) [-6,5020 (15)]	-6,3810 (8) [-6,3970 (16)]	-6,1213 (9) [-6,1368 (22)]
Y_{30} (cm^{-1}) $\times 10^3$	3,717 (101) [3,768 (206)]		
Y_{01} (MHZ)	24584,282 (3) [24584,33 (2)]	24190,148 (9) [24190,089 (99)]	23205,225 (8) [23205,154 (137)]
Y_{11} (MHZ)	-117,432 (2) [117,498 (51)]	-173,17 (1) [-173,03 (23)]	-162,70 (1) [-162,68 (26)]
Y_{21} (MHZ)	-0,0306 (5)	-0,0285 (41)	-0,0294 (27)
Y_{31} (MHZ)	$-0,28(4) \cdot 10^{-3}$	$-0,6(4) \cdot 10^{-3}$	
Y_{41} (MHZ)	$0,35(1) \cdot 10^{-4}$		
Y_{02} (MHZ)	-0,04002 (2) [-0,04024 (11)]	-0,0387 (1) [-0,0389 (3)]	-0,0357 (1) [-0,0365 (2)]
Y_{12} (MHZ) $\times 10^4$	-0,397*	-0,399*	-0,356*

** Valeurs obtenues par Todd [TODD, 1979]

* Valeurs fixées à partir de la relation (IV-15)



TABLEAU (XXII)
 TRANSITIONS MESURÉES $J + 1 \leftarrow J$ DE $^{12}\text{C } ^{32}\text{S}$

V	J	F_m (MHz)	$F_m - F_c$ (MHz)
1	0	48635,977 (15)	- 0,0191
0	0	48990,978 (15)	0,0117
2	0	48280,887 (15)	- 0,0094
3	0	47925,665 (15)	0,0045
4	0	47570,281 (15)	0,0012
5	0	47214,742 (15)	- 0,0021
6	0	46859,010 (20)	- 0,0316
7	0	46503,152 (20)	- 0,0065
8	0	46147,080 (20)	0,0004
9	0	45790,775 (25)	- 0,0128
10	0	45434,260 (25)	- 0,0023
11	0	45077,475 (25)	- 0,0138
12	0	44720,425 (25)	- 0,0140
13	0	44363,080 (25)	- 0,0112
14	0	44005,425 (25)	0,0051
0	1	97980,950 (50)	- 0,0216
1	1	97270,980 (50)	- 0,0501
2	1	96560,800 (50)	- 0,0297
3	1	95850,325 (50)	- 0,0320
5	1	94428,531 (50)	0,0086
6	1	93717,140 (50)	0,0236
7	1	93005,385 (50)	0,0357
8	1	92293,214 (50)	0,0235
9	1	91580,605 (50)	- 0,0009
10	1	90867,548 (50)	- 0,0100
0	2	146969,033 (50)	- 0,0215
1	2	145904,167 (50)	0,0271
2	2	144838,826 (50)	- 0,0111
4	2	142707,006 (50)	0,0262
5	2	141640,413 (50)	0,0439
6	2	140573,281 (50)	0,0234
7	2	139505,614 (50)	0,0094
8	2	138437,339 (80)	- 0,0250
9	2	137368,484 (80)	- 0,0008
10	2	136298,897 (80)	- 0,0136
14	2	132012,361 (100)	- 0,0012
15	2	130938,331 (120)	0,0393
16	2	129863,154 (120)	0,0721
17	2	128786,764 (150)	0,1234
18	2	127708,962 (150)	0,0911
19	2	126629,659 (150)	- 0,0117
20	2	125548,808 (150)	- 0,1245
0	3	195954,226 (80)	- 0,0282
1	3	194534,321 (80)	- 0,0427
2	3	193113,957 (80)	0,0015
3	3	191693,097 (100)	0,0947
4	3	190271,439 (80)	- 0,0312
5	3	188849,319 (80)	0,0008
6	3	187426,621 (100)	0,1225
7	3	186002,916 (100)	- 0,0408

BV'S
LILLE

TABLEAU (XXII) (Suite)
 TRANSITIONS MESUREES J + 1 + J DE $^{12}\text{C } ^{32}\text{S}$

V	J	F_{B} (MHz)	$F_{\text{B}} - F_{\text{C}}$ (MHz)
0	4	244935,568 (80)	- 0,0414
1	4	243160,773 (80)	0,0339
2	4	241385,204 (80)	- 0,0178
3	4	239608,992 (100)	- 0,0313
4	4	237832,114 (250)	0,0129
0	5	293912,244 (80)	0,0850
1	5	291782,294 (80)	- 0,0103
2	5	289651,693 (80)	0,0199
3	5	287520,206 (150)	- 0,0185
4	5	285388,071 (200)	0,1635
5	5	283254,857 (200)	0,1965
0	6	342883,000 (100)	0,0580
1	6	340398,080 (200)	- 0,0172
0	7	391847,030 (150)	0,0329
1	7	389007,110 (150)	- 0,0456
0	8	440803,392 (120)	0,0286
0	9	489751,040 (250)	- 0,0396
0	10	538688,830 (600)	- 0,3547



TABLEAU (XXII) (Suite)
 TRANSITIONS MESUREES J + 1 ← J DE ^{12}C ^{34}S

V	J	F_m (MHz)	$F_m - F_c$ (MHz)
0	0	48206,915 (50)	- 0,0383
1	0	47860,477 (50)	- 0,0096
2	0	47513,892 (50)	- 0,0032
3	0	47167,168 (50)	- 0,0042
4	0	46820,335 (50)	0,0244
5	0	46473,300 (50)	- 0,0033
0	1	96412,940 (50)	- 0,0364
1	1	95720,073 (50)	0,0299
2	1	95026,877 (50)	0,0167
3	1	94333,485 (100)	0,0708
4	1	93639,620 (100)	- 0,0709
0	2	144617,109 (50)	- 0,0303
1	2	143577,747 (50)	0,0078
2	2	142537,956 (80)	- 0,0091
3	2	141497,811 (80)	0,0150
4	2	140457,195 (80)	- 0,0160
5	2	139416,228 (80)	0,0387
6	2	138374,740 (100)	0,0300
7	2	137332,690 (150)	- 0,0621
0	3	192818,464 (80)	- 0,0476
1	3	191432,647 (80)	0,0022
2	3	190046,251 (80)	- 0,0283
3	3	188659,349 (100)	- 0,0382
4	3	187271,920 (150)	- 0,0206
0	4	241016,194 (80)	0,0307
1	4	239283,893 (80)	0,0631
0	5	289209,230 (80)	0,0658
1	5	287130,314 (120)	- 0,0501
2	5	285050,631 (200)	- 0,1848



TABLEAU (XXII) (Suite)
 TRANSITIONS MESUREES J + 1 ← J DE $^{13}\text{C } ^{32}\text{S}$

V	J	F_m (MHz)	$F_m - F_c$ (MHz)
0	0	46247,567 (50)	- 0.0192
1	0	45922,075 (50)	0.0116
2	0	45596,425 (50)	0.0024
3	0	45270,625 (50)	- 0.0389
0	1	92494,308 (50)	- 0.0068
1	1	91843,263 (50)	- 0.0062
2	1	91192,021 (80)	0.0334
3	1	90540,424 (100)	- 0.0462
0	2	138739,335 (50)	0.0066
1	2	137762,782 (80)	0.0221
0	3	184981,772 (80)	0.0027
1	3	183679,644 (60)	- 0.0341
2	3	182377,119 (80)	0.0040
3	3	181074,153 (120)	0.0728
0	4	231220,996 (200)	0.2159
0	5	277455,481 (100)	- 0.0223
1	5	275502,400 (150)	0.0337



• Pour $^{13}\text{C}^{32}\text{S}$, 17 transitions microondes additionnées aux transitions infrarouges de la bande (1 - 0) [TODD, 1979].

Nous avons amélioré la précision sur l'ensemble des paramètres déjà connus et nous avons aussi déterminé de nouveaux paramètres Y_{21} et Y_{31} pour l'isotope $^{12}\text{C}^{34}\text{S}$ et Y_{21} pour l'isotope $^{13}\text{C}^{32}\text{S}$.

Il faut toutefois noter que pour mener à bien ces divers calculs, nous avons dû fixer, à sa valeur calculée, le paramètre Y_{12} qui n'est pas déterminable par moindres carrés, compte tenu des données expérimentales disponibles.

Ce paramètre est indiqué avec un astérisque dans le tableau (XXI)

2 - Calcul des constantes du potentiel de Dunham.

Des valeurs approchées des constantes du potentiel de Dunham peuvent être obtenues à partir des coefficients Y_{ij} [DUNHAM, 1932]. Les deux premières constantes calculées au premier ordre s'écrivent,

$$a_1 \approx \frac{Y_{11} Y_{10}}{6 Y_{01}^2} - 1 \quad (\text{IV-13})$$

$$a_2 \approx \frac{2 Y_{20}}{3 Y_{01}} + \frac{5 a_1^2}{4} \quad (\text{IV-14})$$

Les paramètres Y_{03} et Y_{12} qui n'ont pas pu être déterminées à partir des données expérimentales peuvent alors être calculées à partir de a_1 et a_2 .

$$Y_{12} \approx - \frac{12 Y_{01}^4}{Y_{10}^3} \left(\frac{19}{2} + 9 a_1 + \frac{9 a_1^2}{2} - 4 a_2 \right) \quad (\text{IV-15})$$

$$Y_{03} \approx \frac{16 Y_{01}^5}{Y_{10}^4} (3 + a_1) \quad (\text{IV-16})$$

Les valeurs ainsi calculées sont en accord avec celles de Todd [TODD, 1979], en effet pour $^{12}\text{C}^{32}\text{S}$ la valeur $Y_{12} = 0,388 (20) \times 10^{-4}$ MHz obtenue par Todd ne diffère pas de façon significative de notre valeur $0,397 \cdot 10^{-4}$ MHz. De même $Y_{03} = 7,4910^{-9}$ MHz est du même ordre de grandeur

que celle calculée par Todd $Y_{O3} = 7,438 (36) \times 10^{-9}$ MHz.

Ces valeurs ainsi que la valeur de Y_{O2} calculée à partir de :

$$Y_{O2} = 4 Y_{O1}^3 / Y_{10}^2 \quad (IV-17)$$

sont présentées dans le tableau (XXIII).

Dans ce même tableau, figure la distance interatomique à l'équilibre, déterminée à partir de la relation [LOVAS, 1974] :

$$r_e^{\circ} (\text{Å}) = \left[\frac{505390.98 \pm 3.5}{\mu(\text{u.m.a.}) B_e(\text{MHZ})} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (IV-18)$$

où l'on fait l'approximation $Y_{O1} \simeq B_e$

μ est déduit à partir des masses atomiques données par Wapstra [WAPSTRA, 1971] .

TABLEAU (XXIII)

ISOTOPE	$^{12}_C^{32}_S$	$^{12}_C^{34}_S$	$^{13}_C^{32}_S$
$a_0 (\text{cm}^{-1})$	503514,6 [503515,1 (24)]*	503497,6 [503514,3 (44)]	503535,9 [503509,8 (54)]
a_1	-2,8850 [-2,8858 (5)]	-2,8850 [-2,8835 (34)]	-2,8849 [-2,8848 (30)]
a_2	5,1188 [5,124 (42)]	5,1320 [5,108 (18)]	5,1315 [5,117 (22)]
$Y_{O2} (\text{MHZ})$	-0,04004	-0,03876	-0,03567
$Y_{O3} (\text{MHZ})$ $\times 10^9$	7,49	7,14	6,31
$\mu(\text{u.m.a})$	8,72519418 (28)	8,86737716 (82)	9,24380789 (51)
$r_e^{\circ} (\text{Å})$	1,5349613 (54)	1,5349594 (57)	1,5349541 (56)

* Valeurs obtenues par Todd [TODD, 1979]

B - CALCUL N'UTILISANT QUE LES DONNEES MICROONDE

1 - Etude des isotopes rares $^{13}\text{C}^{34}\text{S}$ et $^{12}\text{C}^{36}\text{S}$ dans l'état fondamental de vibration.

Pour la première fois, nous avons observé des transitions de $^{13}\text{C}^{34}\text{S}$ et $^{12}\text{C}^{36}\text{S}$, mais uniquement dans leur état fondamental de vibration. Il n'est donc pas possible de déterminer séparément les coefficients de Dunham et nous nous sommes donc contentés de déterminer les valeurs des constantes classiques B_0 et D_0 .

Le tableau (XXIV) rassemble les résultats obtenus à partir des fréquences mesurées du tableau (XXV).

TABLEAU (XXIV)

ISOTOPE	$^{13}\text{C}^{34}\text{S}$	$^{12}\text{C}^{36}\text{S}$
B_0 (MHZ)	22731,781 (3)	23754,478 (4)
D_0 (MHZ) $\times 10^3$	34,1 (7)	37,6 (1)

2 - Etude des isotopes dotés d'un spin nucléaire.

Notre étude s'est orientée principalement vers l'analyse de transitions de J élevés où la structure quadripolaire n'a pas été totalement résolue.

• Pour $^{12}\text{C}^{33}\text{S}$ les mesures en basse fréquence, (autour de 48 GHz) [LOVAS, 1974] nous ont servi de base. Nous avons pu mesurer 34 transitions de rotation dans l'état fondamental et le premier état excité ($v = 1$) comprises entre 48 et 243 GHz.

En plus des constantes B_v et D_v , nous avons donc déterminé eqQ et C_I respectivement constantes d'interaction quadripolaire électrique et hyperfine magnétique dans les états $v = 0$ et $v = 1$.

TABLEAU (XXV)
 TRANSITIONS MESUREES J + J+1 DE $^{12}\text{C}^{36}\text{S}$ ET $^{13}\text{C}^{34}\text{S}$

	J	F_m (MHz)	$F_m - F_c$ (MHz)
$^{12}\text{C}^{36}\text{S}$	0	47508,819 (50)	0,014
	1	95016,722 (50)	0,015
	2	142522,785 (50)	- 0,019
	3	190026,190 (100)	0,004
	4	237526,008 (100)	0,033
$^{13}\text{C}^{34}\text{S}$	0	45463,424 (20)	- 0,002
	1	90926,026 (30)	- 0,006
	2	136387,028 (50)	0,028
	3	181845,501 (50)	- 0,009



• En ce qui concerne l'isotope $^{13}\text{C}^{33}\text{S}$, l'ensemble des mesures a été effectué pour la première fois, dans le laboratoire.

Cependant le nombre et la précision des mesures ne permettent pas de déterminer la constante hyperfine magnétique C_I . Elle a donc été fixée à la valeur déterminée pour $^{12}\text{C}^{33}\text{S}$, $v = 0$, la précision sur ce dernier paramètre étant beaucoup trop médiocre pour qu'un calcul de dépendance isotopique, tel que celui proposé par GORDY [GORDY, 1970] ait un sens ici.

Le tableau (XXVI) donne les paramètres moléculaires déterminés ; les transitions mesurées sont reportées dans le tableau (XXVII).

TABLEAU (XXVI)

ISOTOPE	$^{12}\text{C}^{33}\text{S}$ $v = 0$	$^{12}\text{C}^{33}\text{S}$ $v = 1$	$^{13}\text{C}^{33}\text{S}$ $v = 0$
B_v (MHZ)	24393,342 (3) [24293,339 (6)] ^a	24118,051 (7)	22921,61 (1)
D_v (MHZ) 10^3	39,4 (1)	39,2 (5)	35,3 (7)
eq Q (MHZ)	12,83 (4) [12,835 (33)]	12,57 (8)	13,1 (1)
C_I (MHZ) $\times 10^3$	13,4 (4) [18,7 (37)]	17, (7)	13, [*]

* Paramètre fixé à la valeur déterminée pour $^{12}\text{C}^{33}\text{S}$, $v = 0$

a - Valeurs obtenues par LOVAS [LOVAS, 1974]

C - DEPENDANCE ISOTOPIQUE

Au premier ordre, les relations entre les coefficients Y_{ij} pour les différents isotopes sont données par Dunham [DUNHAM, 1932].

$$Y_{ij}^* = (\mu/\mu^*)^{(i/2+j)} Y_{ij} \quad (\text{IV-19})$$

où μ est la masse réduite de la molécule mère et l'astérisque correspond à l'isotope considéré.

TABLEAU (XXVI I)
 TRANSITIONS MESUREES J + 1 ← J DE $^{12}\text{C } ^{33}\text{S}, v = 0$

J	F' ← F	F (MHz)	F' - F (MHz)	Intensité relative
0	3/2 ← 3/2	48589.074 (30)	- 0.006	0,333
	5/2 ← 3/2	48585.918 (30)	0.013	0,500
	1/2 ← 3/2	48583.290 (30)	- 0.006	0,167
1	3/2 ← 1/2	97175.271 (60)	- 0.038	0,109
	5/2 ← 5/2	97174.996 (30)	- 0.017	0,090
	7/2 ← 5/2		- 0.012	0,400
	5/2 ← 3/2	97171.840 (30)	0.001	0,210
	1/2 ← 1/2	97171.840 (100)	*	0,083
	3/2 ← 3/2	97169.513 (50)	- 0.001	0,107
	1/2 ← 3/2	97166.285 (50)	- 0.000	0,017
2	7/2 ← 7/2	145758.820 (50)	- 0.009	0,041
	3/2 ← 1/2		0.082	0,100
	5/2 ← 3/2	145756,500 (50)	0.069	0,160
	7/2 ← 5/2		- 0.030	0,246
	9/2 ← 7/2	145755,620 (50)	- 0.043	0,359
	5/2 ← 5/2	145754.130 (50)	0.024	0,052
	3/2 ← 3/2	145753.190 (50)	0.001	0,040
	3/2 ← 5/2	145750.830 (80)	- 0.034	0,003
3	9/2 ← 9/2	194339.715 (80)	0.010	0,023
	5/2 ← 3/2			0,143
	7/2 ← 5/2	194336.682 (100)	*	0,191
	9/2 ← 7/2			0,255
	11/2 ← 9/2	194336.682 (100)	*	0,333
	5/2 ← 5/2	194333.640 (80)	- 0.020	0,023
4	11/2 ← 11/2	242916.814 (150)	0.024	0,015
	7/2 ← 5/2			0,167
	9/2 ← 7/2	242913.727 (100)	*	0,207
	11/2 ← 9/2			0,258
	13/2 ← 11/2	242913.727 (100)	*	0,318
	7/2 ← 7/2	242910.500 (150)	- 0.093	0,015

* Valeurs non introduites dans la procédure de moindres carrés.



TABLEAU (XXVII) (Suite)
 TRANSITIONS MESUREES J + 1 ← J DE $^{12}\text{C } ^{33}\text{S}_v = 1$

J	F' ← F	F _m (MHz)	F _m - F _c (MHz) ^c	Intensité relative
0	3/2 ← 3/2	48238,411 (50)	- 0,031	0,333
	5/2 ← 3/2	48235,360 (50)	0,017	0,500
	1/2 ← 3/2	48232,792 (50)	0,031	0,167
1	7/2 ← 5/2		- 0,009	0,400
	5/2 ← 3/2	96470,698 (50)	0,008	0,210
	1/2 ← 1/2	96470,698 (100)	*	0,083
	3/2 ← 3/2	96468,372 (80)	- 0,031	0,107
2	7/2 ← 7/2	144707,044 (80)	0,030	0,041
	3/2 ← 1/2		0,074	0,100
	5/2 ← 3/2	144704,750 (80)	0,056	0,160
	7/2 ← 5/2		- 0,005	0,245
	9/2 ← 7/2	144703,928 (60)	- 0,022	0,359
	5/2 ← 5/2	144702,361 (80)	- 0,045	0,052
	3/2 ← 3/2	144701,450 (80)	0,059	0,040
3	5/2 ← 3/2			0,143
	7/2 ← 5/2	192934,423 (100)	*	0,191
	9/2 ← 7/2			0,255
	11/2 ← 9/2	192934,423 (100)	*	0,333

* Valeurs non introduites dans la procédure de moindres carrés.



TABLEAU (XXVII) (suite)
 TRANSITIONS MESUREES $J + 1 \leftarrow J$ DE $^{13}\text{C}^{33}\text{S}$ DANS L'ETAT FONDAMENTALE DE VIBRATION

J	$F' \leftarrow F$	F_{m} (MHz)	$F_{\text{m}} - F_{\text{c}}$ (MHz)	Intensité relative
0	$5/2 \leftarrow 3/2$	45842,487 (80)	0,043	0,500
1	$3/2 \leftarrow 1/2$	91688,297 (150)	0,109	
	$7/2 \leftarrow 5/2$	91685,031 (80)	- 0,020	0,400
	$5/2 \leftarrow 3/2$		- 0,007	0,210
	$1/2 \leftarrow 1/2$	91685,031 (100)	*	0,083
	$3/2 \leftarrow 3/2$	91682,681 (100)	0,022	0,107
2	$7/2 \leftarrow 7/2$	137528,874 (120)	- 0,062	0,041
	$3/2 \leftarrow 1/2$		0,059	0,100
	$5/2 \leftarrow 3/2$	137526,545 (80)	0,046	0,160
	$7/2 \leftarrow 5/2$		- 0,039	0,245
	$9/2 \leftarrow 7/2$	137525,661 (80)	- 0,052	0,359
	$5/2 \leftarrow 5/2$	137524,154 (100)	0,033	0,052
3	$3/2 \leftarrow 3/2$		- 0,015	0,040
	$5/2 \leftarrow 3/2$		*	0,143
	$7/2 \leftarrow 5/2$	183363,888		0,191
	$9/2 \leftarrow 7/2$		*	0,753
	$11/2 \leftarrow 9/2$	183363,888 (100)		0,333

* Valeurs non introduites dans la procédure de moindres carrés.



La détermination des coefficients de Dunham que nous avons effectuée pour les différents isotopes, nous permet de tester la validité de la relation (IV-19) en choisissant $^{12}\text{C}^{32}\text{S}$ comme molécule mère :

- En ce qui concerne les isotopes les plus abondants tels que $^{12}\text{C}^{34}\text{S}$ et $^{13}\text{C}^{32}\text{S}$, la comparaison peut s'effectuer directement.

- En ce qui concerne les isotopes rares $^{13}\text{C}^{34}\text{S}$, $^{12}\text{C}^{36}\text{S}$, $^{12}\text{C}^{33}\text{S}$ et $^{13}\text{C}^{33}\text{S}$ pour lesquels seules les constantes de l'état fondamental de vibration ont été déterminées, on comparera aux valeurs expérimentales les quantités :

$$B_0 = \sum_n Y_{n1} \left(\frac{1}{2}\right)^n = Y_{01} + \frac{1}{2} Y_{11} - \frac{1}{4} Y_{21} - \frac{1}{8} Y_{31}. \quad (\text{IV-20})$$

$$D_0 = \sum_n Y_{n2} \left(\frac{1}{2}\right)^n = Y_{02} + \frac{1}{2} Y_{12} \quad (\text{IV-21})$$

où les Y_{ij} sont obtenus à partir de la relation (IV-19). Le tableau (XXVIII) rassemble les résultats obtenus.

On constate que pour les coefficients Y_{ij} , la différence entre la valeur expérimentale et celle calculée à partir de la relation isotopique au premier ordre (IV-19) est généralement supérieure à l'écart-type ; ceci est dû surtout à la grande précision sur les valeurs déterminées expérimentalement.

On ne peut donc pas négliger la correction d'ordre supérieur sur la relation isotopique et il faudrait alors employer la même méthode que celle appliquée à la molécule CO [DALE, 1979] qui prend en compte la relation isotopique complète donnée par Watson [WATSON, 1980].

TABLEAU (XXVIII)

	$^{12}\text{C}^{33}\text{S}$	$^{12}\text{C}^{34}\text{S}$	$^{12}\text{C}^{36}\text{S}$	$^{13}\text{C}^{32}\text{S}$	$^{13}\text{C}^{33}\text{S}$	$^{13}\text{C}^{34}\text{S}$
$\frac{\mu}{\mu^*}$	0,99172821 (11)	0,98396561 (12)	0,96968786 (11)	0,94389609 (9)	0,93562431 (14)	0,92786171 (13)
Y_{10} cm^{-1}	Exp. 1274,7870 (23)	1274,8070 (15)		1248,5590 (22)		
	Theor. 1274,8070 (15)			1248,5805 (14)		
Y_{20} cm^{-1}	Exp. -6,3810 (8)	-6,3810 (8)		-6,1213 (9)		
	Theor. -6,3972 (7)	-6,3972 (7)		-6,1366 (7)		
Y_{01} MIZ	Exp. 24380,926 (6)	24190,148 (9)		23205,225 (8)		
	Theor. 24380,926 (6)	24190,088 (6)	23839,080 (6)	23205,008 (5)	23001,532 (6)	22810,814 (6)
Y_{11} MIZ	Exp. -175,226 (2)	-173,17 (1)		-162,70 (1)		
	Theor. -175,226 (2)	-173,173 (2)	-169,417 (2)	-162,703 (2)	-160,592 (2)	-158,575 (2)
Y_{21} MIZ	Exp. -0,0301 (5)	-0,0285 (4)		-0,0294 (27)		
	Theor. -0,0301 (5)	-0,0296 (5)	-0,0288 (5)	-0,0273 (5)	-0,0268 (5)	-0,0263 (5)
$Y_{31} \times 10^3$ MIZ	Exp. 0,28 (4)	-0,6 (4)		-0,24 (4)		
	Theor. 0,28 (4)	-0,2689 (4)		-0,24 (4)	0,24 (4)	-0,23 (4)
B_0 MIZ	Exp. 24293,342 (3)		23754,478 (4)		22921,61 (1)	22731,781 (13)
	Theor. 24293,342 (3)		23754,304 (8)		22921,361 (8)	22731,520 (8)
$Y_{02} \times 10^3$ MIZ	Exp. -39,4 (1)	38,76 (11)		35,7 (1)		
	Theor. -39,4 (1)	-38,75 (11)	-37,6 (1)	-35,76 (11)	-35,0 (1)	-34,5 (1)
$Y_{12} \times 10^4$ MIZ	Exp. 0,389 *	0,381 *		0,344 *		
	Theor. 0,389 *	0,381 *	0,368 *	0,344 *	0,336 *	0,329 *
$D_0 \times 10^3$ MIZ	Exp. 39,4 (1)		37,6 (1)		35,3 (7)	34,1 (1)
	Theor. 39,4 (1)		37,65 (11)		35,0 (1)	34,47 (11)

B.I.S.
LILLE* Valeurs obtenues par relation isotopique à partir de la valeur calculée pour $^{12}\text{C}^{32}\text{S}$ (voir relation (IV-15))

CONCLUSION

Le dispositif expérimental que nous avons réalisé s'est révélé très efficace pour augmenter la population des niveaux de vibration élevés. En effet, nous avons pu observer, pour la première fois, des spectres de rotation de la molécule instable CS dans l'état de vibration $v = 20$, soit à plus de $23\ 000\text{ cm}^{-1}$.

Les rapports d'intensités observés sont compatibles avec des températures de vibration relativement élevées de l'ordre de $T_V = (2300 \pm 600)^\circ\text{K}$ pour CS et $T_V = (2600 \pm 400)^\circ\text{K}$ pour SO.

L'ensemble des résultats expérimentaux nous a permis une étude détaillée de la dépendance vibrationnelle et isotopique des constantes moléculaires dans le cadre de l'approximation de Born - Oppenheimer. Dans le cas du monosulfure de carbone, où les données expérimentales sont les plus nombreuses et concernent le plus grand nombre de substitutions isotopiques, la précision des mesures est telle que nous avons pu mettre en évidence l'insuffisance de cette approximation.

Par ailleurs, l'observation de quelques transitions de l'isotope $^{13}\text{C}^{34}\text{S}$ a permis récemment de confirmer la détection de cette espèce dans le milieu interstellaire.

Nos résultats concernant $^{12}\text{C}^{36}\text{S}$ offrent maintenant aux radio-astronomes l'une des occasions les plus favorables de détecter le soufre ^{36}S , le monosulfure de carbone étant l'une des molécules soufrées les plus abondantes dans le milieu interstellaire.

La mise en évidence récente de l'ion HCO^+ dans ce même dispositif expérimental fait apparaître la possibilité de détecter de nouveaux ions moléculaires, espèces très instables mais particulièrement intéressantes compte tenu de leur rôle essentiel dans la chimie des nuages interstellaires. Il sera cependant nécessaire pour poursuivre ce type d'étude, d'apporter un certain nombre d'améliorations à notre spectromètre : tout d'abord, il faudra, pour accroître la concentration des molécules instables et des ions moléculaires, augmenter la puissance radiofréquence disponible.

D'autre part, la sensibilité du spectromètre dans la gamme submillimétrique est limitée essentiellement par le très faible taux d'harmoniques élevés fourni par nos multiplicateurs. Le problème de la génération d'harmoniques doit donc être envisagé de façon prioritaire.

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

- AMANO T., HIROTA E., MORINO Y., (1967)
J. Phys. Soc. JAPON. 22, p. 399.
- BABAT G.I., (1974),
J. Inst. Elect. Engr. 94, p. 27.
- BLAUSTEIN B.O., (1967) "A Symposium CO Sponsored,
Chemical Reactions in Electrical Discharges", Miami Beach.
- BOGEY M., DEMUYNCK C., DESTOMBES J.L., (1981)
Mol. Phys. 43, p. 1043.
- BOGEY M., BAUER A., MAES S., (1974)
Chem. Phys. Lett. 24, p. 516.
- BOUCHOUX A.M., MARCHAND J., JANIN J., (1970)*
Spectrochim. Acta 27 A, p. 1909.
- BURIE J., BOUCHER D., DEMAISON J., DUBRULLE A., (1976)
Mol. Phys. 32, p. 289.
- CARRINGTON A., (1974)
"Microwave Spectroscopy of Free Radicals" Academic Press.
- CARRINGTON A., LEVY D.H., MILLER T.A., (1976)
Trans. Faraday Soc. A 298, p. 340
- CARRINGTON A., LEVY D.H., MILLER T.A., (1966)
Trans. Faraday Soc. 62, p. 2994.
- COLIN R., (1969)
Can. J. Phys. 47, p. 979.

- COSTAIN C.C., (1957)
Can. J. Phys. 35, p. 241.
- DALE R.M., HERMAN M., JOHNS J.W.C., Mc KELLAR A.R.W., NAGLER S.,
STRATHY J.K.M., (1979)
Can. J. Phys. 57, p. 677.
- DEL GRECO F.P., KAUFMAN F. (1961)
Disc. Farad. Soc. 33, p. 128.
- DEMAISON J., ROUSSY G. (1969)
C.R. Acad. Sci. 286, p. 1456
- DE LUCIA F.C., CLARK W.W. (1976)
J. Mol. Spectrosc. 60, p. 332.
- DE SANTIS D., LURIO A., MILLER T.A., FREUND R.S., (1973)
J. Chem. Phys. 58, p. 4625.
- DESTOMBES J.L. (1979)
Thèse Lille (FRANCE).
- DIXON T.A., WOODS R.C., SAYKALLY R.J., SZANTO P.G., (1975)
Phys. Rev. Lett. 35, p. 1269.
- DUBRULLE A., (1972)
Thèse Lille (FRANCE).
- DUNAHM J.L., (1932)
Phys. Rev. 41, p. 721.
- EDMONDS A.R., (1957)
"Angular Momentum in Quantum Mechanics", Princelton Univ. Press.
- FEHSENFELD F.C., EVENSON K.M., BROIDA H.P., (1965)
Rev. Sci. Instr. 36, p. 294.

- FRENKEL L., MARANTZ H., SULLIVAN T. (1971)
Phys. Rev. A 3, p. 1640.
- GORDY W., COOK R.L. (1970)
"Microwave Molecular Spectra" Interscience J. Wiley (NEW-YORK).
- GORDY W., BURRUS C.A. (1956)
Phys. Rev. 101, p. 999.
- GOLDSTEIN L., (1955)
"Electronics and Electrons Physics". Academic Press. p. 445.
- HERZBERG G. (1950)
"Spectra of Diatomic Molecules" ; D. VAN NOSTRAND 2ème Ed.
- HITTORF (1884)
Wied. Ann. 52, p. 473.
- HOLLAHAN J.R., (1974)
"Technics and Applications of Plasma Chemistry".; Interscience
Wiley (NEW-YORK)
- HUND F., (1927)
Z. Physik, 42, p. 93.
- IMOULOUDENE N., (1979)
D.E.A. Lille (FRANCE)
- JOURNEL G., (1969)
Thèse, Lille (FRANCE)
- KEWLEY R., SASTRY K.V.L.M., WINNWISSER M., GORDY W., (1963)
J. Chem. Phys. 39, p. 2856.
- KOLBE W.F., (1977)
J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 18, p. 47.

- LANDEE R.W., (1967)
"Electronic Designer's Hand'Book". Mc. Graw Hill Chap. 4 et 6.
- LANGMUIR, TONKS L., (1929)
Phys. Rev. 34, p. 876.
- LIDE Jr. D.R., (1965)
J. Chem. Phys. 42, p. 1013.
- LOVAS F.J., TIEMANN E., (1974)
J. Phys. Chem. Ref. Data 13, p. 609
- LOVAS F.J., KRUPENIE P.H., (1974)
J. Phys. Chem. Ref. Data 3, p. 252.
- LOW N., RAMBERGY. (1955)
Bull. Rev. Counc.) ISRAEL, 5 A, p. 40.
- MATARASSE L.M., EVENSEN K.M., (1970)
Appl. Phys. Lett. 17, p. 8.
- MERER A.J. (1972)
Mol. Phys. 23, p. 309.
- MOCKLER R.C., BIRD G.R., (1955)
Phys. Rev. 98, p. 1887.
- MORINO Y., (1973)
J. Mol. Struct. 19, p.1.
- MORINO Y. MATSUMURA C. (1967)
Bull. Chem. Soc. JAPAN, 40, p. 1095.
- PARENT C.R., KUIPERS P.J.M., (1979)
Chem. Phys. 40, p. 425.
- POLANYI J.C., KARL G., (1963)
J. Chem. Phys. 38, p. 271

- POWELL F.X., Lide D.R. Jr, (1964)
J. Chem. Phys. 41, p. 1413
- SANDERST M., SCHALOW A.L., TOWNES Ch., (1953)
Phys. Rev. 89, p. 1158.
- TAKAMI M., SHIMODA K., (1974)
J. Appl. Phys. 13, p. 1699 (JAPAN)
- TIEMANN E., (1974)
J. Mol. Spectrosc. 51, p. 316
- TIEMANN E., (1974)
J. Phys. Chem. 3, p. 259
- TODD T.R., (1977)
J. Mol. Spectrosc. 66, p. 162.
- TODD T.R., OLSON R., (1979)
J. Mol. Spectrosc. 74, p. 190.
- TOWNES C.H., SCHAWLOW A.L., (1955)
"Microwave Spectroscopy" Mc Graw Hill.
- VON ENGEL, (1955)
" Ionized Gases" Oxford at the Clarendon Press. p. 39.
- WAPSTRA A.H., GOVE N.B., (1971)
'Nuclear Data Tables' 9, p. 265.
- WATSON J.K.G., (1980)
J. Mol. Spectrosc. 80, p. 411.
- WINNEWISSER M., SASTRY K.V.L.N, COOK R.L., GROYS W., (1964)
J. Chem. Phys. 41, p. 1687.
- WISE F.C., GORDY W. (1972)
J. Chem. Phys. 56, p. 2130.

WOODS R.C., (1977)

"5ème Colloque sur la spectroscopie moléculaire à haute
résolution". Tours (FRANCE)

WOODS R.C. and AL.

"31th Symposium of Molecular Spectroscopy" OHIO State University.

WOODS R.C., DIXON T.A., SAYKALLY R.J., SZANTO P.G., (1975)

Phys. Rev. Lett. 35, p. 1269

WOODS R.C., (1973)

Rev. Sci. Insti. 44, p. 282.

WOODS R.C., DIXON T.A., SAYKALLY R.J., SZANTO P.G., (1955)

Phys. Rev. Lett. 35, p. 1269.

ZARE R.N., SCHMELTEKOPF A.L., HARROP W.J., ALBRITTON D.L. (1973)

J. Mol. Spectrosc. 46, p. 37.

