

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE FLANDRES ARTOIS

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE TROISIEME CYCLE

par

Robin BOCQUET

EXTENSION DE LA GAMME D'UN SPECTROMETRE MICROONDE AU DOMAINE SUBMILLIMETRIQUE

- Etude d'un détecteur cryogénique à l'Antimoniure d'Indium
- Quelques exemples d'application

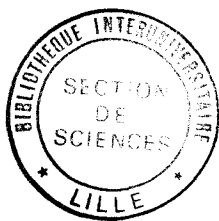


Soutenue le 15 Décembre 1986 devant la Commission d'Examen

Président :
Rapporteur :
Examineurs :

M. WERTHEIMER
M. BOUCHER
M. DEMAISON
M. GABILLARD
M. MACKE

Professeur émérite
Maître Assistant, Lille I
Directeur de recherches, CNRS Lille I
Professeur, Lille I
Professeur, Lille I



A Fabienne

A Quentin

Le travail présenté a été effectué au Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne de l'Université des Sciences et Techniques de Lille, Unité Associée au CNRS U.A. 249, dirigé par Monsieur le Professeur Macke.

Je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur le Professeur Wertheimer qui est à l'origine de ce travail et qui me fait l'honneur de présider le Jury.

Mes remerciements vont également à Monsieur le Professeur Macke qui a accepté de se joindre au Jury pour examiner cette étude.

Monsieur Gabillard, directeur du Laboratoire de Radiopropagation et Electronique m'a fait l'honneur de participer au Jury, qu'il trouve ici l'expression de mes sincères remerciements.

Je ne saurais exprimer ici les mots et les phrases qui conviennent pour remercier d'une façon ad hoc Monsieur Boucher qui a suivi ce travail et qui m'a prodigué ses conseils tout au long de mon apprentissage au Laboratoire.

J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur le Professeur Dubrulle qui a bien voulu m'intégrer à son équipe de recherche.

Les résultats de ce travail ont été obtenus avec la collaboration de Monsieur Demaison, Monsieur Wlodarczak et Monsieur Burie, qu'ils trouvent ici les remerciements qui leur sont dus.

Enfin, je ne saurais oublier le personnel administratif et technique du Laboratoire et de l'U.F.R. de Physique sans lequel ce travail n'aurait pu aboutir.

S O M M A I R E

	Page
<u>Introduction</u>	
I - <u>Motivation des divers choix</u>	3
I.1. Domaine submillimétrique.....	4
I.2. Choix du détecteur à InSb.....	5
II - <u>Détecteur bolométrique à InSb</u>	8
II-1. Structure de bandes de InSb.....	9
II-2. Théorie des électrons chauds.....	10
II-3. Réponse spectrale de InSb.....	11
II-4. Réponse et bruit de InSb.....	13
II-4.1. Réponse - Méthode Kogan.....	14
II-4.2. Bruit de l'élément détecteur.....	17
II-5. Influence du champ magnétique.....	19
II-6. Compensation.....	21
II-7. Conclusion.....	22
III - <u>Aspects techniques</u>	23
III-1. Méthode de cryogénie.....	25
III-2. Cristal d'InSb.....	26
III-3. Guide de lumière - couplage au cristal.....	28
III-4. Champ magnétique.....	32
III-5. Schéma électrique.....	33
IV - <u>Caractérisation et optimisation du détecteur</u>	38
IV-1. Réponse - Méthode de Kogan.....	39
IV-2. Réponse et puissance équivalente de bruit Méthode des corps noirs.....	48

	page
IV-2.1. Emission du corps noir - Expérience réalisée.....	49
IV-2.2. Réponses et puissances équivalentes de bruit - Résultats.....	53
IV-3. Détecteur de "type Rollin".....	58
V - <u>Partie spectroscopique</u>	65
V-1. Vue d'ensemble du spectromètre.....	68
V-2. Tests du spectromètre.....	69
V-3. Applications spectroscopiques.....	73
V-3.1. Fluorure de Méthyle CH_3F	73
V-3.2. Chlorure de Méthyle CH_3Cl	78
V-3.3. Bromure de Méthyle CH_3Br	84
V-3.4. Iodure de Méthyle CH_3I	89
VI - <u>Expérience d'élargissement collisionnel à basse température</u>	117
VI-1. Montage réalisé	119
VI-2. Conditions expérimentales.....	121
VI-3. Résultats expérimentaux.....	121
VI-4. Conclusion.....	122
VII - <u>Conclusion</u>	127
Références.....	129

INTRODUCTION

La spectroscopie moléculaire par absorption est une discipline de la physique qui consiste à étudier les molécules par leurs réactions à un rayonnement électromagnétique. La connaissance des fréquences pour lesquelles la molécule absorbe le rayonnement permet de vérifier la validité des modèles théoriques de la structure de la molécule et constitue une signature de cette molécule, ce qui est primordial pour les radioastronomes.

Les domaines spectraux d'investigation ont suivis l'évolution des techniques. Ainsi les domaines centimétriques et infrarouge se sont développés après l'avènement des Radars et des Lasers. En 1954, Burrus et Gordy [BUR 54] investissent le domaine millimétrique et submillimétrique (1 mm - 0,5 mm) grâce à des techniques de multiplication en fréquence de la source et de détection du rayonnement à l'aide de cristaux semi-conducteurs dont le dopage est spécifiquement étudié. En 1970, Helminger, De Lucia et Gordy [HEL 70] développent un spectromètre plus sensible permettant de travailler de 1 mm jusque 0,4 mm en utilisant un détecteur cryogénique à Antimoniure d'Indium.

L'intérêt grandissant porté par les spectroscopistes sur le domaine submillimétrique s'étaye sur plusieurs points :

- * l'extension prévue des observations radioastronomiques dans le domaine submillimétrique, avec des programmes de satellites notamment, oblige les techniques de laboratoire à évoluer vers ce domaine,

- * l'extension de la connaissance du spectre de molécules linéaires ou symétriques,

- * meilleure détermination des termes sextiques intervenant dans le calcul du spectre des molécules symétriques (accession à des transitions de J plus élevés),

- * il n'y a pas incompatibilité à vouloir étudier des molécules symétriques dans le domaine submillimétrique, dans la mesure où les transitions les plus intenses se situent généralement dans cette région du spectre.

Le but que nous nous sommes fixé dans ce travail est d'étendre le domaine spectral de 1 mm jusque 0,3 mm, par la réalisation d'un spectromètre utilisant un détecteur bolométrique à Antimoniure d'Indium.

Dans un premier chapitre nous motiverons le choix qui a été fait sur le développement d'un détecteur à Antimoniure d'Indium et préciserons l'intérêt de l'étude de molécules dans la région submillimétrique du spectre.

Les chapitres deux et trois seront consacrés respectivement au mode de fonctionnement du détecteur et à la partie technique du travail effectué.

Nous nous arrêterons dans le quatrième chapitre sur la caractérisation du détecteur par son niveau de bruit et sa réponse à une puissance incidente donnée.

Le chapitre cinq formera la partie spectroscopique de ce travail avec l'étude de quelques molécules symétriques notamment.

Enfin le sixième chapitre présentera un test de faisabilité d'une expérience d'élargissement collisionnel du monoxyde de carbone dans l'hélium, à 4K.

CHAPITRE I

MOTIVATION DES DIVERS CHOIX

I - 1. DOMAINE SUBMILLIMETRIQUE.

Nous disposons au laboratoire d'un spectromètre automatisé, permettant le relevé de spectres en routine jusque 1 mm [BOU 80] et pouvons nous poser la question : pourquoi étendre le domaine spectral dans la région submillimétrique du spectre ?

Nous pouvons développer deux éléments de réponse qui nous semblent être d'une importance capitale.

Les fréquences de transition de rotation des molécules symétriques, $J \rightarrow J + 1$ peuvent se mettre sous la forme :

$$\begin{aligned} \nu_{J \rightarrow J+1} = & 2B(J+1) - 4 D_J(J+1)^3 - 2 D_{JK}(J+1) K^2 + H_J(J+1)^3 [(J+2)^3 - J^3] \\ & + 4 H_{JK} (J+1)^3 K^2 + 2 H_{KJ}(J+1) K^4 \end{aligned} \quad (1)$$

Si les termes dépendant de puissances de J faibles sont facilement déterminables à l'aide d'identifications de spectres jusque 300 GHz, il n'en est pas de même pour les termes sextiques H_J et H_{JK} , généralement faibles, et pour lesquels le calcul demande des transitions faisant intervenir des J élevés. Pour les molécules légères, ces transitions se situent généralement dans la partie submillimétrique du spectre.

Le deuxième élément important est que l'intensité des transitions de rotation des molécules symétriques légères a généralement son maximum dans le domaine submillimétrique. En effet, la fréquence ν_{opt} des transitions les plus intenses est donnée par Gordy [GOR 84] :

$$\nu_{opt} = 2B + 11 (BT)^{1/2} \quad (2)$$

où ν est exprimée en GHz
 B constante de rotation exprimée en GHz
 T est exprimée en degré kelvin

Ainsi, pour une molécule telle que CH_3F , pour laquelle $B = 25,23 \text{ GHz}$, les transitions d'intensité maximale à la température ambiante se situent vers 1000 GHz .

Dans la figure I-1, nous présentons les maximums en fonction de B pour les molécules que nous avons étudiées.

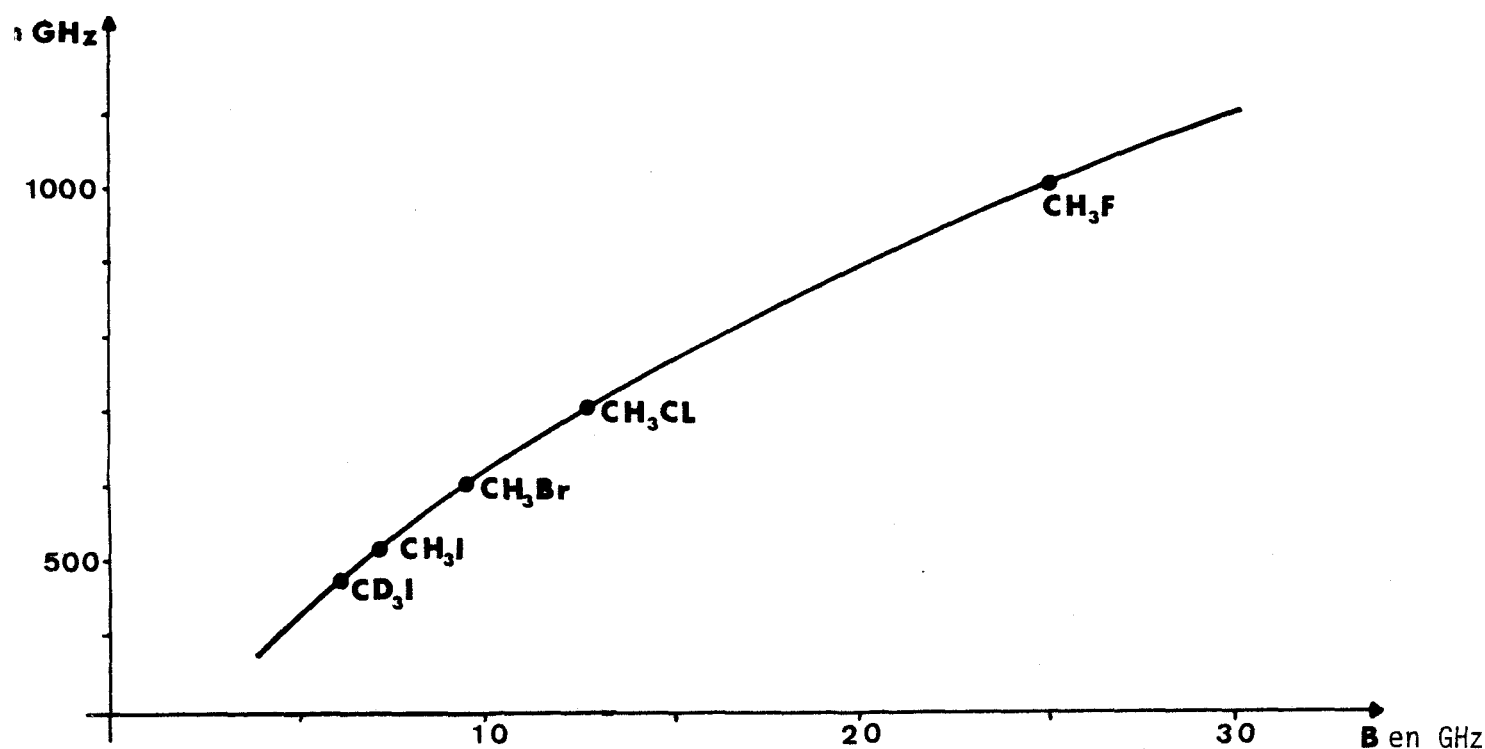


Figure I-1. Fréquence du maximum d'absorption en fonction de B.

Il apparaît ainsi que toutes les transitions d'intensité maximale se situent au dessus de 400 GHz .



I - 2. CHOIX DU DETECTEUR A InSb.

Nous allons dans ce paragraphe, motiver le choix qui a été fait sur le développement d'un détecteur à Antimoniure d'Indium, en gardant à l'esprit que la bande spectrale d'intérêt est : $1 \text{ mm} - 0,3 \text{ mm}$. Pour ce faire, nous

donnons un bref descriptif des divers systèmes de détection connus actuellement. La plupart des caractéristiques données dans ce paragraphe sont issues de deux articles de Blaney [BLA 81], [BLA 78].

La figure I-2 donne différents types de systèmes de détection, pour lesquels nous trouvons le domaine spectral de fonctionnement, la réponse et la puissance équivalente de bruit.

Parmi cet ensemble, nous pouvons écarter les systèmes présentant des temps de réponse supérieurs à la milliseconde, ne permettant pas des fréquences de modulation élevées et pour lesquels il est difficile de s'extraire du bruit en $\frac{1}{f}$. C'est le cas de la cellule de Golay et du bolomètre au Germanium.

Le deuxième argument de choix s'effectue sur le domaine spectral. Les photodétecteurs extrinsèques sont à éliminer du fait d'un domaine spectral trop réduit et situé trop haut en fréquence, tel l'Arséniure de gallium (100 - 350 μ) ou le germanium (2 - 120 μ selon le dopage). Le cas des détecteurs utilisant des éléments non linéaires de technologie Schottky n'est pas envisagé ici dans la mesure où ils font déjà l'objet de travaux au sein du laboratoire [PIAU 86].

L'étude de la figure I-2 nous indique que le détecteur à Antimoniure d'Indium présente les caractéristiques que nous nous sommes fixées : un domaine spectral étendu dans le submillimétrique (0,2 - 4 mm), des temps de réponse acceptables ($\sim 10^{-7}$ s) et des puissances équivalentes de bruit le situant parmi les meilleurs systèmes (10^{-12} - 10^{-13} W/Hz^{1/2}). D'autre part nous pouvons disposer d'opportunités au sein du laboratoire ; une équipe travaillant sur InSb et maîtrisant la technologie de ce genre de matériau, notamment au niveau de la découpe des cristaux et des contacts électriques.

type	domaine de réponse	Réponse V/W	temps de réponse	N.E.P. $W/H_z^{1/2}$
Cellule de Golay	Peut couvrir le spectre sur tout le domaine submillimétrique (dépendant des filtres).	$10^5 - 10^6$	$5 \cdot 10^{-2} s$	10^{-10}
Diode Schottky N-type GaAs (300 K)	0,496 mm 0,119 mm	10 0,4		10^{-8} 10^{-7}
Bolomètre au Germanium (T = 2K)	tout le domaine submillimétrique (dépendant des filtres)	10^7	$10^{-2} s$	$10^{-13} - 10^{-14}$
Germanium Photodétecteur extrinsèque (T = 4K)	2 - 120 μm selon le dopage	10^6	$10^{-7} s$	10^{-13}
GaAs Photodétecteur extrinsèque (4K - 6K)	100 - 350 μm	10^5	$10^{-8} s$	$4 \cdot 10^{-14}$
InSb avec transformateur	0,3 - 4 mm	10^2	$10^{-4} s$ limité par le transformateur	$6 \cdot 10^{-13}$
InSb avec champ magnétique	0,2 - 4 mm	10^4	$2 \cdot 10^{-7} s$	$5 \cdot 10^{-12}$



Figure I-2. Différents types de détecteur.

CHAPITRE II

DÉTECTEUR BOLOMÉTRIQUE À INSB

Nous allons dans ce chapitre étudier le mode de fonctionnement du détecteur à Antimoniure d'Indium et les conséquences prévisibles sur les caractéristiques (réponse et domaine spectral).

II - 1. STRUCTURE DE BANDES DE InSb.

L'Antimoine et l'Indium comportent respectivement 5 et 3 électrons de valence ; l'Antimoniure d'Indium (InSb) est un composé III-V. La bande interdite, différence d'énergie entre le point le plus bas de la bande de conduction et le point le plus haut de la bande de valence, se situe à 0,20 eV. Il est impossible de fabriquer des semi-conducteurs exempts de défauts ou d'impuretés et dans certains cas ces impuretés peuvent être responsables du comportement du semi conducteur. La substitution d'un atome d'Indium, par un élément du groupe IV dans le réseau, fournira un électron de valence en excès après que les liaisons se soient établies. Nous sommes alors en présence de InSb de type n. Nous nous intéresserons dans la suite au cas de InSb de type n où les porteurs majoritaires sont des électrons. Nous pouvons en première approximation, appliquer la théorie de l'atome d'hydrogène, en tenant compte de la constante diélectrique du milieu et de la masse effective de l'électron dans le potentiel périodique du cristal. Cela donne pour l'énergie d'ionisation E_d et le rayon de Bohr a_d , [KIT 72], [PUT 65] :

$$E_d = \frac{e^4 m^*}{2(4\pi\epsilon\epsilon_0 \hbar)^2} \quad (3)$$

$$a_d = \frac{4\pi\epsilon\epsilon_0 \hbar^2}{m^* e^2} \quad (4)$$

- où
- ϵ est la constante diélectrique du cristal
 - m^* est la masse effective des électrons

Pour InSb, la masse effective de l'électron est de 0,013 m et la constante diélectrique 17 ; ce qui nous donne une énergie d'ionisation E_d de 6.10^{-4} eV et un rayon de Bohr de 7.10^{-6} cm . Ceci nous amène à deux remarques :

* un processus intrinsèque de photoconductivité est possible dans InSb (excitation d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction), les photons incidents doivent avoir une longueur d'onde inférieure à 10μ (énergie supérieure à la largeur de la bande interdite) et la température du cristal doit être inférieure à 100 K (énergie d'activation thermique kT inférieure à la largeur de la bande interdite). Ce processus de photoconductivité est utilisé dans les détecteurs infrarouge fonctionnant à 77 K [MOR 65] .

* un processus extrinsèque est possible (excitation d'un électron d'un centre d'impureté vers la bande de conduction) pour des photons incidents d'une longueur d'onde inférieure à 2 mm et une température inférieure à une dizaine de kelvins.

Ces deux processus de photoconductivité ne peuvent expliquer la photoconductivité rencontrée dans ce matériau pour des longueurs d'onde nettement supérieures à 2 mm (jusque 4 mm pour Putley [PUT 65]). E.H. Putley a été le premier à donner une explication de ce phénomène [PUT 65] .

II - 2. THEORIE DES ELECTRONS CHAUDS.

Le terme d' "électrons chauds" est employé pour rendre compte du déséquilibre thermodynamique entre les électrons, dont l'énergie moyenne dépasse $\frac{3}{2} kT_0$ (T_0 étant la température du réseau), et le réseau. Ceci a pour conséquence de modifier la vitesse de transport des porteurs. Ces effets peuvent se produire quelle que soit la température mais se trouvent être plus marqués pour des températures inférieures à 10 K.

La mobilité des électrons dépend de l'énergie qu'ils reçoivent : une augmentation d'énergie provoquant un changement de leur mobilité similaire à celle produite par une variation de température. Cet accroissement d'énergie pourra provenir d'un champ statique comme d'un champ alternatif (onde électromagnétique). En appliquant simultanément un champ statique (polarisation de l'élément) et un champ haute fréquence (rayonnement électromagnétique à

détecter), une variation de ce dernier provoquera un changement de mobilité introduisant un changement de résistance de l'élément. Si la polarisation de l'élément s'effectue en courant, la variation de résistance provoquera une variation de la tension aux bornes du cristal d'InSb.

Le fonctionnement du détecteur est identique à celui d'un bolomètre classique au carbone par exemple, à ceci près que dans notre cas l'élément actif se trouve être les électrons eux mêmes et le rôle de puits thermique est joué par le réseau. Ceci a pour conséquence des temps de réponse nettement inférieurs à ceux des bolomètres classiques (voir figure I-2).

L'étude du détecteur à InSb, que l'on pourrait qualifier de bolomètre électronique, peut se faire sur le coefficient d'absorption optique α des porteurs libres.

II - 3. REPOSE SPECTRALE DE InSb.

Le phénomène d' "électrons chauds" décrit plus haut, est dû à l'absorption des radiations électromagnétiques par les porteurs libres. La courbe de réponse de InSb en fonction de la fréquence, suivra la courbe d'absorption pour les porteurs libres, en fonction de la fréquence.

Le coefficient d'absorption optique α , est donné par [PUT 72]

$$\alpha = \frac{4\pi \sigma(\omega)}{c \sqrt{\epsilon}} \quad (5)$$

où $\sigma(\omega)$ est la conductivité à la pulsation ω
 ϵ est la constante diélectrique du cristal.

Dans le domaine spectral d'intérêt, on admettra selon Putley [PUT 67], [PUT 72] que la conductivité électrique est donnée par :

$$\sigma(\omega) = \sigma_0 (1 + \omega^2 \tau_e^2)^{-1} \quad (6)$$

où τ_e est le temps de relaxation électronique que l'on peut relier à la mobilité μ et la masse effective m^* des électrons par la relation $\mu = \frac{e \tau_e}{m^*}$. En remplaçant (6) dans (5), il vient :

$$\alpha = \frac{4\pi \sigma_0}{c\sqrt{\epsilon}(1 + \omega^2 \tau_e^2)} \quad (7)$$

L'équation 7 nous indique une longueur d'ondes limite en dessous de laquelle le coefficient d'absorption optique α varie comme λ^2 et au dessus de laquelle le coefficient d'absorption optique est constant.

$$* \text{ pour } \omega^2 \tau_e^2 \ll 1, \quad \alpha = \frac{4\pi \sigma_0}{c\sqrt{\epsilon}}$$

$$* \text{ pour } \omega^2 \tau_e^2 \gg 1, \quad \alpha = \frac{\sigma_0}{\pi c^3 \sqrt{\epsilon} \tau_e^2} \lambda^2$$

Il nous semble intéressant de prendre un exemple numérique pour un échantillon d'InSb représentatif de ceux que nous avons utilisés dans ce travail.

soient $n = 6.10^{13} \text{ cm}^{-3}$, nombre d'électrons libres
 $\mu = 10^5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, mobilité des porteurs
 $m^* = 0,013 m$, masse effective des électrons
 $\epsilon = 17$, constante diélectrique de InSb

Nous obtenons dans ce cas, en utilisant l'expression de la mobilité ($\mu = \frac{e \tau_e}{m^*}$) la limite pour laquelle $\omega^2 \tau_e^2 = 1$, à une fréquence de 200 GHz. Le coefficient d'absorption optique α , passe d'une valeur de 22 cm^{-1} à 300 GHz, à 3 cm^{-1} à la fréquence de 1 THz.

A 1 THz, le détecteur a perdu 87 % de ses performances.

II - 4. REPOSE ET BRUIT DE InSb.

Les caractéristiques d'un détecteur sont sa réponse en V/W et sa puissance équivalente de bruit en $W/H_z^{1/2}$. La mesure de la puissance équivalente de bruit s'effectue sur la connaissance du bruit du système d'une part et la mesure de la réponse d'autre part.

La caractéristique de réponse est donc importante dans l'estimation des performances du détecteur mais est également difficilement accessible dans le cadre de notre application pour diverses raisons :

- * nous rappelons que nous avons une dépendance en fréquence, mentionnée plus haut, due au coefficient d'absorption optique α ,

- * dans le submillimétrique, la transmission de la ligne hyperfréquence n'est pas constante,

- * d'autres facteurs apparaîtront dans la suite, liés à la dépendance du coefficient d'absorption optique α , en fonction du champ magnétique.

Il ressort de ces diverses constatations qu'il nous faudrait disposer d'un générateur de fréquences dans la gamme 300 GHz - 1000 GHz dont la puissance soit calibrée, pour effectuer une mesure quantitative de la réponse du système ! Nous n'avons évidemment pas un tel outil en notre possession.

Le problème a alors été traité en deux temps :

- * dans un premier temps, nous avons effectué un tri des échantillons que nous avons à notre disposition, en calculant leur réponse par la méthode de Kogan [KOG 63], que nous allons développer dans le paragraphe qui suit. Cette méthode repose sur l'analyse des caractéristiques statiques courant - tension de l'échantillon et sur l'hypothèse que l'énergie fournie par la voie de polarisation (accessible par les caractéristiques courant - tension) donne les mêmes effets que l'énergie transmise par le rayonnement électromagnétique.

Il en résulte que les différents effets de fréquence mentionnés précédemment sont négligés. La valeur de la réponse fournie par cette méthode est donc fictive mais permet la comparaison des échantillons et leur sélection.

* dans un deuxième temps, nous avons développé une méthode de détermination de la réponse, se rapprochant plus des conditions expérimentales réelles et basées sur les propriétés du rayonnement du corps noir (que nous expliciterons dans le chapitre IV). Cette méthode, bien que présentant encore quelques imperfections, permet de donner un résultat plus quantitatif et notamment de tenir compte des effets de fréquences cités plus haut.

En définitive, le meilleur test de réponse sera celui de l'utilisation du détecteur en spectroscopie que nous verrons au chapitre V. Nous n'aurons pas de résultats chiffrés, mais cela nous permettra d'une part, de situer les performances du détecteur par rapport aux systèmes commerciaux et aux détecteurs décrits dans la littérature et d'autre part, de mesurer le gain obtenu dans le spectre qui peut-être couvert dans l'étude des molécules.

II-4.1. Réponse du bolomètre - Méthode de Kogan.

L'Antimoniure d'Indium, porté à la température de l'hélium liquide (4K) présente des caractéristiques statiques courant - tension non linéaires, représentatives des effets d' "électrons chauds"(fig. II-2). Pour rendre compte de ces non linéarités, il est possible de mettre la conductivité sous la forme [PUT 64].

$$\sigma = \sigma_0 (1 + \beta E^2)$$

- dans laquelle :
- σ_0 est la conductivité sans champ en $\Omega^{-1} m^{-1}$
 - β est un coefficient de non linéarité en $(V^2 m^{-2})^{-1}$
 - E est le champ électrique appliqué au cristal en $V.cm^{-1}$.

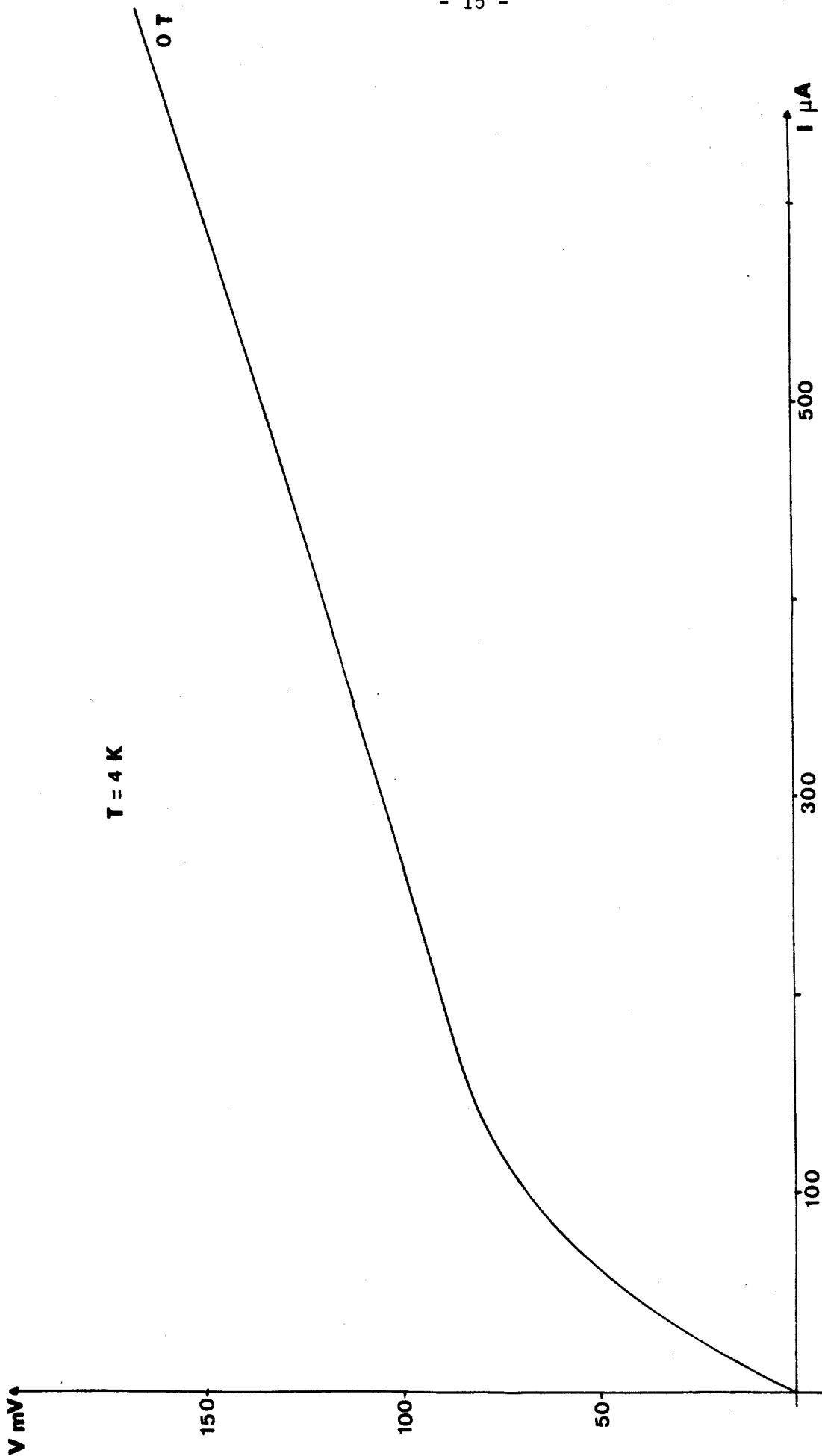


Figure II-2. Caractéristique courant - tension de InSb à 4K.



A partir des courbes courant - tension, Kogan développe une méthode de calcul de la réponse du bolomètre à un signal hyperfréquence. Il utilise pour ce faire le concept d' "électrons chauds" où la température électronique T_e peut être supérieure à la température T_0 du réseau. L'hypothèse est faite que la variation de la température électronique T_e peut être réalisée par la voie de polarisation comme par le rayonnement électromagnétique.

Le schéma de principe est le suivant :

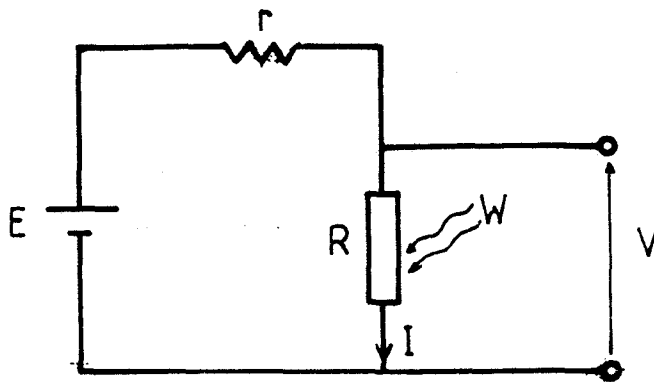


Figure II-1. Schéma de principe.

- dans lequel :
- $R \equiv \frac{V}{I}$ est la résistance de l'élément détecteur à différencier de la résistance dynamique $\frac{dV}{dI}$ au point de coordonnées (V, I) de la caractéristique courant - tension.
 - W est la puissance du rayonnement incident.
 - E et r sont la tension et la résistance de polarisation.

La réponse R_e , en volt par Watt, du bolomètre se met alors sous la forme [ROG 63] :

$$R_e = \frac{\Delta V}{\Delta W_{abs}} = \frac{r}{r+R} \frac{\beta E}{2 \ell L_2 \sigma_0 \left(1 + \beta E^2 \frac{r}{r+R}\right)} \quad (9)$$

où - ΔW_{abs} est l'énergie incidente absorbée par l'élément détecteur en W. C'est en fait dans ce terme qu'il faudrait faire intervenir les effets de fréquence cités plus haut.

- ℓ est la largeur de l'échantillon en cm

- L_2 est la longueur de l'échantillon en cm

Si l'on se place dans les conditions d'une polarisation en courant de l'échantillon, c'est à dire si $r \gg R$ et si l'on exprime le champ électrique statique appliqué au cristal en fonction de la tension V , il vient pour la réponse R_e :

$$R_e = \frac{\beta V}{2v\sigma} \quad (10)$$

où - v est le volume du cristal en cm^3

- σ est la conductivité en $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ au point de polarisation considéré.

II-4.2. Bruit de l'élément détecteur.

Nous supposerons dans la suite que l'élément détecteur présente une réponse $R_e = \frac{\Delta V}{\Delta P}$. D'autre part nous définirons notre système pour l'instant, comme un élément détecteur à Antimoniure d'Indium, plongé dans l'hélium liquide au sein d'un cryostat. Nous considérerons que la surface de l'élément détecteur est A et que la fenêtre supérieure du cryostat est vue sous un angle solide Ω par le cristal d'Antimoniure d'Indium. Nous allons donner dans ce qui suit les différentes sources de bruit que l'on peut envisager.

(a) Bruit Johnson.

Toute résistance présente une tension efficace de bruit V_J , définie par :

$$V_J = \sqrt{4kTRB} \quad (11)$$

- où :
- k est la constante de Boltzmann
 - T est la température de l'élément détecteur
 - R est la résistance de l'élément détecteur
 - B est la bande électronique d'analyse

On obtient dans ces conditions, la puissance équivalente de bruit Johnson par :

$$P_J = \frac{V_J}{R_e} = \frac{\sqrt{4kTRB}}{R_e} \quad (12)$$

(b) Radiation du corps noir.

Le cristal d'Antimoniure d'Indium est plongé dans l'hélium liquide, mais reçoit les radiations émises par son environnement et notamment par la fenêtre du cryostat à la température de 300 K. Cette puissance équivalente de bruit P_{CN} , peut être calculée à partir de la distribution d'émission du corps noir, la configuration géométrique du détecteur et sa réponse spectrale [PUT 67] :

$$P_{CN} = \frac{2kT}{c\sqrt{3}} \left[\Omega B A \cos \theta \right]^{1/2} \left[v_1^3 - v_2^3 \right]^{1/2} \quad (13)$$

- équation dans laquelle :
- B est la bande électronique d'analyse
 - θ est l'angle d'incidence des radiations
 - v_1 et v_2 sont les limites supérieures et inférieures de détection définies soit par la réponse spectrale du cristal, soit par l'adjonction de filtres placés dans l'hélium.

(c) Shot noise.

Le détecteur est soumis également au bruit dû au courant traversant l'échantillon et donné par [PUT 72]

$$V_I = R (2 e I B)^{1/2} \quad (14)$$

- où :
- e est la charge de l'électron
 - I est le courant de polarisation de l'échantillon.

Ce qui nous amène une puissance équivalente de bruit P_I , dû au courant de polarisation :

$$P_I = \frac{R (2 e I B)^{1/2}}{R_e} \quad (15)$$

Nous avons donné les différentes sources de bruit de l'élément détecteur, la puissance équivalente du bruit résultante sera donnée par la somme des différentes contributions :

$$\text{N.E.P.} = \sqrt{\sum_i P_i^2} \quad (16)$$

Ainsi, en prenant les valeurs numériques qui seront justifiées dans les paragraphes suivants :

$$\text{pour } T = 4 \text{ K, } R = 150 \Omega, R_e = 800 \text{ V/W, } I = 1 \text{ mA, } \Omega = 3,8 \cdot 10^{-4} \text{ st,} \\ \nu_1 = 2500 \text{ GHz, } \nu_2 = 100 \text{ GHz, } A = 4 \text{ mm}^2$$

Nous obtenons pour les différentes sources de bruit :

$$P_J \simeq 2 \cdot 10^{-13} \text{ W/Hz}^{1/2}$$

$$P_{CN} \simeq 2 \cdot 10^{-13} \text{ W/Hz}^{1/2}$$

$$P_I \simeq 2 \cdot 10^{-12} \text{ W/Hz}^{1/2}$$

II - 5. INFLUENCE DE CHAMP MAGNETIQUE.

Nous n'avons pas encore abordé un point important, lié à la concentration en impuretés du cristal. Putley [PUT 65] a mis en évidence une concentration critique $n = N_D - N_A$ du nombre de porteurs libres, au dessus de laquelle les caractéristiques courant - tension ne présentent pas de non linéarités et l'échantillon ne présente pas d'effet bolométrique. Cette concentration critique a été estimée à 10^{14} cm^{-3} par Putley puis confirmée par divers travaux [BIS 82], [DUB 71].

Du fait de la difficulté de trouver des échantillons de concentration nettement en dessous de cette limite, Putley fut le premier à placer un champ magnétique perpendiculaire au champ électrique afin d'augmenter l'effet bolométrique.

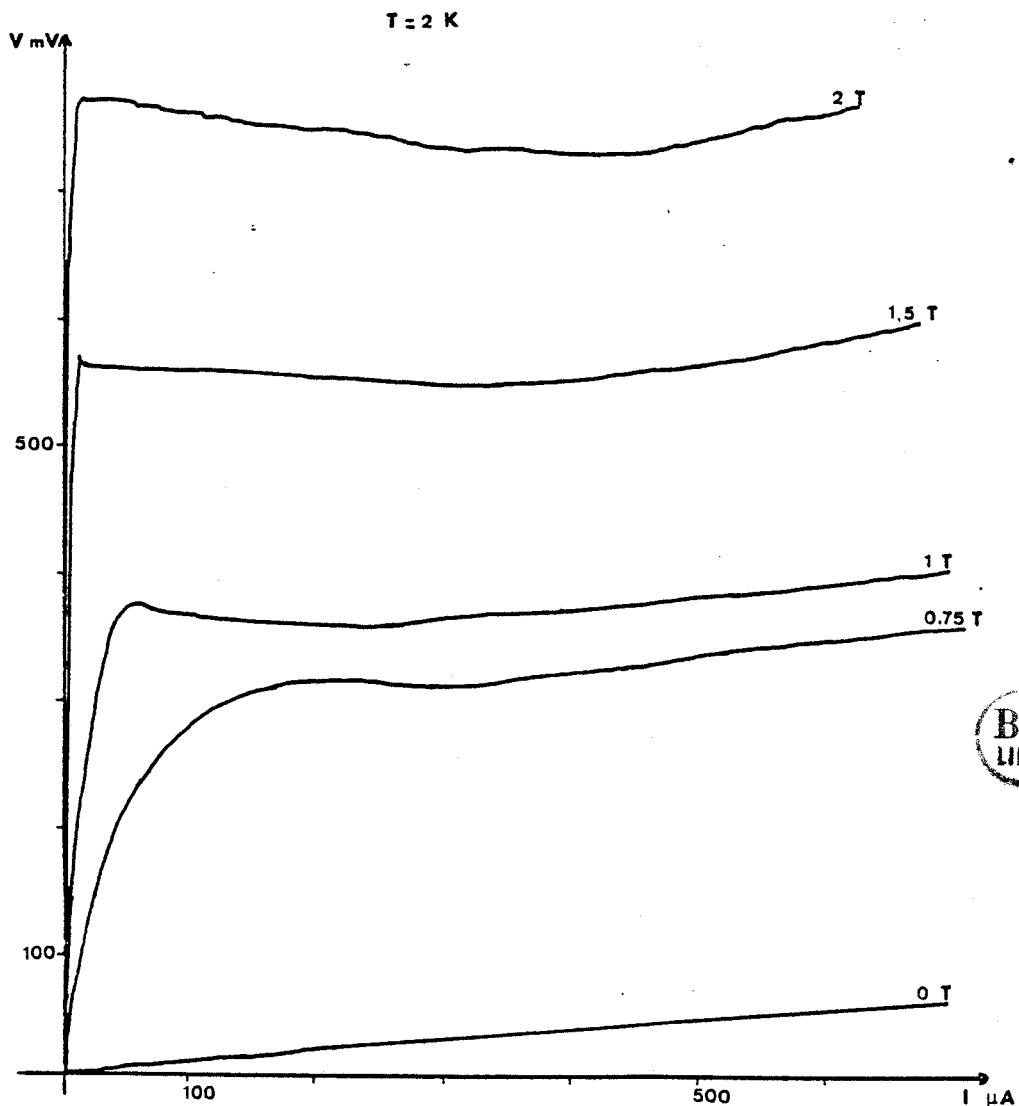


Figure II-3. Influence du champ magnétique sur les caractéristiques courant - tension.

Nous pouvons dégager plusieurs effets du champ magnétique.

- * une magnéto-résistance, mise en évidence dans les caractéristiques courant - tension de la figure II-3.

- * une diminution du nombre apparent de porteurs libres mis en évidence dans des expériences d'effet Hall [BIS 82],

- * une diminution de la mobilité [BIS 82].

D'un point de vue expérimental les conséquences sont les suivantes :

- * augmentation de la résistance et diminution de la conductivité introduisant une augmentation de la réponse (équation 10),

- * diminution du coefficient d'absorption optique α (équation 5).

Il faut donc s'attendre à ce que le bilan des deux effets ci-dessus ne soit positif que pour un domaine de champ magnétique précis, dépendant de la concentration de l'échantillon utilisé.

II - 6. COMPENSATION.

La compensation K est définie comme le rapport du nombre d'accepteurs N_A , au nombre de donneurs N_D , dans le semi-conducteur : $K = \frac{N_A}{N_D}$.

Les concentrations critiques données plus haut, le sont pour des compensations faibles ($K \ll 0,1$). Dans le cas de compensations moyennes ($K \sim 0,5$) ou fortes ($K > 0,5$), il faut reconsidérer les concentrations critiques. Ainsi Gershenzon et al. [GER 82] utilisent des échantillons de compensation $K = 0,95$, avec $N_D = 10^{14} \text{ cm}^{-3}$.

Ce paramètre de compensation est difficilement accessible dans InSb [BIS 82] et revêt cependant une importance capitale. Les fabricants se contentent d'annoncer la pureté de l'échantillon, $n = N_D - N_A$ et le fait de ne pouvoir mesurer la compensation, va nous obliger à tester nos échantillons, même dans le cas où les concentrations annoncées sont faibles.

II - 7. CONCLUSION.

Nous pouvons tirer quelques enseignements de ce chapitre quant à la réalisation de notre détecteur :

- * il y a nécessité de travailler à basse température ($\sim 4K$) et de prévoir l'installation en conséquence,

- * il nous faut des échantillons d'Antimoniure d'Indium de concentration inférieure à 10^{14} cm^{-3} et faiblement compensés. Pour ce dernier point, seuls les essais à 4K pourront nous dire si l'échantillon nous convient,

- * nous pouvons prévoir un champ magnétique, au moins dans un premier temps (selon les caractéristiques d'échantillons que nous pourrions nous procurer),

- * il faut s'attendre à une dégradation des caractéristiques du détecteur pour des fréquences élevées (la limite peut être estimée aux environs de 1000 GHz, dépendant de la puissance du rayonnement incident).

CHAPITRE III

ASPECTS TECHNIQUES

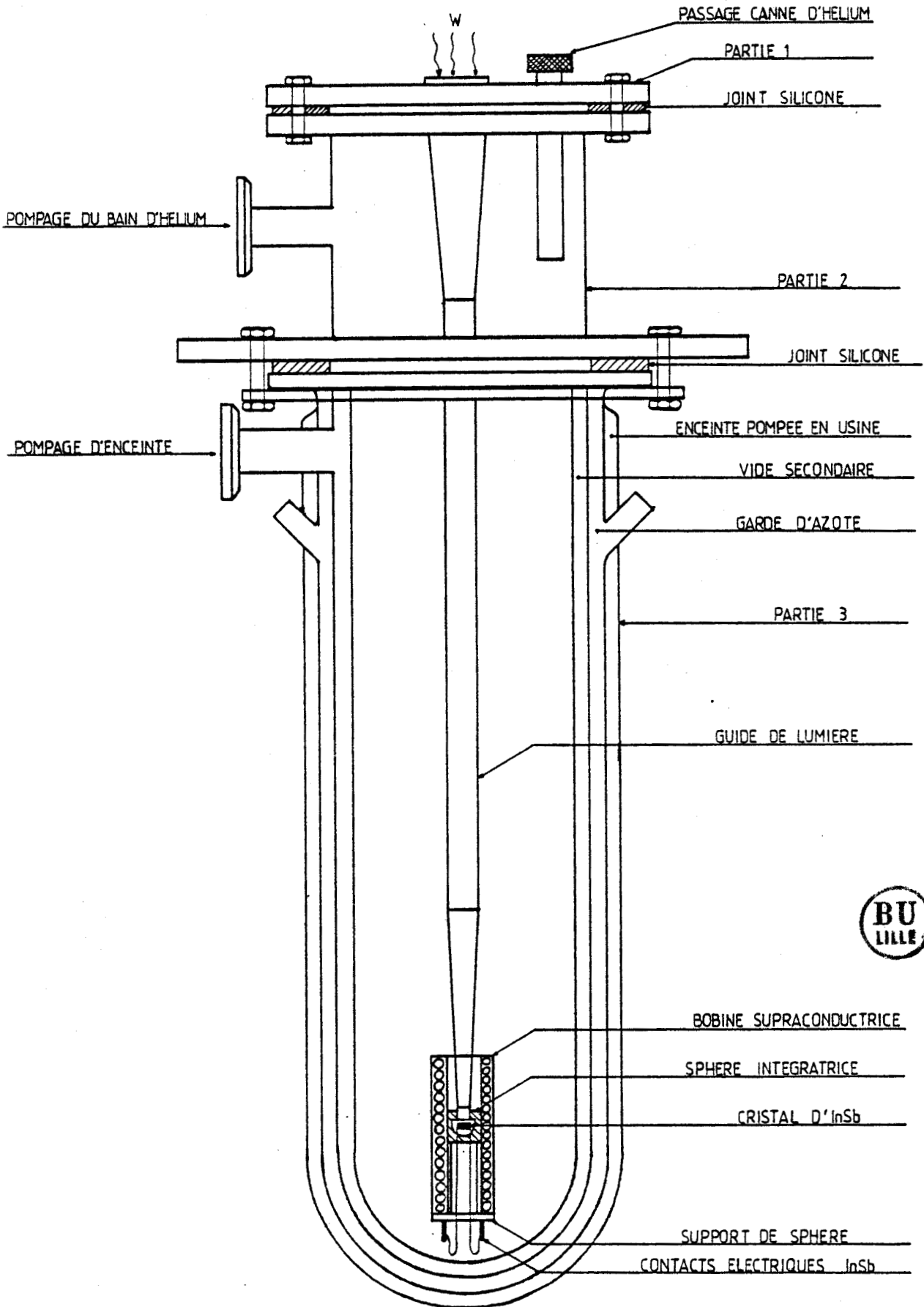


Figure III-1. Montage réalisé.

Nous allons aborder dans ce chapitre les aspects techniques du développement du détecteur. Nous discuterons des moyens cryogéniques mis en oeuvre, de la préparation du cristal d'Antimoniure d'Indium, de la méthode de propagation du rayonnement submillimétrique et de la production du champ magnétique. La figure III-1 représente le montage réalisé.

III - 1. METHODE DE CRYOGENIE.

Comme nous l'avons vu plus haut, notre élément détecteur doit travailler à 4K ce qui suppose d'utiliser de l'hélium liquide. Notre cryostat se compose de deux parties :

* tête de cryostat : l'ensemble est constitué de 2 pièces en acier inoxydable :

- (1) : une flasque sur laquelle vient se fixer la ligne hyperfréquence, le passage de la canne d'hélium et l'ensemble de la connectique (signal, passages de courant pour le champ magnétique, mesure de température).
- (2) : un support de flasque (1), fixé à demeure sur le cryostat et muni d'une bride pour le pompage du bain d'hélium.

Les étanchéités sont réalisées à l'aide de joints silicone de 2 mm d'épaisseur. L'ensemble des pièces (1) et (2) de la figure III-1, permet un démontage aisé par le haut (pour effectuer des changements de cristaux par exemple).

* cryostat : la partie (3) est un double cryostat KGZ 100 Schott d'une longueur de 800 mm et d'un diamètre intérieur de 100 mm, constitué de l'intérieur vers l'extérieur :

- d'une enceinte prévue pour contenir l'hélium liquide
- d'une enceinte à vide qu'il faut pomper avec une pompe à diffusion et une pompe à palettes
- d'une enceinte prévue pour contenir de l'azote liquide
- d'une enceinte à vide pompée en usine.

Nous plaçons deux résistances au carbone le long de la ligne hyper-fréquence, l'une au dessus de la bobine et l'autre au niveau d'hélium liquide maximal.

Ceci nous permet de vérifier le niveau d'hélium au moment du transfert et de contrôler la température lorsque l'on pompe sur le bain.

Un remplissage nécessite 4,5 l d'hélium et nous permet une autonomie de 10 h en travaillant à 4K et 7h à 2K.

III - 2. CRISTAL D'ANTIMONIURE D'INDIUM.

Nous avons testé des cristaux de diverses provenances et concentrations. Le tableau de la figure III-2 donne un récapitulatif des différentes plaquettes de monocristal de type n, à partir desquelles nos échantillons ont été taillés.

fournisseur	concentration/cm ³	mobilité cm ² V ⁻¹ s ⁻¹	Identification
M.C.P. GB	6-9.10 ¹³	84 000	BIS
M.C.P. GB	0,7-1,4.10 ¹⁴		δ
M.C.P. GB	3-5.10 ¹³	313 000	ISC 326
COMINCO USA	3-6.10 ¹³	500 000	CO

Figure III-2. Caractéristiques des monocristaux d'InSb de type n.

La découpe des cristaux se fait à l'aide d'une scie à fil et le polissage est mécanique (aucun de nos échantillons n'a été traité chimiquement). Les contacts électriques sur l'élément sont réalisés par la soudure sous microscope, de fils de 7/100 mm de diamètre, à l'aide d'Indium pur. Les dimensions de nos cristaux sont de l'ordre : 4 x 4 x 1 mm³. L'épaisseur de 1 mm provient de l'épaisseur de la plaquette du monocristal (de l'ordre de 1 mm), mais ne paraît pas être un handicap dans notre cas. En effet, le coefficient d'absorption optique α vaut 0,3 cm⁻¹ à 100 μ et l'épaisseur optimale peut être

donnée selon Putley [PUT 65], par $\alpha t \approx 1$. Nous pourrions penser que l'on a intérêt à augmenter l'épaisseur de l'échantillon, pour augmenter l'absorption du cristal. Notons cependant que :

- la réponse du détecteur est liée à la résistance du cristal (équation (10)),
- nous devons amplifier le signal détecté après le cristal d'InSb. La plupart des amplificateurs bas bruit demandent des impédances de source élevées comme nous pourrions le voir par la suite.

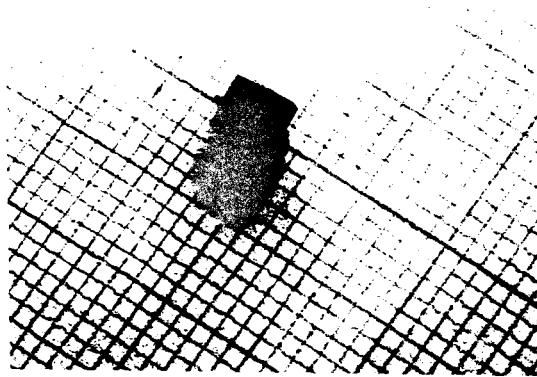


Figure III-3. Cristal d'Antimoniure d'Indium.

Nous pouvons faire deux remarques quant à l'utilisation de InSb.

* InSb fonctionnant comme un bolomètre électronique (voir chapitre II) et l'hélium étant transparent aux ondes électromagnétiques dans le domaine submillimétrique, nous n'avons pas prévu d'enceinte étanche pour le cristal.

* Pour éviter les contraintes thermiques sur le cristal, ce dernier n'est fixé sur aucun support, mais tenu par ses fils de connexion.

Ces deux mesures permettent d'avoir une mise à température sûre du cristal et améliorent la fiabilité (le cristal ne risque pas de casser lors du choc thermique inévitable durant le transfert d'hélium).

III - 3. GUIDE DE LUMIERE - COUPLAGE AU CRISTAL.

Le domaine d'utilisation que nous nous sommes fixé dans ce travail est : 100 GHz à 1000 GHz. Cette région du spectre est située entre les domaines microonde et infrarouge pour lesquels les techniques de propagation habituellement rencontrées sont :

- * guides d'onde standard
- * méthode de propagation optique

Pour notre cas, les guides standard sont à proscrire pour 2 raisons :

- * l'atténuation qu'ils engendrent
- * les difficultés de fabrication compte tenu des dimensions.

La technique utilisable alors est le surdimensionnement du guide. Nous indiquons figure III-4, les atténuations des guides standard et surdimensionnés [KRO 67] .

Structure du guide	Atténuation théorique en dB/m pour $\lambda_0 =$				surface effective du guide	Modes
	4 mm	2 mm	1 mm	0,5 mm		
guide standard	2	4,6	17	48	$\sim 0,28 \lambda_0^2$	1 mode
guide surdimensionné par 10	0,11	0,24	0,88	2,5	$\sim 28 \lambda_0^2$	plusieurs modes
guide surdimensionné par 15	0,057	0,2	0,6	1,7	$\sim 63 \lambda_0^2$	plusieurs modes

Figure III-4. Atténuation théorique des guides standard et surdimensionnés, pour le mode fondamental.

Nous remarquons que les guides surdimensionnés présentent des atténuations théoriques inférieures aux guides standard, aux fréquences d'intérêt. D'autre part, les dimensions plus grandes permettent une fabrication aisée.

La propagation optique du rayonnement appliquée au domaine submillimétrique présente quant à elle quelques problèmes. En effet, la tâche de focalisation que l'on peut obtenir est limitée par les effets de diffraction et peut s'exprimer par :

$$d = 1,2 \lambda \frac{F}{D} \quad (17)$$

où d est le diamètre de la tache de focalisation

F est la focale de l'optique

D est le diamètre du faisceau à l'entrée de l'optique.

Dans notre cas, la longueur du cryostat étant de 800 mm, la focale de l'optique doit être au minimum de 1 m. La fenêtre d'entrée du cryostat, fixant le diamètre D de l'équation (17), est liée au bruit P_{CN} des radiations du corps noir (équation (13)) et ne peut dépasser 20 mm. Dans ce cas, à 1000 GHz, la tache de focalisation est de $d = 18$ mm, ce qui n'est pas acceptable.

Cette technique de propagation optique serait réalisable si nous disposions d'un cryostat à fenêtre pour lequel le rayonnement incident entre d'une façon perpendiculaire. Ceci permet d'avoir une focale d'une dizaine de centimètres et de réduire la tache de focalisation.

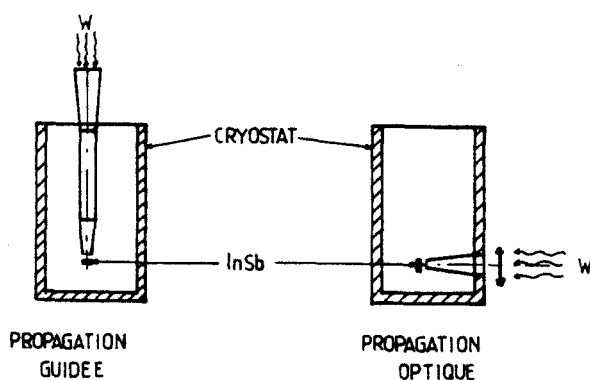


Figure III-5. Transmission guidée - transmission optique.

Nous nous sommes donc arrêtés à une technique de propagation en guide surdimensionné, de diamètre intérieur 10 mm. Le choix du matériau du guide est fait sur un compromis conduction thermique - conductivité électrique. En effet, les pertes thermiques \emptyset se mettent sous la forme :

$$\emptyset = \lambda \frac{S}{L} (T_1 - T_2) \quad (18)$$

- où - λ est le coefficient de conductivité thermique du matériau
- S et L surface et largeur du guide
- $(T_1 - T_2)$ gradient de température.

Nous présentons figure III-6, la conductivité thermique et la résistivité de l'acier inoxydable et du cupronickel [HAND 74]

Matériau	conductivité thermique $W m^{-1} K^{-1}$	résistivité électrique $\Omega . cm$
Acier inoxydable type 304	334	72.10^{-3}
Cupronickel 30 %	543	35.10^{-3}

Figure III-6. Comparaison de l'acier inoxydable et du cupronickel.

Le choix du matériau s'est porté sur le cupronickel présentant un bon compromis.

Le guide est équipé dans ses parties supérieure et inférieure de deux cornets d'adaptation réalisés en électroformage et dont les dimensions sont :

cornet supérieur : L = 220 mm \varnothing_{\max} = 20 mm \varnothing_{\min} = 10 mm
cornet inférieur : L = 150 mm \varnothing_{\max} = 10 mm \varnothing_{\min} = 4 mm

La longueur du guide, munie de ses deux cornets est de 900 mm. Ceci nous permet de calculer l'angle solide Ω intervenant dans l'équation (13) :
 $\Omega = 3,8 \cdot 10^{-4}$ st

Le cornet inférieur débouche dans une sphère intégratrice réalisée en plomb et contenant le cristal, ce qui permet d'augmenter l'absorption du cristal [VIS 70]. Cette dernière est placée sur une pièce en Leucoflex ajustée sur le diamètre intérieur de la bobine.

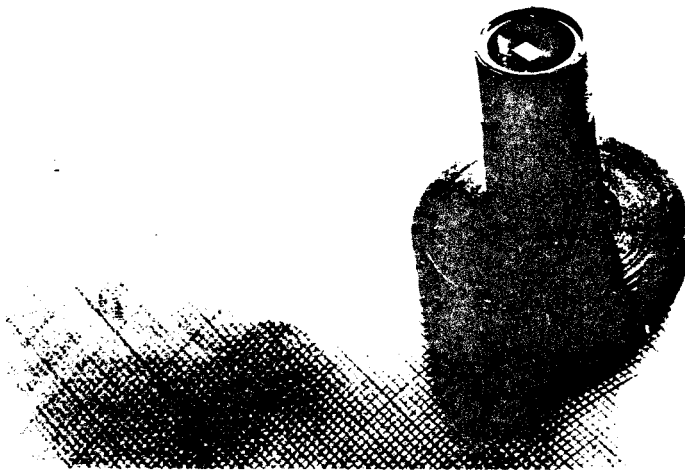


Figure III-7. Cristal d'InSb dans sa sphère intégratrice montée sur son support.

Nous avons effectué des tests de transmission sur la ligne ainsi constituée pour 2 fréquences situées dans le domaine d'intérêt. Les atténuations vraies peuvent être considérées comme inférieures à ces mesures.

F_{GHz}	Atténuation dB
690	5,2
760	3

Figure III-8. Atténuations de la ligne.

La ligne hyperfréquence est fermée à sa partie supérieure par une fenêtre en quartz coupe X d'une épaisseur de 1 mm, matériau qui a été choisi parmi d'autres pour les faibles pertes de transmission et pour la rigidité mécanique qu'il présente.

Atténuation en dB			
F_{GHz}	Mylar 50 μ	Quartz coupe X 1 mm	Teflon 5 mm
560	2,47	0,2	0,6
690	1,1	0,2	1
760	2,5	0,2	1

Figure III-9. Transmission de divers matériaux.

L'ensemble des mesures de transmission a été effectué en utilisant un laser submillimétrique comme source de rayonnement et un détecteur submillimétrique dont la réponse a été supposée linéaire en puissance.

III - 4. CHAMP MAGNETIQUE.

Nous utilisons pour produire le champ magnétique une bobine supraconductrice avec shunt cryogénique, réalisée selon nos spécifications par le Centre d'Etudes Atomiques (C.E.A.) de Saclay.

Cette bobine permet, selon les spécifications du constructeur, d'obtenir un champ maximal de 2,3 T pour un courant de 60 A. N'étant pas équipé d'une installation permettant de vérifier ces spécifications, nous ne pourrions certifier les champs magnétiques qui seront indiqués dans les figures qui suivront.

Les dimensions de la bobine munie de son shunt sont les suivantes :

Longueur : 70 mm
diamètre intérieur : 15 mm
diamètre extérieur : 35 mm

III - 5. SCHEMA ELECTRIQUE.

La figure III-10 donne le schéma électrique adopté.

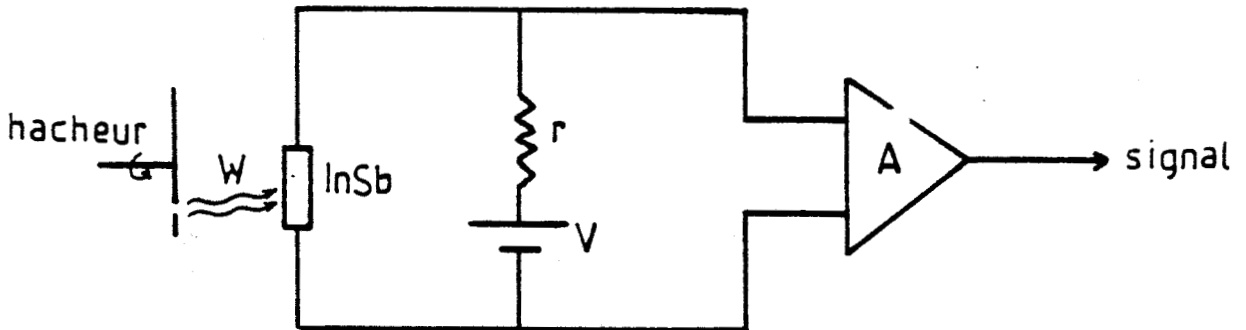


Figure III-10. Schéma électrique.

Nous disposons pour l'amplification de deux modèles : P.A.R. CR 4 et P.A.R. 113. Les figures de bruit respectives des deux modèles sont données figures III-11 et III-12.

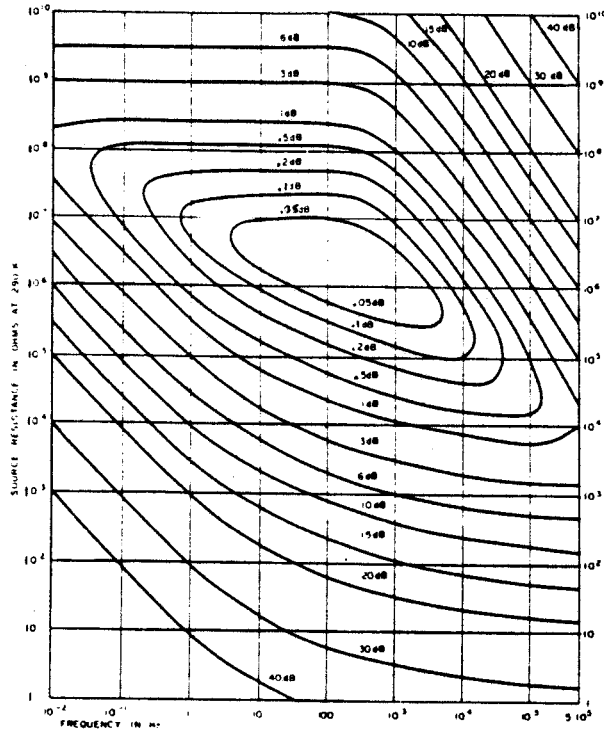


Figure III-11. Figure de bruit PAR modèle 113 document PAR.

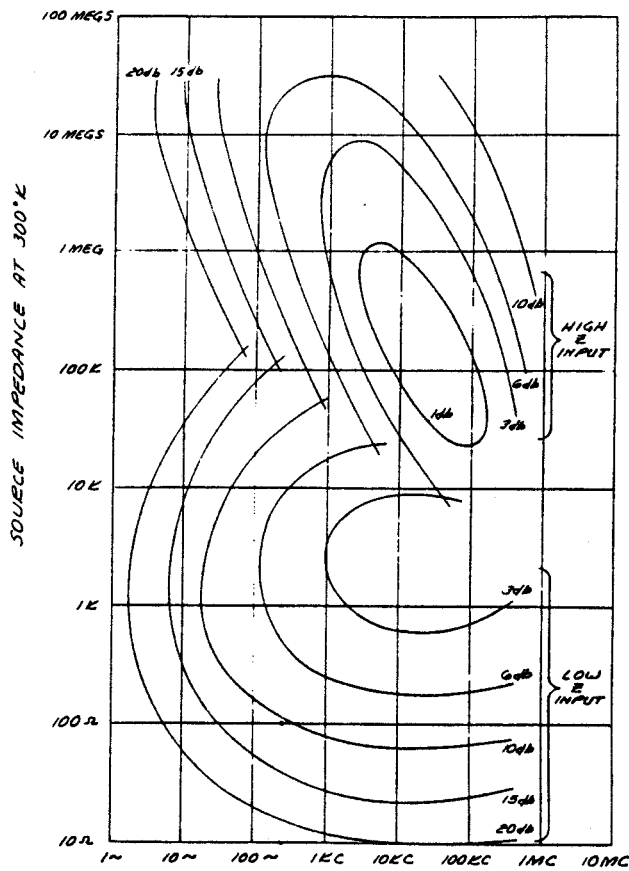


Figure III-12. Figure de bruit PAR modèle CR 4 document PAR.

La figure de bruit de l'amplificateur est déterminée comme suit [PUT 67] : le bruit de l'amplificateur peut-être exprimé par une tension efficace e_A , ramenée à l'entrée, obtenue en divisant la tension de bruit à la sortie par le gain G . e_A varie avec la bande de l'amplificateur et il est commode de définir une résistance équivalente de bruit R_A telle que :

$$e_A^2 = 4 kT R_A B$$

où B est la bande passante d'amplification.

Nous adopterons le schéma équivalent de l'entrée de l'amplificateur de la figure III-13.

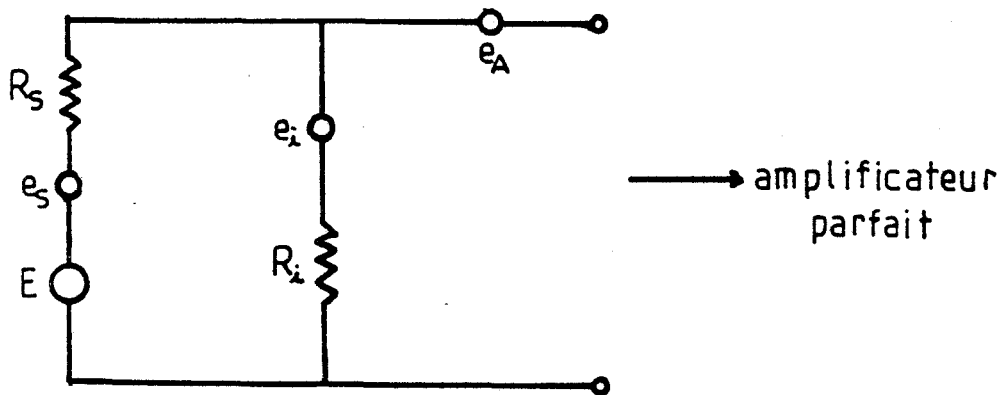


Figure III-13. Schéma équivalent de l'entrée de l'amplificateur.

- dans laquelle :
- E est le signal à amplifier
 - R_S est la résistance de source à la température T_S (cristal d'InSb dans notre cas).
 - e_S est le bruit de la résistance de source. Dans notre cas nous prendrons e_S tel que $e_S^2 = 4 \delta k T_S R_S B$ avec $\delta > 1$ indiquant que le bruit du cristal d'InSb est supérieur au bruit Johnson.
 - R_i est la résistance d'entrée de l'amplificateur.
 - e_i est le bruit Johnson associé à R_i : $e_i^2 = 4 k T R_i B$
 - T est la température de l'amplificateur.

On définit la figure de bruit NF de l'amplificateur comme le rapport signal sur bruit en puissance à l'entrée de l'amplificateur divisé par le rapport signal sur bruit en puissance à la sortie. Par définition : $NF \geq 1$ ($NF = 1$ pour un amplificateur n'introduisant pas de bruit). Nous pouvons alors écrire selon Putley [PUT 67] .

$$NF = 1 + \frac{T}{T_S \delta} \left[\frac{R_S}{R_i} + \frac{R_A}{R_S} \left(1 + \frac{R_S}{R_i} \right)^2 \right] \quad (19)$$

Les figures III-11 et III-12 nous indiquent que pour une fréquence donnée, il existe une résistance de source optimale R_S^0 rendant le bruit de l'amplificateur minimal. Cette valeur optimale de résistance de source R_S^0 est obtenue pour $\frac{dNF}{dR_S} = 0$, c'est à dire :

$$R_S^0 = \left[\frac{R_A R_i}{1 + \frac{R_A}{R_i}} \right]^{1/2} \quad (20)$$

Ceci nous indique que les figures de bruit des figures III-11 et III-12 déterminées pour des résistances de source à 300 K sont encore valables pour des résistances de source à 4 K mais que le facteur de bruit est plus élevé. En effet, en considérant des amplificateurs bas bruit, $R_A \ll R_i$, l'équation (20) se simplifie :

$$R_S^0 = (R_A R_i)^{1/2} \quad (21)$$

En reportant (21) dans (19), on obtient le facteur de bruit NF^0 pour la résistance de source optimale :

$$NF^0 = 1 + \frac{T}{T_S \delta} 2 \left(\frac{R_A}{R_i} \right)^{1/2} \quad (22)$$

Ainsi, si l'amplificateur présente une figure de bruit de 0,05 dB, pour une résistance de source à 300 K, la figure de bruit passe à 1,3 dB pour la même résistance de source, mais à la température $T_S \delta$ de 10 K ($T_S = 2$ K et $\delta = 5$). On voit donc qu'il est important dans notre cas où la température de détecteur va être à 4 K ou moins d'être adapté au mieux à l'amplificateur.

CHAPITRE IV

CARACTÉRISATION ET OPTIMISATION DU DÉTECTEUR

Nous allons dans ce chapitre caractériser notre détecteur, par sa réponse en V/W et sa puissance équivalente de bruit en $W/Hz^{1/2}$, définie comme la puissance incidente donnant un rapport signal sur bruit unité à la sortie du détecteur. Nous ne reviendrons pas sur le problème de cette caractérisation qui a été évoquée au paragraphe II-4. Nous aborderons le problème de deux façons :

* d'un point de vue électrique, à partir des courbes courant - tension de l'élément détecteur, nous calculerons la réponse par la méthode de Kogan (équation 10). Ceci nous permettra de faire une étude qualitative des échantillons.

* d'un point de vue électromagnétique : en envoyant sur le système un rayonnement électromagnétique de densité spectrale connue ; c'est notre méthode des corps noirs. Ceci nous permettra de faire une étude plus quantitative des échantillons.

L'ensemble des courbes présentées dans ce chapitre sont réalisées sur deux échantillons InSb 1 et InSb 2, représentatifs de l'ensemble des tests que nous avons pu faire et découpés respectivement des plaquettes BIS et ISC 326, (voir figure III-2). Les tests sur les échantillons des autres plaquettes ne sont pas donnés pour les raisons suivantes :

* les échantillons de la plaquette δ ont des caractéristiques semblables à celles de la plaquette BIS.

* les cristaux issus de la plaquette CO ne présentent pour ainsi dire pas de "non linéarité", bien que la concentration annoncée soit faible. Nous avons émis l'hypothèse que cette plaquette était compensée (hypothèse, faute de pouvoir effectuer la mesure de la compensation).

IV - 1. REPOSE - METHODE DE KOGAN.

Les caractéristiques courant - tension des deux échantillons ont été tracées à l'aide d'un traceur de courbes selon le schéma de la figure IV-1.

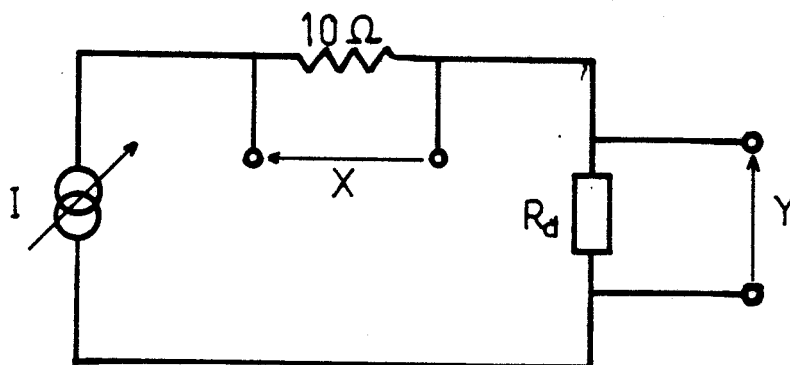


Figure IV-1. Schéma électrique du tracé de caractéristiques.

Dans ce schéma, X et Y sont les deux voies du traceur de courbes, R_d la résistance du détecteur et I le courant généré par une source de courant variable (les impédances d'entrée du traceur sont de 100 M Ω).

Les figures IV-2 à IV-5 montrent les réseaux de caractéristiques ainsi obtenus pour des températures de 4K et 2K, pour les deux échantillons, avec le champ magnétique pour paramètre. Il faut noter que les irrégularités dans les courbes ($\frac{dV}{dI} < 0$) ne sont pas dues aux conditions de manipulations, mais reflètent un comportement du semi-conducteur : elles sont présentes lorsque l'on augmente et lorsque l'on diminue le courant I.

Des caractéristiques communes se dégagent de ces réseaux :

- * pour de faibles courants, il existe une partie de courbe ohmique.
- * il existe une plage de courant dans laquelle les courbes présentent des caractéristiques non linéaires.
- * enfin, pour des courants élevés, les courbes redeviennent quasiment linéaires.
- * l'augmentation du champ magnétique et l'abaissement de la température donnent des effets de non linéarité plus marqués.

Afin de cerner plus précisément les effets du champ magnétique et de la température, nous avons reporté, figures IV-6 à IV-9, la résistivité en fonction du champ électrique ($E \equiv \frac{V}{L}$, L longueur de l'échantillon).

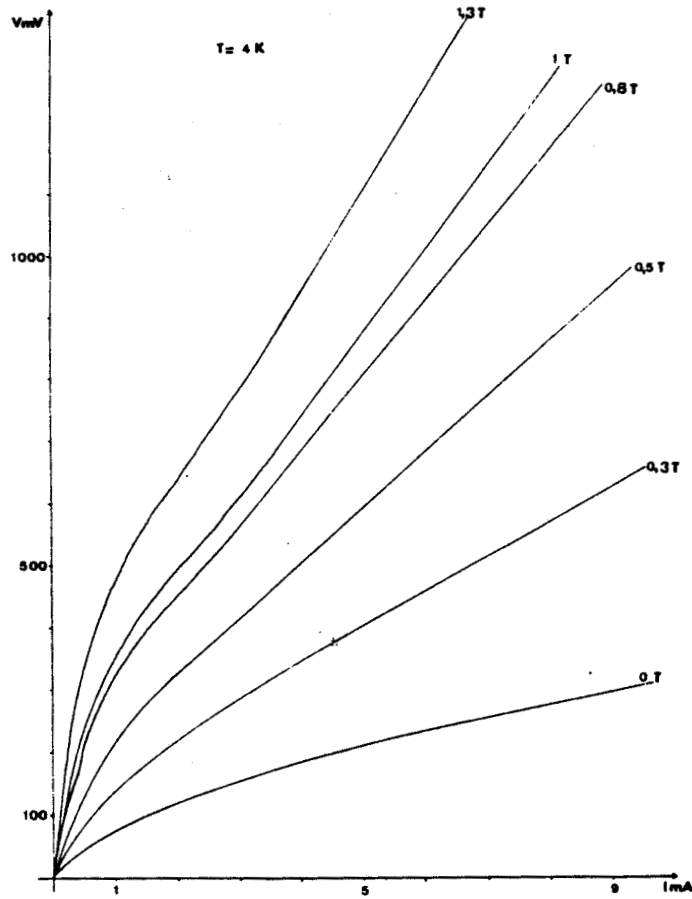


Figure IV-2. InSb 1 courbes courant-tension B comme paramètre.

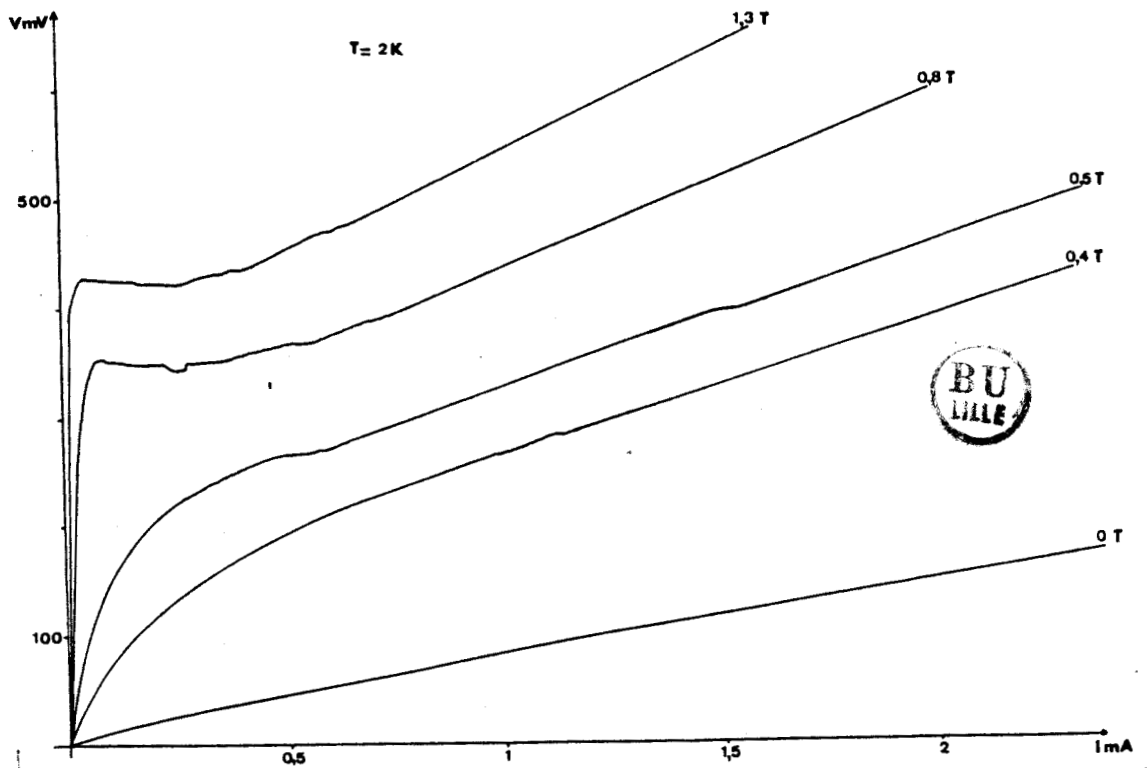


Figure IV-3. InSb 1 courbes courant-tension B comme paramètre.

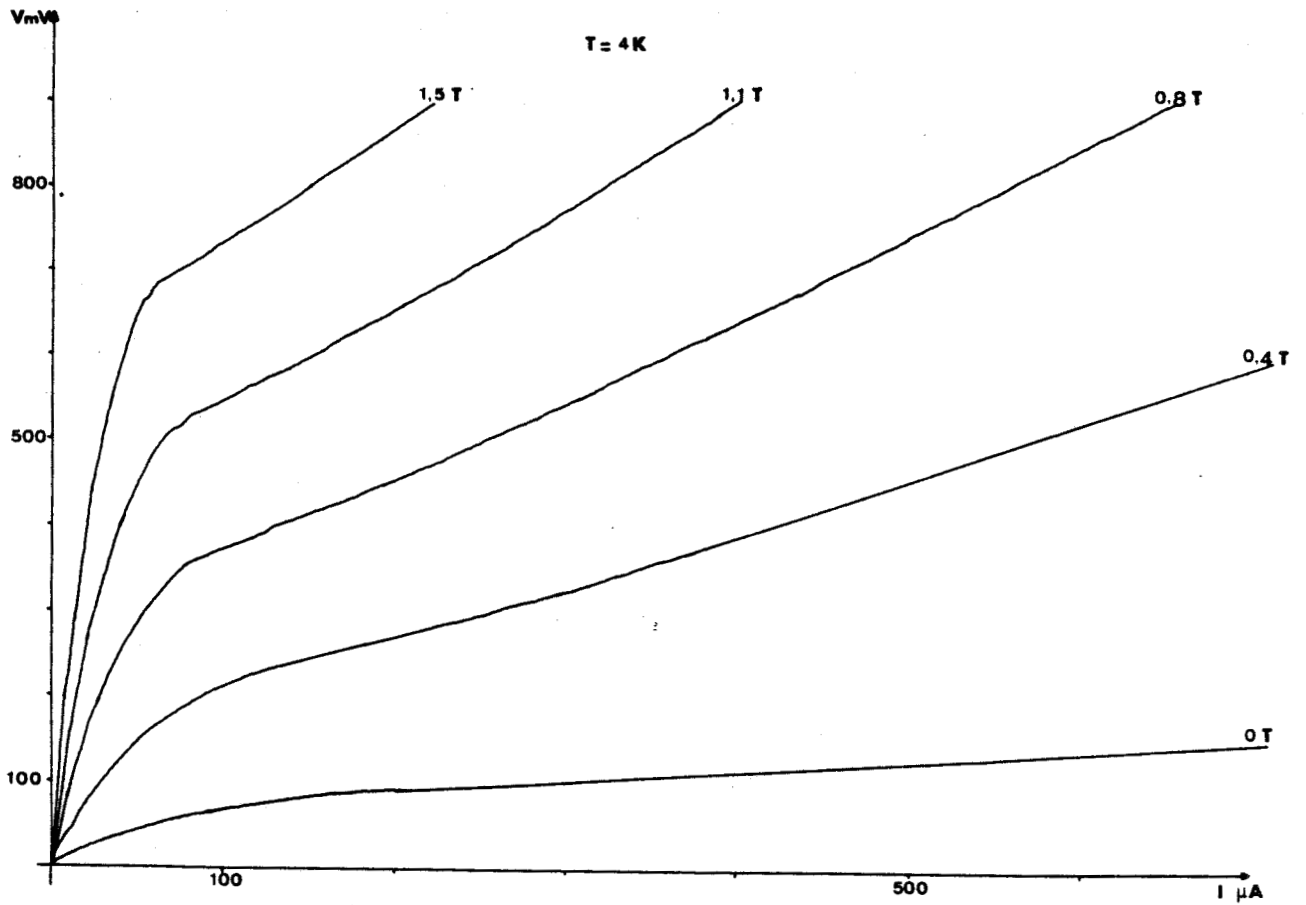


Figure IV-4. InSb 2 courbes courant-tension B comme paramètre.

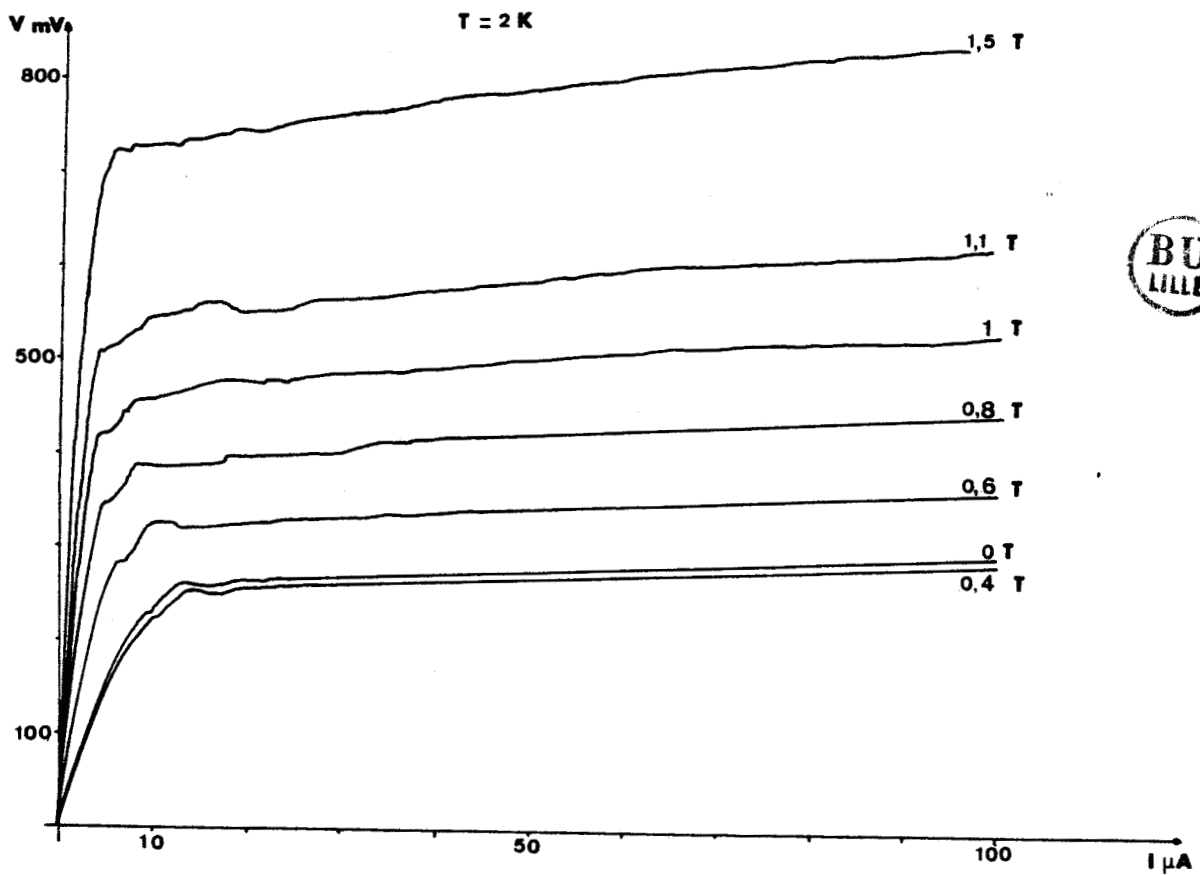


Figure IV-5. InSb 2 courbes courant-tension B comme paramètre.

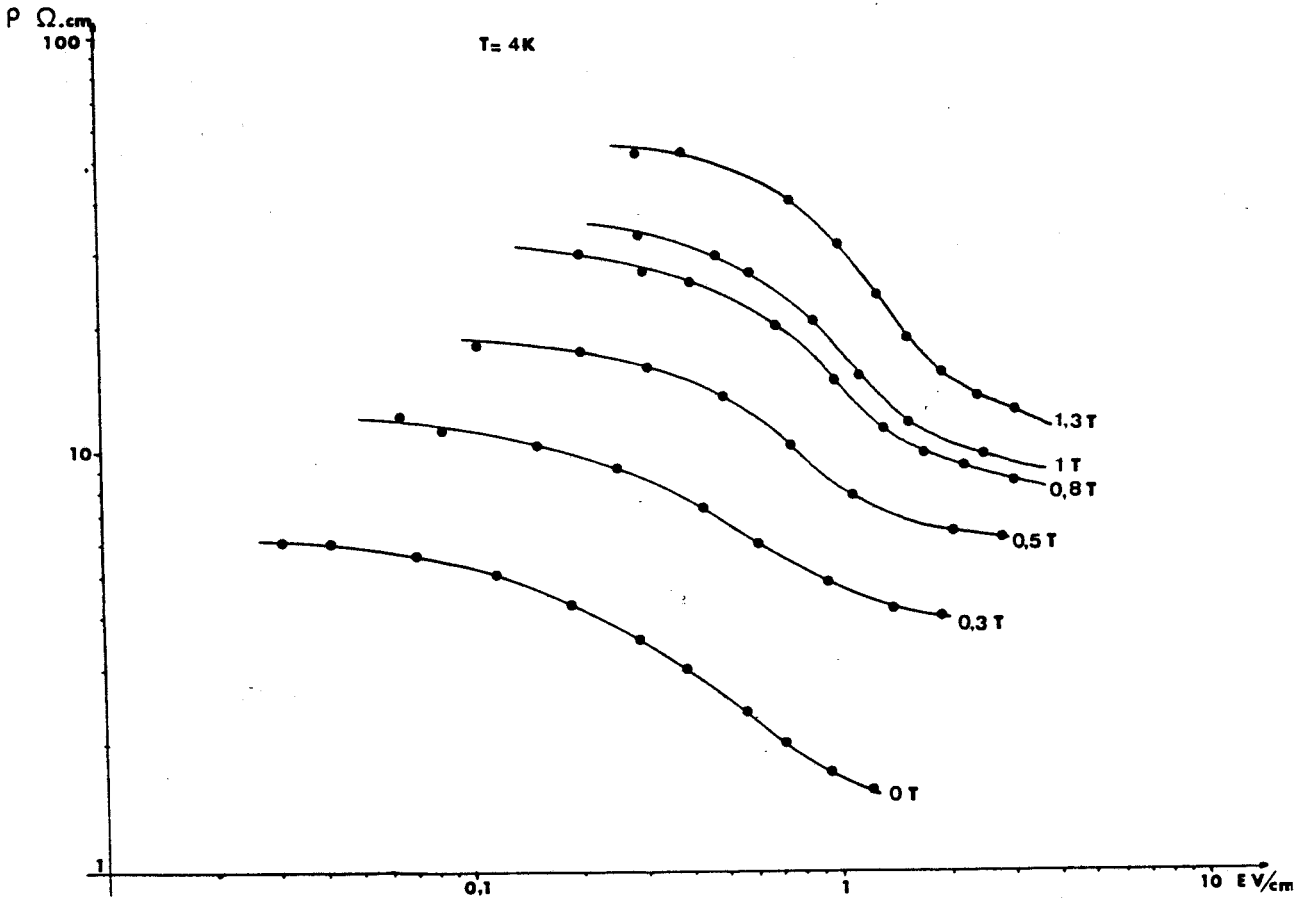


Figure IV-6. InSb 1 résistivité en fonction du champ électrique, B comme paramètre.

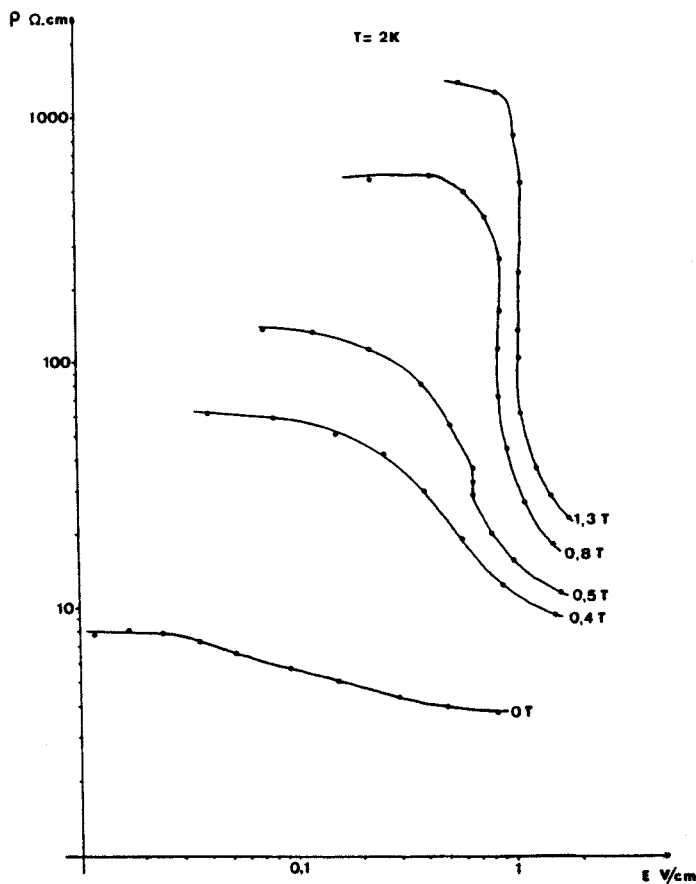


Figure IV-7. InSb 1 résistivité en fonction du champ électrique, B comme paramètre.

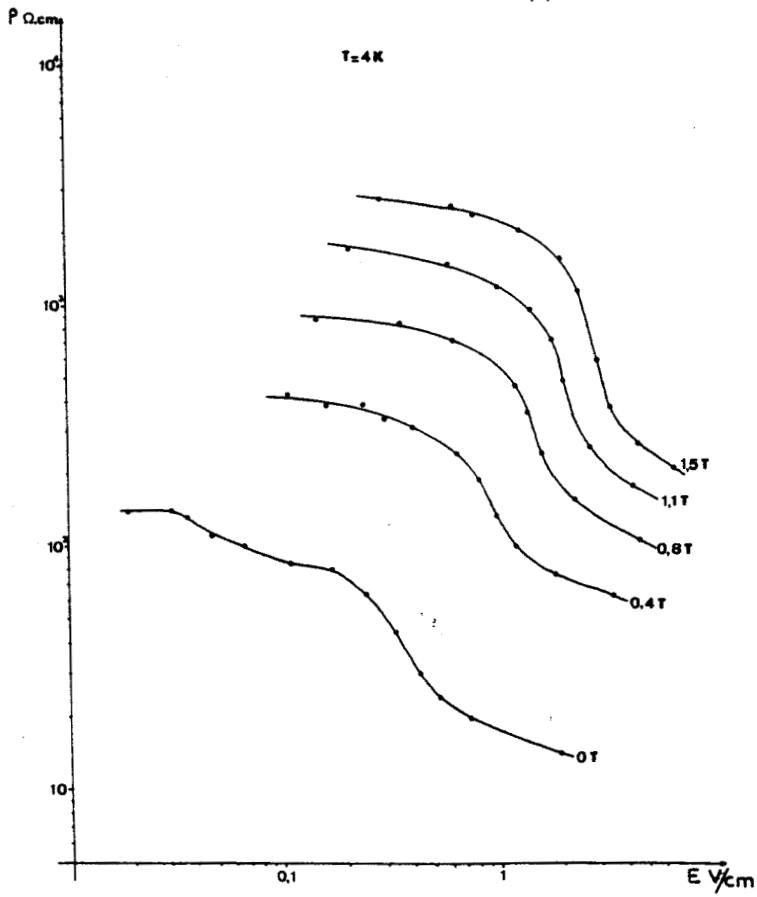


Figure IV-8. InSb 2 résistivité en fonction du champ électrique, B comme paramètre.

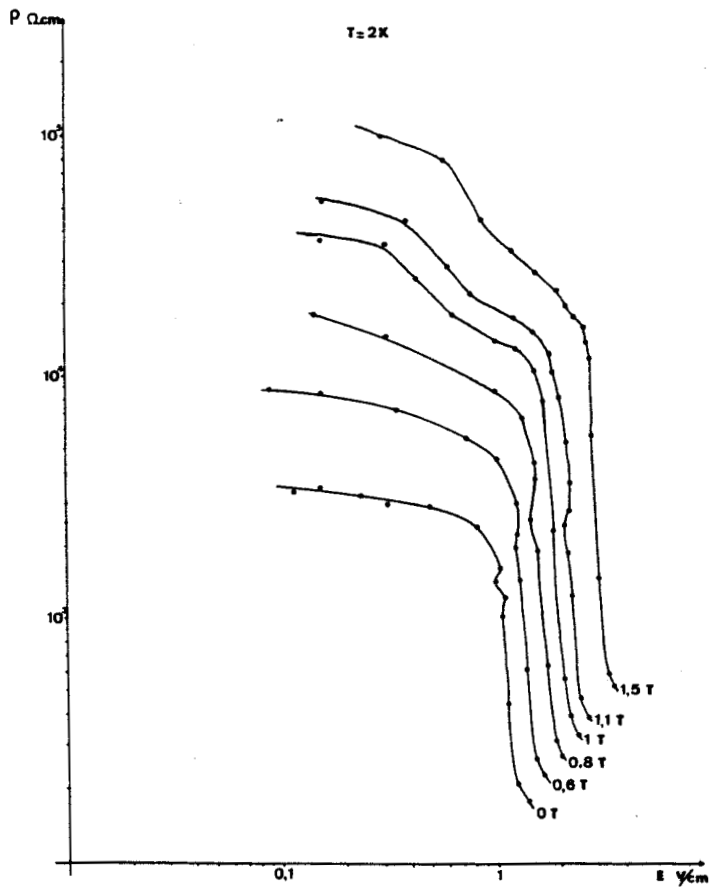


Figure IV-9. InSb 2 résistivité en fonction du champ électrique, B comme paramètre.

A la vue des figures IV-6 à IV-9, nous pouvons noter que :

* les effets du champ magnétique et de la température sont d'augmenter la résistivité et les pentes $\frac{d\rho}{dE}$.

* la comparaison des deux échantillons montre que InSb 2 a des résistivités plus élevées, quels que soient la température et le champ magnétique.

* InSb 2 présente une décroissance de la résistivité qui s'effectue en deux temps (pour une température de 4K et sans champ magnétique ; figure IV-8).

Les figures IV-10 à IV-13 présentent les réponses calculées à l'aide de l'équation (10), pour les deux échantillons, à 4K et à 2K, en fonction de la polarisation et avec le champ magnétique comme paramètre. Nous pouvons noter comme précédemment :

* une augmentation de la réponse en fonction du champ magnétique et de l'abaissement de la température.

* les réponses de InSb 2 sont plus élevées que celles de InSb 1.

* La courbe de réponse de InSb 2 à 4K et sans champ magnétique, figure IV-12, présente deux maximums.

Il nous faut cependant rappeler quelques points :

* la méthode de Kogan est développée dans le seul but de trier nos échantillons. Elle nous a ainsi permis d'éliminer les cristaux provenant de la plaquette CO et de trouver un cristal, InSb 2 se démarquant notablement de l'ensemble des échantillons testés.

* Cette méthode de calcul de la réponse est purement fictive et ne tient pas compte des effets de fréquence cités plus haut ; coefficient d'absorption optique α , pertes de propagation, pertes dans le couplage du rayonnement au cristal.

Ces quelques points nous ont poussé à développer une méthode de mesure de la réponse se rapprochant plus des conditions réelles d'utilisation et que nous allons expliciter dans le paragraphe qui suit.

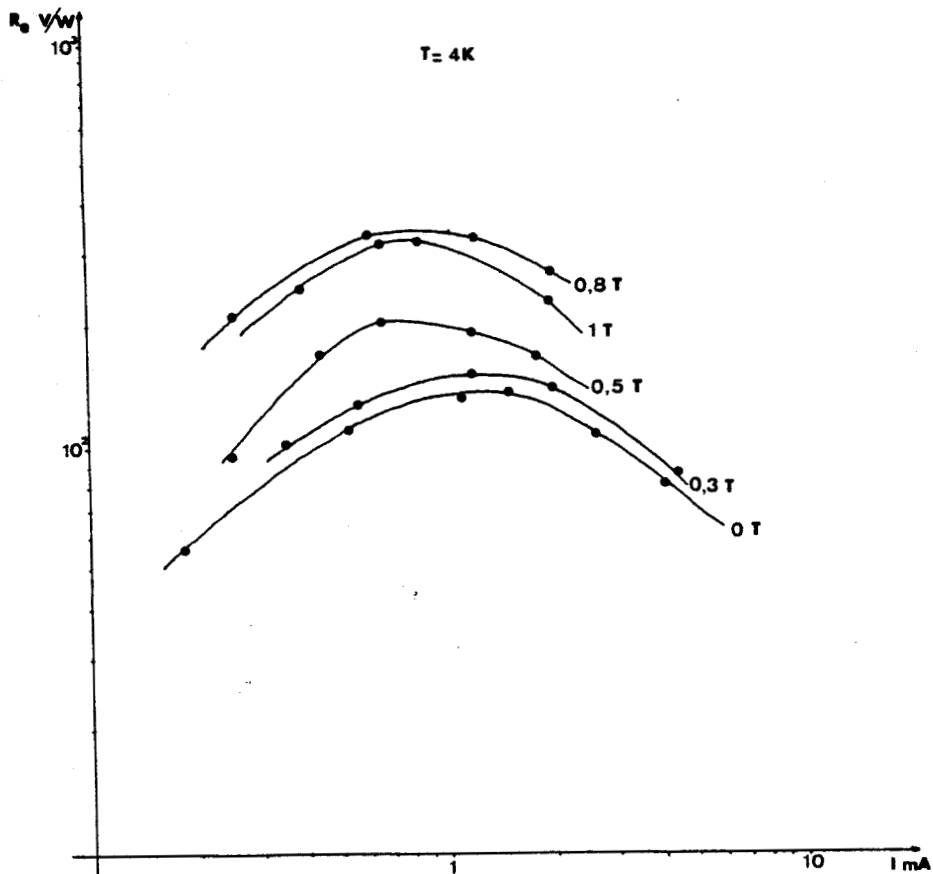


Figure IV-10. InSb 1 réponse, Méthode de Kogan, B comme paramètre.

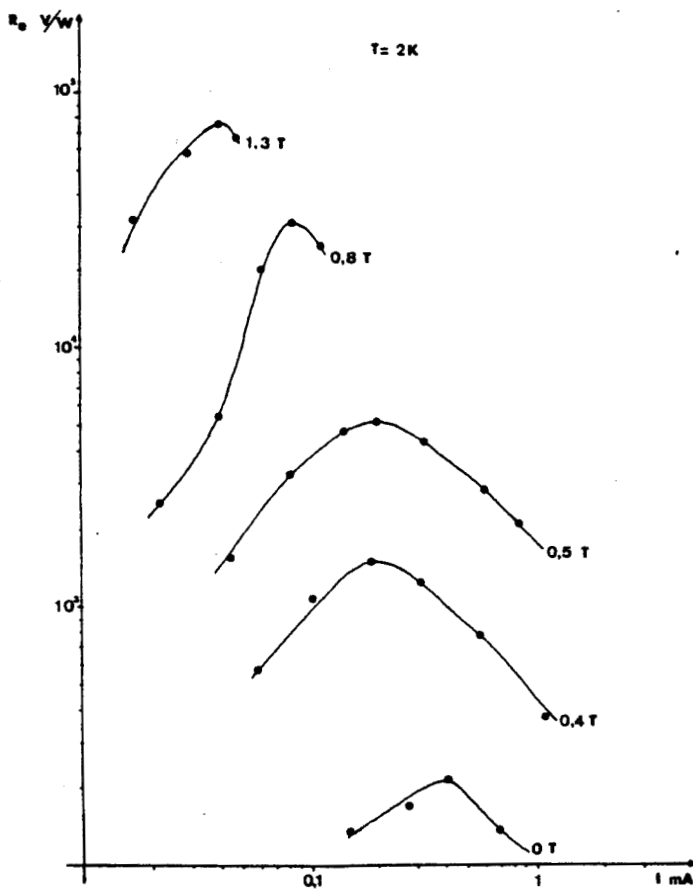


Figure IV-11. InSb 1 réponse, Méthode de Kogan, B comme paramètre.

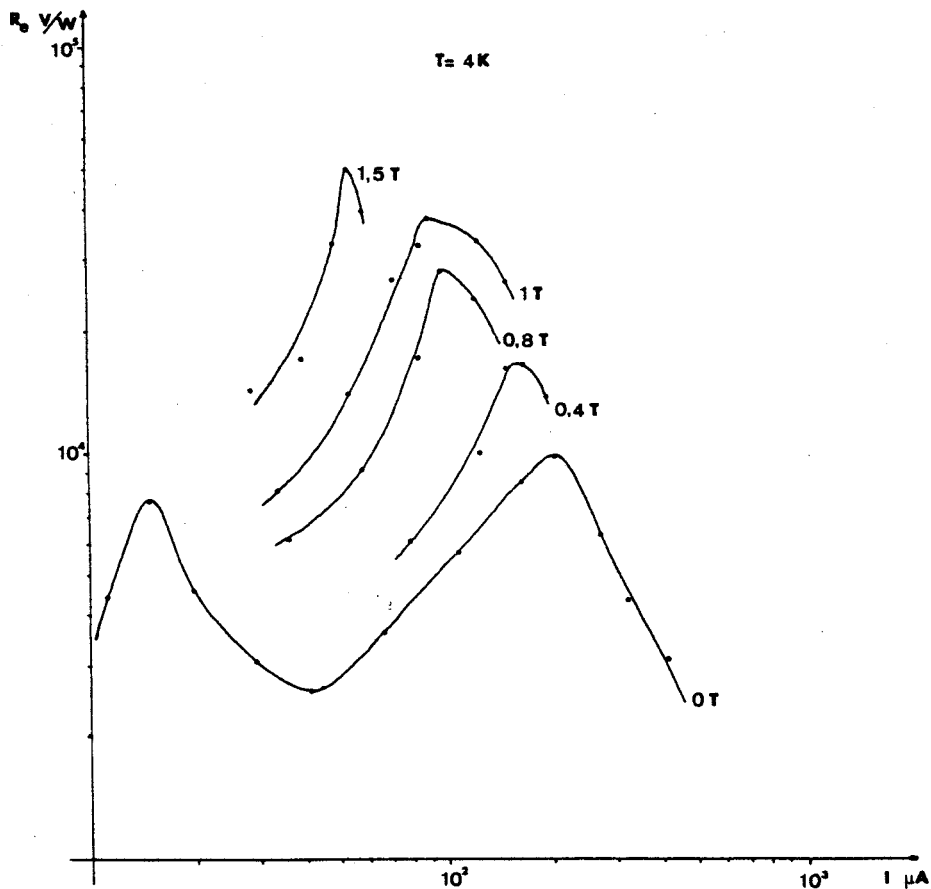


Figure IV-12. InSb 2 réponse, Méthode de Kogan,
B comme paramètre.

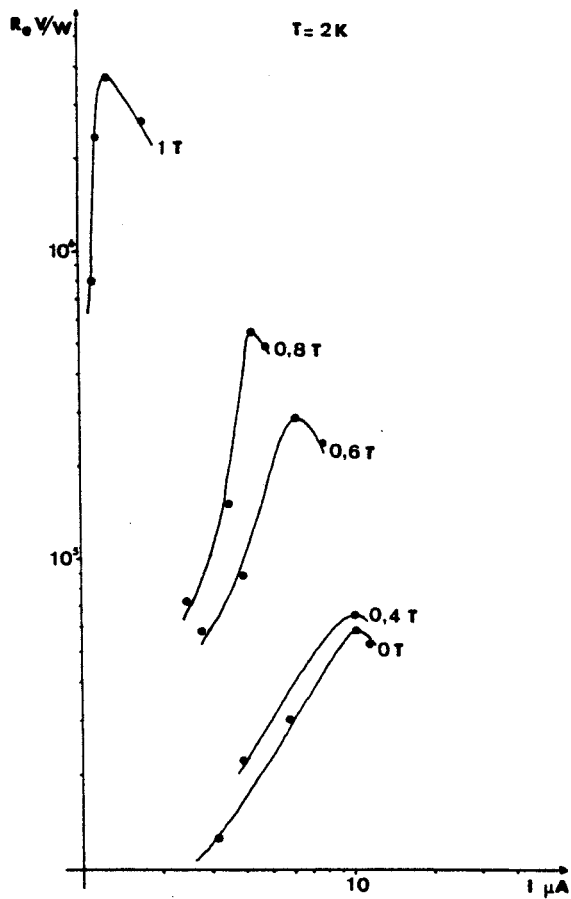


Figure IV-13. InSb 2 réponse, Méthode de Kogan,
B comme paramètre.

IV - 2. REPONSE ET PUISSANCE EQUIVALENTE DE BRUIT - METHODE
DES CORPS NOIRS.

La méthode que nous avons mise au point permet de mesurer simultanément la réponse du système et la puissance équivalente de bruit. Le système étant considéré comme le détecteur muni de son préamplificateur.

Le rapport signal sur bruit peut se mettre sous la forme [PUT 67]

$$\left(\frac{S}{B}\right)^2 = \frac{R_e^2 a^2 p^2}{4\delta k T_d R_d B F_A}$$

- où
- R_e est la réponse du détecteur en V/W
 - P est la puissance de l'onde incidente
 - a est la fraction de la puissance incidente effectivement absorbée par le cristal, rendant compte des pertes de propagation dans la ligne, du couplage de l'onde au cristal et du coefficient d'absorption optique α (dans tous les cas $a < 1$)
 - F_A est le facteur de bruit de l'amplificateur (figures III-11 et III-12).
 - $4k T_d R_d B$ est le bruit Johnson associé à la résistance R_d du détecteur à une température T_d et dans une bande électronique B .
 - δ est un coefficient supérieur à 1 indiquant que le bruit Johnson est une limite qui n'est pas atteinte (bruit dû au courant de polarisation et aux radiations du corps noir)

Dans ce cas la puissance équivalente de bruit ou N.E.P. est définie comme la puissance incidente donnant un rapport signal sur bruit unité et s'exprime par :

$$N.E.P. = \frac{\sqrt{4 \delta k T_d R_d B F_A}}{R_e} \quad (23)$$

Il nous faut développer une méthode de mesure de réponse incluant le coefficient a . La mesure du bruit du système nous donnera alors la puissance équivalente de bruit.

Nous devons pour ce faire utiliser une source de rayonnement submillimétrique dont le spectre et la puissance soient connues. Du point de vue de la connaissance de la fréquence le problème ne se posait pas : nous pouvions disposer de lasers submillimétriques. Par contre il nous aurait fallu pour utiliser de telles sources, les étalonner en puissance avec un détecteur à cellule de Golay par exemple que nous n'avions pas à notre disposition au laboratoire. Pour remédier au problème posé, nous avons développé une expérience utilisant les propriétés du rayonnement du corps noir qui présente l'avantage d'avoir un spectre d'émission et une puissance connus. Nous allons faire quelques rappels sur l'émission du corps noir avant de présenter l'expérience réalisée.

IV-2.1. Emission du corps noir - Expérience réalisée.

La densité spectrale d'énergie du corps noir E , peut se calculer à l'aide de la formule de Planck :

$$E_{\nu} = \frac{2h\nu^3}{c^2} \frac{1}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1} \quad (24) \quad \text{ou} \quad E_{\lambda} = \frac{2hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{\exp\left(\frac{hc}{k\lambda T}\right) - 1} \quad (24 \text{ bis})$$

- où
- h est la constante de Planck : $h = 6,62 \cdot 10^{-34}$ J.s
 - c est la vitesse de la lumière : $c \approx 3 \cdot 10^8$ m/s
 - k est la constante de Boltzmann : $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ J.K⁻¹.

Si l'on se réfère au schéma de la figure IV-14 pour calculer la puissance reçue par un récepteur de surface dS' , due au rayonnement d'un corps de surface dS .

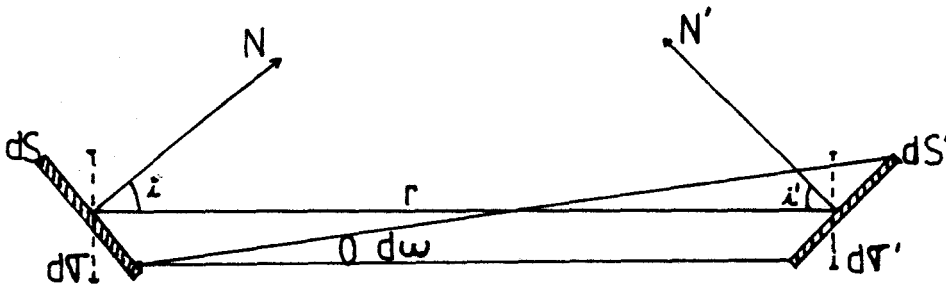


Figure IV-14. Emission du corps noir.

La puissance dW reçue sur le récepteur dS' s'exprime par :

$$dW = e d\alpha d\omega = e dS \cos i \frac{dS' \cos i'}{r^2} \quad (25)$$

où e est la luminance énergétique de la source, ne dépendant que de la nature et de la température de la source. La luminance énergétique s'exprime en fonction de la densité spectrale d'énergie du corps noir par :

$$e_\nu = a_\nu E_\nu \quad (26)$$

où a_ν est le coefficient d'absorption du corps à la fréquence ν . Lorsque le corps est tel que $a_\nu = 1$ pour toutes les fréquences, c'est à dire s'il n'y a ni transmission ni réflexion, ni diffusion, le corps est noir. Pour un corps noir, nous avons donc $e_\nu = E_\nu$, quelle que soit la fréquence ν .

$d\alpha d\omega$ est l'étendue de faisceau ne dépendant que de la géométrie de l'expérience réalisée.

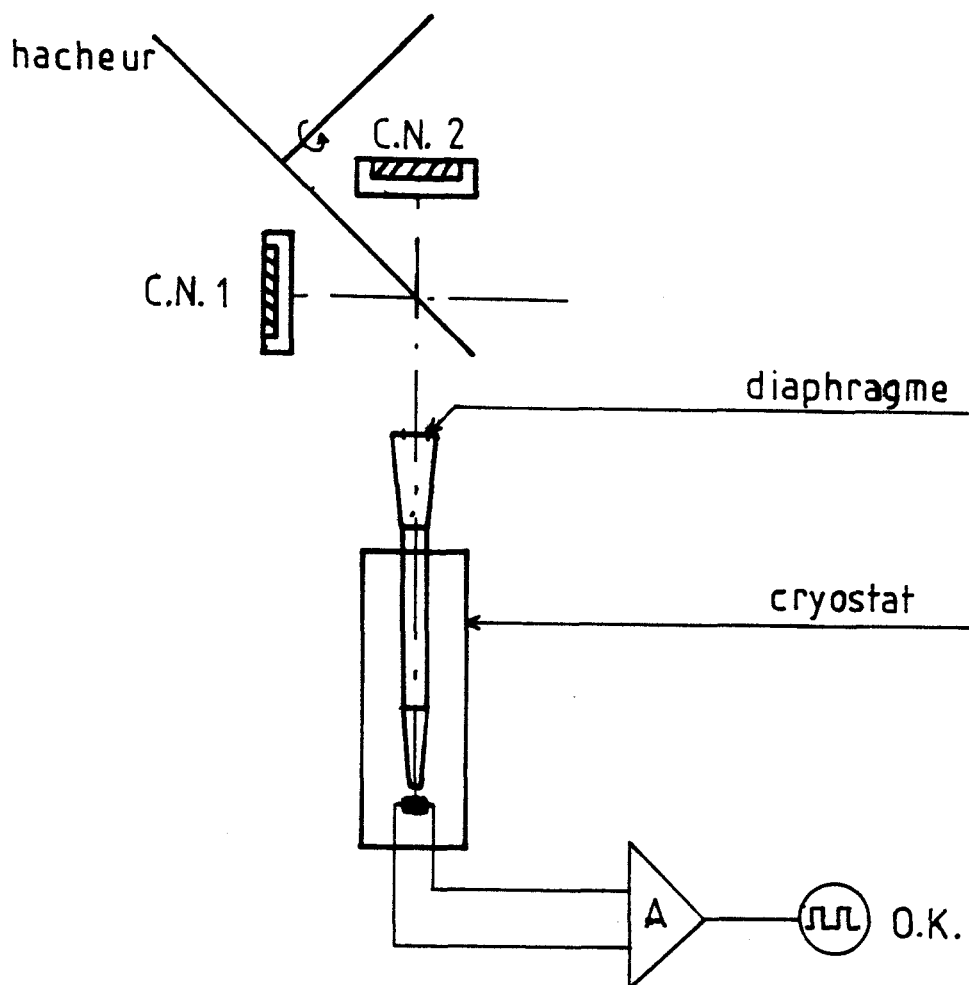


Figure IV-15. *Expérience réalisée.*



Le schéma de principe de l'expérience est donné figure IV-15. Les deux corps noirs sont réalisés de la même façon : un disque de cuivre de 20 mm d'épaisseur dans lequel est placée une sonde de température en platine et sur lequel est appliqué de l'Ecosorb AN 73 de 10 mm d'épaisseur, présentant des coefficients d'absorption proches de 1 dans le millimétrique et submillimétrique [P00 79]. Les contacts thermiques entre le disque de cuivre d'une part et la sonde de température ou l'Ecosorb d'autre part sont effectués avec de la pâte thermique. Le corps noir n°2 est régulé en température grâce à l'adjonction d'une résistance chauffante sur le disque de cuivre. Les deux corps noirs sont placés dans du polystyrène pour éviter les perturbations

thermiques du hacheur mécanique. Ce dernier présente une fréquence de 250 Hz et permet au détecteur de voir alternativement un corps noir à la température T_1 , puis un corps noir à la température T_2 .

L'étendue du faisceau $d\sigma d\omega$ est calculée sur les considérations géométriques de surface du corps noir, distance du corps noir au cornet d'entrée du détecteur et surface du diaphragme d'entrée : cela nous donne $8.10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{st}$. La formule de Planck (équation (24)), intégrée entre ν_1 et ν_2 (bande du détecteur), nous permet de calculer la puissance émise pour une différence de température donnée. L'étendue du faisceau nous donne accès à la puissance de rayonnement, dans la bande du détecteur, entrant dans le guide de lumière.

Ainsi, pour $\nu_1 = 100 \text{ GHz}$, $\nu_2 = 2500 \text{ GHz}$, nous avons pour une différence de température de 1 K autour de 300 K, une différence de puissance émise ΔP :

$$\Delta P (\Delta T = 1 \text{ K}) \simeq 0,754.10^{-3} \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \text{ st}^{-1}$$

Compte tenu de l'étendue du faisceau, nous pouvons calculer la puissance du rayonnement du corps noir entrant dans le cornet supérieur du détecteur, correspondant à une différence de température de 1 K et dans la bande 100 GHz - 2500 GHz.

$$\Delta P_d (\Delta T = 1 \text{ K}) = 6,09.10^{-9} \text{ W}$$

La méthode de détermination de la réponse et de la puissance équivalente de bruit consiste à fixer une différence de température entre les deux corps noirs et de visualiser à l'oscilloscope la réponse après amplification et le bruit dans une bande d'amplification donnée. Nous obtenons ainsi une réponse en volts par degré kelvin et une puissance minimale détectable en degré kelvin par $\sqrt{\text{Hz}}$. En appliquant la valeur de la puissance d'émission pour une différence de 1 K entrant dans le guide de lumière, à ces deux résultats, nous obtenons la réponse et la puissance équivalente de bruit de notre système, respectivement en V/W et $\text{W/Hz}^{1/2}$.

Insistons sur le fait que le système est constitué du détecteur et de son amplificateur. Les mesures de bruit font donc également intervenir le bruit dû à l'amplificateur.

Nous avons testé plus particulièrement à l'aide de cette méthode, les deux échantillons InSb 1 et InSb 2.

IV-2.2. Réponses et puissances équivalentes de bruit - Résultats.

Les figures IV-16 à IV-18 donnent les réponses que nous avons obtenues pour les deux échantillons InSb 1 et InSb 2, desquelles nous pouvons tirer quelques remarques :

- * les valeurs des réponses ne dépassent pas 10^3 V/W,
- * nous retrouvons une courbe de réponse pour InSb 2 à 4 K et sans champ magnétique présentant deux maximums,
- * pour InSb 2 à 4 K, le fait d'augmenter le champ magnétique ne fait pas augmenter la réponse,
- * les courbes pour InSb 2, à 4 K avec des champs magnétiques supérieurs à 0,4 T et à 2 K, ne sont pas présentées : le système oscille dans ces conditions et ne permet pas d'utilisation. Cet effet a été discuté par Putley [PUT 72] .

Les figures IV-18 à IV-20 présentent les puissances équivalentes de bruit mesurées pour les deux échantillons. Les résultats sont les suivants :

- * InSb 1 - T = 4 K , B \approx 1T , NEP \approx $3 \cdot 10^{-10}$ W/Hz^{1/2}
- T = 2 K , B \approx 1T , NEP \approx 10^{-10} W/Hz^{1/2}
- * InSb 2 - T = 4 K , B = 0 , NEP \approx $5 \cdot 10^{-11}$ W/Hz^{1/2}

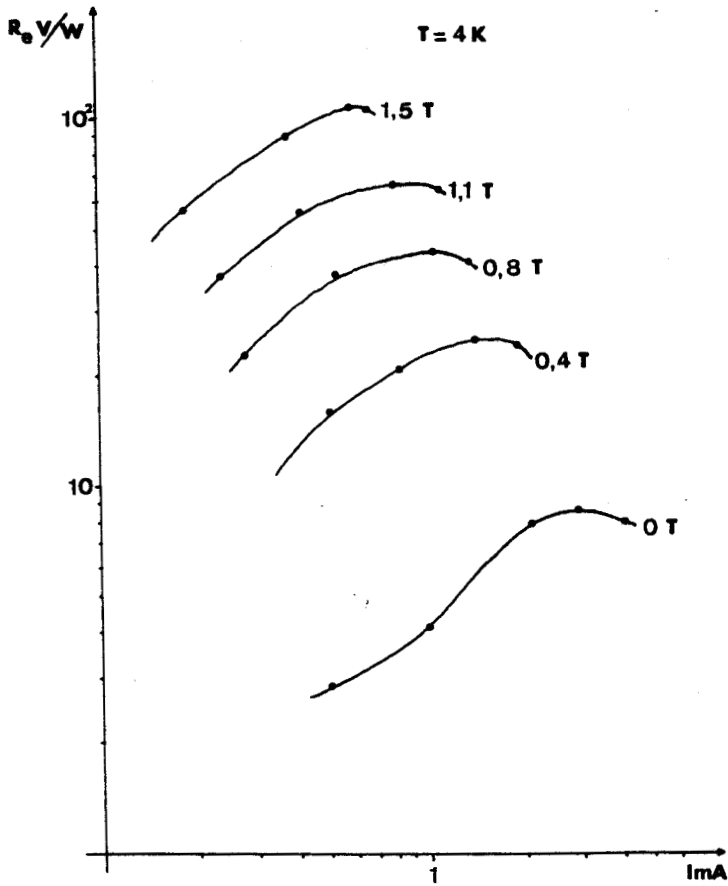


Figure IV-16. InSb 1 réponse, Méthode des corps noirs, B comme paramètre, amplificateur CR4.

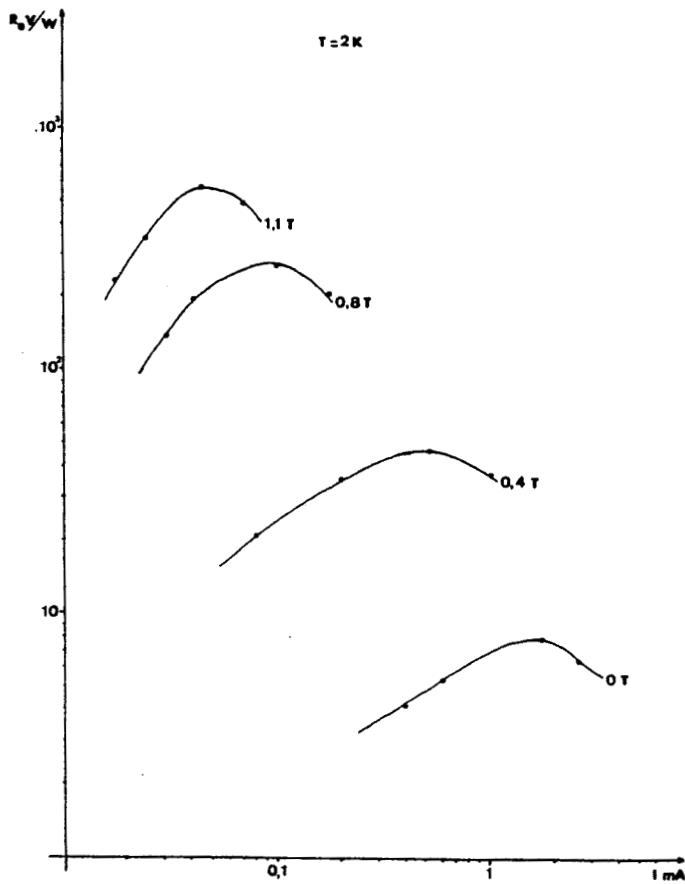


Figure IV-17. InSb 1 réponse, Méthode des corps noirs, B comme paramètre, amplificateur CR4.

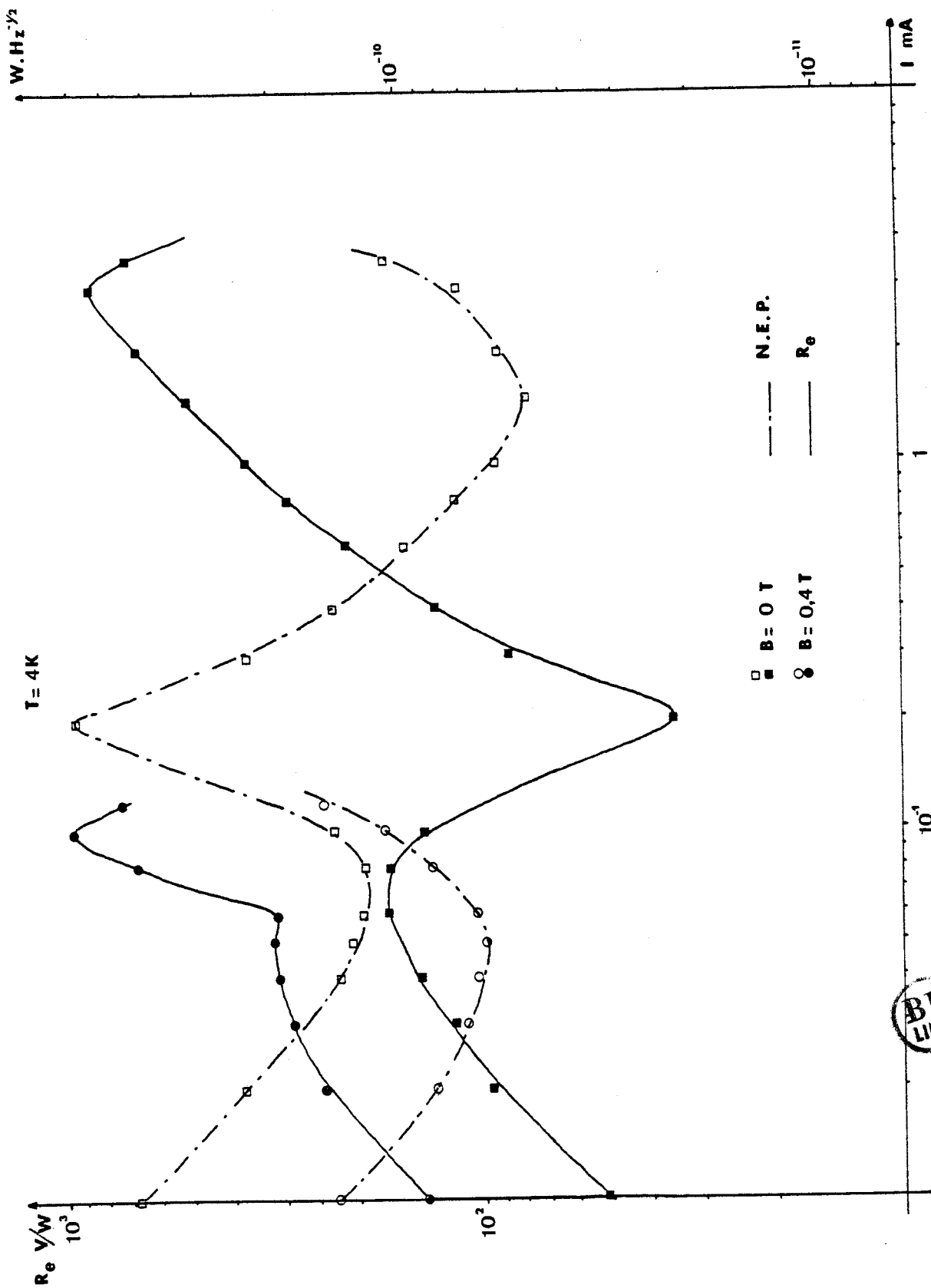


Figure IV-18. InSb 2 réponse et puissance équivalente de bruit, méthode des corps noirs, B comme paramètre, amplificateur modèle 113.



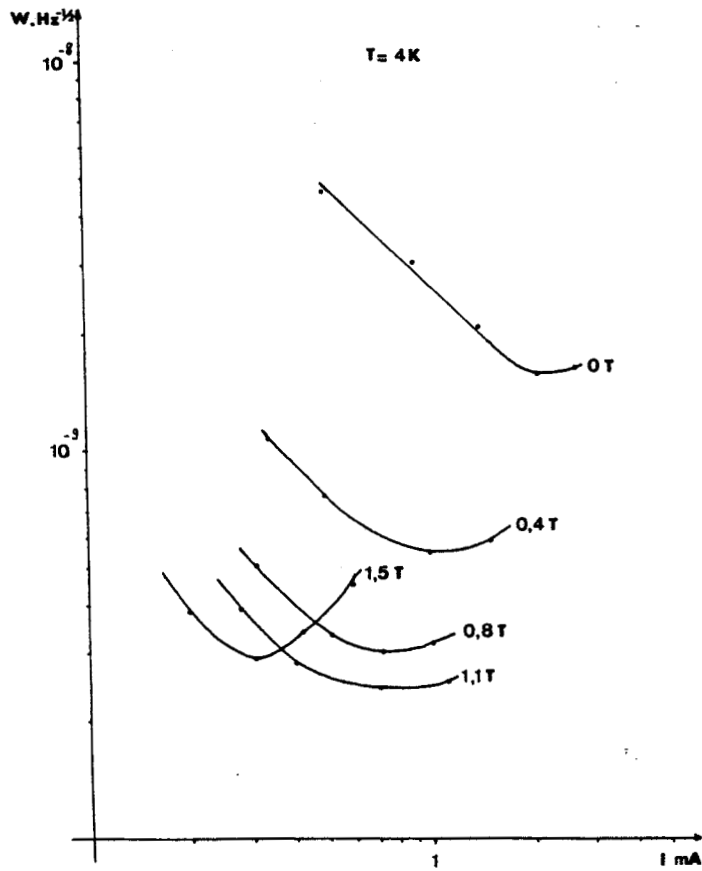


Figure IV-19. InSb 1 puissance équivalente de bruit, B comme paramètre, amplificateur CR4.

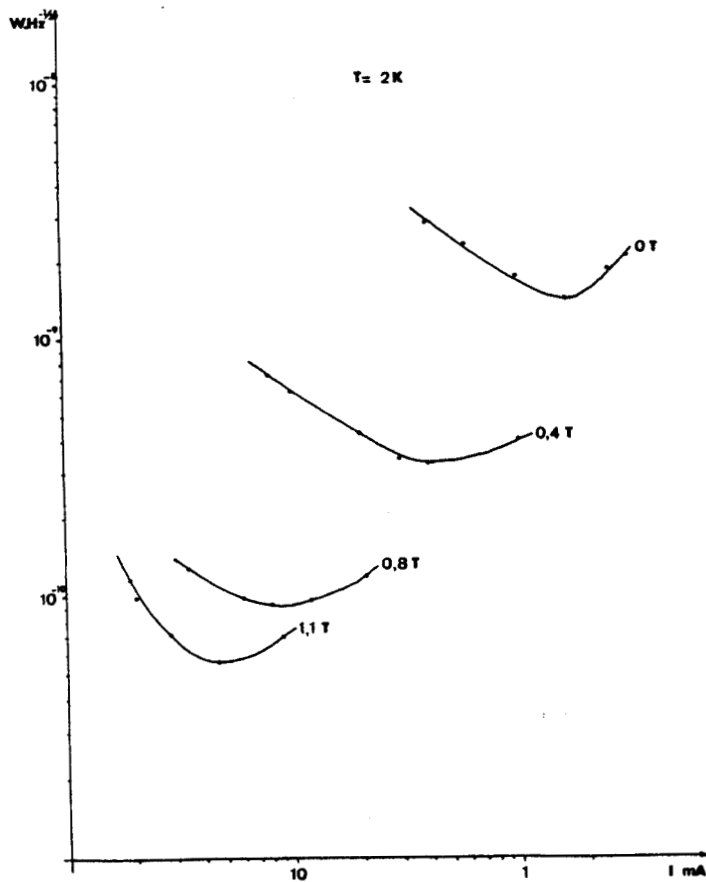


Figure IV-20. InSb 1 puissance équivalente de bruit, B comme paramètre, amplificateur CR4.



Il faut noter que ces puissances équivalentes de bruit paraissent médiocres en regard de ce que l'on peut trouver dans la littérature et dans les notices techniques des fabricants notamment. Nous allons cependant rappeler plusieurs points :

* Les puissances équivalentes de bruit sont données pour l'ensemble du système formé du détecteur et du préamplificateur (donc dans des conditions réelles d'utilisation).

* Dans notre cas, la méthode des corps noirs nous oblige à utiliser un hacheur mécanique pour créer la modulation du signal, qui ne peut dépasser une fréquence de 250 Hz. L'amplificateur dans ces conditions n'est pas utilisé dans ces conditions optimales (voir figures III-11 et III-12).

* nos réponses sont calculées dans l'hypothèse où notre Ecosorb réalise un corps noir parfait sur l'ensemble de la bande (100 - 2500 GHz) ce qui n'est certainement pas le cas (le coefficient d'absorption de l'Ecosorb n'est certainement pas constant de 100 GHz à 2500 GHz). Les mesures d'absorption n'ayant pas été faites sur l'ensemble de la bande nous ne pouvons certifier cette hypothèse.

Il reste néanmoins que nous pouvons comparer nos mesures à celles qui ont été réalisées par Bićanić [BIC 83] sur un détecteur commercial Mullard et qui donne une réponse de 82 V/W et une puissance équivalente de bruit de $2,75 \cdot 10^{-11}$ W/Hz^{1/2}. Shivanandan et al [SHI 75] ont également testé un détecteur à InSb pour une utilisation en Astronomie. Ces derniers obtiennent une réponse de 100 V/W et une puissance équivalente de bruit de $5 \cdot 10^{-11}$ W/Hz^{1/2}. D'autre part, le meilleur test restera pour nous, l'essai de notre système en spectroscopie : nous pourrions alors nous situer clairement parmi les équipes utilisant ce type de technologie en détection.

Nous pouvons noter également que nous confirmons par cette méthode les caractéristiques de InSb 2 supérieures à celles de l'ensemble des autres échantillons testés. Son utilisation nécessite de travailler à 4 K et sans champ magnétique. Il est alors intéressant de s'arrêter sur une autre technologie de détecteur à InSb : sans champ magnétique et utilisant un transforma-

teur d'impédance pour amener la résistance de source vue par l'amplificateur, la plus proche possible de l'optimum de la figure de bruit. Nous trouvons ce type de détecteur dans la littérature sous sa dénomination "type Rollin", [KIN 63], [CLE 71], [KIN 68], [SAK 76].

Nous allons dans le paragraphe qui suit, étudier ce type de détecteur en application à l'échantillon InSb 2 et pour l'amplificateur PAR modèle 113.

IV - 3. DETECTEUR DE TYPE ROLLIN.

Le schéma électrique du détecteur muni du transformateur est donné figure IV-22.

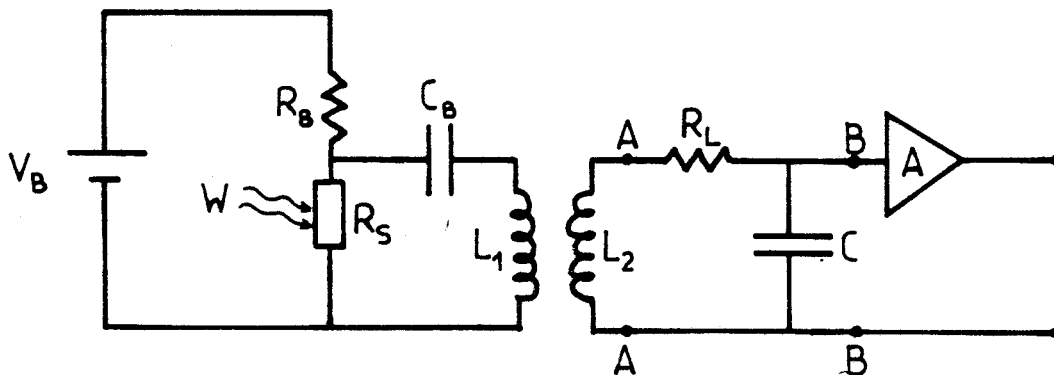


Figure IV-22. Schéma électrique avec transformateur.

dans laquelle V_B et R_B sont la tension et la résistance permettant de polariser notre élément détecteur R_S en courant, C_B est une capacité coupant le continu sur l'entrée du transformateur. R_L est une résistance représentant les pertes du transformateur dans le fer et dans les fils W est la puissance incidente de rayonnement hyperfréquence reçue par le cristal et modulée à la pulsation ω . Le schéma équivalent en alternatif est donné par la figure IV-23 où E est la tension due à la puissance incidente W .

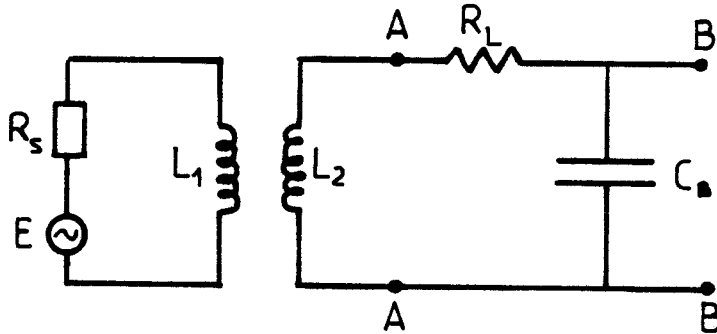


Figure IV-23. Schéma équivalent en alternatif.

En appliquant le théorème de Thévenin au point AA et en écrivant les équations au primaire et au secondaire, il vient :

$$E = R_s I_1 + j L_1 \omega I_1 + j M \omega I_2 \quad (27)$$

$$0 = j L_2 \omega I_2 + j M \omega I_1 \quad (28)$$

avec $M^2 = L_1 L_2 = n^2 L_1^2$ où M est le coefficient de mutuelle inductance et n le rapport du nombre de tours.

A partir de (27), nous pouvons exprimer I_1 , que l'on introduit dans (28). Nous obtenons dans ces conditions, aux points AA :

$$0 = \frac{j M \omega E}{R_s + j L_1 \omega} + j L_2 \omega I_2 + \frac{M^2 \omega^2 I_2}{R_s + j L_1 \omega} \quad (29)$$

équation dans laquelle le premier terme rend compte du générateur considéré comme parfait alors que le deuxième et troisième terme sont équivalents à des impédances dont la partie réelle est un terme purement résistif et la partie imaginaire un terme purement inductif. Nous pouvons alors mettre le schéma sous la forme équivalente de la figure IV-24,

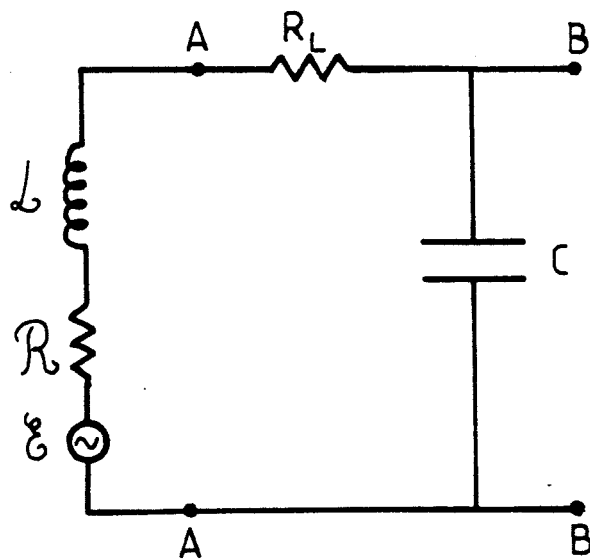


Figure IV-24. Schéma équivalent selon Thévenin.

dans laquelle :

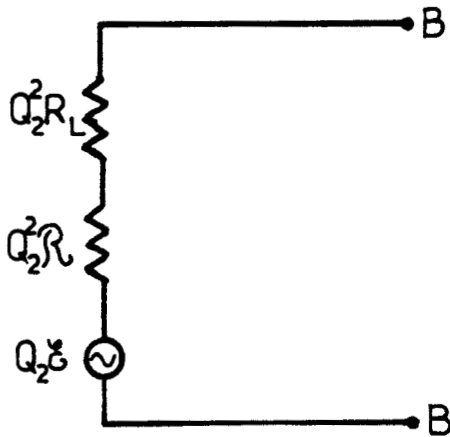
$$\varepsilon = \frac{nE}{(1 + d^2)^{1/2}} \quad (30)$$

$$R = \frac{n^2 R_s}{1 + d^2} \quad (31)$$

$$\mathcal{L} = L_2 - \frac{n^2 L_1}{1 + d^2} \quad (32)$$

$$d = \frac{R_s}{L_1 \omega} \quad (33)$$

Si maintenant, la capacité C du secondaire est telle que $\mathcal{L} C \omega^2 = 1$, c'est à dire si nous avons un circuit résonnant à la pulsation ω , le schéma équivalent aux points BB se réduit à (figure IV-25) :



avec
$$Q_2 = \frac{\omega \mathcal{L}}{R + R_L}$$

Figure IV-25. Schéma équivalent avec résonance au secondaire.

Nous allons définir comme dans le cas de l'amplificateur, la figure de bruit du transformateur, comme le rapport signal sur bruit en puissance à l'entrée, divisé par le rapport signal sur bruit en puissance à la sortie. Pour ce faire nous considérerons la résistance $Q_2^2 R$ comme étant à la température T_s du détecteur et la résistance $Q_2^2 R_L$ comme étant à la température T de transformateur. Nous introduirons le coefficient $\delta > 1$ dans le bruit de l'élément détecteur, indiquant que le bruit Johnson est une limite qui n'est pas atteinte.

$$\text{signal/bruit à l'entrée} : \frac{E^2}{e_s^2} = \frac{E^2}{4\delta k R_s T_s}$$

$$\text{Signal/bruit à la sortie : } \frac{Q_2^2 \mathcal{E}^2}{4k Q_2^2 (\delta \mathcal{R} T_S + R_L T)}$$

Le facteur de bruit NF_T du transformateur s'exprime par :

$$NF_T = 1 + \frac{R_L T}{\delta \mathcal{R} T_S} \quad (34)$$

Nous allons discuter les équations (31) à (34) appliquées à notre cas. Il faut amener la résistance de source vue par le préamplificateur à une valeur la plus proche possible du point optimal de sa figure de bruit (pour l'amplificateur modèle 113, une impédance de 10^5 - $10^6 \Omega$ à une fréquence de modulation comprise entre 1 kHz et 10 kHz, voir figure III-11), avec un facteur de bruit NF_T le plus faible possible (c'est à dire dans le cas où $R_L \ll \mathcal{R}$). Nous sommes alors dans une situation qui implique de travailler avec des selfs de transformateur importantes et des résistances de cristal détecteur de quelques dizaines d'ohms. Ces équations nous indiquent également que l'on n'a pas avantage à utiliser simultanément un champ magnétique et un transformateur d'impédance. En effet, le champ magnétique a pour effet d'augmenter la résistance de cristal R_S et donc le terme d . Nous avons alors une diminution de \mathcal{E} , \mathcal{R} et une élévation du facteur de bruit du transformateur.

Nous avons entrepris la réalisation d'un transformateur adapteur d'impédance pour l'échantillon InSb 2 dont la résistance est de 150Ω , sans champ magnétique, à 4 K et pour un courant de polarisation de 1 mA. Le transformateur a été bobiné sur des ferrites dont les caractéristiques sont les suivantes : $\mu = 4000$ et $L = 14000 \text{ nH/N}^2$. Les caractéristiques du transformateur ont été mesurées à l'aide d'un Q-mètre. La figure IV-26, indique ces caractéristiques ainsi que la résistance $Q_2^2 \mathcal{R}$, la tension $Q_2 \mathcal{E}$ et le facteur de bruit NF_T , calculé pour une température $T_S \delta$ du détecteur de 4 K.

$R_s = 150 \Omega$
 T TRANSFO = 300 K
 T DETECT = 4 K

TRANSFORMATEUR T6 750 X 18

F en Hz	L_2 en H	R_L en Ω	L_1 en mH	$d=R_s/L_1\omega$	n	L_s en H	$Q_2^2 R$	Q_2^2	NF	NF DB
100.00	6.35	30.90	4.49	53.17	37.61	6.35	107181.69	26.73	32.46	15.11
200.00	6.33	36.00	4.47	26.70	37.63	6.32	173532.27	34.01	10.40	10.17
500.00	6.32	57.00	4.42	10.80	37.81	6.27	215801.32	37.93	3.54	5.49
800.00	6.32	86.00	4.37	6.83	38.03	6.20	229647.08	39.13	2.59	4.13
1000.00	6.33	106.00	4.36	5.48	38.10	6.15	235042.38	39.58	2.29	3.61
1500.00	6.38	170.00	4.36	3.65	38.25	6.00	241265.22	40.11	1.99	2.98
2000.00	6.46	260.00	4.40	2.71	38.32	5.82	238816.08	39.90	1.89	2.77
3000.00	6.72	480.00	4.57	1.74	38.35	5.31	212550.67	37.64	1.78	2.50
4000.00	7.09	860.00	4.84	1.23	38.27	4.52	157967.14	32.45	1.81	2.57
5000.00	7.65	1530.00	5.26	0.91	38.14	3.23	79902.70	23.08	1.91	2.81
6000.00	8.46	2500.00	5.89	0.68	37.90	0.99	7066.89	6.86	1.99	2.98

Figure IV-26. Caractéristiques du transformateur.

Nous n'avons pu réaliser de mesures de réponse et de puissance équivalente de bruit sur ce système, le transformateur étant adapté pour une fréquence de modulation du signal comprise entre 3 et 5 kHz. Nous pouvons signaler par contre, que les mesures sur $CD_3 I$ et les états excités de $CH_3 I$ qui seront présentées dans le prochain chapitre, ont été effectuées avec cette version de détecteur. D'un point de vue pratique : le fait de travailler à 4 K sans champ magnétique nous permet une plus grande autonomie.

IV - 4. CONCLUSION.

Des discussions précédentes, il ressort que nous pouvons supposer avoir réalisé un détecteur à Antimoniure d'Indium s'approchant des caractéristiques optimales pour ce type de technologie. Il ressort également que nous ne disposons pas de moyens adéquats pour caractériser notre système de façon absolue.

L'appareil étant dès l'origine développé pour les besoins de la spectroscopie, le meilleur test pour nous est celui qui consiste :

* à estimer les bénéfices obtenus en employant cette technologie, en regard des technologies antérieures.

* à situer les performances de notre système en regard des systèmes équivalents utilisés dans d'autres équipes de recherche.

CHAPITRE V

PARTIE SPECTROSCOPIQUE

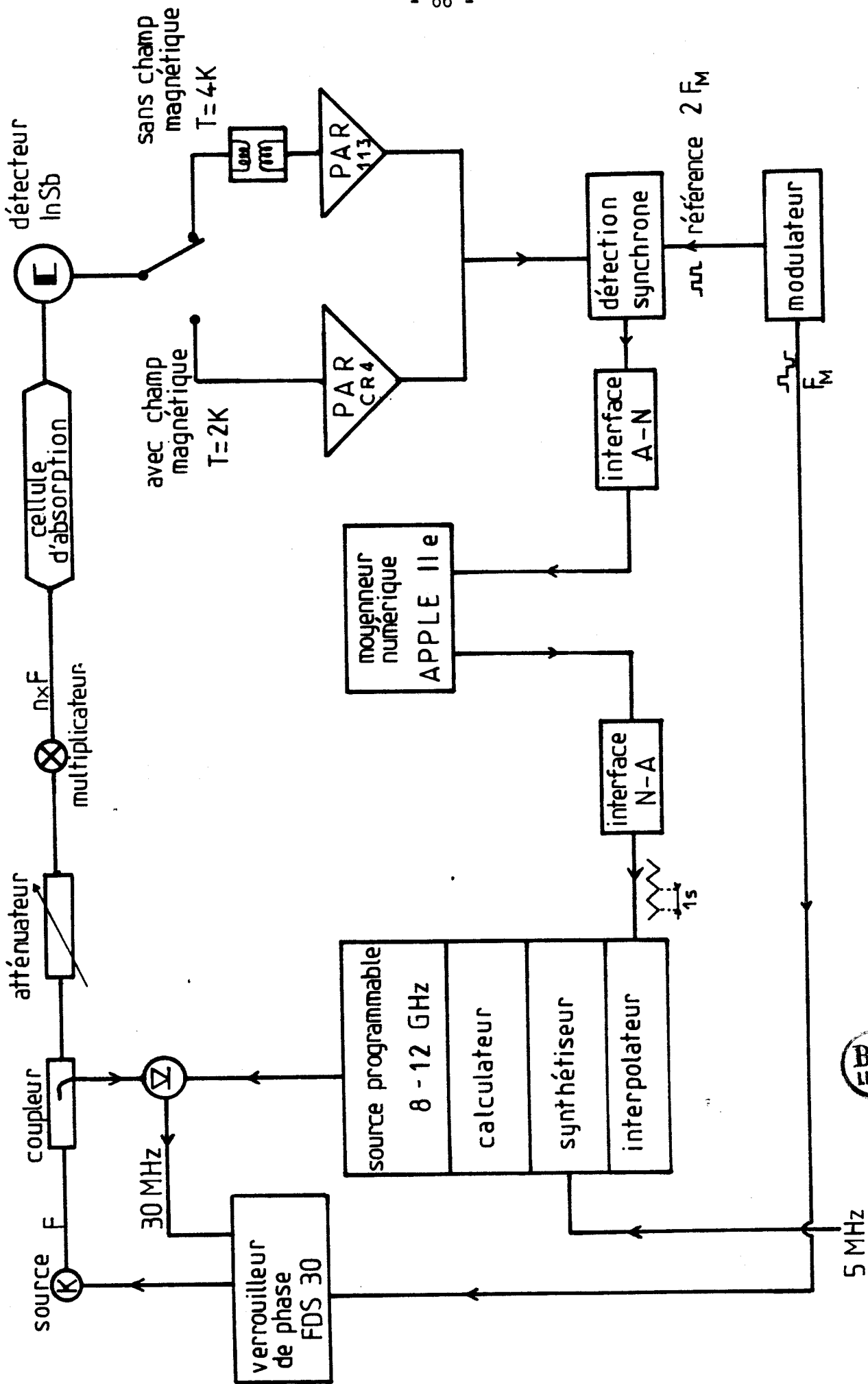


Figure V-1. Spectromètre double modulation.



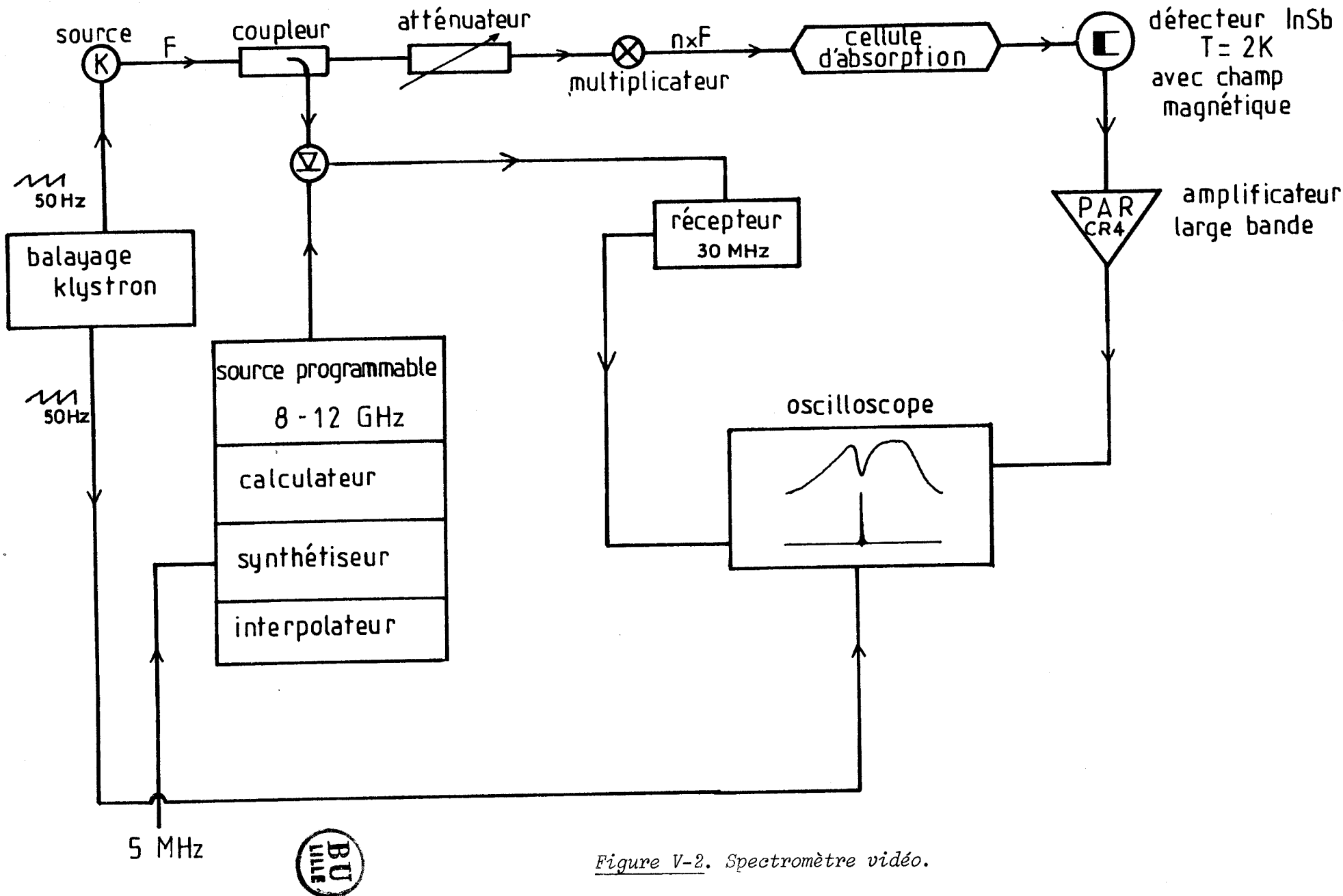


Figure V-2. Spectromètre vidéo.

Nous donnerons dans un premier temps, le schéma de principe du spectromètre à détecteur InSb, dans la configuration "double modulation" et dans la configuration "vidéo". Nous donnerons ensuite les tests qui ont été effectués sur le sulfure de carbone, OCS, molécule linéaire dont le spectre est parfaitement connu et sur le difluorométhane, CH_2F_2 , molécule asymétrique, pour laquelle nous avons mesuré des transitions dont les fréquences peuvent caractériser la fréquence maximale de détection du spectromètre. Enfin nous présenterons les différents travaux qui ont été réalisés sur des molécules symétriques à l'aide de ce spectromètre.

V - 1. VUE D'ENSEMBLE DU SPECTROMETRE.

Nous allons détailler les différents éléments des schémas synoptiques.

* sources : les sources employées sont des klystrons dans la gamme millimétrique de 50 GHz à 80 GHz, qui fournissent un rayonnement monochromatique d'une puissance de 80 à 200 mW selon les modèles.

* stabilisation : l'oscillateur source est stabilisé par la boucle à verrouillage de phase décrite par BURIE [BUR 82].

* multiplicateur de fréquence : nous utilisons une structure Custom Microwave dont le guide de sortie est en standard RG 139. Une diode de technologie Schottky est montée dans cette structure. Le multiplicateur produit un ensemble d'harmoniques, multiples de la fréquence de la source. La puissance disponible par harmonique est proportionnelle à la puissance du rayonnement à l'entrée du multiplicateur et fonction du rang d'harmonique. Nous pouvons donner pour indication, des mesures faites par Burrus et citées par Baker [BAK 67] : les pertes de conversion sont de 10 dB pour les harmoniques 2,3 et 4, puis de 5 dB pour les suivants :

* cellule d'absorption : notre cellule est constituée d'un tube de cuivre de diamètre intérieur 20 mm et d'une longueur de 1 m. L'étanchéité est réalisée par 2 fenêtres de quartz coupe X dont l'une assure également l'étanchéité du guide de lumière du détecteur à InSb.

* détecteur à InSb : tel qu'il a été décrit plus haut. Nous pouvons utiliser une version avec champ magnétique à une température de 2 K ou une version sans champ magnétique à une température de 4 K. Le spectromètre vidéo ne peut être utilisé avec le transformateur. En effet, dans ce cas la raie d'absorption s'observe sur le contour du mode du klystron balayé à 50 Hz et notre transformateur est accordé pour une fréquence située entre 3 et 5 kHz.

* préamplificateur : nous utilisons soit le modèle CR4, soit le modèle 113, selon la version de détecteur utilisée.

* détection synchrone : c'est un modèle Brookdeal 9503 SC. La détection s'effectue à 10 kHz, fréquence double de la fréquence de modulation, afin d'atténuer les effets de ligne de base [NAG 78] .

* traitement du signal : nous effectuons en moyennage numérique à l'aide d'un microordinateur Apple II e qui nous permet également de calculer la fréquence centrale de la raie observée. La chaîne de traitement du signal a été décrite par Burie [BUR 82] .

V - 2. TESTS DU SPECTROMETRE.

Nous avons effectué les premiers tests sur la molécule de sulfure de carbone, OCS en détection vidéo. La fréquence du klystron est balayée autour de la fréquence de la transition recherchée. Le signal d'absorption éventuel est observé directement à l'oscilloscope (voir figure V-2).

La figure V-3 présente une photographie de 3 raies d'OSC au fréquences $\nu_4 = 291$ GHz, $\nu_5 = 364$ GHz et $\nu_6 = 437$ GHz correspondant aux harmoniques 4, 5 et 6 de la fréquence de l'oscillateur source (65 - 75 GHz).

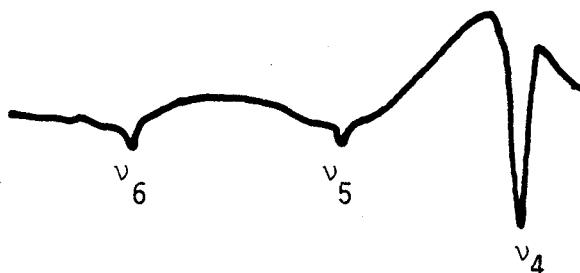


Figure V-3. Détection en vidéo de 3 raies d'absorption de OCS aux harmoniques 4, 5 et 6 de l'oscillateur source.

Nous pouvons dans les mêmes conditions effectuer un balayage moins large en fréquence autour de la transition $\nu_6 = 437$ GHz, ce qui nous donne la photographie représentée en figure V-4.

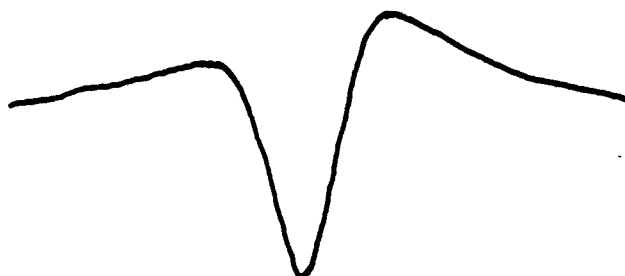


Figure V-4. Détection en vidéo de la transition $\nu_6 = 437$ GHz.

Nous avons fait ensuite des tests en double modulation avec affichage sur table traçante du signal, en effectuant une avance pas à pas de la fréquence. L'utilisation de la détection synchrone nous donne un gain appréciable du rapport signal sur bruit, ce qui permet la détection de raies d'absorption d'OCS jusque l'harmonique 10 de notre oscillateur source (65 - 75 GHz).

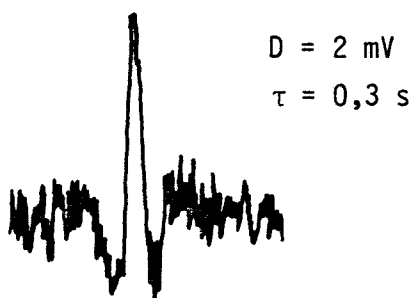


Figure V-5. Détection en double modulation de la transition $\nu_7 = 510$ GHz d'OCS de l'harmonique 7 de la source (65 - 75 GHz).

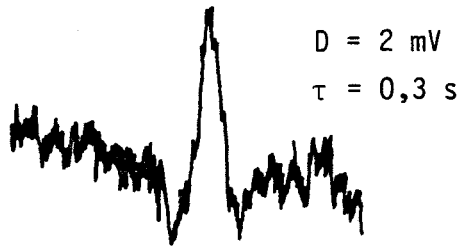


Figure V-6. Détection en double modulation de la transition
 $\nu_8 = 583$ GHz de OCS de l'harmonique 8 de la source
(65 - 75 GHz).

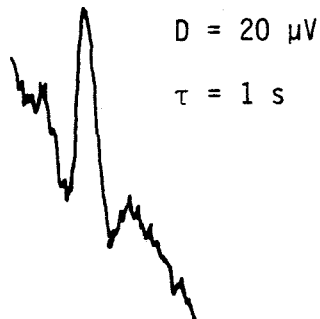
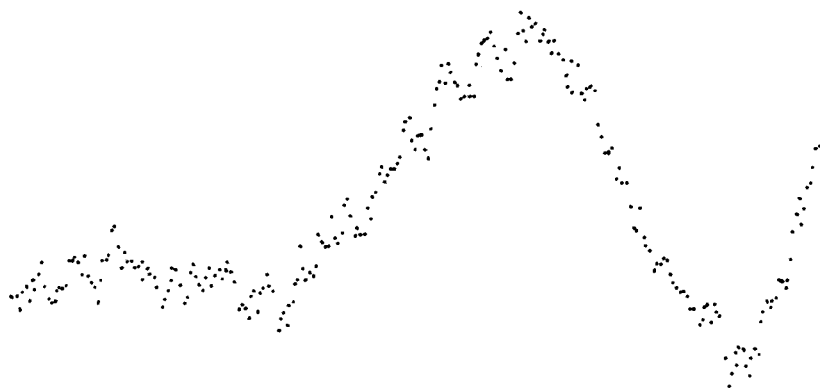


Figure V-7. Détection en double modulation de la transition
 $\nu_{10} = 728$ GHz de OCS de l'harmonique 10 de la source
(65 - 75 GHz).

Nous présentons enfin, parmi les derniers tests que nous avons effectués deux raies d'absorption du difluorométhane, CH_2F_2 , qui ont été observées en utilisant le spectromètre en double modulation avec moyennage numérique. Ces deux raies correspondent à l'harmonique 14 d'un klystron 65 - 75 GHz.



CH ₂ F ₂		J _F	K ₋	K ₊	J _I	K ₋	K ₊	intensité	F _{calc} MHz	F _{mesurée} MHz
Doublet		21	08	14	20	07	13	0.16 10°	1003897,581	1003897,6
		21	08	13	20	07	14	0.10 10°	1003897,812	

Figure V-8. Raie d'absorption de CH₂F₂ à 1003,8 GHz.



CH ₂ F ₂		J _F	K ₋	K ₊	J _I	K ₋	K ₊	intensité	F _{calc} MHz
Doublet		17	09	09	16	08	08	0.19 10°	1002908,666
		17	09	08	16	08	09	0.11 10°	1002908,666

Figure V-9. Raie d'absorption de CH₂F₂ à 1002,9 GHz.

Les différents tests que nous avons effectués sur le sulfure de carbonyle d'une part et sur le difluorométhane d'autre part, nous permettent de nous situer parmi les différentes équipes utilisant une technologie similaire de détection. Nous pouvons citer Helminger et al en 1970, [HEL 70] qui détectaient une raie d'absorption de OCS à 813 GHz, en utilisant un détecteur commercial Mullard, puis en 1983 [HEL 83] observaient une raie d'absorption de CO à 1036 GHz.

Les différents tests montrent donc que notre détecteur a largement sa place parmi les meilleurs systèmes de détection connus actuellement.

Nous pouvons également situer notre système de détection par rapport au système hétérodyne [BOU 80], [BUR 82] que nous employions auparavant et qui permettait de couvrir le spectre de 60 GHz à 320 GHz. Nous pouvons espérer travailler en routine, avec le spectromètre à InSb de 300 GHz à 900 GHz.

V - 3. APPLICATIONS SPECTROSCOPIQUES.

Nous allons présenter dans ce paragraphe quelques molécules symétriques pour lesquelles nous avons effectué un relevé de spectre dans le domaine submillimétrique. Les mesures s'insèrent dans des travaux qui ont été réalisés dans le domaine millimétrique à l'aide du spectromètre superhétérodyne [BOU 80] et dans le domaine infrarouge.

V-3.1. Fluorure de Méthyle. Journal of Molecular Spectroscopy 116, 256-258 (1986).

Le Fluorure de Méthyle, CH_3F , a été étudié récemment par Arimondo et al [ARI 85] qui ont repris l'ensemble des données rotationnelles pour déterminer pour la première fois la constante H_J .

A peu près dans le même temps, nous avons étudié CH_3F dans l'état fondamental jusque 867 GHz ce qui nous a permis également de déterminer H_J .

Il est à noter que 2 transitions observées présentent des écarts entre fréquence observée et fréquence calculée supérieurs à 200 kHz. Ces écarts augmentent jusque 550 kHz en utilisant les constantes issues du calcul de Arimondo et al.

The Ground State Rotational Constants of CH₃F

Quite recently Arimondo *et al.* (1) made a simultaneous fit of all the available rotational, infrared, and far-infrared data of CH₃F [see Ref. (1) for a complete list of references]. Particularly the data of Graner (2) for the ground state combination differences have been included in the fit so that they have determined simultaneously very accurate constants for the excited state $v_3 = 1$ and for the ground state. Their derived ground state constants are given in the second column of Table I. It is worth noting that the sextic constant H_J has been significantly determined for the first time. At about the same time as this work, we have measured the submillimeter-wave rotational spectrum of CH₃F in its ground state up to 900 GHz ($J = 16$).

All the lines were measured with a source-modulated spectrometer. A phase-stabilized klystron (65-75 GHz) supplies a harmonic generator with fundamental power. The submillimeter power is optically focused through a free-space absorption cell and detected by a helium-cooled InSb bolometer. The accuracy of the measurements is between 50 and 200 kHz, depending mainly on the linewidth. The measured transitions are given in Table II.

A weighted least-squares fit of these transitions together with the lower J transitions of Sullivan and Frenkel (3) and the highly accurate Lamb dip measurements of Winton and Gordy (4) allow us to obtain the constants listed in the third column of Table I. The agreement between the pure microwave constants and the infrared-microwave constants is rather good, except for the sextic constants H_{JK} and H_{KJ} . But since CH₃F is a test molecule both for microwave and infrared spectroscopy, it would be desirable to have available highly accurate ground state constants which are acceptable both for microwave and infrared spectroscopists. To reach this goal a merged least-squares fit (5, 6) has been done using as input the constants of Arimondo *et al.* (1) and the constants obtained from a least-squares fit of the data of Table II. The merged constants are listed in the fourth column of Table I, together with their standard deviations and their correlation coefficients. The principal effect of the merged fit is to reduce the correlations: the highest correlation is only 0.817 between B and D_J , whereas it was 0.91 in Ref. (1); in the fit of the rotational data the highest correlation was 0.96 between D_J and H_J , it is only 0.80 in the merged fit. Comparison of the merged constants with Graner's (2) shows an almost perfect agreement (see Table I). When the frequencies are calculated with the merged constants, the deviations obs.-calc. are larger than 200 kHz for two transitions of Table II. These deviations are even greater when one uses the constants of Ref. (1) (556 kHz for 16₀). On the other hand, the greatest deviation is only 135 kHz with the pure microwave constants (third column of Table I). This may show that the constants of Ref. (1) are perhaps affected by a small systematic error.

The merged constants are more accurate but their standard deviations should be used with caution because it is not sure if they have their usual statistical meaning: the number of submillimeter measurements is low (27) and thus the number of degrees of freedom in their fit is significantly lower than 30 (5, 6). To investigate this point we have done a second merged fit in which a lower weight was given to the submillimeter parameters. To do that we have multiplied their variance-covariance matrix by a factor 5. The variation of all parameters was less than 2 SD.

REFERENCES

1. E. ARIMONDO, M. I. SCHISANO, P. B. DAVIES, AND P. A. HAMILTON, *Infrared Phys.* **25**, 209-213 (1985).
2. G. GRANER, *Mol. Phys.* **31**, 1833-1843 (1976).
3. T. E. SULLIVAN AND L. FRENKEL, *J. Mol. Spectrosc.* **39**, 185-201 (1971).
4. R. S. WINTON AND W. GORDY, *Phys. Lett. A* **32**, 219-220 (1970).
5. D. L. ALBRITTON, A. L. SCHMELTEKOPF, AND R. N. ZARE, *J. Mol. Spectrosc.* **67**, 132-156 (1977).
6. J. A. COXON, *J. Mol. Spectrosc.* **72**, 252-263 (1978).

TABLE I
Ground State Constants for $^{12}\text{CH}_3\text{F}^a$

	from IR + MW data		from MW		merged		Correlation matrix				
	b	c	MW data only ^d		constants						
B/MHz	25536.1492 (4)	25536.14918 (11)	25536.14951 (25)	25536.149544(74)	1.00						
D_J /kHz	60.228 (4)	60.2070 (41)	60.2186 (70)	60.2233 (26)	0.82	1.00					
D_{JK} /kHz	439.50 (9)	439.621 (15)	439.602 (43)	439.597 (12)	0.13	-0.29	1.00				
H_J /Hz		-0.0263 (50)	-0.058 (18)	-0.0221 (41)	0.64	0.80	-0.37	1.00			
H_{JK} /Hz	1.29 (15)	0.95 (18)	1.81 (13)	1.288 (97)	0.28	0.34	-0.06	0.22			
H_{KJ} /Hz	24.5 (14)	26.2 (17)	21.53 (70)	23.33 (54)	-0.01	-0.15	0.40	-0.09	-0.78	1.00	
r.m.s. deviation/kHz	137	157	52	76							

- a) The errors shown in parentheses are in units of the last digit and are one standard error.
b) Ref. (2) : Fit of ground state combination differences and microwave data.
c) Ref. (1) : Simultaneous fit of all the available microwave, infrared and far infrared data.
d) This work : fit of all the rotational data.

NOTES

257



NOTES

TABLE II
Measured Rotational Transitions of $^{12}\text{CH}_3\text{F}$

J	K	obs. freq. (MHz)	o-c ^a (kHz)	J	K	obs. freq. (MHz)	o-c ^a (kHz)
6	0	357423.503	38	10	9	560695.139	163
6	1	357417.348	35	11	0	612451.334	41
6	3	357368.169	51	11	6	612072.484	-43
6	4	357325.136	29	11	9	611601.057	-54
6	5	357269.868	14	13	0	714351.030	-75
6	6	357202.430	-35	13	3	714240.560	53
7	0	408455.028	-23	13	6	713909.412	65
7	3	408391.802	-1	14	1	765258.120	-81
7	6	408202.524	102	14	3	765152.870	-23
7	7	408111.386	-46	16	0	867045.104	-284
9	0	510482.057	-27	16	3	866911.113	-50
10	0	561474.579	-61	16	6	866509.185	-75
10	3	561387.626	-77	16	9	865842.377	385
10	6	561127.331	-60				

a) Calculated with the constants of Table I, 3rd column.

D. BOUCHER
J. BURIE
R. BOCQUET
J. DEMAISON

Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne
Associé au CNRS, P5
Université de Lille I
F59655 Villeneuve D'Ascq, Cédex, France
Received July 30, 1985



V-3.2. Chlorure de Méthyle. Journal of Molecular Spectroscopy
116, 251-255 (1986).

Les travaux effectués jusqu'à présent sur le chlorure de Méthyle, CH_3Cl , dans les domaines microonde et infrarouge n'avaient permis de déterminer qu'une constante sextique, H_{KJ} pour $\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$, dans l'état fondamental.

Notre travail dans le domaine submillimétrique (300 - 750 GHz) permet de déterminer pour la première fois les trois constantes sextiques H_J , H_{JK} et H_{KJ} pour les 2 isotopes $\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$ et $\text{CH}_3^{37}\text{Cl}$, dans l'état fondamental.

Dans l'état excité $v_3 = 1$ et pour l'isotope ^{13}C , nous n'avons pu déterminer l'ensemble des constantes sextiques du fait du manque de transitions au dessus de 300 GHz.

Il faut noter que CH_3Cl est la première molécule dans l'ordre chronologique dont nous ayons effectué le relevé du spectre à l'aide de notre spectromètre. Ceci explique les fréquences relativement peu élevées atteintes en détection par rapport aux autres molécules.

The Microwave and Submillimeter-Wave Spectrum of Methyl Chloride

Introduction. The rotational constants of $\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$ in its ground state (1) and in its $\nu_6 = 1$ excited state (2) have been accurately determined both by microwave spectroscopy and by high-resolution infrared and Raman spectroscopy (3, 7). But until now only one sextic constant (H_{KJ}) has been significantly determined. The sextic constants are useful data for an anharmonic force field determination (8). They are also necessary to predict high J transitions (for instance to identify submillimeter laser emissions or to analyze high-resolution infrared spectra). It would also be very interesting to determine the sextic constants for $\text{CH}_3^{37}\text{Cl}$ in order to study their isotopic dependence, because for CH_3Br very different constants have been found for the two isotopic species ^{79}Br and ^{81}Br (9, 10).

The infrared spectra of the ν_6 band of $\text{CH}_3^{37}\text{Cl}$ have been recently analyzed (3, 4). The $\nu_6 = 1$ state has also been extensively studied by microwave spectroscopy (2), but the data on the ground state are limited to low J transitions (11).

The microwave studies on the ^{13}C isotopic species (12) and the lowest lying excited state ($\nu_3 = 1$) (13) are also limited to low J values.

All this work is not sufficient to derive a self-consistent set of accurate molecular parameters for methyl chloride. To fill this gap we have measured the rotational spectra of methyl chloride in the millimeter-wave range.

Experimental details. The sample of methyl chloride was purchased commercially from Matheson, East Rutherford, New Jersey. All the isotopic species were measured in natural abundance.

For rotational lines below 40 GHz, a conventional spectrometer with 33-kHz Stark modulation was used. Above this frequency and below 320 GHz the lines were measured with a computer-controlled video spectrometer employing superheterodyne detection (14). This spectrometer permits measurements with very low pressures (1-5 mTorr).

Above 320 GHz the lines of $\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$ and $\text{CH}_3^{37}\text{Cl}$, $\nu = 0$, were measured with a source-modulated spectrometer. A phase-stabilized klystron (Oki 65-75 GHz) supplies a harmonic generator (Custom Microwave) with fundamental power. The submillimeter power is optically focused through a free-space absorption cell (30 cm length) and detected by a Helium-cooled InSb bolometer. After phase-sensitive detection (BROOKDEAL 9503-SC), the signal is digitally averaged and processed by a microcomputer (Apple II E)

TABLE I
Newly Measured Rotational Transitions of $\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$ (Ground State)

J	K	obs. freq. (MHz)	o-c (kHz)	J	K	obs. freq. (MHz)	o-c (kHz)
12	0	345455.77	10	18	0	504632.68	-29
12	1	345450.59	-26	18	1	504625.14	-21
12	2	345435.10	2	18	3	504564.83	23
12	3	345409.27	-8	18	6	504361.45	-16
12	4	345373.17	16	21	0	584115.54	-1
12	5	345326.81	63	21	1	584106.81	10
12	6	345270.11	24	21	3	584036.95	10
15	0	425075.50	-24	21	6	583801.61	50
15	3	425018.33	-3	22	0	610591.23	-29
15	6	424847.04	-12	22	1	610582.06	-62
15	8	424669.95	43	22	3	610509.09	-7
15	12	424166.40	-16	23	0	637056.92	-44
17	0	478121.29	-39	23	3	636971.24	-8
17	1	478114.14	-37	23	6	636714.63	10
17	3	478056.96	-34	27	0	742811.07	53
17	6	477864.35	10	27	1	742799.91	8

NOTES

which calculates the line frequencies after digital filtering. All measurements were made at room temperature, with pressures varying from 10 to 50 mTorr.

The accuracy of the measurements mainly depends on the linewidth, i.e., the Doppler broadening and the nonresolved quadrupole hyperfine structure.

Results. The frequency of a rotational transition $J + 1, K - J, K$ in a nondegenerate vibrational state may be written as

$$\nu_0 = 2B(J + 1) - 4D_J(J + 1)^3 - 2D_{JK}(J + 1)K^2 + H_J(J + 1)^3(J + 2)^3 - J^3 + 4H_{JK}(J + 1)^3K^2 + 2H_{KJ}(J + 1)K^4. \quad (1)$$

TABLE II
Rotational Transitions of CH₃³⁷Cl (Ground State)

J	K	2F''	2F'	ν_{obs} (MHz)	o-c (kHz)	J	K	2F''	2F'	ν_{obs} (MHz)	o-c (kHz)
0 ^a	0	3	3	26164.490	1	8	7	19	21	235368.054	-23
		3	5	26179.220	3			17	19	235362.044	-19
		3	1	26190.998	1			15	17	235363.316	-3
1	0	5	7	52353.387	4			13	15	235369.310	-23
		1	3	52337.393	0	8	8	19	21	235316.840	-6
		5	5	52338.655	-1			17	19	235308.979	-12
		3	3	52363.904	1			15	17	235310.696	-22
		1	1	52352.119	-2			13	15	235318.539	-34
		5	3	52349.170	-5	11	0	b		313994.742	84
1	1	5	7	52354.925	1			21	21	314009.329	90
		3	5	52340.200	4	11	6	NR		313827.871	39
		1	3	52358.710	-1	11	10	25	27	313534.926	56
		5	5	52347.553	-7			23	25	313529.780	60
		3	3	52345.456	0			21	23	313530.540	-2
		1	1	52366.064	-11			19	21	313535.673	-19
2	0	7	7	78513.088	-13	11	11	25	27	313438.836	-26
		7	5	78519.956	-18			23	25	313432.640	-9
		3	5	78524.173	-10			21	23	313433.634	-24
		7	9	78527.832	2	12	0			340138.088	52
		3	3	78538.907	-3	12	3			340092.750	-49
		5	3	78549.421	-9	12	7	25	27	339891.260	33
2	1	7	7	78516.485	-12			23	25		
		7	5	78521.637	-17			27	29	339893.325	124
		5	5	78529.011	-7			21	23		
		5	3	78540.061	-3	12	9	25	27	339730.651	-28
2	2	5	5	78511.962	-2			23	25		
		3	5	78522.473	-11			27	29	339733.981	24
		7	9	78526.685	-7			21	23		
		1	3	78537.212	0	15	0			418533.571	-4
5	0	13	15	157043.131	33	15	1			418527.348	-40
		9	11	157042.445	20	15	3			418477.945	31
		11	11	157046.580	1	17	0			470764.162	-55
		9	9	157057.149	-4	17	3			470701.554	-56
5	1	13	13	157027.265	20	17	6			470514.114	1
		9	9	157053.661	-9	17	12	35	37	469767.787	-81
5	2	11	11	157035.234	35			33	35		
5	3	7	9	157024.393	44			37	39	469770.189	147
		13	13	157018.281	19			31	33		
		9	9	157025.846	24	18	0			496868.269	-85
5	4	13	15	157008.359	50	18	3			496802.286	9
		9	11	157003.595	24	18	6			496604.315	-70
5	5	13	15	156988.754	-10	18	9			496275.565	-134
		11	13	156978.214	-30	20	0			549052.121	-25
		9	11	156981.708	-31	20	3			548979.041	-90
		7	9	156992.253	-6	20	6			548760.451	-11
8	0	15	15	235550.429	30	20	9			548397.267	1
8	1	19	19	235518.291	-11	21	0			575130.929	-26
8	3	19	19	235494.701	-50	21	1			575122.439	-15
		15	15	235514.188	-76	21	3			575054.453	-20
8	4	19	19	235474.178	1	21	6			574825.418	-3
		15	15	235486.140	-39	22	0			601200.563	88
8	6	19	21	235412.568	29	23	0			627260.270	-12
		17	19	235408.150	29	23	3			627176.884	14
		15	17	235408.987	19	24	0			653309.799	-153
		13	15	235413.408	21	29	0			783391.485	78
						29	1			783379.850	21



a) Taken from ref.(16).
b) The F quantum numbers are given only when the hyperfine structure was resolved.

NOTES

A hyperfine splitting occurs because of the interaction of the chlorine nuclear moment and the gradient of the molecular electric field at the nucleus position. In the case of CH₃Cl, a first-order perturbation treatment is sufficient and the quadrupole energy E_Q may be written (15)

$$E_Q(I, J, F) = eqQ \left(\frac{3K^2}{J(J+1)} - 1 \right) Y(I, J, F) \quad (2)$$

where eqQ is the quadrupole coupling constant and $Y(I, J, F)$ the Casimir function.

The measured rotational transitions are listed in Tables I to III. A weighted least-squares method was used to fit the experimental frequencies to the parameters of Eqs. (1) and (2). The weight of each transition

TABLE III
Rotational Transitions of Methyl Chloride (¹³C Isotopic Species and $v_3 = 1$ Excited State)

¹³ CH ₃ ³⁵ Cl, $v=0$						CH ₃ ³⁵ Cl, $v_3=1$						CH ₃ ³⁷ Cl, $v_3=1$	
J	K	2F''	2F'	ν_{obs} (MHz)	o-c (kHz)	J	K	2F''	2F'	ν_{obs} (MHz)	o-c (kHz)	ν_{obs} (MHz)	o-c (kHz)
0	0	3	1	25611.011	29	0	0	3	1	26373.942	-2	25966.341	12
			3	25596.074	41				3	26359.003	58	25954.581	63
			3	25577.404	57				3	26340.297	17	25939.840	18
5	0	NR ^a		153539.455	-76	1 ^b	0	1	3	52691.310	37	51887.950	7
5	2	NR		153530.396	-66				5	52692.830	-46	51889.230	24
5	3	13	15	153521.043	-38				5	52692.830	-46	51889.230	24
			11	153516.240	-36				5	52692.830	-46	51889.230	24
			9	153517.293	-33				3	52724.920	-17	51914.540	-23
			7	153522.101	-30	1 ^b	1	3	5	52743.630	-9	51929.320	39
5	4	13	15	153506.488	-28				3	52694.800	-219	51890.730	-22
			11	153497.956	-18				3	52701.750	52	51996.140	116
			9	153500.480	-26				5	52701.750	52	51996.140	116
			7	153508.997	-51				5	52713.810	89	51905.570	53
5	5	13	15	153487.806	1	5 ^c	0	NR				155694.573	-27
8	0	NR		230281.955	126	5 ^c	1	13	15	158114.085	-8		
8	1	NR		230278.498	70				9	158112.928	12		
8	3	NR		230251.184	-44	5 ^c	2	NR				155685.309	16
8	6	17	19	230156.286	6				13	158107.472	-12		
			15	230157.377	21				11	158105.328	-18		
			19	230161.914	28	5 ^c	3	13	15	158096.448	-25	155675.236	28
			13	230163.003	42				11	158091.648	-16	155671.414	3
8	7	17	19	230110.994	15				9	158092.704	-9		
			13	230120.208	6	5 ^c	4	13	15	158097.520	-5	155676.058	20
3	8	19	21	230068.778	48				13	158081.088	20	155659.993	27
11	0	NR		306991.167	48				11	158072.512	-6	155653.280	64
11	4	25	27	306919.050	-117				9	158075.056	4	155655.223	7
			23	306918.083	-39	5 ^c	5	13	15	158083.616	15	155661.982	16
			21	306918.083	-39				11	158067.968	50	155640.425	34
11	6	25	27	306829.247	54				9	158052.336	-21		
11	7	25	27	306770.946	-21				7	158065.760	34		
11	9	25	27	306627.352	73	8	0	NR		237144.654	-5	233513.326	-53
			19	306627.956	-130	8	3	NR		237112.420	-7	233481.956	-23
						8	6	19	21	237018.269	41	233389.890	41
									17	237012.659	42	233385.399	-21
									15	237013.749	56	233386.270	1
									13	237019.346	42	233390.700	1
						8	7	19	21	236972.593	-35	233345.324	-27
									17	236964.948	-43	233339.298	-24
									15	236966.560	-26	233340.552	-30
									13	236974.201	-22	233346.578	-32
						8	8	19	21	236920.054	-29	233294.093	-14
									17	236910.100	-8	233286.272	39
									15	236912.292	-10	233287.953	-11
									13	236922.209	-67	233295.850	11
						11	0	NR		316138.092	9	311297.981	47
						11	4	23	25	316061.188	11	311223.148	27
									21	316062.171	-52	311223.870	-76
									19	316062.171	-52	311223.870	-76
						11	7	25	27			311071.867	-17
									19				
									23			311069.355	1
									21				
						11	9	25	27	315754.920	38	310924.812	46
									23			310920.539	45
						11	10	25	27	315665.419	20		
									19	315666.395	-47		

a) NR = hyperfine structure not resolved.
 b) taken from ref. (13).
 c) taken from ref. (17), for CH₃³⁵Cl only.



NOTES

TABLE IV

Molecular Constants for Methyl Chloride

	B/MHz	D_J /kHz	D_{JK} /kHz	H_J /Hz	H_{JK} /Hz	H_{KJ} /Hz	eqQ/MHz
$\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$, $v=0$	13292.876565(40)	18.09339(83)	198.7998(81)	-0.0129(10)	0.247(24)	9.612(79)	-74.7514(11)
$\text{CH}_3^{37}\text{Cl}$, $v=0$	13088.17081 (40)	17.5673 (19)	193.502 (20)	-0.0108(17)	0.292(36)	9.20 (18)	-58.9116(34)
$^{13}\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$, $v=0$	12796.1817 (26)	16.955 (11)	188.97 (10)	0	0	7.49 (133)	-74.745 (101)
$^{13}\text{CH}_3^{37}\text{Cl}$, $v=0$	12589.7152 (27)	16.437 (18)	184.08 (15)	0	0	12.05 (311)	-58.961 (120)
$\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$, $v_3=1$	13177.6387 (12)	18.1203 (53)	199.043 (43)	0	0	9.25 (46)	-74.809 (45)
$\text{CH}_3^{37}\text{Cl}$, $v_3=1$	12975.8176 (13)	17.6054 (55)	193.950 (55)	0	0	13.130(705)	-59.058 (45)

The uncertainties shown in parentheses are in units of the last digit and are standard errors.

was taken equal to the inverse square of the measurement accuracy. For $\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$, $v = 0$, the measurements of Refs. (1) and (7) were also taken into account in the least-squares fit.

The results of the fits are given in Table IV.

Many constants (centrifugal distortion constants) have been determined for the first time. The other derived constants are in good agreement with those obtained previously, but the accuracy is much better.

The three sextic constants of $\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$ and $\text{CH}_3^{37}\text{Cl}$ are determined for the first time. They show no significant isotopic dependence. When seeing this result one might wonder if the sextic constants of methyl bromide are very reliable (9, 10).

The constant H_J of $\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$ was already determined from a simultaneous fit of the microwave and infrared transitions, including the Fourier transform far-IR measurements (7). The result: $H_J = -0.052(14)$ Hz seems compatible with our present result, although the latter is much more accurate. But when one includes the far-IR measurements to the lines of Table I, one finds a systematic deviation whose mean (calc-obs) is about 185 MHz for the two isotopic species. As the K structure was not resolved in the far-IR study, it was assumed that the measured lines correspond to $K = 3$. This assumption seems questionable taking into account the deviation found in the present study.

Summary. The rotational spectra of methyl chloride ($v = 0$; $v_3 = 1$ and ^{13}C isotopic species) were observed between 20 and 320 GHz. For the ground states of $\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$ and $\text{CH}_3^{37}\text{Cl}$ the measurements were extended up to 800 GHz. These data have been used to improve notably the accuracy of the rotational and centrifugal distortion constants. Particularly the three sextic constants H_J , H_{JK} , and H_{KJ} have been accurately determined for $\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$ and $\text{CH}_3^{37}\text{Cl}$ ($v = 0$).

ACKNOWLEDGMENTS

This investigation has been supported in part by the Centre National de la Recherche Scientifique and by the Région Nord/Pas-de-Calais.

REFERENCES

1. A. DUBRULLE, D. BOUCHER, J. BURIE, AND J. DEMAISON, *Chem. Phys. Lett.* **45**, 559-563 (1977).
2. A. DUBRULLE, J. BURIE, D. BOUCHER, F. HERLEMONT, AND J. DEMAISON, *J. Mol. Spectrosc.* **88**, 394-401 (1981).
3. J. C. DEROCHE AND G. GRANER, "Reviews of Infrared and Millimeter Waves," Vol. 2, "Optically Pumped Far Infrared Lasers" (K. J. Burton, Ed.), Plenum, New York, 1984.
4. J. A. GOLBY AND R. J. BUTCHER, *J. Mol. Spectrosc.* **107**, 292-300 (1984).
5. P. JENSEN, S. BRODERSEN, AND G. GUELACHVILI, *J. Mol. Spectrosc.* **88**, 378-393 (1981).
6. C. DI LAURO AND C. ALAMICHEL, *J. Mol. Spectrosc.* **81**, 390-412 (1980).
7. G. WLODARCZAK, F. HERLEMONT, J. DEMAISON, A. FAYT, AND J. G. LAHAYE, *J. Mol. Spectrosc.* **112**, 401-412 (1985).

8. M. R. ALIEV AND J. K. G. WATSON, *J. Mol. Spectrosc.* **61**, 29-52 (1976).
9. M. V. MOSKIENKO AND S. F. DYUBKO, *J. Appl. Spectrosc.* **28**, 387-388 (1978).
10. G. GRANER, *J. Mol. Spectrosc.* **90**, 394-438 (1981).
11. J. W. SIMMONS AND W. E. ANDERSON, *Phys. Rev.* **80**, 338-342 (1950).
12. G. MATLACK, G. GLOCKER, D. R. BIANCO, AND A. ROBERTS, *J. Chem. Phys.* **18**, 332-334 (1950).
13. M. IMACHI, T. TANAKA, AND E. HIROTA, *J. Mol. Spectrosc.* **63**, 265-280 (1976).
14. J. BURIE, D. BOUCHER, J. DEMAISON, AND A. DUBRULLE, *J. Phys.* **43**, 1319-1325 (1982).
15. W. GORDY AND R. L. COOK, "Microwave Molecular Spectra," 3rd ed., Chap. IX, Wiley, New York, 1984.
16. S. G. KUKOLICH AND A. C. NELSON, *J. Amer. Chem. Soc.* **95**, 680-682 (1973).
17. T. E. SULLIVAN AND L. FRENKEL, *J. Mol. Spectrosc.* **39**, 185-201 (1971).

G. WŁODARCZAK
D. BOUCHER
R. BOCQUET
J. DEMAISON

*Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne
Associé au CNRS
Université de Lille I
F59655 Villeneuve D'Ascq, Cédex, France
Received July 18, 1985*

V-3.3. Bromure de méthyle. Europhysics Letters 2 (4), 275-278 (1986)

CH_3Br a été étudiée dans les domaines microondes et infrarouge, mais les résultats n'étaient pas compatibles entre eux. Le travail que nous avons effectué dans le domaine submillimétrique (jusque 800 GHz) permet de déterminer les constantes sextiques et de mettre en évidence de faibles écarts entre les 2 isotopes ^{79}Br et ^{81}Br pour les trois constantes sextiques.

Enfin les résultats obtenus dans le calcul des constantes avec les relevés des spectres en microonde et en submillimétrique sont compatibles avec les résultats infrarouge.

The Ground-State Rotational Constants of Methyl Bromide.

R. BOCQUET, D. BOUCHER, J. DEMAISON and G. WLODARCZAK

Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne associé au CNRS, Université de Lille I, Bâtiment P5 - F-59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

G. GRANER

Laboratoire d'Infrarouge, associé au CNRS, Université de Paris-Sud - Bâtiment 350, F-91405 Orsay Cedex, France

(received 15 April 1986; accepted 22 May 1986)

PACS. 33.00. - Molecular spectra and interactions with photons.

Abstract. - The rotational spectra of $\text{CH}_3^{79}\text{Br}$ and $\text{CH}_3^{81}\text{Br}$ in their vibrational ground states have been measured up to 800 GHz. The derived constants have been introduced into a merged least-squares fit together with the constants obtained from a fit of infra-red ground-state combination differences. Accurate sextic centrifugal distortion constants have been obtained.

CH_3Br has been extensively studied both by high-resolution infra-red spectroscopy and by microwave spectroscopy (see [1] for a complete list of references). But, in spite of this body of work, the results are still very unsatisfactory. The microwave results do not allow to predict the infra-red ground-state combination differences (GSCD), they are even not compatible with each other: the millimeterwave results of Moskienko and Dyubko [2] do not reproduce the very accurate molecular beam measurements of Demaison *et al.* [3], moreover the sextic constant H_J is far too different for the two isotopic species ^{79}Br and ^{81}Br . To shed light on this problem, we have measured the submillimeterwave spectrum of CH_3Br in its ground state up to 800 GHz ($J = 40$).

All the lines were measured with a source modulated spectrometer. A phase-stabilized klystron ((65 ÷ 75) GHz) supplies a harmonic generator with fundamental power. The submillimeter power is optically focused through a free space absorption cell and detected by a helium-cooled InSb bolometer. The accuracy of the measurements is between 50 and 200 kHz, depending mainly on the line width. The measured transitions are given in table I.

For some high- K transitions a hyperfine splitting occurs because of the interaction of the bromine nuclear moment and the gradient of the molecular electric field at the nucleus position. The frequencies given in table I were corrected for this effect using the accurate hyperfine constants of [3]. A weighted least-squares fit of the transitions of table I together with the lower J transitions of [4, 5] and the highly accurate molecular beam measurements of [6] allows us to obtain the constants listed in the first column of table II. All the constants are well determined. The strong isotopic dependence of the H_J constant found in [2] has

TABLE I. - Newly measured rotational transitions $F + 1, K, J + 1, F, K, J$ of methyl bromide.

CH ₃ ⁷⁹ Br						CH ₃ ⁸¹ Br						
<i>J</i>	<i>K</i>	2 <i>F</i>	ν_{obs} (MHz)	$\bar{\nu}$	O—C (kHz)	<i>J</i>	<i>K</i>	2 <i>F</i>	ν_{obs} (MHz)	$\bar{\nu}$	O—C (kHz)	
13	0	29	267 800.514	267 801.005	- 10	15	0			304 857.940	- 15	
		27				15	3	304 821.170	- 5			
		25				15	9	304 528.010	- 14			
		23				15	12	304 273.130	12			
13	6	29	267 666.276	267 671.579	- 10	16	0			323 889.528	46	
		27				16	3	323 849.769	323 850.427	- 70		
		25				29						
		23				16	6	35	323 736.109	323 733.431	27	
13	12	29	29									
		27	16	9	35	323 533.426	323 539.042	22				
		25		33	323 545.585							
		23	267 305.300			31		323 544.501				
		23	267 259.650			29		323 532.474				
14	0	31	286 912.015	286 912.467	- 7	17	0			342 917.162	- 29	
		27				17	3	37	342 875.202	342 875.790	- 27	
		25				31						
14	6	31	286 769.225	286 773.841	31			35	342 876.429			
		25				33						
		29				17	6	37	342 749.731	342 751.934	33	
		27						31				
						35	342 754.175					
17	0			344 224.529	- 33							
17	6	37	344 060.886	344 058.178	- 15	20	0			399 973.665	- 7	
		31				20	6	43	399 779.465	399 780.877	5	
		35				37						
		33				41		399 782.308				
17	12	37	343 552.664	343 562.434	16			39				
		35				21	0		418 982.926	4		
		33				21	6	45	418 779.714	418 780.942	- 14	
31	39											
21	0			420 579.811	9							
21	9	45	420 120.065	420 123.359	- 7			43	418 782.178			
		39				41						
		43				25	0		494 965.659	- 85		
		41		420 126.654		25	6	53	494 726.339	494 727.161	26	
24	0			477 792.220	- 33							47
		24	6	51	477 560.227	477 561.272	- 31		51	494 727.996		
				45				49				
49	25			9				53	494 428.298	494 429.986	- 2	
47		47										
24	9	51	477 271.440	477 273.694	- 6			51	494 431.678			
		45				49						
		49						47				
		47		477 275.953		28	0		551 889.296	- 58		
						31	0		608 751.354	- 77		
31	0			611 069.124	- 18	31	1		608 743.241	- 23		
31	1			611 060.884	- 39	31	3		608 677.952	- 12		
38	0			743 973.367	- 11	32	0		627 690.684	8		
38	1			743 963.400	31	32	1		627 682.282	27		
						38	0		741 154.415	67		
						38	1		741 144.413	9		
						40	0		778 904.398	- 21		



TABLE II. - *Ground-state constants for methyl bromide*^(a).

	From MW data only ^(b)	Merged constants	Correlation matrix							
CH₃⁷⁹Br										
<i>B</i> (MHz)	9568.192789 (28)	9568.192793 (28)	1.000							
<i>D_J</i> (kHz)	9.872871 (164)	9.872902 (165)	0.740	1.000						
<i>D_{JK}</i> (kHz)	128.6564 (44)	128.6563 (44)	0.170	-0.342	1.000					
<i>H_J</i> (Hz)	-0.005658 (103)	-0.005627 (105)	0.520	0.773	-0.285	1.000				
<i>H_{JK}</i> (Hz)	0.1090 (71)	0.1098 (71)	0.262	0.196	0.458	0.057	1.000			
<i>H_{KJ}</i> (Hz)	5.9545 (391)	5.9509 (392)	-0.007	-0.374	0.515	-0.254	-0.356	1.000		
σ	1.4	0.9								
CH₃⁸¹Br										
<i>B</i> (MHz)	9531.830309 (29)	9531.830314 (29)	1.000							
<i>D_J</i> (kHz)	9.801099 (186)	9.801143 (186)	0.691	1.000						
<i>D_{JK}</i> (kHz)	127.8203 (64)	127.8204 (63)	0.292	-0.142	1.000					
<i>H_J</i> (Hz)	-0.005264 (93)	-0.005235 (93)	0.587	0.903	-0.160	1.000				
<i>H_{JK}</i> (Hz)	0.1082 (93)	0.1098 (93)	0.312	0.249	0.498	0.159	1.000			
<i>H_{KJ}</i> (Hz)	5.882 (62)	5.876 (62)	0.076	-0.221	0.523	-0.185	-0.286	1.000		
σ	1.7	1.6								

(a) The errors shown in parentheses are in units of the last digit and are one standard error.

(b) 53 lines for CH₃⁷⁹Br and 59 lines for CH₃⁸¹Br.

disappeared, in fact the three sextic constants are slightly smaller for the heavier isotopic species, as expected. To be sure that our constants are compatible with the IR GSCD, a merged least-squares fit [6, 7] has been done using the constants listed in the first column of table II and the constants determined from a least-squares fit of the GSCD of the IR bands ν_1 [8, 9], ν_4 [10, 11] and $\nu_2 + 2\nu_5$ [11, 12] (315 data for ⁷⁹Br and 303 data for ⁸¹Br). The merged constants are given in the second column of table II together with their standard deviation. They are nearly identical to the pure microwave constants. So the obtained constants are compatible both with the microwave and the infra-red results. As further check some high-*J* GSCD ($J \geq 48$) have been recalculated using the merged constants of table II, the results are given in table III. The agreement is very satisfactory.

TABLE III. - *High-*J* ground-state combination differences $R(J-1) - P(J+1)$ for methyl bromide.*

CH ₃ ⁷⁹ Br					CH ₃ ⁸¹ Br				
<i>J</i>	<i>K</i>	obs. (cm ⁻¹)	obs-calc (10 ⁻⁴ cm ⁻¹)	weight	<i>J</i>	<i>K</i>	obs. (cm ⁻¹)	obs-calc (10 ⁻⁴ cm ⁻¹)	weight
from ν_1					from ν_1				
48	0	61.6158	-1	0.7	48	0	61.3830	2	1
49	0	62.8740	5	1	49	0	62.6372	15	0.7
52	0	66.6419	4	0.7	50	0	63.8892	14	0.7
53	0	67.8967	9	0.7	51	0	65.1391	0	0.7
49	1	62.8739	13	1	52	0	66.3907	11	1
52	1	66.6408	2	1	49	1	62.6349	1	0.7
53	1	67.8960	11	0.5	50	1	63.8870	1	1

TABLE III (continued).

CH ₃ ⁷⁹ Br					CH ₃ ⁸¹ Br				
J	K	obs. (cm ⁻¹)	obs-calc (10 ⁻⁴ cm ⁻¹)	weight	J	K	obs. (cm ⁻¹)	obs-calc (10 ⁻⁴ cm ⁻¹)	weight
54	1	69.1476	-8	0.7	52	1	66.3897	10	1
49	3	62.8652	-7	1	48	3	61.3751	-3	1
50	3	64.1230	5	0.7	49	3	62.6279	-2	0.7
51	3	65.3791	7	1	50	3	63.8820	19	0.5
53	3	67.8870	-6	1	51	3	65.1310	-2	1
54	3	69.1416	6	1					
56	3	71.6454	4	1					
48	4	61.6025	-1	1					
50	6	64.0994	1	0.7					
48	9	61.5486	-4	0.7					
from ν_4					from ν_4				
50	4	64.1171	6	1	49	4	62.6222	0	1
50	5	64.1083	-4	0.7	53	4	67.6255	8	1
52	5	66.6196	5	1					
from $\nu_2 + 2\nu_5$					from $\nu_2 + 2\nu_5$				
48	0	61.6156	-3	1	49	0	62.6371	14	1
49	0	62.8744	9	1	50	0	63.8880	2	1
50	0	64.1299	-4	1	48	1	61.3816	-4	1

REFERENCES

- [1] GRANER G., *J. Mol. Spectrosc.*, **90** (1981) 394-438.
- [2] MOSKIENKO M. V. and DYUBKO S. F., *Zh. Prikl. Spektrosk.*, **28** (1978) 558-60. English translation in *J. Appl. Spectrosc.*, **28** (1978) 387-9.
- [3] DEMAISON J., DUBRULLE A., BOUCHER D. and BURIE J., *J. Chem. Phys.*, **67** (1977) 254-7.
- [4] SULLIVAN T. E. and FRENKEL L., *J. Mol. Spectrosc.*, **39** (1971) 185-201.
- [5] DUTERAGE B., BOUCHER D., BURIE J., DEMAISON J. and DUBRULLE A., *C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. B*, **284** (1977) 213-5.
- [6] ALBRITTON D. L., SCHMELTERKOPF A. L. and ZARE R. N., *J. Mol. Spectrosc.*, **67** (1977) 132-56.
- [7] COXON J. A., *J. Mol. Spectrosc.*, **72** (1978) 252-63.
- [8] BETRENCOURT M., MORILLON M., AMIOT C. and GUELACHVILI G., *J. Mol. Spectrosc.*, **57** (1975) 402-15.
- [9] GRANER G., personal communication.
- [10] GRANER G., *J. Mol. Spectrosc.*, **51** (1974) 238-60.
- [11] BETRENCOURT C., Thèse (Orsay, 1975).
- [12] BETRENCOURT C., *J. Phys. (Paris)*, **36** (1975) 1205-7.



V-3.4. Iodure de Méthyle Travail soumis au Journal of Molecular Spectroscopy.

Afin de pallier le problème lié à la détermination des constantes par des mesures en microonde (impossibilité de prédire les niveaux d'énergie de J et K élevés), nous avons entrepris un relevé du spectre de CH_3I dans le domaine submillimétrique. Les états de vibration $\nu_3 = 1$, $\nu_3 = 2$ et $\nu_6 = 1$ ainsi que les espèces isotopiques $^{13}\text{CH}_3\text{I}$ et CD_3I ont été également étudiées.

Nous voudrions profiter de ce paragraphe pour répondre à deux questions :

- * Quelle est l'énergie minimale des transitions que l'on peut mesurer, en fonction de la fréquence, avec notre spectromètre ?
- * Des deux types de détecteurs, "Putley" ou "Rollin", lequel est le plus sensible ? (nous n'avons pu répondre à cette question au paragraphe IV-3.).

Nous allons étudier ces 2 points, en utilisant le relevé du spectre de CH_3I dans l'état fondamental réalisé avec le détecteur "Putley" (avec champ magnétique et une température de 2K) d'une part, et le relevé du spectre de CH_3I dans l'état de vibration $\nu_3 = 1$ réalisé avec le détecteur "Rollin" (sans champ magnétique, à une température de 4K et avec un transformateur d'impédance) d'autre part.

Nous allons pour ce faire déterminer les intensités minimales détectées pour quelques fréquences (intensité de la transition de K le plus élevé pour un J donné ; en admettant que dans ce cas nous sommes à la limite de détection de notre système).

Nous utiliserons la formule d'intensité de transitions de rotation pour les molécules symétriques donnée par Gordy [GOR 84] :

$$\alpha(K=0) = X \nu_0^3 \left(1 - \frac{0,024 \cdot \nu_0}{T}\right) e^{-0,024 J \nu_0/T}$$

$$\alpha(K \neq 0) = 2 \alpha(K=0) \left[\frac{g_I(K \neq 0)}{g_I(K=0)} \right] \left[1 - \frac{K^2}{(J+1)^2} \right] e^{-0,048 (A-B) K^2/T}$$

avec

$$X = \frac{6,11 \cdot 10^{-4} F_V i_c \mu^2 \sigma g_I g_K \sqrt{A^{1/2}}}{(\Delta\nu) \cdot T^{5/2}}$$

équations dans lesquelles :

- α est le coefficient d'absorption en cm^{-1}
- F_V est la fraction de molécules dans l'état de vibration considéré $v \equiv (v_1, v_2 \dots)$

$$F_V = d_V e^{-\frac{h}{kT} \sum_i v_i \omega_i} (1 - e^{-h\omega_1/kT})^{d_1} (1 - e^{-h\omega_2/kT})^{d_2} \dots$$

$$\Rightarrow F_V = d_V e^{-\frac{h}{kT} \sum_i v_i \omega_i} \times F_{V \equiv 0} \text{ où les } \omega_i \text{ sont les}$$

fréquences des modes de vibration fondamentale et les d_i , les degrés de dégénérescence correspondant.
- i_c est la concentration de l'espèce isotopique considérée
- T est la température à laquelle se trouve le gaz étudié, en kelvins
- μ moment dipolaire de la molécule en debyes
- ν_0 fréquence centrale de la transition considérée en GHz
- $\Delta\nu$ largeur de la raie d'absorption en MHz/T à la température de 300 K
- A constante de rotation en GHz par rapport à l'axe de symétrie de la molécule
- B constante de rotation en GHz par rapport à un axe perpendiculaire à l'axe de symétrie de la molécule.

- $g_K = 1$ pour $K = 0$
 $= 2$ pour $K \neq 0$
- σ nombre de symétrie, $\sigma = 3$ pour des toupies de type C_{3v}
- g_I poids statique nucléaire. Pour des molécules de type C_{3v} qui ont trois noyaux de spin $1/2$ interchangeables par symétrie comme CH_3I :

$$g_I = \frac{1}{2} \text{ pour } K \equiv 0 \pmod{3}$$

$$g_I = \frac{1}{4} \text{ pour } K \text{ non divisible par } 3$$

Pour CH_3I , nous avons selon Mallison [MAL 75] :

$\omega_1 = 3077,9 \text{ cm}^{-1}$	$\omega_4 = 3187,9 \text{ cm}^{-1}$	doublement dégénérée
$\omega_2 = 1276,3 \text{ cm}^{-1}$	$\omega_5 = 1464,5 \text{ cm}^{-1}$	doublement dégénérée
$\omega_3 = 538,6 \text{ cm}^{-1}$	$\omega_6 = 900,5 \text{ cm}^{-1}$	doublement dégénérée

$$\mu = 1,618 \text{ D} \quad \text{[GOR 84]}$$

$$\left. \begin{array}{l} A \sim 155 \text{ GHz} \\ B \sim 7,5 \text{ GHz} \end{array} \right\} \text{ d'après ce travail}$$

$$\Delta\nu \sim 10 \text{ MHz} \text{ pour } 1 \text{ mm de Hg à } 300 \text{ K} \quad \text{[GOR 84]}$$

Nous obtenons dans ces conditions : $X(v \equiv 0) \sim 4,73 \cdot 10^{-10}$ pour $T = 300 \text{ K}$
 $X(v_3 = 1) \sim 3,6 \cdot 10^{-11}$ pour $T = 300 \text{ K}$

Nous résumons dans les tableaux des figures V-10 et V-11 les transitions, présentant les plus faibles intensités observées pour les détecteurs "Putley" et "Rollin".

Fréquence GHz	transition	coefficient d'absorption en cm^{-1}
480	J = 31 K = 12	8.10^{-4}
600	J = 40 K = 9	4.10^{-3}
800	J = 53 K = 6	6.10^{-3}
970	J = 64 K = 0	3.10^{-3}

Figure V-10. sensibilité du spectromètre avec détecteur type "Putley" testé sur CH_3I dans l'état fondamental.

Fréquence GHz	transition	coefficient d'absorption en cm^{-1}
430	J = 28 K = 9	3.10^{-4}
580	J = 38 K = 6	9.10^{-4}
640	J = 42 K = 3	$1,6.10^{-3}$



Figure V-11. Sensibilité du spectromètre avec détecteur type "Rollin" testé sur CH_3I dans l'état de vibration $\nu_3 = 1$.

Nous pouvons noter que la sensibilité du spectromètre est comprise entre $5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ et 10^{-4} cm^{-1} selon la fréquence de travail. Enfin le spectromètre équipé du détecteur "Rollin" paraît plus sensible que le spectromètre équipé du détecteur "Putley".

Notons cependant que ce "comparatif" ne peut être donné qu'à titre indicatif pour deux raisons au moins :

- * les tests des deux détecteurs n'ont pas été effectués sur les mêmes transitions
- * nous ne pouvons certifier, pour ce type de comparaisons, de conditions expérimentales identiques pour les deux détecteurs (puissance de l'oscillateur source et rendement du générateur d'harmoniques).

The Rotational Constants of Methyl Iodide

G. WLODARCZAK, D. BOUCHER, R. BOCQUET
and J. DEMAISON

Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne
associé au C.N.R.S.
Université de Lille Flandres Artois, P5
59655 Villeneuve d'Ascq Cédex - FRANCE

ABSTRACT

The rotational spectra of CH_3I ($v = 0$; $v_3 = 1$; $v_3 = 2$; $v_6 = 1$), $^{13}\text{CH}_3\text{I}$ ($v = 0$) and CD_3I ($v = 0$) were observed in the submillimeter region. These data have been combined with the microwave and millimeter-wave measurements to determine with high accuracy the rotational and centrifugal distortion constants. An overall fit including rotational data and infrared laser measurements yields a set of molecular parameters for the v_6 band of CH_3I .

INTRODUCTION

For the analysis of a rovibrational spectrum it is usual to least squares fit the constants of the excited vibrational state using fixed values for the ground state constants. Generally these ground state constants are taken from a microwave work. Indeed microwave spectroscopy determines very accurate rotational and centrifugal distortion constants, but from low J, low K lines meanwhile high J and high K lines are commonly measured by infrared spectroscopy. It is now well established that these low J, low K constants do not permit to predict the position of high J, high K energy levels (1,2). But this is not noticeable from the fit of the rovibrational spectrum, so this method produces excited state constants which are affected by a systematic error. Before analyzing rovibrational transitions, it is advisable to determine accurate ground state constants either by millimeter-wave and submillimeter-wave spectroscopy or by ground state combination differences or, better, by combining the two methods (2,3).

The goal of this paper is to analyze the submillimeter-wave spectrum of CH_3I to determine accurate ground state rotational and centrifugal distortion constants because many analyses of the rovibrational spectrum of CH_3I have recently appeared (4,5,6,7,8). To study the dependence of the sextic constants on isotopic substitution and on vibrational excitation we have also studied the isotopic species $^{13}\text{CH}_3\text{I}$ and CD_3I and the excited states $v_3 = 1$; $v_{3^2} = 2$ and $v_6 = 1$ for the parent species. Finally we have redone a simultaneous fit of all existing data to determine the constants of the $v_6 = 1$ excited state.

The millimeter-wave spectra of CH_3I and CD_3I have been recently measured both in the ground state (9,10) as well as in the $v_6 = 1$ excited state (10,11). On the other hand the data for $v_3 = 1$ and 2 (12,13) and $^{13}\text{CH}_3\text{I}$, $v = 0$ (12) are limited to low J values.

EXPERIMENTAL

Two different set up were used depending on the frequency range investigated.

The transitions between 120 GHz and 300 GHz were measured with a computer-controlled spectrometer using superheterodyne detection. It can either be source-modulated and tuned over a wide range of fixed frequency steps while the phase-demodulated signal is being plotted or it can be operated as a video spectrometer over a small scan which is controlled by a signal averager which accumulates the signal and calculates the line frequencies after digital filtering (line smoothing, baseline subtraction). Details of this instrument which uses Schottky diodes as well as for the harmonic generation as for the detection have been reported elsewhere [14]. Above 300 GHz the lines were measured with a somewhat different source-modulated spectrometer. The harmonic generation scheme is the same as for the superheterodyne spectrometer : phase-stabilized klystrons (OKI or Varian 50-80 GHz) supply a harmonic generator (Custom Microwave) with fundamental power. The submillimeter power is optically focused through a free-space absorption cell (1 m length) and detected by a Helium-cooled InSb bolometer. After phase-sensitive detection the signal is digitally averaged and processed by a microcomputer in the usual way.

The samples of CH_3I and CD_3I were purchased commercially from FLUKA A.G. (Buchs, Switzerland). $^{13}\text{CH}_3\text{I}$ was measured in natural abundance.

All spectra were measured at room temperature and at pressures below 10 mTorr. The accuracy of the measurements mainly depends on the linewidth, i.e. the Doppler broadening and the non resolved quadrupole hyperfine structure. It is between 30 kHz and 300 kHz.

T H E O R Y

The analysis of the spectra is performed by using the formulation developed by Amat, Nielsen and Tarrago (15). For the ground vibrational state or a non degenerate excited state the rotational energy may be written :

$$E_0 = BJ(J+1) + (A-B)K^2 - D_J J^2(J+1)^2 - D_{JK} J(J+1)K^2 - D_K K^4 + H_J J^3(J+1)^3 + H_{JK} J^2(J+1)^2 K^2 + H_{KJ} J(J+1)K^4 + H_K K^6 \quad (1)$$

For the $\nu_6 = 1$ excited state a perturbation treatment gives the vibration-rotation energy :

$$E(\nu_6=1) = \nu_0 + B' J'(J'+1) + (A'-B')K'^2 - 2(A_e \zeta)K'\ell - D'_J J'^2(J'+1)^2 - D'_{JK} J'(J'+1)K'^2 - D'_K K'^4 + H'_J J'^3(J'+1)^3 + H'_{JK} J'^2(J'+1)^2 K'^2 + H'_{KJ} J'(J'+1) K'^4 + H'_K K'^6 - \eta_J J'(J'+1) K'\ell - \eta_K K'^3 \ell - 4q_{12}^2 \frac{(2K'\ell+1)[J'(J'+1)-K'\ell(K'\ell+1)]}{A_e - B_e + 2A_e \zeta} + \frac{q^2}{16} \frac{[J'(J'+1)-K'\ell(K'\ell-1)][J'(J'+1)-(K'\ell-1)(K'\ell-2)]}{(K'\ell-1)(A_e - B_e - A_e \zeta)}, \text{ if } K'\ell \neq 1, -(-1)^{\Delta J} \frac{q}{2} J'(J'+1), \text{ if } K'\ell = 1, q = q^{(0)} - q^{(1)} J(J+1) \quad (2)$$

where $J' = J + \Delta J$ and $K' = K + \Delta K$. Selections rules are $\Delta J = 0, \pm 1$, $\Delta K = 0$, and $\Delta \ell = 0$ for pure rotational transitions. Therefore the constants A , D_K and H_K cannot be determined from a rotational analysis.

Eq. (2) being the result of a perturbation calculation is valid only in the absence of rotational degeneracy. But as the ν_6 vibration is well isolated this condition is well fulfilled.

In Eq. (2) q is the ℓ -doubling constant as defined by Oka (16). It is greater than Amat's ℓ -doubling constant by a factor of 4. Our convention is in agreement with most other work. The constant q_{12} is not determinable experimentally, and what we can effectively obtain are the following combinations : $B' - \xi$, $\eta_J - 2\xi$, $A' - B' + 3\xi$, $2A_\zeta - \xi$, and $\eta_K + 2\xi$, with $\xi = 4q_{12}^2 / (A_e - B_e + 2A_e \zeta)$. As the parameter ξ (or q_{12}) is not experimentally known, it has been fixed at zero. The only effect of this assumption is to modify slightly the values of B' , η_J , η_K , $A' - B'$, and A_ζ .

The observed transitions exhibit hyperfine structure due to nuclear quadrupole and spin-rotation interactions associated with the iodine nucleus in the molecule. These interactions are treated by perturbation theory. The resulting formula for the quadrupole energy is :

$$E_Q(J,K,F) = \{ (eq Q_0 + \chi_J J(J+1) + \chi_K K^2) \left(\frac{3K^2}{J(J+1)} - 1 \pm 2\delta_{K\ell,1} K\ell\eta \right) + \chi_D \frac{K^2(4K^2-1)}{J(J+1)} \} Y(I,J,F) + E_Q^{(2)} \frac{(eqQ_0)^2}{B} + E_Q^{(3)} \frac{(eqQ_0)^3}{B^2} \quad (3)$$

where $eq Q_0$ is the quadrupole coupling constant independent of molecular rotation ; χ_J , χ_K and χ_D are the coefficients of the terms representing the effects of centrifugal distortion introduced by Hougen (17) ; $Y(I,J,F)$ is the Casimir function ; $E_Q^{(2)}$ and $E_Q^{(3)}$ the coefficients of the second-order and third-order perturbation contributions ; and η describes the effective asymmetry produced by the degenerate ν_6 vibration on the gradient of the molecular electric field around the molecular axis (18), and has to be taken into account only for the $K = \ell = \pm 1$ doublets of a degenerate excited state.

The spin-rotation energy is, to first order :

$$E_{SR}(J,K,F) = - \frac{1}{2} \left[C_N + (C_K - C_N) \frac{K^2}{J(J+1)} \right] [F(F+1) - I(I+1) - J(J+1)] \quad (4)$$

A sign convention consistent with Ref. (19) has been used. C_K is the principal value of the spin-rotation tensor along the symmetry axis, and C_N the principal value in the direction perpendicular to it.

RESULTS

Non degenerate vibrational states

The measured rotational transitions are listed in Tables I to V. A weighted least-squares method was used to fit the rotational frequencies of Tables I to V to the parameters of Eqs. (1), (3) and (4).

For the ground states of CH_3I and CD_3I the measurements of Refs. (9) and (10) respectively were also taken into account in the least-squares fit. The results of the fits are given in Table VI.

The vibrational dependence of the rotational parameter is statistically significant only for B where $\alpha_3 = 54.4152$ (34) MHz and $\gamma_3 = 0.0060$ (24) MHz and for D_J where $\beta_3 = -0.041$ (2) kHz. The three sextic constants are accurately determined.

Particularly the constant H_J of CH_3I is much more accurate than the older value : $H_J = -0.00506$ (61) Hz (9).

The constant H_J of CD_3I was previously determined from a fit of combination differences of the ν_1 band (20). This GSCD result : $H_J = -0.000770$ (39) Hz is not in good agreement with our value $H_J = -0.001530$ (60) Hz. Although the combination differences involved very high J values ($J \leq 94$), in the fit H_J was the only variable, the other constants being constrained.

To try to explain this discrepancy, we constrained all the ground state constants to the values of Ref. (9) as Koivusaari et al. (20) and let H_J be the only variable when fitting our pure rotational frequencies. The result was then $H_J : -0.000808$ (16) Hz in reasonable agreement with Ref. (20). So it may be concluded that our new value $H_J = -0.001530$ (60) Hz is very likely better and that a simultaneous fit of our data together with the ones of Koivusaari et al. (20) would give a value in good agreement with ours.

With the present study the accurate determination of the sextic constants of methyl halides is now completed (2,3,21).

Orville-Thomas and coll. (22) have shown that it is possible to use the diatomic approximation to calculate the order of magnitude of the quartic centrifugal distortion constants. It is interesting to test the usefulness of



this approximation for the sextic constants. Thanks to this simplified model, the sextic constants H_J may be simply written (23) :

$$H_J = \frac{2 D_J}{3 \omega_3^2} (12B^2 - \omega_3 \alpha_3) \quad (5)$$

where ω_3 represents the fundamental parallel vibrational frequency corresponding to the stretching of the C-X bond, and α_3 the corresponding rotation-vibration interaction constant. Eq. (5) predicts indeed the right order of magnitude and the right sign for H_J (see Table VII). The agreement is even excellent, except for CH_3F . But for this molecule the sextic constant H_J is not yet very accurately determined : $H_J = -0.058$ (18) Hz from a pure rotational analysis and $H_J = -0.0221$ (41) Hz from a merged fit of the infrared and submillimeter-wave constants (2). Moreover the rotation-vibration interaction constant is also not accurately known, due to a Coriolis interaction between ν_3 and ν_6 .

It may be also noted that a plot of $\log |H|$ versus $\log B$ gives approximately a straight line as was already found for the quartic centrifugal distortion constants (24) - see fig. 1. Meanwhile the slope of the line for H_{KJ} : about 1.3 is not surprising, the near parallelism of the lines for H_J and H_{JK} is more puzzling. It would now be interesting to study all the fully deuterated species : CD_3X to point out the dependence on the rotational constant A.

The $\nu_6 = 1$ degenerate excited state

A fit of the pure rotational transitions of the $\nu_6 = 1$ state (listed in Table VIII and Ref. (11)) gave slightly more accurate values than in Ref. (11). But as we have now at our disposal a great number of very accurate rotation-vibration transitions of the ν_6 band, it is tempting to try a simultaneous fit of all the rotational and infrared transitions. The hypothetical unsplit frequencies are first calculated using the hyperfine constants of Table VI for the ground state and those of Ref. (11) for the $\nu_6 = 1$ excited state. In a first weighted least squares fit, we took into account the ground state and the $\nu_6 = 1$ rotational transitions together with the accurate saturation measurements of Arimondo and Glorieux (25) and the diode laser data of Clar et al. (7) and Das et al. (26). All these infrared measurements are listed and eventually corrected in Ref. (7).

The derived ground state rotational constants are identical to those of Table VI. Moreover there is no significant correlation between the ground state constants and the other parameters, the greatest correlation being only 0.16 between

H_{JK}'' and H_{JK}' . It shows that the ground state constants are determined essentially from the ground state rotational transitions. The constants determined from this fit are listed in Table IX, the ground state constants being listed in Table VI.

All the parameters are well determined. Particularly, only three correlation coefficients are greater than 0.9 :

$$\rho (D_K' - \frac{1}{4} \eta_K, A' - B' - A'\zeta + \eta_K) = 0.921$$

$$\rho (D_K'' - \frac{1}{4} \eta_K, A' - B' - A'\zeta + \eta_K) = 0.921$$

$$\rho (D_K' - \frac{1}{4} \eta_K, D_K'' - \frac{1}{4} \eta_K) = 0.977$$

In the next fit we have fixed the ground state constants at the older (and less accurate) values of Ref. (9) because these constants have been previously used for the fits of the infrared transitions (6,7,26). This has of course no influence on the quality of the fit (the rms deviation remains the same) and only some constants of the $v_6 = 1$ state are significantly affected : 2.8σ ; 7.9σ ; 15σ ; 13σ ; 2σ and 1.2σ for B' , D_J' , D_{JK}' , H_J' , H_{JK}' and H_{KJ}' respectively, where σ is the standard deviation of the corresponding parameter .

In the following fits we have fixed the ground state constants at the values of Table VI.

To see the utility of the rotational transitions in the $v_6 = 1$ state, we have removed them from the next fit. Two parameters : H_{JK} and $q^{(1)}$ become undetermined. Even by keeping them fixed the quality of the fit remains significantly poorer : the standard deviation grows about nine times for B , five times for D_J , D_{JK} , η_J and q , three times for H_J and H_{KJ} . These results show clearly the utility of including pure rotational transitions into a fit of rovibrational transitions.

The ground state rotational constant A'' is not determinable from our experimental results. Furthermore the distortion constants D_K'' , D_K' and η_K are not separately determinable ; only the combinations listed in the first part of Table IX can be obtained experimentally. But the knowledge of A'' and D_K'' would allow the determination of all the other constants.

An analysis of the ν_4 Raman band yielded the ground state constants $A'' = 155089$ (30) MHz and $D_K'' = 3358$ (390) kHz (27). Unfortunately these values are rather inaccurate. From an analysis of forbidden transitions the following relation has been obtained (28) :

$$A'' - 29 D_K'' = 5.17082 \text{ (8) cm}^{-1} \quad (6)$$

A simultaneous fit of numerous infrared and microwave data (including the five quartic centrifugal distortion constants of the asymmetric species CH_2DI) has allowed Mallinson (29) to determine a complete harmonic force field and to predict a reliable value for $D_K'' = 2586$ kHz.

Aliev and Watson have derived sum rules of η_J and η_K in terms of the quartic centrifugal distortion constants (30).

For CH_3I the sum rule is :

$$\sum_t [D_K'' - \frac{1}{4} \eta_{tK} - \frac{1}{4} \eta_{tJ}] = 3D_K'' - \frac{1}{4} D_{JK}'' - \frac{1}{2} D_J'' \quad (7)$$

It was first used by Matsuura and Murata (31) to determine D_K'' for CH_3I . This sum rule has been recently reviewed by Graner and Bürger (32) who improved the previous results by using new data. But since that study, the ν_4 (5) and ν_5 (6) bands of CH_3I have been more accurately remeasured. As the ν_6 band is reanalyzed in the present study, a new determination of D_K'' with the help of Eq. (7) is warranted. The required experimental values are listed in Table X. The result $D_K'' = 2591$ (78) kHz is in extremely good agreement with the value calculated from harmonic force field : 2586 kHz (29) and is close to the preceding determinations, either experimental (27) or with the help of Eq. (7) (31,32). At this point it may be noted that Mallinson (29) has proposed a somewhat different value for D_K'' . He has made the assumption of a systematic deviation between the experimental centrifugal distortion constants and those calculated from the force field. He has accordingly corrected his calculated value :

$$D_K'' = D_K^{\text{calc}} + \frac{\Delta_K^{\text{exp}}(\text{CH}_2\text{D I}) - \Delta_K^{\text{calc}}(\text{CH}_2\text{D I})}{\Delta_K^{\text{exp}}(\text{CH}_2\text{D I})} \times D_K^{\text{calc}}$$

The amount of this correction is 102 kHz meanwhile the standard deviation on Δ_K is 65 kHz. Moreover there is now many more accurate experimental centrifugal distortion constants of CH_3I at our disposal (Table VI and Ref. (10)). A comparison of these experimental values with the calculated ones (Table VII of Ref. (29)) shows that such a systematic deviation does not exist. So the use of the "corrected" value does not seem justified although it was adopted by most authors who worked on CH_3I .

To improve further the accuracy of D_K'' , a more precise analysis of the ν_5 band would be necessary. It may be seen that η_{6J} although an order of magnitude smaller than η_{6K} is not negligible (Table IX).

By inserting the new value of D_K'' into Eq. (6) one obtains $A'' = 155092.4$ (47) MHz in fair agreement with the Raman determination (27).

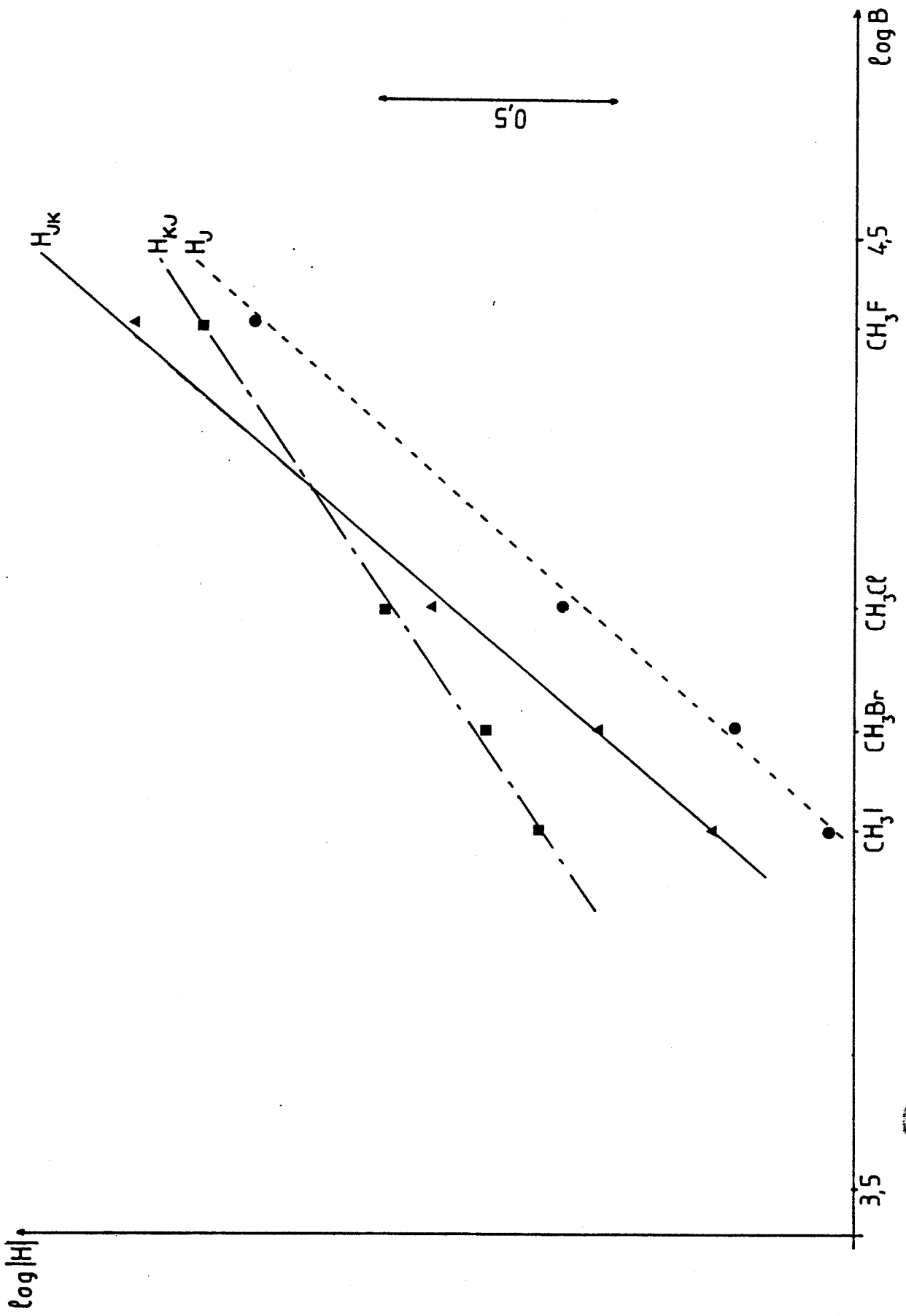


Fig. 1 : Plot of $\log-H_J$, $\log H_{JK}$ and $\log H_{KJ}$ versus $\log B$ for the methyl halides.



Table 1

Newly observed J+1, F+1 ← J,F transitions of CH₃I (v=0)

J	K	2F ^a	Obs.Freq. (MHz)	o-c ^b (kHz)	J	K	2F ^a	Obs.Freq. (MHz)	o-c ^b (kHz)
15	15	25	239324.868	8	36	1		553807.63	-54
		27	239237.178	2	36	3		553749.28	-51
		31	239164.237	-3	40	0		613363.28	-35
		33	239201.729	-0	40	1		613355.19	-35
		35	239304.850	-9	40	3		613290.60	-3
21	12	47	329184.62	-58	40	9		612712.98	-30
22	12	39	344120.36	31	41	0		628235.22	33
		41	344100.60	47	41	3		628160.76	41
		43	344089.31	27	42	0		643100.62	-65
		45	344087.69	7	42	3		643024.43	-14
		47	344097.05	71	44	1		672802.97	-40
		49	344118.50	33	44	3		672732.10	-7
27	6	57	419318.65	14	49	0		746967.31	3
27	9	59	419076.72	-69	49	3		746878.75	20
31	0		479254.17	-32	53	1		806144.69	-76
31	9	67	478748.33	-186	53	3		806059.77	-12
31	12	67	478357.63	61	53	6		805773.24	-172
35	0		538913.42	-33	55	1		835689.61	8
35	9	75	538343.14	-89	55	3		835601.52	25
35	12	75	537902.57	94	56	1		850449.59	315
36	0		553814.90	-72	56	2		850415.68	36
					64	0		968212.98	53

a) The F quantum numbers are given only when the hyperfine structure was resolved

b) Constants of Table VI were used.



Table II

Observed J+1 + J transitions of CH₃I in the v₃=1 state.

J	K	2F'	2F''	Obs.Freq. (M.z)	o-c (kHz)	J	K	2F'	2F''	Obs.Freq. (MHz)	o-c (kHz)
0 ^a	0	3	5	15167.1	-11	15	9	35	33	237930.756	-10
		5	5	14586.6	435			33	31	237916.318	5
		7	5	14992.3	340			31	29	237920.572	6
15	0	37	35	238197.220	41			29	27	237940.309	10
		35	33	238198.204	30			27	25	237972.525	-3
		33	31	238196.523	-9	15	10	37	35	237913.827	25
15	1	35	33	238194.848	-12			35	33	237868.337	-8
		31	29	238190.823	0			33	31	237850.882	10
		29	27	238189.791	-20			31	29	237856.664	10
		27	25	238191.466	-10			29	27	237881.324	4
15	2	37	35	238185.787	-2	15	11	37	35	237854.684	25
		35	33	238184.917	-2			35	33	237799.495	8
		33	31	238182.645	-2			31	29	237786.068	-70
		27	25	238183.200	-29			29	27	237816.263	7
15	3	37	35	238171.555	-2			27	25	237863.851	28
		35	33	238168.339	-19	15	12	35	33	237724.239	5
		33	31	238165.281	-17			33	31	237699.732	-16
		31	29	238163.687	-26			31	29	237709.033	-20
		29	27	238164.770	-5			29	27	237745.134	-13
		27	25	238169.483	-6			27	25	237801.588	38
15	4	37	35	238151.680	35	15	13	37	35	237719.933	-20
		35	33	238145.191	5			35	33	237642.603	-25
		33	31	238141.007	-15			31	29	237625.407	-33
		31	29	238139.997	-10			29	27	237668.047	14
		29	27	238142.873	-10			27	25	237734.078	23
		27	25	238150.284	17	15	14	37	35	237644.450	-23
15	5	37	35	238126.057	-8			35	33	237554.733	14
		35	33	238115.413	-4			33	31	237521.806	-102
		29	27	238114.759	1			31	29	237535.354	12
		27	25	238125.576	-0	15	15	33	31	237423.175	89
15	6	37	35	238094.836	5	23	6	b		356928.41	-51
		35	33	238079.098	31	23	9			356716.59	51
		33	31	238071.789	46	28	0			431298.93	86
		31	29	238072.382	27	28	3			431247.18	-201
		29	27	238080.438	22	28	9			430837.33	43
		27	25	238095.416	-18	33	0			505388.23	-85
15	7	37	35	238057.943	-21	33	1			505381.66	48
		35	33	238036.213	55	33	3			505327.84	-170
		33	31	238026.763	-15	34	1			520184.26	-81
		31	29	238028.457	13	34	3			520129.07	-97
		27	25	238059.824	-37	34	6			519943.46	194
15	8	35	33	237986.712	-3	34	9			519634.40	-105
		33	31	237974.938	-21	38	0			579347.94	43
		31	29	237977.823	-16	38	1			579340.28	61
		29	27	237993.189	28	38	6			579071.35	-359
		27	25	238018.871	-12	42	0			638409.31	184
15	9	37	35	237967.418	-4	42	3			638332.85	-83

a) Taken from Ref.(12). Uncertainty of the observed value : 200 kHz
 b) The F quantum numbers are given only when the hyperfine structure was resolved.



Table III

Observed J+1 ← J transitions of CH₃I in the ν₃-2 state.

J	K	2F'	2F''	Obs.Freq. (MHz)	o-c (kHz)	J	K	2F'	2F''	Obs.Freq. (MHz)	o-c (kHz)
a	0	3	5	15058.27	-169	15	5	35	33	236374.248	-13
		5	5	14477.29	33			29	27	236373.589	-14
		7	5	14883.06	-140			15	6	37	35
1	0	9	7	29611.97	203	35	33			236337.921	-9
		7	5	29644.48	-31			33	31	236330.594	-11
8	0	21	19	133052.661	29	15	7	31	29	236331.196	-22
		19	17	133046.837	-30			29	27	236339.273	-8
		15	13	133035.738	3			27	25	236354.288	-16
8	1	19	17	133043.280	-3	15	7	37	35	236316.862	4
		17	15	133036.614	-4			35	33	236295.051	6
		15	13	133034.629	6			33	31	236285.650	-13
8	2	13	11	133041.112	-3	15	8	31	29	236287.312	-18
		23	21	133048.967	3			27	25	236318.741	-16
		19	17	133032.548	18			37	35	236274.407	-4
8	4	17	15	133028.400	37	15	9	35	33	236245.631	1
		15	13	133031.305	17			33	31	236233.869	-2
		13	11	133043.481	-93			31	29	236236.739	-14
8	5	21	19	133004.975	21	15	9	29	27	236252.096	16
		17	15	132995.335	5			27	25	236277.802	-8
		15	13	133017.997	23			37	35	236226.410	27
8	6	13	11	133053.498	13	15	10	35	33	236189.709	-6
		23	21	133044.910	17			33	31	236175.247	-11
		15	13	133008.030	15			31	29	236179.515	3
15	0	23	21	133060.999	-2	15	10	29	27	236199.260	8
		13	11	133042.719	-8			27	25	236231.487	-5
		15	13	132995.892	17			29	27	236140.312	-1
15	1	37	35	236456.015	33	19	0			295494.62	-75
		35	33	236456.998	21	19	3			295459.17	-33
		33	31	236455.358	23	19	6			295352.80	-107
15	2	31	29	236449.625	-1	23	0			354485.54	-46
		29	27	236448.606	-9	23	1	49	47	354481.11	-20
		27	25	236450.273	-8	23	3	53	51	354444.51	30
15	3	37	35	236444.577	-21	23	6	51	49	354443.74	12
		35	33	236443.708	-21			49	47	354442.57	16
		33	31	236441.431	-25			43	41	354443.30	-13
15	4	27	25	236441.989	-49	23	9	53	51	354319.60	45
		37	35	236430.374	-2			51	49	354315.20	20
		35	33	236427.158	-18			49	47	354312.60	23
15	5	31	29	236422.503	-27	28	0	47	45	354312.13	2
		27	25	236428.295	-13			45	43	354314.15	18
		37	35	236410.506	30			43	41	354318.91	8
15	5	35	33	236404.033	18	28	0	51	49	354101.66	-6
		33	31	236399.836	-14			45	43	354102.24	1
		31	29	236398.808	-27			428140.15	60		
15	5	29	27	236401.706	-6	34	0			516376.47	-236
		27	25	236409.103	4	34	1			516369.69	-128
		37	35	236384.907	-6	34	3			516314.39	-277



a) Taken from Ref.(12). Uncertainty of the observed value : 500 kHz.

Table IV

Observed J+1 ← J transitions of ¹³CH₃I (Ground state).

J	K	2F'	2F''	Obs.Freq. (MHz)	o-c (kHz)	J	K	2F'	2F''	Obs.Freq. (MHz)	o-c (kHz)
0 ^a	0	3	5	14511.5	-110	16	3	39	37	241910.17	35
		7	5	14336.6	192			37	35	241907.60	58
		5	5	13930.8	290			35	33	241904.91	30
8	0	21	19	128132.70	-12			33	31	241903.44	40
		19	17	128126.98	41			31	29	241904.22	30
		17	15	128119.44	-5			29	27	241908.23	27
		15	13	128115.80	-6	16	4	39	37	241890.06	-20
		13	11	128120.36	-9			37	35	241884.75	-31
8	1	19	17	128123.47	-4			35	33	241881.15	-30
		17	15	128116.81	-4			33	31	241880.14	-14
		15	13	128114.80	-12			31	29	241882.42	-13
8	2	19	17	128113.08	-3			29	27	241888.65	-31
		17	15	128108.90	-10	16	5	39	37	241864.34	25
		15	13	128111.83	-1			37	35	241855.57	37
		13	11	128124.12	3			31	29	241854.51	31
8	3	17	17	128138.91	-18			29	27	241863.67	55
8	4	21	19	128086.90	-24	16	7	39	37	241795.68	-30
		19	17	128071.51	-0			37	35	241777.68	3
		17	15	128077.31	3			31	29	241780.05	-8
		15	13	128099.94	2			29	27	241796.85	-32
		13	11	128135.43	-8	16	8	39	37	241752.93	-0
8	5	23	21	128127.92	-4			37	35	241729.13	19
		21	19	128061.27	-3			31	29	241733.64	6
		19	17	128040.35	-4			29	27	241755.29	21
		17	15	128053.60	4	16	9	35	33	241661.79	-2
		15	13	128091.05	3	16	10	39	37	241650.50	3
		13	11	128144.02	7	16	11	39	37	241590.89	-31
8	6	21	19	128030.03	-2	16	12	39	37	241525.84	20
		19	17	128002.28	6			37	35	241471.23	-16
		17	15	128024.57	-14	16	13	39	37	241455.24	15
		15	13	128080.21	4	19	3	b		284545.07	19
8	7	23	21	128125.99	-8	19	6			284445.61	-260
		21	19	127993.25	8	24	0	53	51	355594.59	51
		19	17	127957.29	-1			47	45	355592.38	-4
		17	15	127990.34	61	24	3	55	53	355553.53	21
		15	13	128067.46	12			53	51	355552.86	1
8	8	19	17	127905.36	-63			51	49	355551.79	0
16	0	39	37	241935.93	-14			45	43	355552.42	13
		37	35	241936.81	-20	24	6	53	51	355427.99	-48
		35	33	241935.38	-4			51	49	355425.73	24
16	1	33	31	241929.97	-28			49	47	355425.23	9
		31	29	241929.05	-25			47	45	355426.95	-27
		29	27	241930.48	-47	29	0	b		426522.70	-102
16	2	39	37	241924.46	-11	30	0			440696.54	-271
		37	35	241923.81	2	30	1			440690.96	-144

a) Taken from Ref.(12). Uncertainty of the observed values : 200 kHz

b) The F quantum numbers are given only when the hyperfine structure was resolved.



Table V

Newly observed $J+1, F+1 \leftarrow J, F$ transitions of CD_3I (Ground state).

J	K	$2F^a$	Obs-Freq. (MHz)	o-c. (kHz)	J	K	Obs.Freq. (MHz)	o-c (kHz)
25	6	53	313743.27	-43	40	3	494241.69	-19
		47	313742.24	-23	41	0	506280.77	-19
25	18	55	313018.04	101	41	1	506276.69	-52
29	6		361911.51	-44	41	3	506244.41	33
29	9		361781.71	56	41	6	506135.17	-79
29	12		361600.15	-62	46	0	566240.17	-2
30	1		374051.54	-121	46	1	566235.66	9
30	6		373947.17	65	46	3	566199.49	26
35	1		434202.81	20	46	6	566077.39	-33
35	3		434175.05	22	48	0	590195.10	64
35	9		433925.69	46	48	1	590190.36	33
35	12		433708.20	158	53	1	649998.34	-105
40	1		494273.37	68	53	3	649956.95	31

a) The F quantum numbers are given only when the hyperfine structure was resolved.



Table VI

Molecular constants for Methyl Iodide.

	$\text{CH}_3\text{I}, v=0$	$\text{CH}_3\text{I}, v_3=1$	$\text{CH}_3\text{I}, v_3=2$	$^{13}\text{CH}_3\text{I}, v=0$	$\text{CD}_3\text{I}, v=0$
B/MHz	7501.2757456(210)	7446.87256 (99)	7392.48145 (36)	7119.04685 (28)	6040.29728 (38)
D_J /kHz	6.307583 (95)	6.3490 (21)	6.39063 (88)	5.74081 (40)	3.72188 (30)
D_{JK} /kHz	98.76798 (135)	98.7446 (92)	98.6907 (152)	92.0959 (126)	48.2963 (36)
H_J /Hz	-0.003453 (22)	-0.00311 (69)	-0.00317 (51)	0	-0.001530 (60)
H_{JK} /Hz	0.06088 (189)	0.0707 (113)	0.0662 (146)	0.0812 (183)	0.03775 (192)
H_{KJ} /Hz	4.5992 (65)	4.711 (32)	4.788 (155)	4.376 (59)	1.0080 (63)
eqQ/MHz	-1934.080 (10)	-1934.16 (26)	-1934.78 (23)	-1934.291 (164)	-1928.918 (86)
C_N /kHz	-17.596 (92)	-14.2 (16)	-13.92 (95)	-15.13 (98)	-14.94 (42)
C_K /kHz	-17.46 (89)	0	0	0	-11.3 (63)
X_J /kHz	-1.647 (58)	0	0	0	-1.615 (19)
X_K /kHz	-36.99 (120)	0	0	0	-8.16 (184)
X_D /kHz	24.03 (84)	0	0	0	0

The uncertainties shown in parentheses are in units of the last digit and are standard errors.



Table VII

Sextic constant H_J in the diatomic approximation.

Molecule	B (MHz)	D_J (MHz)	α (MHz)	ν (GHz)	H_J^{calc} (Hz) ^a	H_J^{exp} (Hz)
CH ₃ F	25536.1 ^b	.0602233 ^b	273.3 ^c	31436.5 ^c	-.03114	-.0221(41) ^b
CH ₃ ³⁵ Cℓ	13292.9 ^d	.0180934 ^d	115.238 ^d	21968.79 ^e	-.01028	-.0129(10) ^d
CH ₃ ⁷⁹ Br	9568.2 ^f	.0098785 ^f	72.769 ^g	18320.68 ^g	-.0046	-.005627(105) ^f
CH ₃ I	7501.3 ^h	.0063076 ^h	54.415 ^h	16146.82 ⁱ	-.00328	-.003453(22) ^h

^a with eq. (5) ^b Ref. (2) ^c Ref. (33) ^d Ref. (21) ^e Ref. (34) ^f Ref. (3)

^g Ref. (1) ^h This work ⁱ Ref. (29).



Table VIII

Newly observed J+1, F+1 ← J,F transitions of CH₃I in the v₆=1 state (in MHz).

J	K _ℓ	2F	$\nu_{\text{obs.}}$	$\bar{\nu}$	Obs-Calc
17	1(+) ^a	29	268943.98	268945.01	-0.03
		31	268942.71		
		33	268943.54		
		35	268945.36		
		37	268946.77		
17	1(-)	39	268946.28	269157.77	-0.04
		29	269156.77		
		31	269155.47		
		35	269158.10		
		37	269159.52		
17	-3	39	269159.03	268993.85	0.01
		31	268991.66		
		33	268991.04		
		35	268992.43		
17	6	29+39	268972.42	268963.44	-0.03
17	-6	29+39	268885.24	268876.26	-0.01
26	0	53+55+57	403292.65	403292.07	-0.02
		47+49+51	403291.34		
26	1(+)	53+55+57	403140.45	403139.90	-0.05
		47+49+51	403139.21		
26	-1	47+49+51	403275.93	403276.62	-0.00
26	-2	55+57	403250.86	403250.09	0.10
27	1(+)	55+57+59	418032.51	418031.95	0.01
		49+51+53	418031.27		
27	1(-)	55+57+59	418362.52	418361.96	-0.02
		49+51+53	418361.28		
27	-1	55+57+59	418174.10	418173.57	0.00
		49+51+53	418172.91		
27	3	51+53	418175.17	418176.10	-0.02
27	-3	51+53	418106.21	418107.15	-0.03
27	-6	49	417922.46	417924.55	0.06
		51	417923.45		
		53	417927.24		
		57	417924.49		
		49	418062.53		
55	418058.79				
57	418060.51				
27	6	59	418063.16		
28	1	51+53+55	432918.99	432919.64	-0.02
		57+59+61	432920.18		
28	1(-)	51+53+55	433260.71	433261.34	-0.03
		57+59+61	433261.86		
30	0	55+57+59	462854.96	462855.54	-0.00
		61+63+65	462856.04		
30	1(+)	55+57+59	462681.12	462681.67	0.00
		61+63+65	462682.14		
30	1(-)	55+57+59	463046.11	463046.68	0.00
		61+63+65	463047.15		
31	0	57+59+61	477734.44	477734.97	0.06
		63+65+67	477735.42		
31	1(+)	57+59+61	477555.10	477555.65	-0.01
		63+65+67	477556.11		
31	-1	57+59+61	477716.44	477716.96	0.02
		63+65+67	477717.42		
32	1(-)	59+61+63	492812.50	492813.01	0.02
		65+67+69	492813.45		
44	6	91	670462.8 ^b	670462.0	-0.32



a) (+) and (-) denote the higher and the lower components of the ℓ-type doubling transitions, respectively.
 b) Taken from Ref.(8).

Table IX

Molecular constants for the $v_6=1$ state of CH_3^+ .

	Present work	Previous studies	References
B(MHz)	7477.66295 (48)	7477.6621 (24)	7
D_J (kHz)	6.34826 (47)	6.3524 (7)	7
D_{JK} (kHz)	98.8827 (185)	98.811 (46)	11
H_J (Hz)	-0.004764(154)		
H_{JK} (Hz)	0.0635 (118)	0.287 (101)	11
H_{KJ} (Hz)	5.05 (27)	2.78 (95)	11
η_J (kHz)	201.525 (48)	201.35 (14)	7
$v_6+A'-B'-2A'\zeta+(3/4)\eta_K$ (MHz)	26552183.21 (46)	26552188.9 (14)	7
$A'-B'-A'\zeta+\eta_K$ (MHz)	115826.577 (145)	115826.34 (15)	7
$A'-A''-(B'-B'')+(3/2)\eta_K$ (MHz)	1070.004 (39)	1069.819 (39)	7
$D_K''-(1/4)\eta_K$ (kHz)	1613.0 (20)	1614	7
$D_K'-(1/4)\eta_K$ (kHz)	1708.86 (134)	1707 (7)	7
$q^{(0)}$ (MHz)	-5.92202(158)	-5.857 (15)	7
$q^{(1)}$ (kHz)	-0.01813(104)		

Derived constants

A'' (MHz)	155092.4 (47)	155095 ^c	29
D_K'' (kHz)	2591 (78)	2689 ^c	29
v_6 (cm^{-1})	882.9171 (5) ^b	882.91742 (4) ^d	7
A' (MHz)	156133 (5) ^b	156134.38 (4) ^d	7
$A'\zeta$ (MHz)	32833 (5) ^b	32834.69 (10) ^d	7
D_K' (kHz)	2687 (80) ^b	2783 (6) ^d	7
η_K (kHz)	3912 (320) ^b	4302 (7) ^d	7



- a) The uncertainties shown in parentheses are units of the last digit and are standard errors, "stands for the ground state and ' for the $v=1$ excited state".
 b) Calculated using the values of A'' and D_K'' shown above, the uncertainty takes into account the uncertainties on A'' and D_K'' .
 c) These values are the most often used values, not the most recent ones
 d) The uncertainty on the fixed parameters (A'' , D_K'' , D_{JK}' , H_{KJ}) is not taken into account.

Table X

Values for $D''_K - \frac{1}{4} \eta_{tK}$ and η_{tJ} for CH₃I (in kHz).

t	$D''_K - \frac{1}{4} \eta_{tK}$	η_{tJ}	References
4	2357 (5)	-15.8 (2)	5
5	3813(225)	-33 (9)	6
6	1613 (2)	201.53(5)	This work



REFERENCES

1. G. GRANER, J. Mol. Spectrosc. 90, 394-438 (1981).
2. D. BOUCHER, J. BURIE, R. BOCQUET and J. DEMAISON, J. Mol. Spectrosc. 116, 256-258 (1986).
3. R. BOCQUET, D. BOUCHER, J. DEMAISON, G. WLODARCZAK and G. GRANER, Europhysics Letters 2, 275-278 (1986).
4. R. PASO, V.M. HORNEMAN and R. ANTTILA, J. Mol. Spectrosc. 101, 193-198 (1983).
5. R. ANTTILA, R. PASO and G. GUELACHVILI, J. Mol. Spectrosc. 119, 190-200 (1986).
6. Y. ZHAO, Z. SHEN, Q. ZHU, C. ZHANG, J. Mol. Spectrosc. 115, 34-46 (1986).
7. H.J. CLAR, M. REICH, R. SCHIEDER, G. WINNEWISSER and K.M.T. YAMADA, J. Mol. Spectrosc. 112, 447-458 (1985).
8. E. ARIMONDO in Reviews of Infrared and Millimeter waves, Vol. 2, Optically pumped far infrared lasers, K.J. BUTTON, M. INGUSCIO and F. STRUMIA, eds. Plenum Press, New York 1984.
9. D. BOUCHER, J. BURIE, D. DANGOISSE, J. DEMAISON and A. DUBRULLE, Chem. Phys. 29, 323-330 (1978).
10. J. DEMAISON, D. BOUCHER, G. PIAU and P. GLORIEUX, J. Mol. Spectrosc. 107, 108-118 (1984).
11. A. DUBRULLE, J. BURIE, D. BOUCHER, F. HERLEMONT and J. DEMAISON, J. Mol. Spectrosc. 88, 394-401 (1981).
12. Y. MORINO and C. HIROSE, J. Mol. Spectrosc. 22, 99-104 (1967).
13. Y. KAWASHIMA and C. HIROSE, Bull. Chem. Soc. Japan, 46, 2969-2975 (1973).
14. J. BURIE, D. BOUCHER, J. DEMAISON and A. DUBRULLE, J. Phys. 43, 1319-1325 (1982).
15. G. AMAT, H.H. NIELSEN and G. TARRAGO, "Rotation-Vibration of Polyatomic Molecules", Dekker, New-York, 1971.

16. T. OKA, J. Chem. Phys. 47, 5410-5426 (1967).
17. J.T. HOUGEN, J. Chem. Phys. 57, 4207-4217 (1972).
18. A. JAVAN and C.H. TOWNES, Phys. Rev. 86, 608-608 (1952).
19. W.H. FLYGARE, Chem. Rev. 74, 653-687 (1974).
20. M. KOIVUSAARI, R. ANTIILA and G. GUELACHVILI, J. Mol. Spectrosc. 113, 472-486 (1985).
21. G. WLODARCZAK, D. BOUCHER, R. BOCQUET and J. DEMAISON, J. Mol. Spectrosc. 116, 251-255 (1986).
22. W.J. ORVILLE-THOMAS, J.T. COX and W. GORDY, J. Chem. Phys. 22, 1718-1722 (1954).
23. W. GORDY and R.L. COOK, "Microwave Molecular Spectra", 3rd ed., chap. IV, Wiley, New York, 1984.
24. J. DEMAISON, J. Mol. Struct. 31, 233-236 (1976).
25. E. ARIMONDO and P. GLORIEUX, Phys. Rev. A 19, 1067-1083 (1979).
26. P.P. DAS, V.M. DEVI and K. NARAHARI RAO, J. Mol. Spectrosc. 84, 305-312 (1980).
27. P.A. FREEDMAN and W.J. JONES, J. Chem. Soc. Faraday Trans II 71, 650-653 (1975).
28. H. MATSUURA, T. NAKAGAWA and J. OVEREND, J. Chem. Phys. 53, 2540-2541 (1970).
29. P.D. MALLINSON, J. Mol. Spectrosc. 55, 94-107 (1975).
30. M.R. ALIEV and J.K.G. WATSON, J. Mol. Spectrosc. 75, 150-160 (1979).
31. H. MATSUURA and H. MURATA, J. Mol. Spectrosc. 100, 449-450 (1983).
32. G. GRANER and H. BÜRGER, J. Mol. Spectrosc. 115, 393-418 (1986).
33. P. SHOJA-CHAGHERVAND and R.H. SCHWENDEMAN, J. Mol. Spectrosc. 98, 27-40 (1983).
34. D.L. SNAVELY, K.B. WIBERG and S.D. COLSON, Chem. Phys. Lett. 96, 319-323 (1983).

CHAPITRE VI

EXPÉRIENCE D'ÉLARGISSEMENT COLLISIONNEL
À BASSE TEMPÉRATURE.

L'étude quantitative de la composition des atmosphères planétaires ou des milieux interstellaires s'aborde de façon privilégiée par l'étude de l'élargissement collisionnel de transitions de rotation ; l'hélium et l'hydrogène constituant l'essentiel des partenaires de collision.

De nombreuses études sont consacrées à ces problèmes, notamment dans notre laboratoire [COL 84], [MON 83]. L'approche expérimentale se complique considérablement lorsque l'on envisage de faire l'étude dans des conditions proches de température du milieu interstellaire (de l'ordre de 10 K) ; les gaz à étudier n'ayant généralement plus de pression de vapeur.

J.K. Messer et F.C. De Lucia [MES 84] ont proposé une méthode d'analyse d'élargissement collisionnel du monoxyde de Carbone par l'hélium à la température de 4 K. Le gaz sous étude (CO dans l'expérience de De Lucia est diffusé à faible débit, de façon continue dans une cellule placée dans un bain d'hélium liquide et contenant une pression connue d'hélium gaz. Les résultats de l'expérience conduisent à un élargissement de 10,1 MHz/Torr pour la transition $J = 0 - 1$ et 11,2 MHz/Torr pour la transition $J = 1 - 2$. Ces résultats s'éloignent de ceux prévus par la théorie d'Anderson [MES 84], donnant respectivement pour les mêmes transitions : 18,1 et 16,3 MHz/Torr. Les résultats s'éloignent également de la théorie quantique de Green.

Les études d'élargissement collisionnel se situant dans le champ d'activités du laboratoire, la méthode proposée par De Lucia a été examinée avec attention et nous a conduit aux conclusions suivantes :

* cette méthode peut-être employée pour une grande variété de molécules d'intérêt astrophysique et pour d'autres partenaires de collision que l'hélium (l'hydrogène notamment).

* la technique peut également, au prix de modifications raisonnables permettre d'étendre la gamme de température de 4 K à 30 K.

* l'examen des conditions expérimentales dans lesquelles les mesures de De Lucia ont été faites, laisse supposer que le phénomène de

"transpiration" n'a pas été pris en compte. Les manifestations de ce phénomène sont démontrées dans un article de B. Macke et al [MAC 86] où il est établi que le fort gradient de température existant entre la cellule et le point de mesure de pression implique :

- soit une correction des valeurs de pression mesurées
- soit d'effectuer la mesure de pression à l'issue d'une canalisation de forte section (diamètre intérieur de 30 mm au moins).

Une part importante du désaccord théorie - expérience, nous paraît trouver son origine dans l'approximation faite en négligeant cet effet de "transpiration".

* une condition sine qua non de réalisation de ce type d'expérience est de posséder un détecteur cryogénique facilement modifiable afin de placer une cellule d'absorption dans le bain d'hélium, au dessus de l'élément détecteur.

Ces divers points nous ont conduit à mettre en place une expérience préliminaire d'étude d'élargissement collisionnel de transitions de rotation de CO par l'hélium à 4 K. Le peu de temps dont nous avons pu disposer pour ce travail ne nous a permis de résoudre que les problèmes techniques principaux.

VI - 1. MONTAGE REALISE.

La figure VI-1 présente une vue d'ensemble du montage réalisé dans laquelle la flasque supérieure (partie (1)) vient s'adapter sur la tête de cryostat précédemment décrite (voir paragraphe III-1).

* la cellule d'absorption doit permettre le passage du rayonnement et être étanche au vide, y compris à 4 K.

Les diverses solutions démontables envisagées n'ont pas résisté à quelques cycles de température (300 K → 77 K → 300 K), le point faible se situant

au niveau des joints. Les joints d'Indium en particulier n'ont pas permis de conserver un vide acceptable au delà de deux cycles.

La solution définitive retenue consiste en une cellule de cuivre fermée par deux flasques de laiton brasées. Les fenêtres de transmission sont constituées de mylar de 50μ d'épaisseur et plaquées sur les flasques par des pièces en laiton boulonnées. L'étanchéité est réalisée lors du montage en intercalant entre les flasques et les fenêtres de mylar, un film de résine époxy.

Ce système a subi plusieurs dizaines de cycles en Température ($300 \text{ K} \rightarrow 4 \text{ K} \rightarrow 300 \text{ K}$) sans problème.

* l'injection du CO dans la cellule d'absorption est le deuxième point critique de l'expérience. En effet, il convient d'introduire le gaz à la température la plus basse possible, immédiatement au dessus du point de condensation d'une part, et de travailler avec de faibles débits d'autre part.

Nous avons prévu pour ce faire, un réservoir contenant le CO et placé à une pression légèrement supérieure à la pression dans la cellule d'absorption. Au moment de l'étude du gaz, le réservoir est mis en communication avec la cellule d'absorption par l'intermédiaire d'une vanne pointeau et d'un capillaire en cuivre. Ce dernier, d'un diamètre intérieur de $0,5 \text{ mm}$, est chauffé par un fil résistif enroulé autour, l'ensemble étant placé dans un isolant. Ce système est mis dans une gaine en acier inoxydable qui l'isole du bain d'hélium.

* pour éviter les corrections citées plus haut dans la mesure de pression, la canalisation sur laquelle est effectuée la mesure de pression est constituée d'un tube en acier inoxydable de diamètre intérieur 30 mm dans la partie où le gradient de température est élevé. La mesure de pression s'effectue à l'aide d'une jauge absolue Datamétrics.

VI - 2. CONDITIONS EXPERIMENTALES.

Nous allons dans ce paragraphe, décrire la séquence des opérations qui sont effectuées lors d'une expérience, après avoir rempli le cryostat d'hélium liquide.

* nous fixons une pression de CO dans le réservoir,

* nous fixons une pression d'hélium dans la cellule et attendons au moins cinq minutes pour la mise à température du gaz.

* nous ouvrons la vanne pointeau de CO, pour mettre le réservoir en communication avec la cellule.

* nous chauffons le capillaire juste suffisamment pour voir apparaître le signal de raie, dû à l'absorption du CO.

De nombreux essais ont été nécessaires pour éviter la condensation du gaz d'une part et son échauffement excessif d'autre part.

VI - 3. RESULTATS EXPERIMENTAUX.

L'ensemble des raies d'absorption présentées dans ce paragraphe provient de la transition $J = 1 - 2$ de CO, étudiée dans l'hélium à 4 K.

* nous avons effectué un premier test qui consiste à vérifier que dans les débits de CO où nous travaillons, un changement de débit ne modifie pas la largeur de raie. C'est ce qui est présenté dans les figures VI-2 et VI-3 dans lesquelles la pression d'hélium est fixée à 13,5 mT. Dans la figure VI-3, le débit de CO est aux trois cinquièmes du débit de CO de la transition de la figure VI-2. Nous remarquons une diminution de signal (indiquée dans notre cas par un rapport signal sur bruit dégradé) mais pas de modification significative de la largeur de raie. Ce test permet ainsi de nous assurer que le phénomène d'élargissement mis en évidence est bien dû à la pression d'hélium et qu'il y a bien thermalisation du CO.

* nous avons dans un deuxième temps effectué une série de mesures avec des pressions d'hélium différentes, desquelles nous pouvons tirer quelques conclusions (figure VI-4 à VI-9).

- nous avons effectivement un élargissement de la raie en fonction de la pression d'hélium,

- il est impossible d'effectuer des mesures pour des pressions d'hélium supérieures à 60 mT ; l'amplitude de signal étant alors trop faible du fait de l'élargissement trop important de la raie,

- on remarque que la forme de raie n'est pas symétrique (du fait d'une ligne de base trop tourmentée).

VI - 4. CONCLUSION.

Un travail de modélisation théorique important reste à faire pour pouvoir exploiter l'expérience. Il convient en effet de tenir compte de plusieurs causes d'élargissement avant d'aborder le phénomène physique lui-même.

* nos observations sont effectuées en "double modulation" (figure V-1). Il convient donc de corriger les signaux observés de l'élargissement de modulation.

* les signaux observés ne sont pas en forme vraie pour deux raisons au moins. La première résulte du procédé de "double modulation" qui conduit à observer, non pas le signal, mais sa dérivée seconde. La seconde raison est due aux perturbations apportées à la transmission par la présence de la cellule d'absorption. Le résultat est une ligne de base tourmentée qui altère la forme de raie, si des précautions particulières ne sont pas prises.

* l'exploitation des mesures nécessite de séparer dans l'élargissement observé, la contribution Doppler (profil Gaussien) de la contribution purement collisionnelle (profil de Lorentz).

Au bilan, l'exploitation de l'expérience nécessite un travail informatique important qui sort du cadre de ce travail. Nos premiers résultats se bornent à une étude de faisabilité du phénomène à observer.

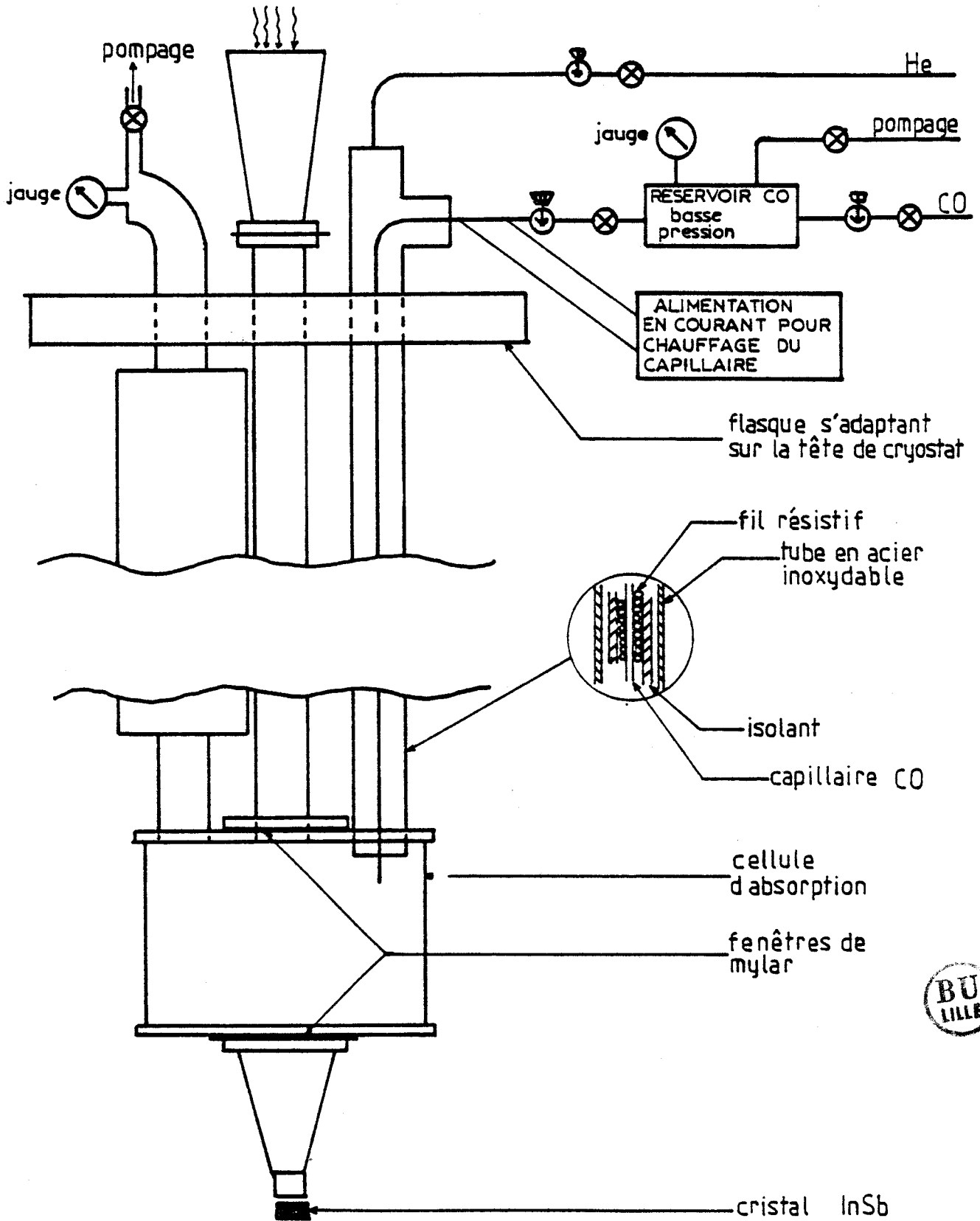


Figure VI-1. Montage réalisé.

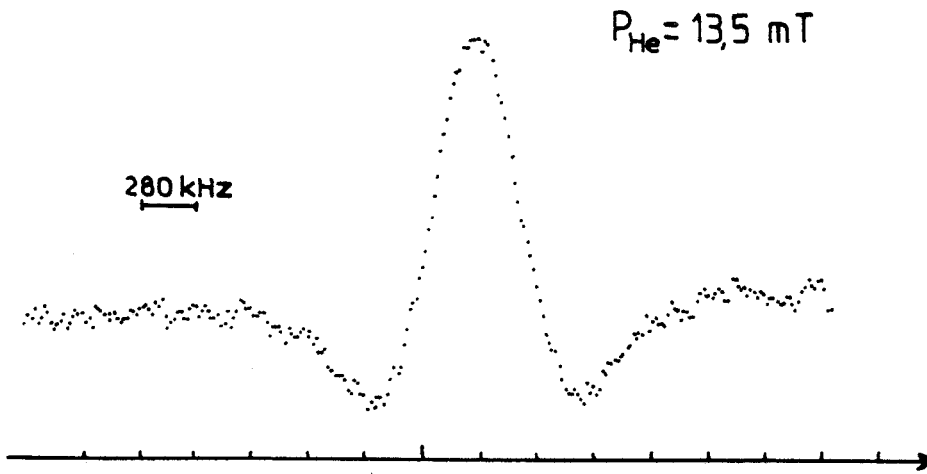


Figure VI-2. Transition $J = 1-2$ du CO - Influence du débit de CO.

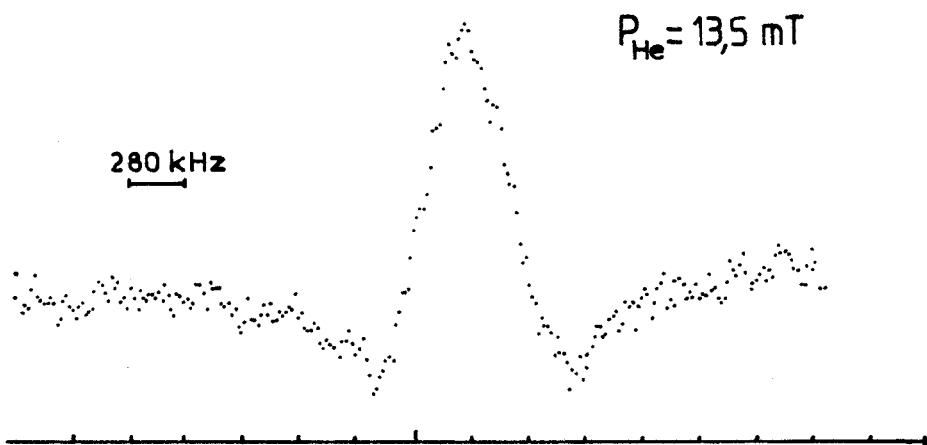


Figure VI-3. Transition $J = 1-2$ du CO - Influence du débit CO.

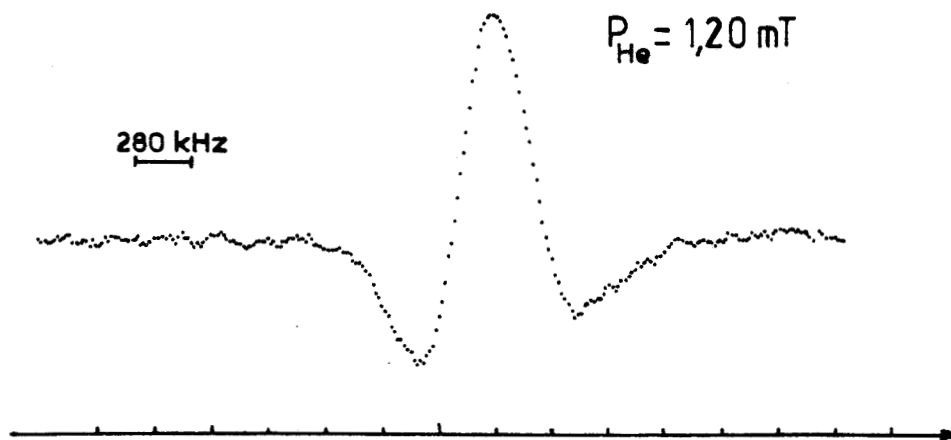


Figure VI-4. Transition $J = 1-2$ du CO.

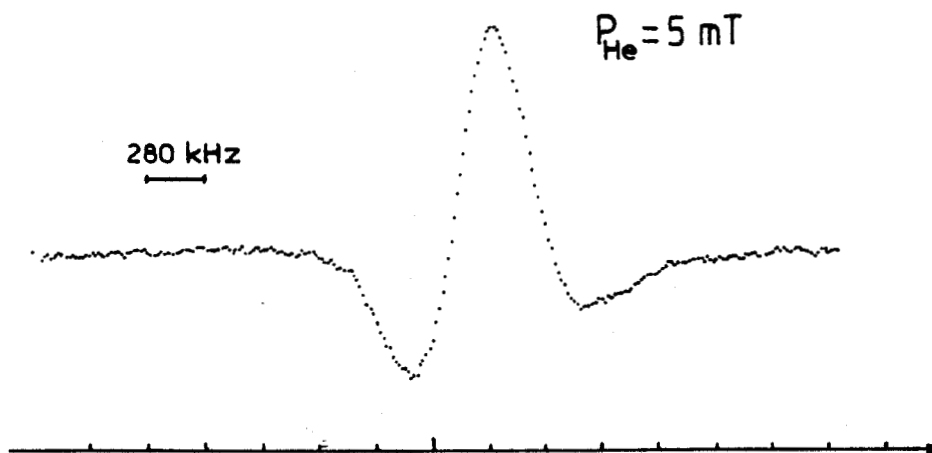


Figure VI-5. Transition $J = 1-2$ du CO.

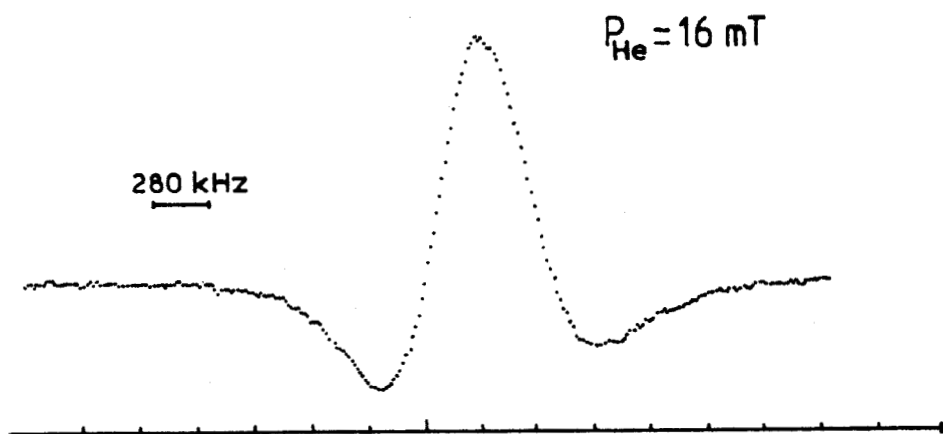


Figure VI-6. Transition $J = 1-2$ du CO.



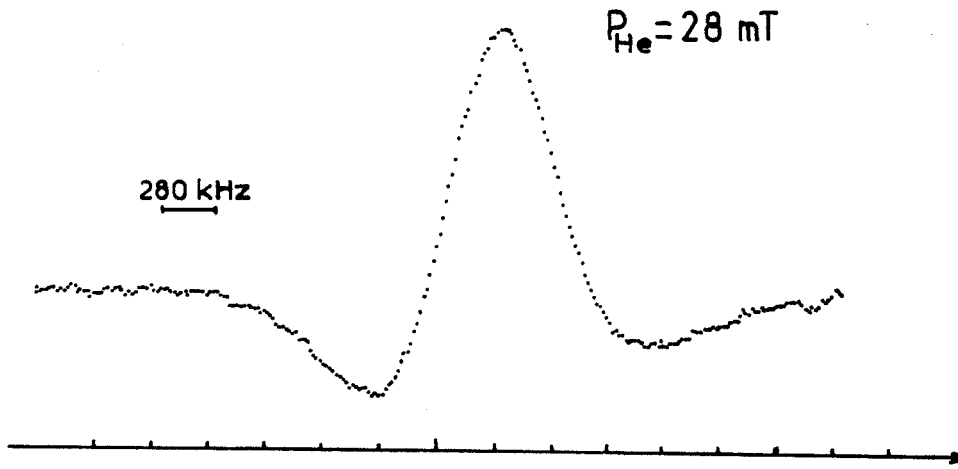


Figure VI-7. Transition $J = 1-2$ du CO.

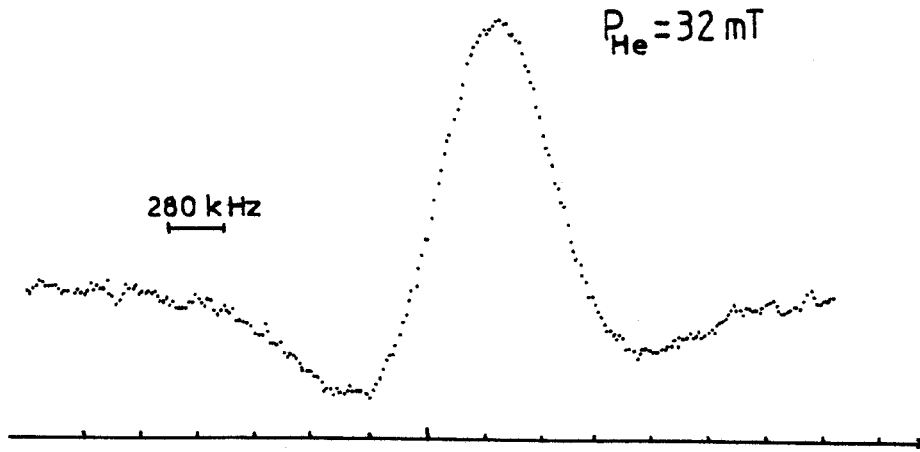


Figure VI-8. Transition $J = 1-2$ du CO.

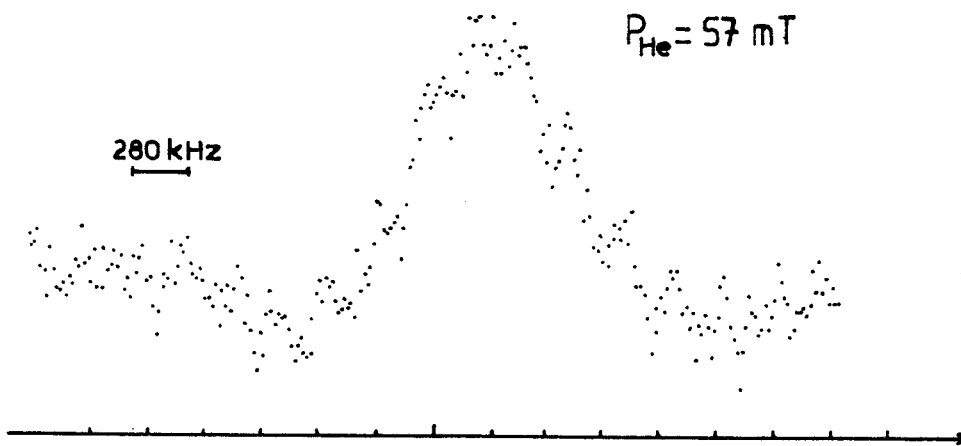


Figure VI-9. Transition $J = 1-2$ du CO.



CHAPITRE VII

CONCLUSION

En conclusion, nous tirerons le bilan de notre étude et tenterons de dégager les grandes lignes dans lesquelles elle pourrait être poursuivie.

Auparavant, le spectromètre utilisé avait une gamme spectrale de 60 à 300 GHz, notre objectif principal était d'étendre cette gamme vers les fréquences élevées, si possible jusqu'au Tera Hertz. Cet objectif est atteint, l'observation de la transition de fréquence la plus élevée ayant été effectuée à 1003 GHz. La sensibilité du spectromètre, dans sa couverture spectrale est équivalente à celle observée pour le spectromètre antérieur à 300 GHz, comme le montrent nos relevés de spectres peu intenses (états excités de CH_3I notamment). L'appareil se situe à un bon niveau dans la hiérarchie des prototypes de laboratoire du même type et au dessus du matériel commercial correspondant. [HEL 70] , [HEL 83] .

En l'état actuel les améliorations pourraient être envisagées de la façon suivante :

* amélioration de la transmission du rayonnement incident au cristal qui constitue certainement le maillon faible de notre détecteur.

* l'amélioration de la méthode de détermination de la réponse et de la puissance équivalente de bruit par l'adjonction de filtres limitant d'une façon précise la bande de fonctionnement du détecteur.

Enfin, certains développements n'ont pas été abordés dans le cadre de ce travail et présentent un intérêt certain :

* l'utilisation d'un détecteur à Antimoniure d'Indium dans un système hétérodyne [KIN 63] , [WHA 70] .

* il peut être envisageable d'allier la détection dans le domaine submillimétrique de l'Antimoniure d'Indium à un système de spectroscopie haute résolution tel que le jet.

R E F E R E N C E S

- [ARI 85] E. Arimondo, M.I. Schisano, P.B. Davies, P.A. Hamilton
Infrared Phys. 25, 209-213, (1985).
- [BAK 67] J.G. Baker ; Spectroscopic techniques Chap. 5.
Ed. D.H. Martin
North Holland Publishing Company - Amsterdam 1967.
- [BIC 83] D.D. Bica'ni'c Infrared and millimeter waves vol. 7 Chap. 5
Ed. Kenneth J. Button
Academic Press 1983.
- [BIS 82] G. Biskupski Thèse de doctorat ès Sciences Physiques Lille 1982
- [BLA 78] T.G. Blaney J. Phys. E. (Sci. Instr.) 11, 856-881, (1978)
- [BLA 81] T.G. Blaney, Infrared and millimeter waves Vol. 3 Chap. 1.
Ed. Kenneth J. Button
Academic Press 1981.
- [BOU 80] D. Boucher Thèse de doctorat ès Sciences Physiques Lille 1980
- [BUR 54] C.A. Burrus, W. Gordy Phys. Rev. 93, 897, (1954).
- [BUR 82] J. Burie, D. Boucher, J. Demaison, A. Dubrulle, J. Phys. 43,
1319, (1982).
- [CLE 71] P.E. Clegg, J.S. Huizinga Proc. Conf. on Infrared Techniques,
Reading, 1971,
IERE Conf. Proc. 22, 21-30, (1971).
- [COL 84] J.M. Colmont, N. Monnanteuil, J. Mol. Spectrosc. 104, 122-128,
(1984).

- [DUB 71] H. Dubois, Thèse de doctorat ès Sciences Physiques Lille 1971.
- [GER 82] E.M. Gershenson, S.A. Grachev, L.B. Litvak-Gorskaya,
S.R. Filonovitch, Sov. Phys. Semicond. 16, 2, (1982).
- [GOR 84] W. Gordy, R.L. Cook Microwave molecular spectra 3rd edition
Ed : Arnold Weissberger
Wiley - Interscience Publication 1984.
- [HAND 74] Handbook of chemistry and physics 54th Edition
CRC Press 1973-1974.
- [HEL 70] P. Helminger, F.C. De Lucia, W. Gordy, Phys. Rev. Lett. 20, 25,
(1970).
- [HEL 83] P. Helminger, J.K. Messer, F.C. De Lucia, Appl. Phys. Lett. 42,
4, (1983).
- [KIN 63] M.A. Kinch, B.V. Rollin Brit. J. Appl. Phys. 14, 672, (1963).
- [KIN 68] M.A. Kinch, Appl. Phys. Lett. 12, 3, (1968).
- [KIT 72] C. Kittel Introduction à la physique de l'état solide
Dunod 1972.
- [KOG 63] S.M. Kogan Sov. Phys. Solid State 4, 7, (1963).
- [KRO 67] D.J. Kroon, J.M. Van Nieuwland Spectroscopic techniques Chap. 7,
Ed : D.H. Martin
North - Holland Publishing Company - Amsterdam 1967.
- [MAC 86] B. Macke, D. Derozier, F. Rohart Chemical Phys. Lett. 123, 9-11,
(1986).
- [MAL 75] P.D. Mallinson J. Mol. Spectrosc. 55, 94-107, (1975).

- [MES 84] J.K. Messer, F.C. De Lucia Phys. Rev. Lett. 27, 53, (1984).
- [MON 83] N. Monnanteuil, J.M. Colmont J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer 29, 131-136, (1983).
- [MOR 65] F.D. Morten, R.E.J. King Appl. Optics 4, 6, (1965)
- [NAG 78] W. Nagourney Rev. Sci. Inst. 49, 8, (1978).
- [PIAU 86] G. Piau Thèse de doctorat de 3ème cycle Lille 1986.
- [POO 79] T. Pooter, H. Tolner Infrared Phys. 19, 317-327, (1979).
- [PUT 64] E.H. Putley Phys. Stat. Sol. 6, 571, (1964).
- [PUT 65] E.H. Putley Appl. Optics 4, 6, (1965).
- [PUT 67] E.H. Putley, D.H. Martin Spectroscopic techniques Chap. 4
Ed : D.H. Martin
North - Holland Publishing Company Amsterdam 1967.
- [PUT 72] E.H. Putley Semi conductors and semi metals vol. 12 Chap. 3
Ed : Willardson and Beer
Academic Press 1972.
- [SAK 76] K. Sakai, J. Sakai Jap. J. Appl. Phys. 15, 7, (1976).
- [SHI 75] K. Shivanandan, P. Douglas, Mc Nutt, M. Daehler, P.D. Feldman
Proc. Soc. Photo - Opt. Inst. Engrs 67, 48-52, (1975).
- [VIS 70] A.N. Vystakin, V.N. Gubankov, V.N. Listvin, V.V. Migalin
Proc. Symp. on submillimeter waves, New York, 20, 321-329, (1970)
Polytechnic Press 1970.
- [WHA 70] J.J. Whalen, C.R. Westgate Proc. Symp. on submillimeter waves,
New York 20, 305-320, (1970).
Polytechnic Press 1970.

L'étude et le développement d'un détecteur bas bruit à l'Antimoniure d'Indium sont envisagés dans le cadre de l'extension de la couverture spectrale d'un spectromètre microonde.

L'Antimoniure d'Indium de type n à la température de 4K présente des caractéristiques courant-tension non linéaires qui sont mises à profit dans la détection d'ondes électromagnétiques. Les caractéristiques de cristaux requises (concentration en impuretés, compensation) ainsi que les conditions expérimentales (champ magnétique, adaptation d'impédance à la chaîne de traitement du signal), pour ce type de détecteur sont présentées.

La couverture spectrale du détecteur est 1 mm - 0,3 mm (300 - 1000 GHz), mise en évidence notamment par la détection de transitions de rotation du difluorométhane CH_2F_2 jusque 1003 GHz. La puissance équivalente de bruit du système a été estimée par une méthode originale de mesure de réponse à $4 \cdot 10^{-11} \text{ W/Hz}^{\frac{1}{2}}$.

Quelques applications spectroscopiques sont données dans les relevés du spectre submillimétrique de molécules symétriques :

- fluorure de méthyle CH_3F
- chlorure de méthyle CH_3Cl
- bromure de méthyle CH_3Br
- iodure de méthyle CH_3I

Enfin la faisabilité d'une expérience d'élargissement collisionnel de CO par l'hélium à basse température est démontrée dans la dernière partie.

MOTS CLES : - Détecteur - InSb
- Bolomètre - Puissance équivalente de bruit
- Submillimétrique - Spectroscopie
- Antimoniure d'Indium - "Electrons chauds"

