



laboratoire de spectroscopie hertzienne

50376
1986
95

50376
1986
95

N° d'ordre : 684

THÈSE DE DOCTORAT D'ETAT

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE FLANDRES ARTOIS

par

Claire DEMUYNCK

ETUDE EN ONDES MILLIMETRIQUES ET SUBMILLIMETRIQUES D'ESPECES REACTIVES : Détection d'ions et de radicaux libres au laboratoire et dans le milieu interstellaire



Soutenue le 30 Mai 1986 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury :

Président :	J. LEQUEUX,	Astronome titulaire - Observatoire de MARSEILLE
Rapporteurs :	J.L. DESTOMBES,	Chargé de Recherches - Université de LILLE I
	E. HIROTA,	Professeur - Institute for Molecular Science - OKAZAKI (Japon)
	A. OMONT,	Professeur - Université de GRENOBLE
	M. WINNEWISSER,	Professeur - Université de GIESSEN (R.F.A.)
Examineurs :	G. JOURNEL,	Professeur - Université de LILLE I
	S. LEACH,	Directeur de Recherches - Université de PARIS XI
	B. MACKE,	Professeur - Université de LILLE I
	R. WERTHEIMER,	Professeur Emerite - Université de LILLE I

UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE FLANDRES ARTOIS - U.F.R. DE PHYSIQUE

REMERCIEMENTS

Ce travail, qui a été réalisé à l'Université de Lille I, dans le Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne (U.A. 249), n'a pu être mené à bien que grâce au concours de différents facteurs favorables :

L'étroite collaboration qui s'est établie avec les astrophysiciens a été un élément tout à fait décisif pour le développement de nos travaux, et c'est James LEQUEUX qui, avec l'enthousiasme et la générosité qu'on lui connaît, est à l'origine de nos contacts avec la communauté des radioastronomes français. Qu'il trouve ici l'expression de ma reconnaissance, non seulement pour avoir accepté la présidence de ce jury, mais aussi pour la confiance et l'amitié qu'il nous a toujours témoignées, et pour le soutien constant qu'il a apporté à notre équipe et à l'ensemble du Laboratoire.

Les contacts qu'il avait initiés se sont développés avec différents groupes de radioastronomes français, à Bordeaux, Paris, Meudon et Grenoble, et je tiens à leur adresser mes plus vifs remerciements pour l'aide qu'ils m'ont apportée sous de multiples formes. Je suis particulièrement reconnaissante à Alain OMONT, qui a accepté de rapporter sur ce travail, à Michel GUELIN, avec qui nous avons de fréquentes et fructueuses discussions, et à Pierre ENCRENAZ, dont le dynamisme permanent et l'accueil chaleureux ont largement favorisé la mise en place d'une étroite collaboration.

Cette collaboration n'aurait cependant pas pu aboutir si je n'avais bénéficié d'un appui solide au sein du Laboratoire. Je voudrais en particulier exprimer ma sincère gratitude à Messieurs Raymond WERTHEIMER, Directeur du Laboratoire jusqu'en 1983, et Gérard JOURNEL, qui m'ont tous deux accueillie à mon arrivée au Laboratoire et m'ont fait bénéficier de toute leur expérience, ainsi qu'à Bruno MACKÉ, actuel Directeur, dont

le soutien amical et l'humour corrosif m'ont toujours été précieux. Ils ont accepté de juger ce travail, et je les en remercie vivement.

Les résultats présentés ici sont le fruit d'un long travail d'équipe au cours duquel périodes fastes et moins fastes se sont succédées. C'est la cohésion de notre équipe qui nous a permis de dépasser les périodes dites "moins fastes", et Marcel BOGEY tout comme Jean-Luc DESTOMBES sont associés de trop près à ce travail pour que je puisse les remercier ici : ils savent quelles alternances de déboires et d'enthousiasme nous avons partagées !

Je ne saurais oublier Hervé BOLVIN, Marc DENIS, Hervé DUBUS et Bernard LEMOINE, que je remercie de leur amicale collaboration, ni Messieurs Pierre ROSSEELS et Jean-Marc LAPAUW, dont l'intervention a été décisive pour la mise au point du dispositif expérimental. Je voudrais également associer à ces remerciements tous ceux qui ont participé aux développements instrumentaux, c'est-à-dire les membres des différents services techniques du Laboratoire et de l'U.F.R. de Physique, le Centre Commun de Mesures de l'Université de Lille I qui, en nous prêtant un carcénotron, a apporté un élément tout à fait essentiel au spectromètre que nous avons mis au point, et le groupe de Radioastronomie de l'Observatoire de Meudon, qui nous a fourni les diodes Schottky.

Enfin, je suis extrêmement sensible à l'honneur que me font les professeurs WINNEWISSER et HIROTA en acceptant d'être rapporteurs de ce travail, ainsi que Monsieur Sydney LEACH, qui a bien voulu participer au jury, et je voudrais leur exprimer ici toute ma reconnaissance.

Je tiens également à remercier Manfred et Brenda WINNEWISSER pour leurs encouragements chaleureux et l'intérêt constant qu'ils portent à nos travaux, et tout particulièrement Brenda qui s'est aimablement chargée d'un important travail de traduction.

Il me reste à exprimer mes remerciements les plus sincères à tous ceux qui ont contribué à la réalisation matérielle de ce mémoire, Mademoiselle WALASIAK qui a dactylographié le manuscrit, Monsieur RAFFAUD qui a réalisé les illustrations, et Messieurs FAUQUEMBERGUE et CAREY qui se sont chargés du tirage.

T A B L E D E S M A T I E R E S

<u>INTRODUCTION</u>	p. 1
<u>CHAPITRE I : SPECTROSCOPIE MILLIMETRIQUE ET RADIOASTRONOMIE MOLECULAIRE</u>	p. 7
<u>I-A) RECHERCHE ET IDENTIFICATION DE RAIES MOLECULAIRES</u>	p. 17
I-A-1) Recherche directe d'une molécule	p. 18
I-A-2) Relevés systématiques de spectres et détections accidentelles	p. 19
<u>I-B) MISE EN EVIDENCE D'IONS MOLECULAIRES</u>	p. 23
I-B-1) Importance des ions moléculaires	p. 23
I-B-2) Problèmes observationnels et expérimentaux	p. 28
<u>I-C) DETECTION DE FORMES ISOTOPIQUES RARES</u>	p. 31
I-C-1) Fractionnement isotopique	p. 31
I-C-2) Aspects observationnels	p. 35
<u>REFERENCES DU CHAPITRE I</u>	p. 37
<u>CHAPITRE II : INTERPRETATION THEORIQUE DES SPECTRES</u>	p. 43
<u>II-A) MOLECULES DIATOMIQUES A COUCHES FERMEES</u>	p. 47
II-A-1) Correction de Dunham	p. 48
II-A-2) Corrections adiabatiques	p. 49
II-A-3) Corrections non adiabatiques	p. 50
II-A-4) Expression générale des coefficients de Dunham	p. 52
II-A-5) Application au monosulfure de carbone	p. 54

II-B) MOLECULES POLYATOMIQUES A COUCHES FERMEES	p. 54
II-B-1) Structure par substitution	p. 56
II-B-2) Influence des masses atomiques sur les effets vibrationnels	p. 57
II-B-3) Structure par "dépendance des masses"	p. 60
II-B-4) Structure des ions moléculaires HCO^+ et HOC^+	p. 61
 II-C) MOLECULES DIATOMIQUES A COUCHES OUVERTES	 p. 62
II-C-1) Forme générale du hamiltonien effectif	p. 63
II-C-2) Structure hyperfine	p. 67
II-C-3) Etat doublet Π d'un hydrure léger	p. 71
II-C-4) Dépendance vibrationnelle et isotopique des paramètres moléculaires	p. 72
 REFERENCES DU CHAPITRE II	 p. 77
 CHAPITRE III : ASPECTS EXPERIMENTAUX	 p. 81
III-A) LE SPECTROMETRE	p. 86
III-A-1) Fonctionnement dans la gamme millimétrique	p. 89
III-A-2) Extension au domaine submillimétrique	p. 90
III-B) LES TECHNIQUES DE PRODUCTION	p. 92
III-B-1) Spectroscopie millimétrique au sein de la colonne positive	p. 95
III-B-2) Spectroscopie millimétrique au sein d'une décharge radio-fréquence	p. 97
III-B-3) Spectroscopie millimétrique au sein de la lumière négative	p. 103
 REFERENCES DU CHAPITRE III	 p. 115
 CONCLUSION	 p. 119
 SOMMAIRE DES ARTICLES PUBLIES	 p. 127

INTRODUCTION

Le véritable développement de la spectroscopie millimétrique d'ions moléculaires et de radicaux très réactifs date d'une dizaine d'années, lorsque fut démontrée la possibilité d'effectuer ce type d'expérience au sein d'un plasma faiblement ionisé. Jusqu'alors, seuls quelques radicaux à durée de vie relativement longue étaient connus par spectroscopie microonde, et les espèces les plus réactives n'avaient pu être caractérisées qu'à partir de leurs spectres optiques.

Par ailleurs, la spectroscopie millimétrique était apparue très tôt comme un complément indispensable de la radioastronomie moléculaire, puisqu'elle ne met en jeu que le niveau vibronique fondamental, le seul qui soit peuplé de façon significative dans le milieu interstellaire. La mise en évidence d'ions et de radicaux libres dans les nuages moléculaires, et la découverte de leur rôle-clé dans la synthèse des molécules plus complexes a constitué pour la spectroscopie en ondes millimétriques une motivation extrêmement vive, au point que certains y ont même vu une source unique de renouveau pour cette discipline qu'ils considéraient comme vieillissante. La réalité est toute autre, et la spectroscopie millimétrique et infra-rouge d'ions et de radicaux libres apporte à notre connaissance de ces espèces à très courte durée de vie des éléments indispensables : en effet, les spectres électroniques des ions moléculaires sont souvent situés dans l'ultra-violet lointain, et leur observation, quand elle est possible, pose de délicats problèmes expérimentaux. L'observation de leurs spectres millimétriques et/ou infra-rouges est donc une des rares techniques donnant accès à leur structure moléculaire et permettant de tester la validité des calculs ab-initio. En ce qui concerne les radicaux, la haute résolution de la spectroscopie millimétrique constitue un moyen privilégié d'investigation de la structure fine et hyperfine : le dédoublement Λ , ou la structure complexe des niveaux d'énergie résultant de la présence simultanée d'un spin électronique et d'un ou plusieurs spins nucléaires, sont en effet directement accessibles à partir des spectres millimétriques, avec une précision qui justifie des développements théoriques élaborés. Par ailleurs, les décharges élec-

triques permettent d'atteindre des températures de vibration très élevées, et d'observer ainsi des espèces vibrationnellement très excitées.

L'étude des spectres de rotation dans des états de vibration élevés permet alors de déterminer avec précision la structure moléculaire à l'équilibre ainsi que la dépendance vibrationnelle des paramètres moléculaires.

Le travail présenté dans ce mémoire est composé de deux parties. La première partie expose les différents aspects du travail qui a été effectué.

Le premier chapitre rassemble quelques éléments d'astrophysique moléculaire, destinés à mettre en évidence les liens profonds qui unissent la spectroscopie millimétrique et la radioastronomie moléculaire : le problème de l'identification des raies, l'importance des ions moléculaires, et le rôle des molécules isotopiquement substituées sont abordés en particulier.

Le second chapitre est consacré à la présentation des développements théoriques nécessaires à l'interprétation des spectres observés. On y examine tout d'abord le cas des molécules diatomiques à couches fermées, puis à couches ouvertes, et on envisage ensuite des méthodes approchées de détermination de la structure moléculaire, dans le cas de molécules polyatomiques.

Quant au troisième chapitre, il expose les aspects expérimentaux, qui jouent ici un rôle essentiel. En effet, l'observation au laboratoire d'ions et de radicaux libres exige à la fois un spectromètre à très haute sensibilité et des techniques de production particulièrement efficaces. Ce chapitre décrit donc le fonctionnement dans le domaine millimétrique et submillimétrique d'un spectromètre très performant et complètement automatisé. Il présente également les différents types de décharges électriques utilisés : la décharge radiofréquence, assimilable à la colonne positive d'une décharge luminescente, bien adaptée à l'étude de radicaux libres et d'espèces vibrationnellement excitées, et la lumière négative d'une décharge luminescente, où la densité électronique, plus élevée que dans le cas précédent, favorise la formation des ions moléculaires.

Enfin, dans la conclusion, on discute des futurs développements de ce travail, et des nouveaux objets qui devraient très prochainement intéresser les spectroscopistes aussi bien que les astrophysiciens.

La seconde partie rassemble des résultats publiés dans diverses revues, et se rapportant à l'un ou l'autre des différents aspects qui viennent d'être présentés : nous avons pu en effet observer les spectres millimétriques de diverses espèces et de leurs isotopomères dans différents états de vibration : CS ($v \leq 20$) ; SO ($v \leq 8$) ; CN ($v \leq 9$) ; CO⁺ ($v \leq 4$). De l'analyse des spectres, on tire la dépendance vibrationnelle et isotopique des paramètres moléculaires, ainsi que des termes correctifs à l'approximation de Born-Oppenheimer. Par ailleurs, la mesure du spectre millimétrique de CH, menée à bien malgré les difficultés expérimentales liées à la très forte réactivité de ce radical, a conduit à une analyse détaillée du dédoublement Λ , et à une prévision des fréquences des transitions d'intérêt astrophysique. Les radicaux ¹³CN et CCD ont également été observés, ce qui a permis d'une part l'étude détaillée de leur structure fine et hyperfine, d'autre part leur détection dans diverses sources galactiques.

Enfin, nous avons pu mesurer pour la première fois au laboratoire le spectre millimétrique d'un bon nombre d'ions moléculaires d'intérêt astrophysique, tels que H₂D⁺, H₃O⁺, HCO₂⁺, DCO₂⁺, HCNH⁺, qui ont été récemment détectés dans le milieu interstellaire (dans le cas de HCNH⁺ et peut-être H₂D⁺) ou qui font actuellement l'objet d'actives recherches.

CHAPITRE I

SPECTROSCOPIE MILLIMETRIQUE

ET

RADIOASTRONOMIE MOLECULAIRE



*L'essentiel est invisible pour
les yeux, répéta le petit prince,
afin de se souvenir*

La découverte des premières molécules interstellaires remonte à une cinquantaine d'années : c'est en effet à cette époque que furent détectées, par l'intermédiaire de leur spectre optique, CH, CH⁺ et CN (DUNHAM et ADAMS 1937, SWINGS et ROSENFELD 1937, Mc KELLAR 1940, 1941, ADAMS 1941). La spectroscopie optique est un moyen privilégié d'analyse de sources chaudes (étoiles, nébuleuses), mais elle est mal adaptée à l'étude des molécules interstellaires, qui se trouvent dans des régions froides, et rendues opaques au rayonnement visible ou ultra violet par la présence de poussières. Dès 1949, SHKLOVSKII (1949, 1954) s'intéressa aux possibilités d'observer des émissions moléculaires (notamment OH) dans le domaine radio, et cette idée fut étayée par des calculs de TOWNES qui démontra la faisabilité de ce type d'expérience et suggéra aux radioastronomes de rechercher des molécules telles que OH, NH₃, H₂O, CO, HCN... La première molécule détectée en radioastronomie fut OH (WEINREB et al 1963), qui donna lieu rapidement à la découverte d'intenses émissions masers dont l'interprétation se révèle souvent fort délicate (WEINREB et al 1965, ELITZUR 1982 et références incluses). Puis vinrent, quelques années plus tard, NH₃ (CHEUNG et al 1968), H₂O (CHEUNG et al 1969) et H₂CO (SNYDER et al 1969). Le véritable essor de la radioastronomie moléculaire est lié au développement du premier récepteur millimétrique performant par PENZIAS et WILSON, des Bell Telephone Laboratoires. Ce récepteur, monté sur le radiotélescope du National Radio Astronomy Laboratory à Kitt Peak, fournit en quelques années une véritable moisson de résultats.

A l'heure actuelle, la liste des molécules détectées dans le milieu interstellaire, présentée dans la table I-1, continue de s'allonger, et une nouvelle discipline, l'"astrochimie", a pris naissance, dont le but n'est plus seulement l'identification de nouvelles molécules, mais aussi la compréhension des phénomènes physico-chimiques qui régissent leur formation. Il est en effet apparu très rapidement que, dans les conditions physiques des nuages moléculaires (milieu très dilué, températures très basses), les mécanismes réactionnels conduisant à la formation des molécules sont complètement différents de ceux qui dominent la

Table I-1

Liste des molécules détectées dans le milieu interstellaire

(D'après RYDBECK et HJALMARSON 1985, SNYDER 1985)

Molécules inorganiques

H ₂ (D) IR, UV	NS	H ₂ S
C ₂ IR, UV	SiO [²⁹ Si, ³⁰ Si] vibr.	HNO
CO [¹³ C, ¹⁷ O, ¹⁸ O] R, IR, UV	SO [³⁴ S]	OCS [¹³ C, ³⁴ S]
CS [¹³ C, ³³ S, ³⁴ S]	SiS [²⁹ Si, ³⁰ Si, ³⁴ S]	SO ₂ [³⁴ S]
NO	H ₂ O [D, ¹⁸ O(?)]	NH ₃ [D, ¹⁵ N] R, IR
NaOH(?)	PN(?)	HCl(?)

Molécules instables

Radicaux

CH R. opt.
OH [¹⁷ O, ¹⁸ O] R, IR, UV
CN R. opt.
HCO
C ₂ H
C ₃ H
C ₄ H
C ₃ N
C ₃ O
SiC ₂

Ions

CH ⁺ [¹³ C] opt.
HN ₂ ⁺ [D, ¹⁵ N]
HCO ⁺ [D, ¹³ C, ¹⁷ O, ¹⁸ O]
HCS ⁺
HOCO ⁺
H ₂ D ⁺ (?)
HCNH ⁺

Isomères

HNC (D, ¹³ C, ¹⁵ N)
CH ₃ NC(?)
HOC ⁺ (?)

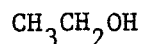
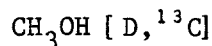


Table I-1

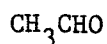
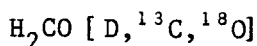
Liste des molécules détectées dans le milieu interstellaire (suite)

Molécules organiques

Alcools



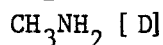
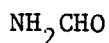
Aldéhydes et cétones



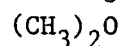
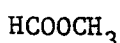
Acides



Amides



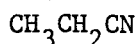
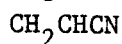
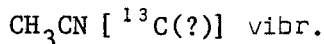
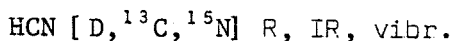
Esters et ethers



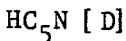
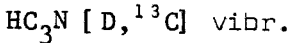
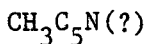
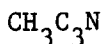
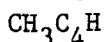
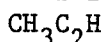
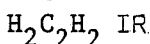
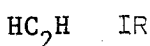
Dérivés sulfurés



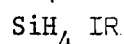
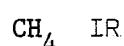
Cyanures



Dérivés de l'acétylène



Divers



R, IR, opt. et UV signifient respectivement détection du spectre radio, infra-rouge, optique et ultra-violet.

En absence d'indication, le spectre observé est le spectre millimétrique ou sub-millimétrique.

vibr. signifie : détection dans un état excité de vibration.



chimie terrestre, et en particulier que des réactions ions-molécules sont à l'origine de la synthèse des molécules relativement complexes qui ont été détectées (HERBST et KLEMPERER 1973, WATSON 1974). L'identification de ces molécules repose sur l'observation d'environ 1600 raies moléculaires, dont environ 10 % sont encore non identifiées, et on peut craindre que l'amélioration constante de la sensibilité des récepteurs ne conduise, dans le cas de certaines sources particulièrement riches, à atteindre la limite de confusion (RYDBECK et HJALMARSON 1985, HJALMARSON 1985). Les molécules interstellaires sont des outils extrêmement précieux de diagnostic des conditions physico-chimiques du milieu interstellaire. La radioastronomie moléculaire permet non seulement de déterminer la composition chimique du milieu considéré, mais aussi d'estimer sa température, d'analyser les mécanismes d'excitation qui y règnent, de cartographier les objets étudiés en densité ou en vitesse. Elle constitue une technique unique pour l'investigation des nuages sombres, sièges de la formation des étoiles, et un moyen très efficace d'étudier d'autres objets tels que nuages diffus, régions HII ou enveloppes circumstellaires. Elle ne se limite pas à l'étude de notre galaxie, puisque un certain nombre de molécules ont été détectées dans des galaxies extérieures (voir table I-2). Dans le cas de molécules paramagnétiques (OH, SO), l'étude de l'effet Zeeman a également permis d'estimer le champ magnétique (RYDBECK et al 1970, CLARCK et JOHNSON 1974). Bien que fortement minoritaires, puisque l'essentiel de la masse gazeuse du milieu interstellaire est composé d'hydrogène, les molécules interstellaires jouent également un rôle actif dans la physico-chimie du milieu interstellaire, en contrôlant non seulement sa chimie, mais aussi son équilibre thermique et son degré d'ionisation. Elles interviennent ainsi indirectement sur l'évolution des nuages interstellaires et sur la formation des étoiles en leur sein.

Les récents succès de la radioastronomie ont conduit maintenant à une assez bonne connaissance, non seulement qualitative, mais aussi quantitative, de la composition du milieu interstellaire. La détermination quantitative des abondances moléculaires est un problème très difficile, car il faut pour cela bien maîtriser les problèmes de transfert radiatif et d'excitation dans la source observée, et tenir compte des diverses inhomogénéités (vitesse, densité, température) rencontrées dans

le champ du radiotélescope. D'autre part, il est souvent nécessaire de prendre en compte des résultats d'origines très diverses, et de délicats problèmes de calibration interviennent alors. Dans le cas de molécules complexes, il faut également tenir compte d'un facteur de dilution important, lié à l'existence de nombreux niveaux d'énergie faiblement excités, si bien que les limites supérieures d'abondances, en cas de non-détection, sont difficiles à fixer. Les abondances moléculaires dépendent beaucoup du type d'objet observé, et la table I-2 présente les caractéristiques d'un certain nombre de régions typiques, ainsi que les molécules qui y ont été observées.

- Sagittaire B2 dans le centre galactique et Orion sont deux nuages moléculaires géants, très massifs, denses et relativement chauds. Les conditions physiques qui y règnent sont très variables. La composante la plus massive de SgrB2 a une densité moyenne d'environ 10^5 cm^{-3} et une température de 20 à 50 K. La structure d'Orion A est mieux connue, et on distingue essentiellement quatre régions : une enveloppe en expansion, une "crête" ($n(\text{H}_2) = 10^4 - 10^5 \text{ cm}^{-3}$, $T_{\text{cin}} = 40 - 60 \text{ K}$) contenant un noyau dense et compact ($n(\text{H}_2) = 10^6 - 10^8 \text{ cm}^{-3}$, $T_{\text{cin}} = 90 - 200 \text{ K}$) et le "plateau", une zone de choc à grande dispersion de vitesse ($n(\text{H}_2) \approx 10^6 \text{ cm}^{-3}$, $T_{\text{cin}} = 100 - 150 \text{ K}$) ;

- TMCl est un petit nuage dans le nuage moléculaire du Taureau, plus froid et moins dense que les nuages précédents (densité de quelques 10^4 cm^{-3} , $T_{\text{cin}} \approx 10 \text{ K}$) ;

- Les régions diffuses, plus diluées, comprennent les régions périphériques des nuages denses. La densité y est de 10^2 à 10^3 cm^{-3} , et la température $T_{\text{cin}} \approx 20$ à 100 K ;

- IRC + 10216 est une enveloppe en expansion autour d'une étoile carbonée. La densité et la température diminuent quand on s'éloigne de l'étoile ($n(\text{H}_2) = 10^{11} \rightarrow 10^3 \text{ cm}^{-3}$, $T_{\text{cin}} = 1000 \rightarrow 10 \text{ K}$) ;

- Enfin, le cas des galaxies extérieures prises dans leur ensemble est également examiné.

Table I-2 : Répartition des molécules interstellaires dans différents types de sources

(D'après RYDBECK et HJALMARSON 1985, GUELIN 1985, HJALMARSON 1985)

	C ₂	CO	CS	NO	NS	SIO	SO	SIS	H ₂ O	H ₂ S	HNO	OCS	SO ₂	NH ₃	H ₂ OH	PN	HCl
SAL.		X	X						X					X			
IRC.		5 10 ⁻⁴	3 10 ⁻⁷			2 10 ⁻⁷	10 ⁻⁷	6 10 ⁻⁷				2 10 ⁻⁷	3 10 ⁻⁷	5 10 ⁻⁸			
DIF.	X	2 10 ⁻⁶	5 10 ⁻⁹						6 10 ⁻⁸					3 10 ⁻⁹			
IMC.	5 10 ⁻⁸	10 ⁻⁴	2 10 ⁻⁹			4 10 ⁻¹⁰	5 10 ⁻⁸					2 10 ⁻⁹	10 ⁻⁹	2 10 ⁻⁸			
ORI		10 ⁻⁴	10 ⁻⁹	10 ⁻⁷		10 ⁻⁸	2 10 ⁻⁷		10 ⁻⁵	5 10 ⁻⁹		10 ⁻⁸	2 10 ⁻⁷	2 10 ⁻⁷		?	?
SGR		10 ⁻⁴	2 10 ⁻⁸	10 ⁻⁷		X	2 10 ⁻⁹	X	X	10 ⁻⁹	X	2 10 ⁻⁸	3 10 ⁻⁹	X	?		

Molécules inorganiques

	CH	OH	CN	CN	HCO	CCN	C ₂ H	C ₃ H	C ₄ H	C ₃ H	C ₃ H	C ₃ O	SiC ₂	CH ⁺	N ₂ H ⁺	HCO ⁺	HCS ⁺	HOCO ⁺	H ₂ D ⁺ (d)	IMC	CH ₃ NC	HOC ⁺	HCNH ⁺	
SAL.	X																							
IRC.			2 10 ⁻⁶			8 10 ⁻⁷	3 10 ⁻⁸	4 10 ⁻⁷	10 ⁻⁷															
DIF.	5 10 ⁻⁸	10 ⁻⁷	10 ⁻⁸			5 10 ⁻⁸	10 ⁻⁹	2 10 ⁻¹⁰							X	5 10 ⁻¹⁰	5 10 ⁻⁹							
IMC.	2 10 ⁻⁸	3 10 ⁻⁷	3 10 ⁻⁸			10 ⁻⁸	3 10 ⁻¹⁰	2 10 ⁻⁸	10 ⁻⁹	X														
ORI	X	6 10 ⁻⁸	10 ⁻⁸			5 10 ⁻⁹		2 10 ⁻¹⁰	5 10 ⁻¹¹															
SGR	X	3 10 ⁻⁷	2 10 ⁻⁸			2 10 ⁻⁸		2 10 ⁻⁹	2 10 ⁻¹⁰															3 10 ⁻¹⁰

Molécules instables

a) Détection probable dans NGC 2264 (PHILLIPS et al 1985).

Les résultats présentés dans la table I-2 montrent à l'évidence que le centre galactique n'est pas la seule "usine à molécules", comme on l'a tout d'abord cru, puisque la plupart des molécules détectées d'abord dans Sagittaire B2 l'ont été également dans Orion et dans des nuages sombres tels que TMCl. TMCl se révèle d'ailleurs une source très riche en nouvelles molécules et la plupart des découvertes les plus récentes, comme C_3N et C_4H (FRIBERG et al 1980, IRVINE et al 1981, GUELIN et al 1982), $CH_3 C_3N$ (BROTON et al 1984), $CH_3 C_4H$ (WAMSLEY et al 1984), C_3O (MATTHEWS et al 1984) proviennent de ce nuage. On remarque d'autre part la grande abondance dans IRC + 10216 des chaînes carbonées C_2H , C_4H , C_3H , C_3N , HC_3N , HC_5N , HC_7N . Les chaînes carbonées plus saturées en hydrogène, telles que CH_2CHCN ou CH_3CH_2CN y sont beaucoup plus rares, situation très différente de celle rencontrée dans Sagittaire B2, Orion ou TMCl, où les abondances sont voisines. La molécule cyclique SiC_2 est également présente en grande quantité dans IRC + 10216, et on remarque que les molécules contenant du silicium, telles que SiO , SiS , SiC_2 , SiH_4 n'apparaissent de façon notable que dans les régions les plus chaudes (IRC + 10216, ou le "plateau" d'Orion). On peut penser qu'à plus basse température, ces molécules sont piégées sur les grains. Le même phénomène se produit probablement pour FeO et MgO , qui ont été cherchés sans résultats. Il faut noter enfin que la découverte récente de SiC_2 (THADDEUS et al 1984) et C_3H_2 (THADDEUS et al 1985) a marqué un tournant de la chimie interstellaire, puisqu'il s'agit là de deux molécules cycliques, les seuls cycles qui aient été détectés malgré de nombreuses recherches. Le cas de C_3H_2 est particulièrement intéressant, puisque cette molécule est apparemment présente dans la plupart des sources galactiques (MATTHEWS et IRVINE 1985).

La mise en évidence du rôle-clé des espèces ionisées dans la chimie des nuages moléculaires a incité de nombreux travaux de laboratoire visant à déterminer les vitesses de ces réactions dans des conditions de température aussi proches que possible de celles du milieu interstellaire (HUNTRESS 1977, SMITH et ADAMS 1981, 1984, 1985, ADAMS et SMITH 1985, HERBST et al 1983), et des modèles élaborés, prenant en compte un nombre toujours croissant de ces réactions, sont maintenant couramment utilisés pour expliquer les abondances moléculaires observées (WATSON 1978, GRAEDEL et al 1982, HERBST 1983, 1985, STAHLER 1984, LEUNG et al 1984, CRUTCHER

et WATSON 1985, VIALA 1985). De nombreux articles de revue ont été récemment présentés à différents colloques, tels que ceux tenus à Bad - Windsheim en 1984, sur l'Astrophysique Moléculaire (DALGARNO 1985, GUELIN 1985, RYDBECK et HJALMARSON 1985, HERBST 1985) ou à Aspenäs, en 1985, sur l'Astronomie (Sub)millimétrique (SNYDER 1985, HJALMARSON 1985, WAMSLEY 1985). Il n'est évidemment pas dans notre propos de donner ici un compte-rendu détaillé des résultats obtenus, et le but de ce chapitre est simplement d'illustrer les apports essentiels de la spectroscopie millimétrique et submillimétrique à la radioastronomie moléculaire en développant quelques points tels que la recherche systématique et l'identification de nouvelles espèces moléculaires, la mise en évidence d'ions moléculaires, et la détection de formes isotopiques rares.

I-A) RECHERCHE ET IDENTIFICATION DE RAIES MOLECULAIRES

Deux démarches essentiellement différentes peuvent conduire à la détection d'une nouvelle molécule interstellaire : ou bien le projet de recherche vise à la détection d'une molécule bien déterminée, et il suffit alors de disposer d'un télescope pendant une durée raisonnablement courte, ou bien on dispose du télescope pendant un temps assez long, et on peut envisager de balayer systématiquement de très larges gammes de fréquences. Cette démarche est probablement plus féconde que la précédente, puisqu'elle ouvre un champ d'investigations beaucoup plus vaste, mais elle est évidemment beaucoup plus onéreuse. Dans chacun de ces cas, les problèmes que les astrophysiciens posent aux spectroscopistes sont de nature différente. La première démarche exige en effet que le spectre de la molécule cherchée soit connu avec une bonne précision, et les calculs ab-initio les plus sophistiqués restent alors insuffisants. Il est très rare, en effet, que du temps d'observation soit accordé si la fréquence de la raie recherchée n'a pas été au préalable mesurée en laboratoire. Dans le second cas, le problème est tout autre : il s'agit, lorsque les spectres ont été dépouillés, d'identifier les raies observées pour en extraire celles qui contiennent de nouvelles informations.

I-A-1) Recherche directe d'une molécule

Une connaissance précise des fréquences des transitions étant indispensable, l'idée la plus simple est évidemment d'effectuer d'abord une étude expérimentale. C'est suivant cette démarche qu'ont été détectées les premières molécules interstellaires, dont le spectre était déjà bien connu, et cette nécessité de mesurer au préalable le spectre millimétrique a constitué un frein à la détection des radicaux libres et des ions moléculaires aux débuts de la radioastronomie puisque à cette époque, les mesures de laboratoire étaient pratiquement inexistantes. Le développement de ce type d'étude constitue donc un apport précieux à la radioastronomie. C'est ainsi que l'étude expérimentale ^{13}CN (article n° 11, page 203) a permis la détection de ce radical dans trois sources galactiques, Sagittaire B2, Orion A et IRC + 10216 (article n° 9, page 193), et que le radical CCD, que nous avons observé au laboratoire (article n° 14, page 219), a été rapidement détecté dans le milieu interstellaire (article n° 15, page 223). Cette démarche constitue une motivation très vive pour les spectroscopistes, et est à l'origine de nombreux travaux sur les ions et radicaux libres. C'est dans cet esprit que nous avons observé les spectres d'un certain nombre d'ions moléculaires tels que H_2D^+ (article n° 12, page 211), H_3O^+ (article n° 16, page 227) et HCNH^+ (article n° 17, page 233). H_2D^+ a probablement été détecté dans NGC 2264 (PHILLIPS et al 1985), mais les résultats demeurent incertains, compte-tenu des difficultés expérimentales rencontrées dans le domaine de fréquences concerné. Cette détection demande confirmation, et un groupe franco-américain a obtenu du temps d'observation dans ce but sur le Kuiper Airborne Observatory (K.A.O.). HCNH^+ a également été détecté dans Sagittaire B2 (ZIURYS et TURNER 1986), et du "temps-télescope" nous est prochainement réservé au N.R.A.O. (Kitt Peak) afin de rechercher H_3O^+ .

Il arrive cependant que l'observation directe au laboratoire des fréquences intéressant les radioastronomes ne soit pas possible. C'est ainsi que, dans le cas d'hydrures légers tels que OH et CH, les transitions de dédoublement Λ connectant les niveaux d'énergie les plus bas (les seuls qui soient peuplés dans le milieu interstellaire) correspondent à des fréquences très basses, pour lesquelles la sensibilité des spectromètres est très médiocre. Le cas de CH est particulièrement carac-

téristique, puisque les fréquences des transitions à l'intérieur du premier niveau excité (${}^2\Pi_{1/2}$, $J = 3/2$) sont voisines de 700 MHz et ne sont donc pas mesurables directement. Nous avons pu, par contre, mesurer des transitions correspondant à des niveaux beaucoup plus excités (${}^2\Pi_{1/2}$, $J = 13/2, 15/2, 17/2$; ${}^2\Pi_{3/2}$, $J = 11/2, 13/2$) (article n° 8, page 185). L'analyse du spectre observé nous a permis de calculer les fréquences des transitions d'intérêt astrophysique avec une bonne précision. Ces transitions ont maintenant été observées dans le milieu interstellaire (ZIURYS et TURNER 1985). Il faut cependant préciser que cette technique doit être employée avec précaution : si elle convient bien lorsqu'il s'agit d'une interpolation, elle donne des résultats beaucoup moins satisfaisants lorsqu'il s'agit de prévoir le spectre haute fréquence à partir de données concernant les niveaux d'énergie les plus bas. En particulier, dans le cas de molécules relativement complexes, présentant des effets de distorsion centrifuge importants, ou des possibilités de mouvement interne, il arrive souvent que le spectre n'ait été mesuré que jusque 40 GHz. L'extension du spectre calculé aux fréquences supérieures à 80 GHz donne alors des résultats décevants, l'erreur pouvant atteindre plusieurs dizaines de MHz, et une étude expérimentale préalable aux observations s'avère alors indispensable.

I-A-2) Relevés systématiques de spectres et détections accidentelles

La multiplication du nombre d'instruments de bonne qualité fonctionnant dans la gamme millimétrique permet maintenant d'observer systématiquement, sur de larges gammes de fréquences, les sources moléculaires les plus riches telles que Sagittaire B2, Orion, IRC + 10216, etc... La table I-3, qui présente quelques caractéristiques des spectres ainsi obtenus, montre clairement l'importance du travail de laboratoire nécessaire à l'identification de ces spectres. On remarque en particulier que dans le domaine des hautes fréquences (215 à 247 GHz), le spectre d'Orion est si dense qu'il suffirait de doubler le nombre de raies détectées pour atteindre le seuil de confusion, au delà duquel les raies se recouvrent. Bon nombre de ces raies sont dues à des molécules organiques complexes : parmi le millier de raies détectées dans les sources présentées sur la

Table I-3

Densité des spectres observés dans quelques sources moléculaires

(D'après HJALMARSON 1985)

Observatoire/Source	Gamme de fréquence (GHz)	Nombre de raies	Nombre de raies U ^{a)}	$\Delta\nu$ ^{b)} (MHz)	Densité de raies (par GHz)	1000/ $\Delta\nu$ ^{c)}
OSO/Orion	72 - 85	200	20	6	10	165
	85 - 91			7	18	140
OSO/IRC + 10216	72 - 91	55	10	9	3	110
BELL/Sagittaire B2	72 - 91	457	34	15	7	65
	93 - 115			20	11	50
	125 - 144			15	8	40
OVRO/Orion	215 - 247	544	27	25	17	40

OSO = Onsala Space Observatory (Suède)

BELL = Bell Laboratories (U.S.A.)

OVRO = Owens Valley Radio Observatory (U.S.A.)

a) Nombre de raies non identifiées

b) Valeur estimée de la largeur de raie moyenne

c) Limite de confusion : Nombre de raies par GHz.

table I-3, environ 200 peuvent en effet être attribuées au formate de méthyle, HCOOCH_3 , une toupie asymétrique à rotation interne (HJALMARSON 1985). L'alcool méthylique CH_3OH possède lui aussi un spectre très riche, et une étude approfondie de son spectre a permis l'identification de près de 150 transitions (LOVAS 1985). Dans bien des cas, l'étude expérimentale au laboratoire est limitée aux basses fréquences ($f < 40$ GHz) et l'extrapolation aux plus hautes fréquences, fort hasardeuse comme on l'a déjà signalé, peut être à l'origine de mauvaises identifications, si bien que l'étude expérimentale du spectre millimétrique s'avère indispensable. L'accroissement de la sensibilité des récepteurs rend également nécessaire l'étude des substitutions isotopiques les plus courantes. C'est dans cette optique que nous avons entrepris l'étude du spectre du cyclopropénylidène C_3H_2 , récemment détecté par THADDEUS et al (1985). Cette molécule cyclique, qui semble particulièrement abondante dans notre galaxie (MATTHEWS et IRVINE 1985), a été identifiée par THADDEUS et ses collaborateurs sur la base de 27 raies : 22 sont mesurées au laboratoire, 11 en radioastronomie, et 6 par les deux techniques. Nous avons étendu les mesures à 153 transitions dans la gamme millimétrique et submillimétrique. Les résultats sont présentés dans l'article n° 22, page 285, ils permettent maintenant de prévoir avec une excellente précision les fréquences des transitions jusque 500 GHz. L'étude des substitutions isotopiques en ^{13}C et en D, qui est actuellement en cours, conduira probablement à l'identification d'un certain nombre de raies non identifiées jusqu'alors.

Cependant, lorsqu'un certain nombre de transitions (en général d'intensité assez faible) ont été attribuées à des molécules stables et à leurs différentes formes isotopiques, il subsiste souvent quelques raies intenses, dont la fréquence n'est pas connue au laboratoire, et qui ne peuvent, dans un premier temps, être identifiées que sur des critères assez flous, tels que l'existence de calculs ab-initio prévoyant une transition à une fréquence proche de la fréquence observée, et une bonne connaissance de la chimie de la source considérée, permettant de dresser une liste des molécules susceptibles d'y être présentes. Dans ce cas, l'intuition de l'astrophysicien peut jouer un rôle considérable, et un des exemples les plus célèbres de cette démarche est l'attribution à HCO^+ (KLEMPERER 1970) de la première raie interstellaire non identifiée,

U 89.2, détectée par BUHL et SNYDER (1970), et présente dans la plupart des nuages interstellaires denses. Cette identification, étayée par la suite par des calculs ab-initio plus élaborés (WAHLGREN et al 1973, KRAEMERS et DIERCKSEN 1976) et par la détection d'une transition attribuée à $H^{13}CO^+$ (SNYDER et al 1976), reçut une confirmation définitive avec l'observation de cette même transition au laboratoire (WOODS et al 1975). La plupart des ions moléculaires et bon nombre de radicaux libres furent ainsi détectés dans le milieu interstellaire avant de l'être sur terre, et l'identification des espèces très instables dans le milieu interstellaire a été et reste toujours une motivation très vive pour les recherches en laboratoire. Ainsi, trois transitions de fréquences harmoniques furent attribuées soit à $HOCO^+$, soit à $HOCN$ (THADDEUS et al 1981). Cette attribution a été à l'origine d'un grand nombre de travaux de laboratoire, tant expérimentaux que théoriques. En particulier, des calculs ab-initio élaborés (DE FREES et al 1982) suggéraient que $HOCO^+$ était le meilleur candidat. Nous sommes parvenus à observer le spectre submillimétrique de $HOCO^+$, et nous avons pu vérifier que les transitions observées en radioastronomie étaient tout à fait cohérentes avec celles que nous avons mesurées. Ces résultats, présentés dans l'article n° 13, page 215 permettent d'attribuer définitivement à $HOCO^+$ les transitions observées par THADDEUS et al (1981). De plus, nous avons pu compléter notre étude du spectre de HCO_2^+ et de DCO_2^+ (article n° 19, page 245), et prévoir d'autres transitions d'intérêt astrophysique. En particulier, une recherche systématique de DCO_2^+ est désormais possible. La détection de HCS^+ a elle aussi précédé son observation en laboratoire : quatre raies de fréquences harmoniques ont été détectées et attribuées à HCS^+ sur la base de calculs ab-initio (THADDEUS et al 1981), et l'une d'entre elles fut observée peu après au laboratoire (GUDEMAN et al 1981), étayant ainsi solidement cette identification. Nous avons observé 5 transitions rotationnelles consécutives de cet ion, et les résultats présentés dans l'article n° 10, page 199 apportent une confirmation définitive de ce résultat. Cette confirmation était néanmoins nécessaire, car les décharges électriques dans des mélanges contenant du soufre et du carbone donnent naissance à des spectres très riches, et une coïncidence fortuite entre une transition de HCS^+ et celle d'une autre molécule était possible.

Malgré les progrès récents de la spectroscopie millimétrique, de nombreuses raies relativement intenses restent à identifier. Le problème le plus difficile consiste, pour l'astrophysicien, à déterminer lesquelles parmi les transitions non identifiées sont à associer à une même molécule. Une des questions les plus brûlantes à l'heure actuelle est probablement l'identification de U 45.379, une transition très intense détectée dans différents nuages moléculaires (SUZUKI et al 1984). THADDEUS et ses collaborateurs (THADDEUS et al 1985) tentèrent en vain de l'attribuer à C_3H_2 , et, à notre connaissance, aucun autre candidat n'a pu être proposé.

I-B) MISE EN EVIDENCE D'IONS MOLECULAIRES

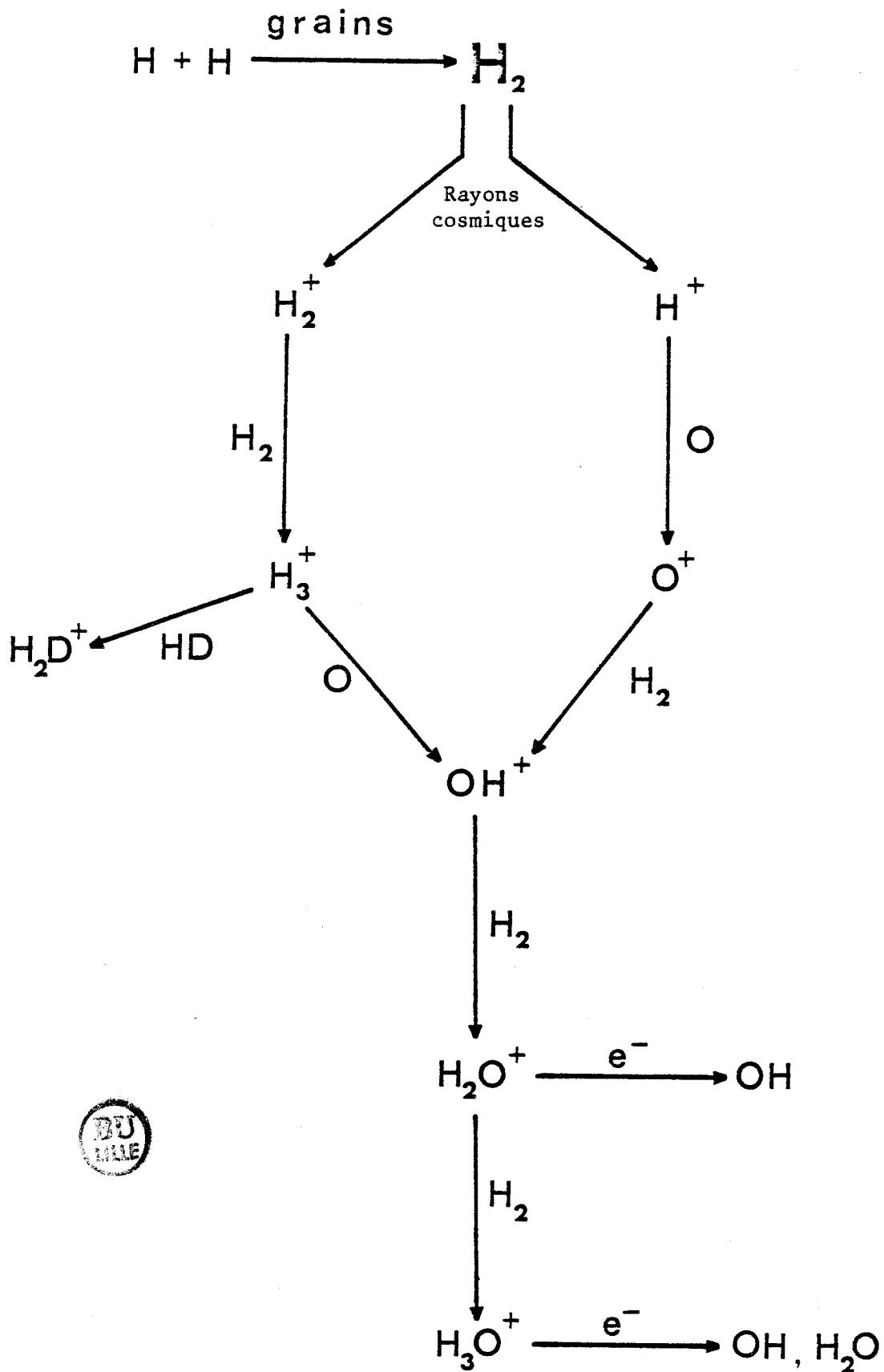
I-B-1) Importance des ions moléculaires

Compte-tenu des basses températures qui règnent dans le milieu interstellaire, les seules réactions chimiques efficaces sont celles qui ne présentent pas d'énergie d'activation, c'est-à-dire, en général, les réactions ion-neutre. L'importance de ces réactions bimoléculaires dans la chimie en phase gazeuse du milieu interstellaire est établie depuis longtemps, et seule la formation de l'hydrogène moléculaire à partir d'hydrogène atomique fait intervenir de façon indiscutable les poussières interstellaires (CRUTCHER et WATSON 1985). Les processus d'ionisation du milieu interstellaire varient selon le type de région étudié : dans les nuages diffus, où H et H_2 sont en proportions comparables, le rayonnement U.V. permet d'ioniser directement le carbone, dont le potentiel d'ionisation est inférieur à celui de l'hydrogène, et l'ion primaire C^+ joue un rôle important. Dans les nuages denses, au contraire, l'ionisation est produite par les rayons cosmiques et les ions primaires essentiels sont H^+ et H_2^+ .

La chimie des nuages denses et les voies de formation des molécules et des ions relativement complexes qu'on y a détectés ont fait l'objet de très nombreux travaux (DALGARNO et BLACK 1976, WATSON 1978,

Table I-4

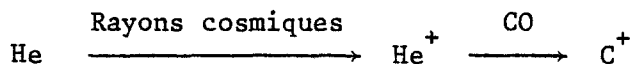
Mécanismes de formation de OH et H₂O dans les nuages denses



SMITH et ADAMS 1981, GRAEDEL et al 1982, HERBST 1983, HERBST et al 1984, LEUNG et al 1984), et nous nous contenterons d'en illustrer quelques aspects essentiels. La table I-4 présente les mécanismes de formation des molécules OH, et H₂O. Alors que les ions H₂⁺, OH⁺ et H₂O⁺ réagissent rapidement avec H₂, la vitesse de réaction de H⁺ et H₃⁺ avec H₂ est faible, ce qui permet à ces ions de réagir avec d'autres espèces telles que O, C, N, moins abondantes mais plus réactives. H₃O⁺ ne réagit pas avec H₂, et il est clair que la détection de H₃O⁺ et H₃⁺ dans le milieu interstellaire fournirait un test décisif des premières étapes des modèles de chimie interstellaire.

La chimie du carbone et de l'azote, et la formation des molécules organiques les plus simples, sont basées essentiellement sur les ions primaires H₃⁺ et C⁺, comme le montre le schéma réactionnel (simplifié) présenté sur la table I-5. L'ion CH₃⁺ joue un rôle important car il réagit lentement avec H et H₂ et peut donc réagir avec des neutres minoritaires tels que O et N, pour conduire à la formation des ions HCO⁺, HCN⁺ et HCNH⁺. HCO⁺ est largement répandu dans la galaxie, et sa voie de formation la plus efficace est probablement la réaction rapide de CO avec H₃⁺. Quant à HCNH⁺, cet ion joue un rôle tout à fait particulier, puisqu'il est considéré comme un des principaux précurseurs de HCN et HNC, par recombinaison dissociative. La détermination de son abondance apporterait donc probablement des éléments précieux pour la compréhension du rapport d'abondance [HNC] / [HCN], très variable suivant les sources et toujours très supérieur à sa valeur à l'équilibre thermodynamique.

L'ion C⁺ joue également un rôle important dans la synthèse des molécules et des radicaux libres, et mène directement à C₂H et C₄H. Les ions C⁺ sont produits soit par ionisation directe du carbone par les rayons cosmiques, soit, plus probablement, par la réaction :

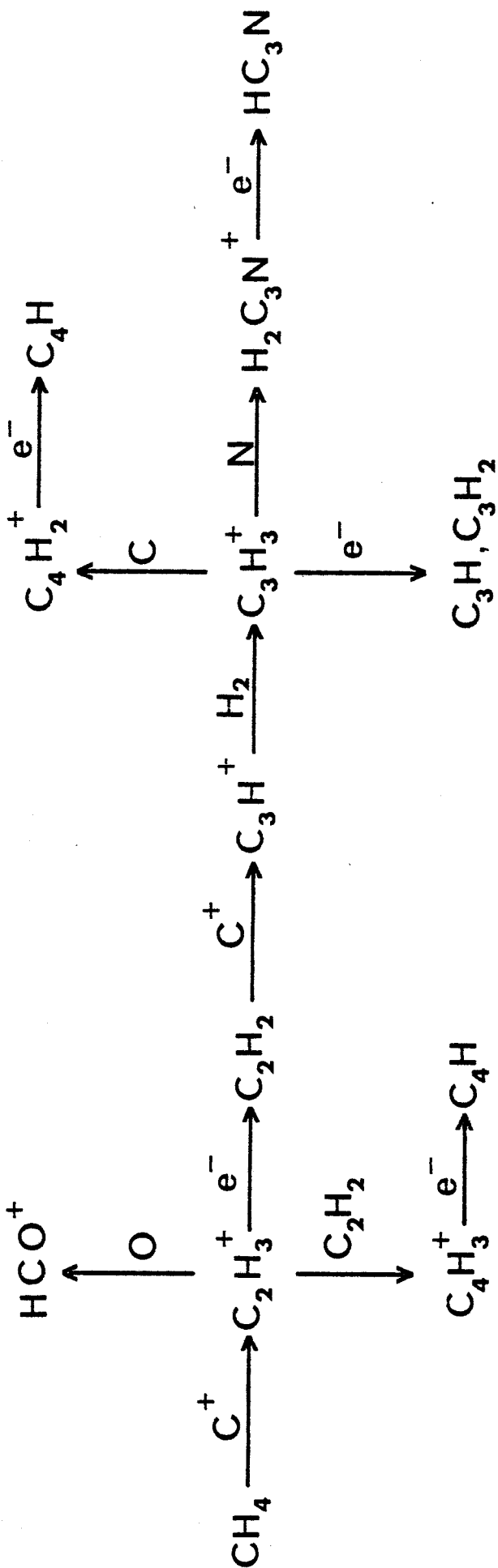


l'importance de cette réaction étant liée à la grande abondance de CO et de He (SMITH et ADAMS 1981).

La table I-6 présente un exemple de schéma réactionnel menant à la formation de molécules organiques plus complexes. D'une façon plus

Table I-6

Schéma réactionnel menant du méthane au cyanoacétylène
(D'après WAMSLEY 1985)



générale, la formation de ce type de molécules fait intervenir de nombreux ions moléculaires, tels que C_3H^+ , $C_3H_2^+$, $C_3H_3^+$, $C_2H_2^+$, $C_2H_3^+$, $C_2H_4^+$, $C_4H_2^+$, etc... (HERBST 1983, LEUNG et al 1984). La synthèse des cyanopolyacetylènes $HC_{2n}CN$ met en jeu des ions plus complexes encore tels que $H_2C_3N^+$, $H_3C_3N^+$, $H_2C_5N^+$, $H_2C_n^+$, $H_3C_n^+$ (WINNEWISSER et WAMSLEY 1979, STAHLER 1984). L'ion $C_3H_3^+$ joue un rôle tout à fait remarquable, car il est particulièrement stable et constitue la plus simple des molécules aromatiques. Il pourrait être un précurseur important du cyclopropénylidène C_3H_2 (THADDEUS et al 1985) qui est très largement distribué dans notre galaxie.

L'importance des ions moléculaires dans la chimie des nuages denses est fondamentale, et mériterait des développements plus longs. Il conviendrait par exemple de prendre également en compte la chimie du soufre, élément minoritaire, mais non négligeable. Quant à la chimie des autres régions, qu'il s'agisse des nuages diffus (CRUTCHER et WATSON 1985) ou des enveloppes circumstellaires comme IRC + 10216 (GLASSGOLD et al 1986), elle fait également intervenir des espèces ionisées plus ou moins complexes, même si les mécanismes de formation des ions primaires sont différents.

Enfin, si la motivation essentielle qui pousse à rechercher des ions dans le milieu interstellaire est l'espoir d'une meilleure compréhension des mécanismes réactionnels conduisant à la synthèse des molécules observées, on peut également noter que les formes protonées sont également un moyen indirect de détection de molécules non observables (HERBST et al 1977), qu'il s'agisse de molécules non polaires, comme dans le cas de N_2/HN_2^+ et CO_2/HCO_2^+ , ou de molécules présentes dans l'atmosphère terrestre telles que H_2O/H_3O^+ . C'est ainsi que la détection de $C_2H_3^+$ pourrait constituer un moyen indirect de mettre en évidence la présence de l'acétylène C_2H_2 .

I-B-2) Problèmes observationnels et expérimentaux

Les difficultés rencontrées lors de l'étude des ions moléculaires sont bien illustrées par la remarque suivante : les premiers ions détectés dans le milieu interstellaire l'ont été avant d'être observés au

laboratoire, et cette détection a été bien souvent purement accidentelle. L'observation au laboratoire, qui apporte la confirmation définitive, a suivi avec un délai plus ou moins long, suivant les cas. Cependant, on peut distinguer une évolution assez nette de la situation, qui tend à modifier le poids des différents types de données susceptibles d'intervenir : observations radioastronomiques dans le domaine millimétrique, calculs ab-initio, spectres expérimentaux dans les gammes millimétrique et infra-rouge.

En effet, dans les cas des premiers ions détectés, HCO^+ (BUHL et SNYDER 1970), HN_2^+ (TURNER 1974), et plus marginalement HCS^+ (THADDEUS et al 1981), le seul support à l'identification des transitions observées était le résultat des calculs ab-initio. L'observation du spectre millimétrique au laboratoire fut l'étape suivante (WOODS et al 1975, SAYKALLY et al 1976, GUDEMAN et al 1981), et le spectre infra-rouge ne vint que bien plus tard (AMANO 1983, GUDEMAN et al 1983-a et b, DAVIES et ROTHWELL 1985). Le cas de HCO_2^+ marque le début d'une évolution importante : les raies observées (THADDEUS et al 1981) furent attribuées, sur la base de calculs ab-initio, soit à HOCO^+ , soit à HOCN , et les calculs les plus sophistiqués (DE FREES et al 1982), qui étaient plutôt favorables à HOCO^+ , ne permettaient pourtant pas une identification certaine de la molécule. Là encore, la confirmation de l'identification provint de l'observation du spectre millimétrique (article n° 13, page 215), mais cette fois, l'observation du spectre infra-rouge suivit immédiatement (AMANO et TANAKA 1985). Enfin, dans le cas de H_2D^+ , H_3O^+ et HCNH^+ , la démarche s'est effectuée en sens inverse : le spectre infra-rouge a tout d'abord été détecté (AMANO et WATSON 1984, AMANO 1985, BEGEMANN et al 1983, HAESE et OKA 1984, LEMOINE et DESTOMBES 1984, ALTMAN et al 1984), ce qui a permis de prévoir avec une assez bonne précision le spectre submillimétrique, qui a été ensuite observé dans différents laboratoires (articles n° 12, page 211, n° 16, page 227, n° 17, page 233, WARNER et al 1984, SAITO et al 1985, PLUMMER et al 1985). L'étape finale est actuellement en cours puisque, parmi ces trois ions, seul HCNH^+ a été détecté de façon certaine dans le milieu interstellaire (ZIURYS et TURNER 1986). Dans le cas de H_3O^+ et H_2D^+ , les difficultés d'observation sont importantes, puisque les transitions à observer sont dans la gamme submillimétrique, et qu'une transition de la vapeur d'eau atmosphérique est à une

fréquence assez voisine. H_2D^+ a peut-être été détecté (PHILLIPS et al 1985), mais cette détection demande confirmation. Quant à H_3O^+ , à notre connaissance, il n'a pas encore été détecté.

Cette démarche s'annonce extrêmement prometteuse puisque, en l'espace de deux ans, la plupart des ions primaires figurant sur le schéma réactionnel de la table I-4 ont été observés dans les domaines submillimétrique et infra-rouge lointain, au moins au laboratoire : H_3^+ , par l'intermédiaire de sa forme deutérée H_2D^+ , H_3O^+ , mais aussi OH^+ (BEKOOY et al 1985) et H_2O^+ (SAYKALLY 1985), ces deux derniers ions ayant cependant peu de chance d'être observés dans le milieu inter-stellaire puisqu'ils réagissent très rapidement avec l'hydrogène. Si on considère maintenant un schéma un peu plus complexe, tel que celui présenté dans la table I-5, on trouve, à coté d'ions déjà détectés tels que HCO^+ et HCNH^+ , l'ion CH_3^+ dont le rôle important a déjà été signalé. Cet ion, observé au laboratoire en infra-rouge (CROFTON et al 1985), est plan et n'a pas de moment dipolaire permanent. Sa forme deutérée CH_2D^+ , bien qu'elle ait un moment dipolaire faible (quelques dixièmes de Debye) pourrait permettre sa détection indirecte.

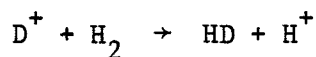
Une analyse plus complète des schémas réactionnels fait intervenir des ions beaucoup plus complexes, tels que ceux qui ont été mentionnés au paragraphe précédent. Dans ces conditions, des prévisions de fréquence basées uniquement sur des calculs ab-initio ont bien peu de chance d'être suffisamment précises pour permettre l'identification des spectres millimétriques, et l'analyse du spectre infra-rouge apportera des données extrêmement précieuses. Ce spectre infra-rouge peut d'ailleurs être très complexe, comme c'est le cas pour C_2H_3^+ , qui a été observé au laboratoire en même temps que CH_3^+ , mais dont l'analyse n'est toujours pas achevée (OKA 1985). Signalons enfin que, comme dans le cas de CH_3^+ , bon nombre de ces ions ne sont pas polaires, et ne pourront être détectés que par l'intermédiaire d'une de leurs substitutions deutérées.

I-C) DETECTION DE FORMES ISOTOPIQUES RARES

I-C-1) Fractionnement isotopique

Les rapports isotopiques des éléments dans le milieu interstellaire sont le résultat de processus complexes de nucléosynthèse, mais, dans le cas des molécules, ces rapports d'abondance peuvent être profondément modifiés par des mécanismes de fractionnement isotopique. L'exemple le plus caractéristique est celui du deutérium dans les nuages denses, pour lesquels les rapports d'abondance $[DCN]/[HCN]$ ou $[DCO^+]/[HCO^+]$ sont couramment de 100 à 10 000 fois supérieurs au rapport cosmique $[D]/[H] \approx 10^{-5}$. Certaines molécules peuvent également être enrichies en ^{13}C dans les nuages diffus, ou dans les parties externes des nuages denses (GUELIN et LEQUEUX 1980, SMITH et ADAMS 1981, CRUTCHER et WATSON 1985).

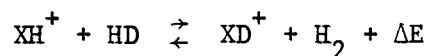
La synthèse de la plupart des molécules deutérées passe par HD, molécule particulièrement abondante dans le milieu interstellaire (WATSON 1976, 1978, DALGARNO et BLACK 1976, SMITH et ADAMS 1981, CRUTCHER et WATSON 1985). Dans les nuages diffus, où la destruction de HD par photodissociation est plus rapide que celle de H_2 , la formation de HD doit être également plus rapide que celle de H_2 , et le mécanisme de formation sur les grains ne peut être invoqué. HD est alors formé en phase gazeuse par la réaction chimique :



l'ion D^+ provenant lui-même de la réaction d'échange de charge :

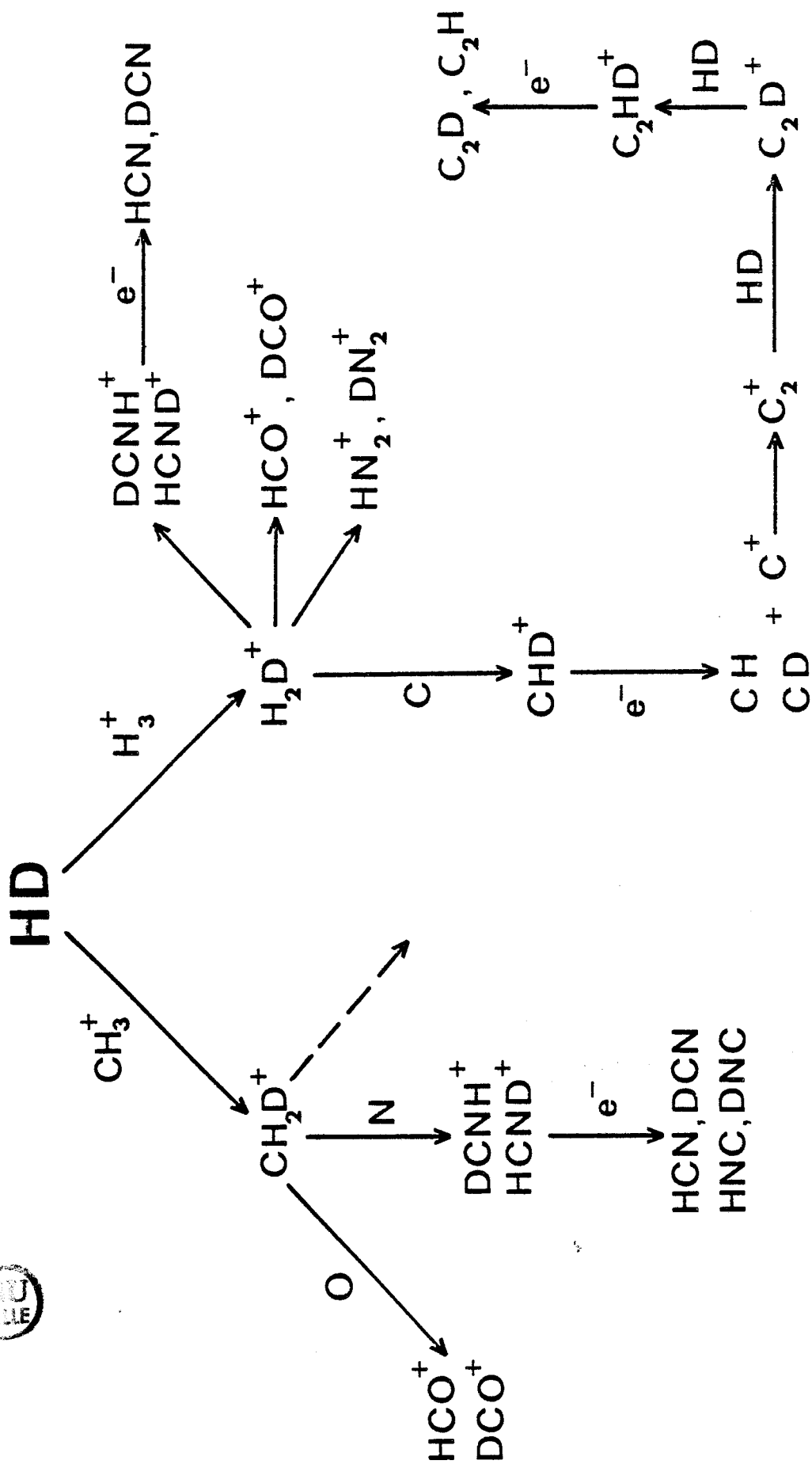


Les réactions essentielles sont alors des réactions exothermiques du type :

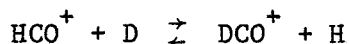
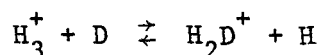


et la deutération des molécules s'effectue principalement par les voies qui ont été décrites dans le paragraphe précédent, c'est-à-dire par

Schémas réactionnels conduisant à la formation des espèces deutérées les plus abondantes

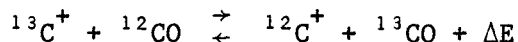


réaction de HD avec H_3^+ et CH_3^+ . La table I-7 présente un schéma des réactions conduisant aux molécules deutérées les plus abondantes. Il faut préciser que ce modèle n'est pas définitivement établi, et qu'il dépend assez fortement des résultats obtenus au laboratoire concernant les vitesses des réactions qui interviennent. Ainsi, des travaux récents ont montré que le deutérium pouvait se trouver en quantité assez importante sous forme atomique, aussi bien dans les nuages diffus que dans les nuages sombres. Il convient alors d'ajouter au schéma qui vient d'être présenté des réactions avec le deutérium atomique (ADAMS et SMITH 1985, CRUTCHER et WATSON 1985) telles que :



D'autre part, des travaux expérimentaux (SMITH et ADAMS 1984) ont montré que le taux de recombinaison dissociative de H_3^+ , HCO^+ , HN_2^+ était probablement beaucoup plus faible qu'on ne le pensait jusqu'à présent. Ce résultat aurait de nombreuses conséquences sur les modèles de chimie ion-molécule. En ce qui concerne la chimie du deutérium, il indiquerait que la densité électronique dans les nuages moléculaires pourrait être nettement plus élevée que ce que prévoyaient jusqu'alors les modèles à partir des rapports d'abondance $[HCO^+]/[DCO^+]$.

La réaction de formation de H_2D^+ à partir de H_3^+ et HD a son homologue dans la chimie du carbone, sous la forme :



Les deux réactions ont des vitesses comparables, mais le défaut d'énergie ΔE est beaucoup plus faible dans le cas du carbone que dans le cas de l'hydrogène, si bien que cette réaction n'est efficace pour enrichir en ^{13}CO qu'aux très basses températures ($T \lesssim \Delta E/R$). De plus, l'ion $^{13}C^+$ n'est pas très abondant dans les nuages moléculaires, et on ne s'attend donc pas à un enrichissement spectaculaire (GUELIN et LEQUEUX 1980). Cet effet n'est important que dans les régions froides ($T \leq 20$ K), et là où le carbone est essentiellement sous forme ionisée, c'est-à-dire dans

Table I-8

Moments dipolaires induits par substitutions isotopiques

Molécules neutres

C_2H_2	\rightarrow	HCCD	$\mu = 0.01$ D
C_2H_4	\rightarrow	CH ₂ CD ₂	$\mu = 0.09$ D
CH ₄	\rightarrow	CH ₃ D	$\mu = 5.10^{-3}$ D

Ions

O_2^+	\rightarrow	$^{16}O^{18}O^+$	$\mu = 0.16$ D
N_2^+	\rightarrow	$^{14}N^{15}N^+$	$\mu = 0.09$ D
C_2^+	\rightarrow	$^{12}C^{13}C^+$	$\mu = 0.14$ D
CO_2^+	\rightarrow	$^{16}O^{12}C^{18}O^+$	$\mu = 0.25$ D
H_2^+	\rightarrow	HD ⁺	$\mu = 0.85$ D
H_3^+	\rightarrow	H ₂ D ⁺	$\mu = 0.6$ D
CH ₃ ⁺	\rightarrow	CH ₂ D ⁺	$\mu = 0.3$ D
$C_3H_3^+$	\rightarrow	C ₃ H ₂ D ⁺	$\mu = 0.22$ D



les régions diffuses, ou dans les parties externes des nuages denses. Dans ces régions, un enrichissement d'un facteur 4 à 6 a été observé (GUELIN 1985).

I-C-2) Aspects observationnels

La détection de formes isotopiques rares est susceptible d'apporter un certain nombre de renseignements extrêmement précieux sur des aspects très divers de la physico-chimie du milieu interstellaire. Un des premiers apports est très simple : comme on l'a déjà vu, la connaissance du spectre des formes isotopiques les plus courantes des molécules déjà détectées est indispensable pour éliminer des relevés systématiques de spectres un bon nombre de raies non identifiées. C'est ainsi que, dans le spectre de Sagittaire B2 relevé avec le télescope de 7 m des Bell Laboratories (LINKE et al 1986), on peut identifier deux raies notées "U" : l'une, à 108 783.66(82) MHz, peut être attribuée à la transition $N = 0 \rightarrow 1$, $F_1 = 1$, $F_2 = 1 \rightarrow 2$, $F = 1 \rightarrow 2$ de ^{13}CN , mesurée au laboratoire (article n° 11, page 203) et détectée ensuite dans la même source avec le même instrument (article n° 9, page 193), et l'autre, à 136 387.8(51) MHz, à la transition $J = 2 \rightarrow 3$ de $^{13}\text{C}^{34}\text{S}$ (article n° 3, page 147).

Par ailleurs, comme on l'a signalé dans le cas de H_2D^+ , la recherche de formes substituées constitue parfois le seul moyen de détecter des espèces non polaires. Dans le cas de molécules neutres, le moment dipolaire de la forme substituée reste nul dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer, et le moment dipolaire induit est toujours très faible. Par contre, pour des espèces chargées, le moment dipolaire électrique rapporté au centre de masse peut devenir relativement important, surtout lorsqu'on substitue un atome éloigné du centre de masse dans une molécule légère. La table I-8 présente les valeurs numériques des moments dipolaires dans quelques cas caractéristiques. Il est facile de voir que, pour les molécules neutres, l'ordre de grandeur du moment dipolaire, de quelques millièmes à quelques centièmes de Debye, laisse peu d'espoir de détecter les transitions correspondantes en radioastronomie. Par contre, pour les ions moléculaires, la

situation est beaucoup plus favorable, et, compte-tenu de l'abondance des molécules deutérées, la recherche de CH_2D^+ et $\text{C}_3\text{H}_2\text{D}^+$ peut être envisagée.

Enfin, la détection de formes isotopiques rares permet d'apporter des éléments importants à la détermination des abondances moléculaires et des rapports isotopiques. La détermination des abondances moléculaires est en effet un problème délicat, qui demande que soient déterminés soigneusement les paramètres physico-chimiques de la source étudiée. Dans le cas d'espèces abondantes les raies observées sont bien souvent optiquement épaisses, et il est difficile de déduire des observations la densité de colonne de l'espèce observée. Dans ces conditions, l'observation d'une forme substituée permet de lever cette difficulté, puisqu'il est assez rare que son abondance soit suffisante pour que ses raies soient optiquement épaisses. Ainsi, le radical ^{13}CN a été observé dans trois sources galactiques (article n° 9, page 193), et dans chacun des cas, les raies étaient optiquement minces, ce qui n'est pas vrai pour la molécule-mère CN. Lorsque le rapport isotopique n'est pas affecté par le fractionnement isotopique, et qu'il est connu avec une assez bonne précision, la détection d'une forme substituée permet donc de déterminer la densité de colonne de l'espèce étudiée en s'affranchissant des problèmes de saturation.

Au contraire, lorsque les raies de la molécule-mère sont optiquement minces, l'observation d'une forme substituée permet de déterminer sans difficulté le rapport isotopique. C'est le cas du radical CCH, dont les raies sont toujours optiquement minces. La détection du radical CCD (article n° 15, page 223) a permis de déterminer le rapport $[\text{CCD}]/[\text{CCH}] = 4.5(\pm 0.9) 10^{-2}$ dans Orion KL. On constate ainsi un très fort enrichissement en deutérium dans cette source.

Enfin, dans le cas où les raies de la molécule-mère sont optiquement épaisses, un rapport isotopique peut cependant être déterminé en faisant intervenir une forme doublement substituée. Ainsi l'observation de $^{12}\text{C}^{34}\text{S}$ et $^{13}\text{C}^{34}\text{S}$ a permis d'estimer le rapport $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ (GUELIN 1985).

RÉFÉRENCES DU CHAPITRE I

- ADAMS W.S. (1941) *Astrophys. J.* 93, 11.
- ADAMS N.G. et SMITH D. (1985) *Astrophys. J.* 294, L63.
- ALTMAN R.S., CROFTON M.W. et OKA T. (1984) *J. Chem. Phys.* 80, 3911.
- AMANO T. (1983) *J. Chem. Phys.* 79, 3595.
- AMANO T. (1985) *J. Opt. Soc. Amer.* B2, 790.
- AMANO T. et WATSON J..G. (1984) *J. Chem. Phys.* 81, 2869.
- AMANO T. et TANAKA K. (1985) *J. Chem. Phys.* 82, 1045.
- BEGEMANN M.H., GUDEMAN C.S., PFAFF J. et SAYKALLY R.J. (1983) *Phys. Rev. Lett.* 51, 554.
- BEKOOY J.P., VERHOEVE P., MEERTS W.L. et DYMANUS A. (1985) *J. Chem. Phys.* 82, 3868.
- BROTEN N.W., Mc LEOD J.M., AVERY L.W., IRVINE W.M., HÖGLUND B., FRIBERG P. et HJALMARSON Å (1984) *Astrophys. J.* 276, L25.
- BUHL D. et SYNDER L.E. (1970) *Nature* 228, 267.
- CHEUNG A.C., RANK D.M., TOWNES C.H., THORNTON D.D. et WELCH W.J. (1968) *Phys. Rev. Lett.* 21, 1701.
- CHEUNG A.C., RANK D.M., TOWNES C.H., THORNTON D.D. et WELCH W.J. (1969) *Nature* 221, 626.
- CLARK F.O. et JOHNSON D.R. (1974) *Astrophys. J.* 191, L87.
- CROFTON M.W., KREINER W.A., JAGOD M.F., REHFUSS B.D. et OKA T. (1985) *J. Chem. Phys.* 83, 3702.
- CRUTCHER R.M. et WATSON W.D. (1985) in "Molecular Astrophysics. State of the art and future direction", G.H.F. DIERCKSEN, W.F. HUEBNER et P.W. LANGHOFF Ed., p. 255 (D. Reidel Publishing Company).
- DALGARNO A. (1985) in "Molecular Astrophysics. State of the art and future directions" G.H.F. DIERCKSEN, W.F. HUEBNER et P.W. LANGHOFF Ed., p. 3 (D. Reidel Publishing Company).

- DALGARNO A. et BLACK J.H. (1976) *Rep. Progr. Phys.* 39, 573.
- DAVIES P.B. et ROTHWELL W.J. (1985) *J. Chem. Phys.* 83, 1496.
- DE FREES D.J., LOEW G.H. et Mc. LEAN A.D. (1982) *Astrophys. J.* 254, 405.
- DUNHAM T. Jr. et ADAMS W.S. (1937) *Publ. Am. Astr. Soc.* 9, 5 ; 49, 26.
- ELITZUR M. (1982) *Rev. Mod. Phys.* 54, 1225.
- FRIBERG P., HJALMARSON A., IRVINE W.M. et GUELIN M. (1980) *Astrophys. J.* 241, L99.
- GLASSGOLD A.E., LUCAS R. et OMONT A. (1986) *Astron. Astrophys.* 157, 35.
- GRAEDEL T.E., LANGER W.D. et FRERKING M.A. (1982) *Astrophys. J. Supp. Ser.* 48, 321.
- GUDEMAN C.S., HAESE N.N., PILTCH N.D. et WOODS R.C. (1981) *Astrophys. J.* 246, L47.
- GUDEMAN C.S., BEGEMANN M.H., PFAFF J. et SAYKALLY R.J. (1983-a) *Phys. Rev. Lett.* 50, 727.
- GUDEMAN C.S., BEGEMANN M.H., PFAFF J. et SAYKALLY R.J. (1983-b) *J. Chem. Phys.* 78, 5837.
- GUELIN M. (1985) in "Molecular Astrophysics. State of the art and future directions" G.H.F. DIERCKSEN, W.F. HUEBNER et P.W. LANGHOFF Ed., p. 23 (D. Reidel Publishing Company).
- GUELIN M. et LEQUEUX J. (1980) in "Interstellar Molecules", B.H. ANDREW Ed., p. 427 (D. Reidel Publishing Company).
- GUELIN M., FRIBERG P. et MEZAOUI A. (1982) *Astron. Astrophys.* 109, 23.
- HAESE N. et OKA T. (1984) *J. Chem. Phys.* 80, 572.
- HERBST E. (1983) *Astrophys. J. Supp. Ser.* 53, 41.
- HERBST E. (1985) in "Molecular Astrophysics. State of the art and future directions" G.H.F. DIERCKSEN, W.F. HUEBNER et P.W. LANGHOFF Ed., p. 237 (D. Reidel Publishing Company).
- HERBST E. et KLEMPERER W. (1973) *Astrophys. J.* 185, 505.
- HERBST E., GREEN S., THADDEUS P. et KLEMPERER W. (1977) *Astrophys. J.* 215, 503.

- HERBST E., ADAMS N.G. et SMITH D. (1983) *Astrophys. J.* 269, 329.
- HERBST E., ADAMS N.G. et SMITH D. (1984) *Astrophys. J.* 285, 618.
- HJALMARSON Å (1985) in "(Sub)millimeter Astronomy" P.A. SHAVER et K. KJÄR Ed., p. 285 (ESO Conference and Workshop Proceedings n° 22).
- HUNTRESS W.T. Jr. (1977) *Astrophys. J. Supp. Ser.* 33, 495.
- IRVINE W.M., HÖGLUND B., FRIBERG P., ASKNE J. et ELLDER J. (1981) *Astrophys. J.* 248, L113.
- KLEMPERER W. (1970) *Nature* 227, 267
- KRAEMERS W.P. et DIERCKSEN G.H.F. (1976) *Astrophys. J.* 205, L97.
- LEMOINE B. et DESTOMBES J.L. (1984) *Chem. Phys. Lett.* 111, 284.
- LEUNG C.M., HERBST E. et HUEBNER W.F. (1984) *Astrophys. J. Supp. Ser.* 56, 231.
- LINKE R.A., CUMMINS S.E. et THADDEUS P. (1986) *Astrophys. J.* à paraître.
- LOVAS F.J. (1985) *J. Phys. Chem. Ref. Data*, sous presse.
- Mc KELLAR A. (1940) *Publ. Astr. Soc. Pac.* 52, 187 ; 312.
- Mc KELLAR A. (1941) *Publ. Dom. Astr. Obs.* 7, 251.
- MATTHEWS H.E., IRVINE W.M., FRIBERG P., BROWN R.D. et GODFREY P.D. (1984) *Nature* 310, 125.
- MATTHEWS H. et IRVINE W.M. (1985) *Astrophys. J.* 298, L61
- OKA T. (1985) *XVIIth International Symposium on Free Radicals*, Snow Mountain Ranch, Colorado (U.S.A.).
- PHILLIPS T.G., BLAKE G.A., KEENE J., WOODS R.C. et CHURCHWELL E. (1985) *Astrophys. J.* 294, L45.
- PLUMMER G.M., HERBST E. et DE LUCIA F.C. (1985) *J. Chem. Phys.* 83, 1428.
- RYDBECK O.E.H., KOLLBERG E. et HELLDER J. (1970) *Astrophys. J.* 161, L25.
- RYDBECK O.E.H. et HJALMARSON Å in "Molecular Astrophysics. State of the art and future directions" G.H.F. DIERCKSEN, W.F. HUEBNER et P.W. LANGHOFF Ed., p. 45 (D. Reidel Publishing Company).
- SAITO S., KAWAGUCHI K. et HIROTA E. (1985) *J. Chem. Phys.* 82, 45.

- SAYKALLY R.J. (1985) *XVIIth International Symposium on Free Radicals, Snow Mountain Ranch, Colorado (U.S.A.)*.
- SAYKALLY R.J., DIXON T.A., ANDERSON T.G., SZANTO P.G. et WOODS R.C. (1976) *Astrophys. J.* 205, L101.
- SHKLOVSKII I.S. (1949) *Astron. Zhurnal* XXVI, 10.
- SHKLOVSKII I.S. (1954) *Mémoires R. Sc. Liège, 4ème série, tome XV, fasc. unique*.
- SMITH D. et ADAMS N.G. (1981) *Intern. Rev. Phys. Chem.* 1, 271.
- SMITH D. et ADAMS N.G. (1984) *Astrophys. J.* 284, L13.
- SMITH D. et ADAMS N.G. (1985) in "Molecular Astrophysics. State of the art and future directions" G.H.F. DIERCKSEN, W.F. HUEBNER et P.W. LANGHOFF Ed., p. 453 (D. Reidel Publishing Company).
- SNYDER L.E., BUHL D., ZUCKERMAN B. and PALMER P. (1969) *Phys. Rev. Lett.* 22, 679.
- SNYDER L.E., HILLIS J.M., LOVAS F.J. et ULICH B.L. (1976) *Astrophys. J.* 209, 67.
- SNYDER L.E. (1985) in "(Sub)millimeter Astronomy" P.A. SHAVER et K. KJÄR Ed., p. 119 (ESO Conference and Workshop Proceedings n° 22).
- STAHLER S.W. (1984) *Astrophys. J.* 281, 209.
- SUZUKI H., KAIFU N., MIYAJI T., MORINO M., OHISHI M. et SAITO S. (1984) *Astrophys. J.* 282, 197.
- SWINGS P. and ROSENFELD L. (1937) *Astrophys. J.* 86, 483.
- THADDEUS P., GUELIN M. et LINKE R.A. (1981) *Astrophys. J.* 246, L41.
- THADDEUS P., CUMMINS S.E. et LINKE R.A. (1984) *Astrophys. J.* 283, L79
- THADDEUS P., VRTILEK J.M. et GOTTLIEB C.A. (1985) *Astrophys. J.* 299, L63.
- TURNER B.E. (1974) *Astrophys. J.* 193, L83.
- VIALA Y. (1985) *Astron. Astrophys. Supp. Ser.*, sous presse.
- WAHLGREEN U., LIU B., PEARSON P.K. et SCHAEFER III H.F. (1973) *Nature* 246, 4.

- WAMSLEY C.M. (1985) in "(Sub)millimeter Astronomy" P.A. SHAVER et K. KJÄR Ed., p. 327 (ESO Conference and Workshop Proceedings n° 22).
- WAMSLEY C.M., JEWELL P.R., SNYDER L.E. et WINNEWISSER G. (1984) *Astron. Astrophys.* 134, L11.
- WARNER H.E., CONNER W.T., PETRMICHL R.H. et WOODS R.C. (1984) *J. Chem. Phys.* 81, 2514.
- WATSON W.D. (1974) *Astrophys. J.* 188, 35.
- WATSON W.D. (1976) *Rev. Mod. Phys.* 48, 513.
- WATSON W.C. (1978) *Ann. Rev. Astron. Astrophys.* 16, 585.
- WEINREB S., BARRETT A.H., MEEKS M.L. et HENRY J.C. (1963) *Nature*, 200 829.
- WEINREB S., MEEKS M.L., CARTER J.C., BARRETT A.H. et ROGERS A.E.E. (1965) *Nature* 208, 440.
- WINNEWISSER G. et WALMSLEY C.M. (1979) *Astrophysics and Space Science* 65, 83.
- WINNEWISSER M. et WINNEWISSER G. (1983) *Phys. Bl.* 39, 9.
- WOODS R.C., DIXON T.A., SAYKALLY R.J. et SZANTO P.G. (1975) *Phys. Rev. Lett.* 35, -1269.
- ZIURYS L.M. et TURNER B.E. (1985) *Astrophys. J.* 292, L25.
- ZIURYS L.M. et TURNER B.E. (1986) *Astrophys. J.*, 302, L31.

CHAPITRE II

INTERPRETATION THEORIQUE

DES SPECTRES

Every solution breeds new problems.

(Loi de Murphy, 7ème corollaire)

Les ions et radicaux libres étudiés jusqu'à présent en spectroscopie millimétrique sont en général relativement simples, et constituent donc des systèmes bien adaptés à l'application de théories moléculaires élaborées.

La démarche s'effectue en principe en deux étapes (BROWN et al 1979) : tout d'abord, chaque niveau vibronique est traité séparément au moyen d'un hamiltonien effectif. Les jeux de paramètres effectifs définis pour chaque niveau vibronique sont ensuite analysés afin d'en extraire des données plus caractéristiques de la molécule, telles que les paramètres mécaniques qui définissent la structure à l'équilibre, ainsi que les différents termes d'interaction entre niveaux vibroniques. A ce niveau, une étude précise de la dépendance isotopique de ces paramètres peut fournir des indications précieuses pour séparer les contributions de différents termes qui seraient indiscernables si on se limitait à l'étude d'une seule espèce isotopique. C'est à ce stade seulement qu'une comparaison valable peut être établie entre ces paramètres moléculaires d'origine expérimentale et les résultats de calculs ab-initio.

La première étape de cette démarche s'effectue en général sans trop de difficultés. En ce qui concerne les molécules à couches fermées (c'est le cas de la plupart des ions moléculaires observés jusqu'ici en spectroscopie millimétrique), des problèmes peuvent cependant apparaître pour les molécules polyatomiques, lorsque différents états de vibration sont en résonance. En ce qui concerne les molécules à couches ouvertes, et nous nous limiterons ici aux molécules diatomiques, de nombreuses interactions liées à l'existence d'un moment orbital électronique et des spins électronique et nucléaires donnent naissance à une structure fine et hyperfine qui peut être assez complexe. Cependant, de nombreux travaux ont été consacrés à l'étude de ce problème (VAN VLECK 1951, FROSCHE et FOLEY 1952, FREED 1966, HOUGEN 1970, ZARE et al 1973, MEERTS et DYMANUS 1975, BROWN et al 1978, ...), et les hamiltoniens effectifs ainsi développés permettent de rendre compte des spectres observés avec une précision comparable à l'erreur expérimentale.

La seconde étape, par contre, est beaucoup plus difficile à mettre en oeuvre dans le cas général. C'est en effet seulement pour les molécules diatomiques à couches fermées que l'interprétation des constantes effectives en termes de paramètres caractéristiques de la molécule est possible, sans qu'il soit nécessaire d'analyser un nombre trop important de niveaux vibronique. Des travaux théoriques nombreux (BUNKER 1970, 1972, 1977, WATSON 1973-a, 1980) ont permis en particulier d'étudier en détail la variation de ces paramètres en fonction de la masse moléculaire réduite, et d'introduire des termes de correction à l'approximation de Born-Oppenheimer. Dès qu'on s'intéresse aux molécules polyatomiques, le nombre de degré de liberté augmentant considérablement, il est rare qu'on dispose de données suffisamment abondantes pour avoir accès à la structure à l'équilibre de la molécule. Cependant des méthodes permettant d'évaluer les effets vibrationnels, et donc d'obtenir une valeur approximative des constantes à l'équilibre ont été mises au point (KRAITCHMANN 1953, COSTAIN 1958, WATSON 1973-b).

Enfin, en ce qui concerne les molécules diatomiques à couches ouvertes, une grande prudence s'impose dans l'interprétation des constantes effectives : la plupart d'entre elles regroupent en effet des termes dont les origines physiques peuvent être très différentes. Dans une certaine mesure cependant, les méthodes utilisées pour les molécules à couches fermées peuvent être étendues au cas des molécules à couches ouvertes. C'est ainsi que la notion de constante "à l'équilibre" a été introduite pour des paramètres qui ne sont pas d'origine mécanique, et que la variation de ces paramètres avec la masse réduite de la molécule a pu être étudiée (DE SANTIS et al 1973, BROWN et al 1979, PARENT et KULJPERS 1979, RYZLEWICZ et al 1982). Des termes de correction à l'approximation de Born-Oppenheimer ont également été introduits, par similitude avec les résultats établis dans le cas des molécules à couches fermées (TIEMANN 1982), mais la démarche utilisée est plus de type empirique que reposant sur des bases théoriques solides.

II-A) MOLECULES DIATOMIQUES A COUCHES FERMEES

Dans le cas des molécules diatomiques à couches fermées, les différents états vibrationnels d'un même état électronique peuvent être analysés à l'aide d'un même hamiltonien effectif, et le résultat est particulièrement simple : l'expression générale des niveaux d'énergie de rotation-vibration d'une molécule dans un état $^1\Sigma$ est désormais classique et s'écrit (DUNHAM 1932) :

$$E(v,J) = \sum_{k,l} Y_{kl} (v + 1/2)^k [J(J + 1)]^l \quad (\text{II-1})$$

Pour différentes substitutions isotopiques d'une même molécule, les coefficients de Dunham Y_{kl} sont approximativement reliés par une relation de la forme :

$$Y_{kl} = \mu^{-\left(\frac{k}{2} + l\right)} U_{kl} \quad (\text{II-2})$$

où les coefficients U_{kl} ne dépendent pas de l'espèce isotopique, et où μ désigne la masse réduite de la molécule (HERZBERG 1950, GORDY et COOK 1984). Cette relation n'est exacte qu'à environ 10^{-4} près, ordre de grandeur du rapport m_e/m_p des masses de l'électron et du proton, et cette précision est le plus souvent insuffisante pour interpréter correctement les mesures à haute résolution, quel que soit le domaine spectral concerné.

L'étude plus précise de la dépendance isotopique des paramètres moléculaires a suscité très tôt l'intérêt des théoriciens, et elle a été poussée à différents niveaux d'approximation, les résultats expérimentaux fournissant les moyens de tester la validité de ces approximations au fur et à mesure que les mesures à haute résolution progressaient.

II-A-1) Correction de Dunham

Le niveau d'approximation le plus bas est l'approximation de Born-Oppenheimer : la masse des noyaux est alors considérée comme suffisamment élevée pour que le mouvement électronique s'effectue par rapport aux noyaux fixes. Ceci revient à déconnecter complètement les mouvements des électrons et des noyaux, et l'énergie électronique, définie par :

$$H_{e1} |n\rangle = V_n^{(r)} |n\rangle \quad (\text{II-3})$$

est alors indépendante des masses nucléaires, puisqu'elle correspond au cas limite où ces masses deviennent infinies. C'est dans ce cadre qu'a tout d'abord été établie l'expression (II-1) des niveaux d'énergie (DUNHAM 1932).

Les coefficients de Dunham $Y_{k\ell}$ peuvent s'exprimer en fonction des paramètres mécaniques classiques B_e , constante de rotation à l'équilibre, et ω_e , fréquence d'oscillation pour les mouvements de faible amplitude, ainsi que des coefficients a_n du potentiel développé en série de Taylor autour de la position d'équilibre (potentiel de DUNHAM).

B_e et ω_e sont des fonctions simples de la masse réduite (respectivement proportionnelles à μ^{-1} et $\mu^{-1/2}$), mais l'expression des $Y_{k\ell}$ en fonction de B_e et ω_e est assez complexe, et la relation (II-2) n'est exacte qu'au premier ordre en B_e/ω_e . A titre d'exemple, l'expression complète de Y_{01} s'écrit :

$$Y_{01} = B_e \left[1 + \frac{B_e^2}{2\omega_e^2} (15 + 14a_1 - 9a_2 + 15a_3 - 23a_1a_2 + \frac{21}{2}(a_1^2 + a_1^3)) \right]$$

ou, plus brièvement :

$$Y_{01} = B_e + \Delta Y_{01}^{(D)} = \frac{\hbar}{4\pi\mu r_e^2} + \Delta Y_{01}^{(D)}$$

(II-4)

le terme $\Delta Y_{01}^{(D)}$ constituant la correction de Dunham.

II-A-2) Corrections adiabatiques

Dans l'approximation adiabatique, le mouvement nucléaire est pris en compte, mais il est considéré comme suffisamment lent pour que les électrons suivent "instantanément" le mouvement des noyaux. Cette image classique se traduit en considérant que, dans l'hamiltonien total du système, les termes correspondant au mouvement nucléaire sont pris en compte au premier ordre de la théorie des perturbations stationnaires, dans la base $|n\rangle$ des niveaux d'énergie électroniques. L'énergie potentielle cesse donc d'être indépendante des masses nucléaires et devient :

$$V'_n(r) = V_n(r) + V_n^{\text{ad}}(r) \quad (\text{II-5})$$

Dans ces conditions, la distance internucléaire à l'équilibre, qui correspond au minimum de la fonction potentielle, est modifiée, et la relation (II-4) qui définit le paramètre Y_{01} devient :

$$Y_{01} = \frac{\hbar}{4\pi\mu(r_e^{\text{ad}})^2} + \Delta Y_{01}^{(D)} \quad (\text{II-6})$$

où r_e^{ad} , minimum de la fonction $V'_n(r)$, dépend des masses nucléaires. Cette dépendance est liée à deux facteurs : d'une part, les masses nucléaires apparaissent explicitement dans l'expression de $V_n^{\text{ad}}(r)$, d'autre part, les fonctions d'onde électronique $|n\rangle$ dépendent des coordonnées électroniques exprimées dans un référentiel fixé au centre de masse de la molécule, dont la position dépend évidemment des masses nucléaires. L'analyse détaillée de ce problème a été effectuée par WATSON (1973-a) qui a montré que la nouvelle distance internucléaire d'équilibre pouvait s'écrire sous la forme :

$$r_e^{\text{ad}} = r_e^{\text{BO}} \left[1 + m_e \left(\frac{d_a^{\text{ad}}}{m_a} + \frac{d_b^{\text{ad}}}{m_b} \right) \right] \quad (\text{II-7})$$

où r_e^{BO} est la distance internucléaire à l'équilibre "de Born-Oppenheimer",

qui correspond au minimum de $V_n(r)$, et d_a^{ad} , d_b^{ad} des paramètres indépendants de la forme isotopique considérée. m_a et m_b désignent ici les masses atomiques (ou les masses nucléaires, la distinction entre masse atomique et masse nucléaire étant trop faible pour être significative à ce stade d'approximation).

II-A-3) Corrections non adiabatiques

Enfin, des termes de correction supplémentaires, dits "non adiabatiques", apparaissent lorsqu'on pousse les calculs à des ordres plus élevés. Ces termes, qui correspondent à la prise en compte d'éléments du hamiltonien non diagonaux en $|n\rangle$, proviennent essentiellement d'éléments tels que $\langle n' | \vec{L}_x | n \rangle$ où \vec{L} est le moment cinétique orbital électronique, et seuls des états $^1\Pi$ sont donc susceptibles de perturber ainsi l'état $^1\Sigma$ étudié. Lorsqu'on tient compte de cette correction, le coefficient Y_{01} peut encore s'écrire sous la forme relativement simple (WATSON 1973-a) :

$$Y_{01} = \frac{\hbar}{4\pi\mu(r_e^{ad})^2} + \Delta Y_{01}^{(D)} + \frac{\hbar}{2\pi\mu^2 r_e^4} \sum_{n'} \frac{|\langle n' | \vec{L}_x | n \rangle|^2}{V_n(r_e) - V_{n'}(r_e)} \quad (\text{II-8})$$

où la sommation porte sur tous les états $^1\Pi$.

Cette correction non adiabatique peut être calculée à partir de l'expression du facteur g_J de rotation, qui intervient dans l'effet Zeeman (TOWNES et SCHAWLOW 1975, GORDY et COOK 1984) :

$$g_J = \frac{m_p}{I_e} \left[Z_a z_a^2 + Z_b z_b^2 + \frac{2}{m_e} \sum_{n'} \frac{|\langle n' | \vec{L}_x | n \rangle|^2}{V_n(r_e) - V_{n'}(r_e)} \right] \quad (\text{II-9})$$

avec m_e : masse de l'électron

m_p : masse du proton

$$I_e = m_a z_a^2 + m_b z_b^2 = \frac{m_a m_b}{m_a + m_b} r_e^2 = \mu r_e^2$$

$m_i, Z_i =$ masse et charge (en unité de $|e|$) du noyau
 et
$$z_i^2 = \frac{I_e^2}{m_i^2 r_e^2}$$

En introduisant les masses atomiques $M_i = m_i + Z_i m_e$, l'expression (II-8) peut se réécrire sous la forme suivante :

$$Y_{01} = \frac{\hbar}{4\pi\mu_A (r_e^{ad})^2} \left[1 + \frac{\Delta Y_{01}^{(D)}}{B_e} + \frac{m_e}{m_p} g_J \right] \quad (II-10)$$

où μ_A est la masse réduite atomique :
$$\mu_A = \frac{M_a M_b}{M_a + M_b}$$

Afin de réécrire Y_{01} sous une forme qui permette de séparer des contributions proportionnelles à M_a^{-1} et M_b^{-1} , on peut exprimer $(r_e^{ad})^{-2}$ à l'aide de la relation (II-7), dans laquelle, à ce niveau d'approximation, les masses nucléaires m_i peuvent être remplacées par les masses atomiques M_i . Le facteur g_J dépend des masses nucléaires par le choix de l'origine du référentiel au centre de masse des noyaux, et la modification de g_J lorsque change la position du centre de masse permet de mesurer le signe du moment dipolaire (ROSENBLUM et al 1958, TOWNES et SCHAWLOW 1975, GORDY et COOK 1984). On introduit généralement des charges formelles c_i sur les atomes, définies par : (WATSON 1973-a)

$$|c_a| = |c_b| = \left| \frac{D}{e r_e} \right|$$

où D est le moment dipolaire, et $C_a + C_b = 0$.

On peut exprimer les valeurs $(\mu_A g_J)_{a,b}$ de $\mu_A g_J$ calculées en choisissant l'origine du référentiel respectivement en a et en b , et qui sont indépendantes des masses atomiques :

$$(\mu_A g_J)_a = \mu_A g_J + 2 C_b m_p \frac{M_b}{M_a + M_b}$$

$$(\mu_A g_J)_b = \mu_A g_J + 2 C_a m_p \frac{M_a}{M_a + M_b}$$

et g_J s'écrit alors :

$$g_J = \frac{(\mu_A g_J)_b}{M_a} + \frac{(\mu_A g_J)_a}{M_b}$$

En regroupant les différents termes intervenant dans l'équation (II-10) on peut écrire (WATSON 1973-a) :

$$Y_{01} = \frac{\hbar}{4\pi\mu_A (r_e^{BO})^2} \left[1 + m_e \left(\frac{\Delta_{01}^a}{M_a} + \frac{\Delta_{01}^b}{M_b} \right) \right] \quad (\text{II-11})$$

$$\text{avec } \Delta_{01}^{a,b} = -2 d_{a,b}^{ad} + \frac{\mu_A \Delta Y_{01}^{(D)}}{m_e B_e} + \frac{(\mu_A g_J)_{a,b}}{m_p}$$

II-A-4) Expression générale des coefficients de Dunham

Les trois calculs développés précédemment correspondent à des ordres successifs du développement de la théorie des perturbations stationnaires. Cependant, leurs ordres de grandeur respectifs peuvent être équivalents, et ces différentes contributions ne peuvent être explicitées que pour les coefficients de Dunham de plus bas degré (essentiellement Y_{00} , Y_{10} et Y_{01}). En ce qui concerne les coefficients de Dunham d'ordre plus élevé, HERMAN et ASGHARIAN (1966) ont suggéré très tôt que l'influence des corrections non adiabatiques consistait à remplacer dans l'équation de Schrödinger les masses nucléaires par les masses atomiques, sans pouvoir cependant l'établir de façon définitive. C'est ainsi que, bien qu'il n'y ait pas de justification théorique absolue, on a proposé de généraliser l'expression (II-11) sous la forme suivante : (ROSS et al

1974, DALE et al 1979)

$$Y_{k\ell} = (\mu_A)^{-\left(\frac{k}{2} + \ell\right)} U_{k\ell} \left[1 + \frac{m_e}{M_a} \Delta_{k\ell}^a + \frac{m_e}{M_b} \Delta_{k\ell}^b \right] \quad (\text{II-12})$$

où $U_{k\ell}$, $\Delta_{k\ell}^a$ et $\Delta_{k\ell}^b$ sont des paramètres isotopiquement indépendants. Cependant, même si cette formulation permet d'interpréter les spectres observés, notamment dans le cas de CO, où des mesures de très bonne qualité sont disponibles (ROSS et al 1974, DALE et al 1979, GUELACHVILI et al 1983), des difficultés subsistent. En particulier, dans le cas d'ions moléculaires, il est clair que la notion de masse réduite atomique perd sa signification (BUNKER 1977).

Une formulation définitive des coefficients $Y_{k\ell}$ a été obtenue par WATSON (1980). Il a établi les bases théoriques qui justifient la forme proposée précédemment (relation II-12), et a généralisé cette expression au cas des ions en introduisant une masse moléculaire réduite modifiée :

$$\mu_C = \frac{M_a M_b}{M_a + M_b - C m_e} \quad (\text{II-13})$$

où C est le nombre de charges portées par la molécule : $C = Z_a + Z_b - N$, N désignant le nombre d'électrons.

Dans ces conditions, la forme générale des coefficients $Y_{k\ell}$ s'écrit :

$$Y_{k\ell} = (\mu_C)^{-\left(\frac{k}{2} + \ell\right)} U_{k\ell} \left[1 + \frac{m_e}{M_a} \Delta_{k\ell}^a + \frac{m_e}{M_b} \Delta_{k\ell}^b + \sigma \left(\frac{m_e^2}{M_i^2} \right) \right] \quad (\text{II-14})$$

$U_{k\ell}$, $\Delta_{k\ell}^a$, $\Delta_{k\ell}^b$ sont isotopiquement indépendants et, tant que $U_{k\ell}$ n'est pas accidentellement petit, les coefficients $\Delta_{k\ell}^{a,b}$ sont de l'ordre de l'unité, pour un état électronique bien isolé. Le dernier terme correctif $\sigma(m_e^2/M_i^2)$ est trop petit pour être mis en évidence expérimentalement, et son effet consiste simplement à modifier légèrement les valeurs déterminées pour les autres paramètres, lorsqu'il est négligé dans l'interprétation des spectres expérimentaux.

II-A-5) Application au monosulfure de carbone

Compte-tenu du nombre et de la qualité des mesures effectuées sur CO, le monoxyde de carbone constitue une molécule idéale pour tester la validité des résultats théoriques qui viennent d'être présentés (ROSS et al 1974, DALE et al 1979, GUELACHVILI et al 1983).

Le monosulfure de carbone est une molécule de la même famille que CO, elle a une durée de vie relativement longue, et peut être produite en concentration assez élevée. Nous avons pu étudier son spectre de rotation dans de nombreux états de vibration, et pour des formes isotopiques rares : l'article n° 1 (page 129) présente le dispositif expérimental ainsi que des résultats préliminaires sur les principales formes isotopiques. L'article n° 3 (page 147) est essentiellement consacré à la mesure du spectre de rotation de formes isotopiques rares. Enfin, l'article n° 6 (page 169) contient, outre une extension des mesures à des niveaux de vibration très élevés ($v = 20$ pour la forme la plus abondante), une interprétation de l'ensemble des résultats expérimentaux, ainsi que des bandes de rotation-vibration disponibles dans la littérature, à l'aide du formalisme exposé ci-dessus.

II-B) MOLECULES POLYATOMIQUES A COUCHES FERMEES

Dans le cas des molécules diatomiques, la détermination de la constante de rotation à l'équilibre donne directement accès à la distance interatomique d'équilibre puisqu'il s'agit là du seul paramètre géométrique caractérisant la molécule. Par ailleurs, les différents paramètres moléculaires dépendent des masses atomiques de façon relativement simple, si bien qu'on peut avoir une bonne approximation de la distance à l'équilibre avec un jeu de données expérimentales assez réduit.

Pour les molécules polyatomiques, il en est tout autrement : tout d'abord, la structure à l'équilibre est caractérisée par un nombre

de paramètres géométriques croissant avec le nombre d'atomes, et sa détermination exige alors l'étude d'un nombre important de formes isotopiques d'une même molécule. D'autre part, il est souvent très difficile d'évaluer les contributions des différents modes de vibration à l'énergie de l'état fondamental de vibration, et ces contributions ne dépendent pas de façon simple des masses atomiques. Dans ces conditions, l'obtention d'une structure à l'équilibre unique pour les différentes formes isotopiques d'une même molécule exige l'étude préalable d'un grand nombre d'isotopomères dans tous leurs modes de vibration, étude qui est souvent compliquée par l'apparition de résonances entre différents modes. Ceci n'est que très rarement réalisable, et des méthodes d'approximation ont été développées pour tenir compte, au moins partiellement, des effets vibrationnels, et obtenir une structure à l'équilibre approchée en analysant uniquement des données concernant l'état fondamental de vibration. Des travaux déjà anciens (KRAITCHMAN 1953, COSTAIN 1958) permettent de définir une structure "par substitution" (structure r_s) où les effets vibrationnels sont partiellement compensés, sans toutefois que les approximations effectuées reposent toujours sur des bases théoriques solides. La difficulté essentielle réside dans l'estimation de la variation des effets vibrationnels lorsqu'on passe d'une forme isotopique à une autre. En s'appuyant sur une analyse théorique plus complète, WATSON (1973-b) a précisé les limites de la structure "par substitution" et a montré qu'on pouvait en déduire une structure "par dépendance des masses" (structure r_m), qui fournit de la structure à l'équilibre une meilleure approximation que la structure r_s . Pour déterminer cette structure r_m , la variation des effets vibrationnels en fonction des masses atomiques est prise en compte au premier ordre par rapport aux variations de ces masses. Cette méthode est donc peu précise lorsque des atomes légers (en particulier l'hydrogène) interviennent.

Bien que ces techniques puissent s'appliquer à des molécules de forme complexe, nous nous limiterons, pour en exposer les grandes lignes, au cas des molécules linéaires, puisque les seuls exemples que nous ayons eu l'occasion de traiter sont des ions moléculaires linéaires.

II-B-1) Structure par substitution

KRAITCHMAN (1953) a montré que, si I_e et I'_e sont les moments d'inertie à l'équilibre d'une molécule "mère" et de la molécule obtenue en remplaçant l'atome i par un isotope, on peut alors déterminer la position de cet atome i par la relation :

$$z_e^2(i) = \frac{I'_e - I_e}{\mu_i} \quad (\text{II-15})$$

où

$$\mu_i = \frac{M \Delta m_i}{M + \Delta m_i}$$

Dans cette expression, M est la masse de la molécule-mère, Δm_i la variation de masse de l'atome i , et les coordonnées $z_e(i)$ sont prises par rapport au centre de masse de la molécule-mère.

C'est à partir de cette relation (II-15) que COSTAIN (1958) a proposé la structure "par substitution" qui minimise l'influence des effets vibrationnels, et qui consiste à remplacer, lorsqu'ils ne sont pas connus, les moments d'inertie à l'équilibre I_e et I'_e par les moments d'inertie dans l'état fondamental de vibration I_o et I'_o :

$$z_s^2(i) = \frac{I'_o - I_o}{\mu_i} \quad (\text{II-16})$$

Cette relation n'est correcte que si on admet que les effets vibrationnels sont à peu près identiques pour les deux formes isotopiques considérées, ce qui n'est probablement pas vrai. C'est pourquoi elle n'est pas applicable sans précautions. En particulier, quand l'atome considéré est situé près du centre de masse, la quantité $(I'_o - I_o)$ est faible et, si les effets vibrationnels sont très différents pour les deux formes isotopiques, elle peut devenir négative, conduisant à des coordonnées de substitution imaginaires. Il faut alors, pour localiser cet atome, utiliser d'autres relations, telles que la relation du centre de masse : $\sum_i m_i z(i) = 0$ qui n'est rigoureuse que pour les

coordonnées à l'équilibre $z_e(i)$, et seulement approchée pour les coordonnées de substitution, ou encore l'équation dite "de double substitution" introduite par PIERCE (1959).

II-B-2) Influence des masses atomiques sur les effets vibrationnels

Dans le cas d'une molécule diatomique, les effets vibrationnels peuvent être estimés simplement, en limitant le développement de Dunham au premier ordre en $(v + 1/2)$. La constante de rotation s'écrit alors approximativement :

$$B_0 \approx Y_{01} + \frac{1}{2} Y_{11}$$

ou encore, à ce niveau d'approximation

$$B_0 \approx B_e - \frac{1}{2} \alpha_e$$

Comme on l'a vu précédemment, on a alors :

$$Y_{11} = \mu^{-3/2} U_{11}$$

où U_{11} est un paramètre ne dépendant pas des masses atomiques et μ la masse moléculaire réduite.

Pour une molécule polyatomique linéaire, les effets vibrationnels sont plus complexes, et la constante de rotation de l'état fondamental s'écrit :

$$B_0 = B_e - \frac{1}{2} \sum_k d_k \alpha_k \quad (\text{II-17})$$

où les α_k sont les constantes d'interaction rotation-vibration et les d_k les degrés de dégénérescence des différents modes. Il n'est évidemment plus possible de définir une masse moléculaire réduite, et les coefficients α_k dépendent des masses atomiques suivant une loi complexe. Toutefois, tous les paramètres moléculaires ont une propriété commune :

ce sont des fonctions homogènes des masses atomiques m_i , c'est-à-dire que tout paramètre $\chi(m_1, m_2 \dots m_j)$ satisfait à la relation suivante :

$$\chi(km_1, km_2, \dots km_j) = k^n \chi(m_1, m_2, \dots m_j)$$

Le degré n dépend du type de paramètre considéré, et WATSON (1973-b) fournit une table complète des divers paramètres et du degré des fonctions homogènes correspondantes. Il est facile de vérifier cette propriété dans les cas les plus simples : le moment d'inertie à l'équilibre est de degré 1, les fréquences harmoniques de degré $-1/2$, les constantes de force étant inchangées. Ainsi, la constante de rotation B_0 dans l'état fondamental de vibration comprend, d'après la relation (II-17), deux contributions correspondant à des fonctions homogènes de degrés différents des masses atomiques, la première de degré -1 , la seconde de degré $-3/2$ (en effet, les constantes α_k sont des fonctions de même degré que B_e^2/ω_e , soit $-3/2$ (NIELSEN 1959)).

Cette remarque permet dès à présent d'évaluer l'erreur commise par rapport à la structure à l'équilibre lorsqu'on détermine une structure par la méthode de substitution, c'est-à-dire en remplaçant la relation (II-15) par la relation (II-16). On peut en effet écrire I_0 sous la forme :

$$I_0 = I_e + \varepsilon$$

où ε , qui représente la contribution vibrationnelle à I_0 , s'exprime facilement en fonction des α_k , d'après la relation (II-17) :

$$\varepsilon \approx \frac{I_e}{2B_e} \sum_k \alpha_k d_k \quad (\text{II-18})$$

I_e , B_e et α_k étant respectivement des fonctions homogènes des masses atomiques de degrés 1, -1 et $-3/2$, ε est une fonction de degré $1/2$. On peut alors, en utilisant les relations (II-15) et (II-16), et en développant ε en série de Taylor en fonction de Δm_i , écrire :

$$z_s^2(i) = z_e^2(i) + \frac{\partial \epsilon}{\partial m_i} + \left(\frac{1}{M} \frac{\partial \epsilon}{\partial m_i} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \epsilon}{\partial m_i^2} \right) \Delta m_i + \dots$$

Tant que la variation de masse Δm_i liée à la substitution isotopique reste faible, on peut limiter ce développement en négligeant les termes proportionnels à Δm_i . Cette approximation n'est certainement pas valable pour des atomes légers, en particulier l'hydrogène, mais on peut espérer (WATSON 1973-b) que, pour un niveau fondamental bien séparé des autres niveaux, l'erreur commise (quelques pourcent sur les contributions vibrationnelles) aura peu d'influence sur les coordonnées ainsi déterminées. Les coordonnées de substitution sont alors reliées aux coordonnées à l'équilibre par la relation :

$$z_s^2(i) \approx z_e^2(i) + \frac{\partial \epsilon}{\partial m_i} \quad (\text{II-19})$$

et, puisque les $z_e(i)$ vérifient la relation :

$$z_e^2(i) = \frac{\partial I_e}{\partial m_i} \quad (\text{KRAITCHMANN, 1953})$$

on obtient une relation approximative pour les coordonnées $z_s(i)$ leur donnant un sens physique :

$$z_s^2(i) \approx \frac{\partial I_o}{\partial m_i} \quad (\text{II-20})$$

On remarque que, puisque ϵ est une fonction homogène de degré 1/2 des masses atomiques, $\partial \epsilon / \partial m_i$ est de degré -1/2 et dépend donc des masses atomiques. Ceci montre bien que la structure déterminée par substitution dépend des masses atomiques, et les structures par substitution de différentes molécules-mères seront donc différentes, même si ces différences sont généralement faibles (COSTAIN 1958).

II-B-3) Structure par "dépendance des masses"

La quantité ϵ étant une fonction homogène de degré 1/2, on peut utiliser le théorème d'Euler dont la forme générale, appliquée à une fonction homogène de degré n , s'écrit :

$$\sum_i m_i \frac{\partial f}{\partial m_i} = n f.$$

Ce théorème permet d'écrire :

$$\sum_i m_i \frac{\partial \epsilon}{\partial m_i} = \frac{1}{2} \epsilon = \frac{1}{2} (I_o - I_e) \quad (\text{II-21})$$

On peut alors définir le moment d'inertie "par substitution" :

$$I_s = \sum_i m_i z_s^2(i) \approx \sum_s m_i z_e^2(i) + \sum_s m_i \frac{\partial \epsilon}{\partial m_i}$$

soit : $I_s \approx \frac{1}{2} (I_o + I_e)$

Cette relation approximative permet d'obtenir une valeur approchée I_m du moment d'inertie à l'équilibre I_e , à partir de I_o et I_s , qui sont déterminés uniquement grâce à des mesures dans l'état fondamental de vibration :

$$I_m = 2I_s - I_o \quad (\text{II-22})$$

Les limites de cette méthode sont sévères : il faut en effet que les contributions vibrationnelles aux coordonnées $z_s^2(i)$ soient bien de la forme $\partial \epsilon / \partial m_i$. Ceci implique d'une part que les variations de masse Δm_i soient faibles, ce qui rend hasardeuse l'application de cette technique aux atomes légers tels que l'hydrogène, et d'autre part que toutes les coordonnées $z_s^2(i)$ soient obtenues par substitution, même si certaines coordonnées z_i deviennent imaginaires. C'est en effet indispensable

pour que l'équation (II-21) puisse être utilisée, et il faut proscrire l'utilisation des relations du centre de masse (COSTAIN 1958) ou de la double substitution (PIERCE 1959).

La première restriction s'applique également à la méthode "par substitution", mais elle peut alors être levée par l'utilisation des relations du centre de masse ou de la double substitution.

Enfin, pour déterminer complètement la structure moléculaire "par dépendance des masses", il faut déterminer, à l'aide de l'équation (II-22), le moment d'inertie I_m d'un nombre de molécules-mères suffisant pour qu'on puisse résoudre le système d'équations du moment d'inertie en fonction des différentes longueurs de liaison. Aussi est-il très rare qu'on puisse mener à son terme une telle détermination.

II-B-4) Structure des ions moléculaires HCO^+ et HOC^+

Les méthodes exposées ci-dessus ont été appliquées aux ions moléculaires HCO^+ et HOC^+ .

Les résultats concernant HCO^+ sont présentés dans l'article n° 2 (page 137). Les données expérimentales concernant les différentes substitutions isotopiques de cet ion étant abondantes, une étude complète a pu être réalisée, et les résultats sont comparés aux calculs ab-initio disponibles. Notons que, depuis la parution de cet article, un certain nombre de mesures ont été effectuées dans des états excités de vibration (GUDEMAN 1982). Cependant, l'existence de résonances fortes entre différents niveaux de vibration rend l'interprétation des spectres difficile, et la structure à l'équilibre n'a pas encore été déterminée.

Les résultats concernant HOC^+ sont présentés dans l'article n° 18 (page 239). Les substitutions isotopiques étudiées sont moins nombreuses que dans le cas de HCO^+ , et seule la structure par substitution a pu être déterminée.

II-C) MOLECULES DIATOMIQUES A COUCHES OUVERTES

La description des niveaux vibroniques d'une molécule diatomique à couche fermée au moyen d'un hamiltonien effectif est un problème simple, car ces niveaux sont généralement bien isolés. Les perturbations apportées par les autres états peuvent être prises en compte globalement par le développement de DUNHAM (1932), et les seules difficultés apparaissent au niveau de l'interprétation des coefficients de ce développement.

Au contraire, dans le cas de molécules à couches ouvertes, la présence d'un moment orbital électronique, d'un spin électronique et de spins nucléaires non nuls introduit de nombreuses interactions entre les différents niveaux et perturbe profondément la structure des niveaux rovibrationnels. En effet, à l'hamiltonien quantique H_0 d'une molécule à couche fermée, dont les valeurs propres peuvent s'exprimer à l'aide du développement de Dunham (WATSON 1937-a), il faut ajouter un terme de structure fine H_{fs} et, en présence de spin nucléaire, un terme de structure hyperfine H_{hfs} .

Le terme H_{fs} , responsable de la structure fine, peut s'écrire sous la forme :

$$H_{hf} = H_{so}^{el} + H_{so}^n + H_{ss}^{sc} + H_{ss}^t \quad (II-23)$$

H_{so}^{el} et H_{so}^n représentent ici l'interaction entre les spins électroniques et les moments orbitaux des électrons et des noyaux, tandis que H_{ss}^{sc} et H_{ss}^t sont les contributions scalaire et tensorielle des interactions entre les spins électroniques. Ces différents termes s'expriment en fonction des moments magnétiques associés aux moments cinétiques considérés, et des coordonnées des électrons et des noyaux (VAN VLECK 1951, CURL 1965, MC WEENY 1965, BROWN et al 1979).

Le terme d'interaction hyperfine H_{hfs} regroupe les différentes interactions liées à la présence de spins nucléaires : il comprend tout d'abord l'interaction quadrupolaire électrique, qui apparaît dès que l'un des noyaux est porteur d'un spin $I \geq 1$, ainsi que l'interaction spin

nucléaire-rotation, ces deux effets n'étant pas spécifiques des molécules à couches ouvertes. Mais les contributions essentielles sont d'origine magnétique, et sont liées aux interactions entre les moments magnétiques associés d'une part au(x) spin(s) nucléaire(s) et d'autre part aux moments cinétiques électroniques. Elles s'expriment donc également en fonction des coordonnées des électrons et des noyaux, et des différents moments cinétiques (FROSCHE et FOLEY 1952, FREED 1966, MIZUSHIMA 1975, HIROTA 1983).

Pour calculer les niveaux d'énergie, il n'est pas envisageable de diagonaliser directement cet hamiltonien dans l'espace des états. Suivant le même procédé que pour les molécules diamagnétiques, on le soumet à une succession de transformations de Van Vleck (PAPOUSEK et ALIEV 1982, GORDY et COOK 1984) afin d'éliminer les termes de couplage entre les différents états vibroniques. On opère d'abord une transformation de contact "électronique", destinée à découpler les différents états électroniques, puis une transformation de contact "vibrationnelle" qui permet d'isoler chaque état vibronique.

Une telle transformation change l'hamiltonien H en un hamiltonien H' constitué de blocs diagonaux, et il est commode d'introduire pour chacun de ces blocs un hamiltonien effectif H'_n , défini uniquement pour l'état vibronique considéré, et dont les éléments de matrice sont ceux de H' dans le sous-espace associé.

II-C-1) Forme générale du hamiltonien effectif

Une étude approfondie des différentes étapes des transformations de contact, ainsi que de la forme du hamiltonien effectif qui en résulte, a été entreprise par BROWN et al (1979). La démarche est tout à fait analogue à celle suivie pour les molécules à couches fermées (WATSON 1973), et la base de départ $|n\rangle$ est la base propre du hamiltonien électronique, définie au paragraphe II-A (équation II-3). Cependant, les ordres de grandeur des termes correctifs à l'approximation de Born-Oppenheimer, ainsi que leurs expressions, sont très différents : dans le cas des molécules diamagnétiques, ces termes sont faibles et ne sont discernables que si on se livre à une étude détaillée des spectres expérimentaux.

En particulier, il est nécessaire, pour les mettre en évidence, d'analyser conjointement les spectres de différentes formes isotopiques. Pour les molécules paramagnétiques, la situation est très différente et certains termes modifient profondément la structure des niveaux rovibrationnels.

Les termes de couplage entre les différents états électroniques étant supprimés, on peut, dans chacun des sous-espaces $|n\rangle$, découpler les différents états de vibration $|n,v\rangle$, où les $|n,v\rangle$ sont les kets propres de l'oscillateur anharmonique et $G_{nv}^{(0)}$ les valeurs propres associées.

L'approximation du premier ordre consiste à prendre la valeur moyenne de chaque paramètre $\chi_n(r)$, sous la forme (COXON 1975, COXON et HAMMERSLEY 1975) :

$$\chi_{nV} = \langle nV | \chi_n(r) | nV \rangle = \chi_{nV} - \alpha_x (v + 1/2) + \dots \quad (\text{II-24})$$

Les termes du second ordre sont très nombreux et leur contribution est souvent faible. Les contributions les plus importantes sont dues aux termes non diagonaux de la constante de rotation $B_n(r)$ et se manifestent par des effets de distorsion centrifuge. On peut ainsi définir le coefficient : (ZARE et al 1973, BROWN et al 1979)

$$D_{nv} = - \sum_{v' \neq v} \frac{\langle nV | B_n(r) | nV' \rangle \langle nV' | B_n(r) | nV \rangle}{G_{nv}^{(0)} - G_{nV'}^{(0)}} \quad (\text{II-25})$$

ainsi que des coefficients de distorsion centrifuge "croisés" tels que :

$$\chi_{nD_v} = \sum_{v' \neq v} \frac{\langle nV | B_n(r) | nV' \rangle \langle nV' | \chi_n(r) | nV \rangle + \langle nV | \chi_n(r) | nV' \rangle \langle nV' | B_n(r) | nV \rangle}{G_{nv}^{(0)} - G_{nV'}^{(0)}}$$

(II-26)

A ce stade du calcul, on peut donner une expression générale du hamiltonien effectif $H_{n,v}$. Dans un souci de simplification, on supposera tout d'abord qu'il n'y a pas de spin nucléaire, et on examinera séparément l'influence des interactions hyperfines. L'hamiltonien effectif H_{nv} s'écrit alors : (BROWN et al 1979)

$$\begin{aligned}
 H_{nv} = & T_{ne} + G_{nv} + B_{nv} \vec{N}^2 - D_{nv} \vec{N}^4 + \frac{1}{2} [A_{nv} + A_{nD_v} \vec{N}^2 ; L_z S_z]_+ \\
 & + (\gamma_{nv} + \gamma_{nD_v} \vec{N}^2) \vec{N} \vec{S} + [\lambda_{nv} + \lambda_{nD_v} \vec{N}^2 ; (S_z - 1/3 \vec{S}^2)]_+ \\
 & - \frac{1}{4} [(\sigma_{nv} + \sigma_{nD_v} \vec{N}^2) ; (\Lambda_+^2 S_-^2 + \Lambda_-^2 S_+^2)]_+ \\
 & + \frac{1}{4} [(p_{nv} + p_{nD_v} \vec{N}^2) , (\Lambda_+^2 S_- N_- + \Lambda_-^2 S_+ N_+)]_+ \\
 & - \frac{1}{2} (q_{nv} + q_{nD_v} \vec{N}^2) (\Lambda_+^2 N_-^2 + \Lambda_-^2 N_+^2) \quad (II-27)
 \end{aligned}$$

où les expressions entre crochets désignent les anti-commutateurs

$[A,B]_+ = AB + BA$, qui assurent l'hermiticité de H_{nv} .

\vec{N} est le moment cinétique total à l'exclusion des spins : $\vec{N} = \vec{J} - \vec{S}$.

S_{\pm} et N_{\pm} sont les opérateurs-échelles traditionnels associés à \vec{S} et \vec{N} .

Les opérateurs Λ_{\pm}^2 sont définis par (BROWN et al 1979) :

$$\Lambda_{\pm}^2 |n, \Lambda\rangle = 0 \text{ pour } \Lambda \neq \pm 1$$

$$\Lambda_{\pm}^2 |n, \Lambda = \mp 1\rangle = \langle n, \Lambda = \pm 1 | \sigma_{xz} | n, \Lambda = \mp 1\rangle |n, \Lambda \pm 1\rangle$$

où σ_{xz} est l'opérateur de symétrie par rapport au plan σ_{xz} .

Les paramètres qui interviennent dans l'expression (II-27) sont effectifs, c'est-à-dire qu'ils regroupent la plupart du temps des termes d'origines très diverses. Leur définition exacte a été donnée par BROWN et al (1979), mais nous nous contenterons ici d'une description qualitative de leur origine physique. T_{ne} est le minimum de l'énergie potentielle $V_n(r)$ (définie au paragraphe II-A par l'équation II-3), correspondant à la distance internucléaire d'équilibre. G_{nv} et B_{nv} sont les

contributions essentielles sont respectivement l'énergie de vibration et la constante de rotation des noyaux, regroupent également des termes d'origine électronique, provenant des deux transformations de contact qui ont été effectuées. Les autres paramètres dépendent, de façon plus ou moins complexe, des différents termes de l'hamiltonien de structure fine défini par l'équation (II-23) : A_n représente la contribution essentielle (termes d'ordre un et deux) de l'interaction spin-orbite H_{so}^e . λ_n est lié principalement à l'interaction entre spins H_{ss}^t , mais prend également en compte des termes du second ordre provenant de H_{so}^e (KAMAYA et BAIRD 1967). γ_n est la somme de deux termes : l'un, d'ordre un, provient de l'interaction spin-rotation H_{so}^n , l'autre est une contribution du second ordre de H_{so}^e (BROWN et WATSON 1977). Les trois derniers termes de l'équation (II-27) dépendent des opérateurs Λ_{\pm}^2 , non diagonaux en Λ , et rendent compte du dédoublement Λ . A ce stade d'approximation, le dédoublement Λ n'apparaît donc que pour des états $\Pi(|\Lambda|=1)$. Quant aux paramètres D_{nv} , A_{nD_v} , γ_{nD_v} , λ_{nD_v} , σ_{nD_v} , p_{nD_v} et Q_{nD_v} , ils sont définis par les relations (II-25) et (II-26) et représentent la distorsion centrifuge. Il faut remarquer que, dans ce calcul, la base de départ est celle des kets propres d'une molécule fixe dans l'espace. La distinction entre contributions d'ordre un et d'ordre deux peut être utile pour effectuer des calculs ab-initio, mais elle n'a pas de sens physique en elle-même. La constante d'interaction spin-rotation γ_{nv} est à cet égard un exemple caractéristique. En effet, la contribution de H_{so}^n y est du premier ordre, et on considère souvent, d'un point de vue pseudo-classique, que sa "véritable" origine physique est l'interaction du moment magnétique de spin avec le faible champ magnétique généré par la rotation des noyaux. Cependant, la contribution du second ordre, qui provient de H_{so}^{el} est souvent plus grande que la contribution du premier ordre. Par ailleurs, BROWN et WATSON (1977) ont montré que la constante γ_{nv} dépend de façon simple de la masse réduite de la molécule, mais qu'il n'en est pas de même pour chacune des deux contributions dont elle est la somme. La distinction de termes d'ordres différents dans les paramètres effectifs qui ont été définis n'a donc pas de signification physique réelle, et ne se justifie que dans le cadre de calculs ab-initio.

L'hamiltonien effectif ayant été établi pour chaque état vibrationnel, l'étape suivante consiste à calculer les éléments de matrice dans

une base du sous-espace $|nv\rangle$ de dimension réduite, et choisie pour que les termes prépondérants y soient diagonaux. Cette démarche a fait l'objet de nombreux travaux, et la forme des éléments de matrice (ou même parfois, explicitement, des niveaux d'énergie) est maintenant bien établie (HOUGEN 1970, ZARE 1973, MIZUSHIMA 1975, HIROTA 1985).

Plutôt que d'explicitier ici la forme générale de ces éléments de matrice, nous nous limiterons à l'étude de deux problèmes particuliers : d'une part, la structure magnétique hyperfine, qui peut, dans certains cas, modifier profondément la structure fine et les niveaux rotationnels, d'autre part, le cas des hydrures légers dans des états Π , où le spectre millimétrique correspond à des transitions à l'intérieur d'un doublet Λ , et où le calcul doit être développé à des ordres supérieurs à deux pour rendre compte du spectre expérimental.

II-C-2) Structure hyperfine

De même que la structure fine, la structure hyperfine peut être prise en compte par un hamiltonien effectif pour chaque état vibronique. Cet hamiltonien a été largement étudié, et peut s'écrire, pour une molécule dont l'un des noyaux porte un spin \vec{I} (FROSCH et FOLEY 1952, DOUSMANIS et al 1955, FREED 1966, MEERTS et DYMANUS 1972, MIZUSHIMA 1975) :

$$\begin{aligned}
 H_{nv}^{hfs} = & a I_z L_z + b_F \vec{I} \cdot \vec{S} + 3t \left(I_z S_z - \frac{\vec{I} \cdot \vec{S}}{3} \right) \\
 & + \frac{d}{2} (\Lambda_+^2 I_- S_- + \Lambda_-^2 I_+ S_+) + \mathbf{V}^{(2)} : \mathbf{Q}^{(2)} + C_I \vec{I} \cdot \vec{N}
 \end{aligned}
 \tag{II-28}$$

Dans cette expression, les derniers termes prennent en compte la structure quadrupolaire électrique et l'interaction spin nucléaire-rotation. $\mathbf{V}^{(2)}$ est le tenseur gradient de champ électrique créé au centre du noyau par les charges extérieures (le plus souvent, on se limite aux contributions des électrons), et $\mathbf{Q}^{(2)}$ est le tenseur moment quadrupolaire électrique du noyau. Les autres termes représentent les interactions d'origine magnétique : le premier terme, lié à l'interaction spin nucléaire-

Σ

orbite, s'annule pour les états \mathcal{H} . Le terme de Fermi-contact, proportionnel à b_F est d'origine relativiste et reflète le caractère s de l'électron célibataire. Le troisième terme caractérise l'énergie d'interaction dipole-dipole entre spin nucléaire et spin électronique. Enfin, le terme en d, qui connecte des états tels que $|\Delta\lambda=2|$ n'intervient que pour les états Π .

Les différents paramètres intervenant pour décrire la structure hyperfine d'origine magnétique sont liés à la probabilité de présence de l'électron célibataire par les relations suivantes (MEERTS et DYMANUS 1975, HIROTA 1983) :

$$a = g_S g_I \mu_0 \mu_N \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_u$$

$$t = \frac{1}{2} g_S g_I \mu_0 \mu_N \langle (3 \cos^2\theta - 1) \rangle_u$$

$$d = \frac{3}{2} g_S g_I \mu_0 \mu_N \left\langle \frac{\sin^2\theta}{r^3} \right\rangle_u$$

$$b_f = \frac{8\pi}{3} g_S g_I \mu_0 \mu_N \langle |\psi(o)|^2 \rangle_u$$

où g_S , g_I , μ_0 et μ_N sont respectivement le facteur de Landé de l'électron libre, celui du noyau, le magnéton de Bohr et le magnéton nucléaire. r et θ repèrent la position de l'électron célibataire par rapport au noyau porteur de spin, et $|\psi(o)|^2$ représente la densité de probabilité de présence de cet électron dans le noyau, qui s'annule pour une orbitale non-s. L'indice u rappelle que seule la probabilité de présence de l'électron célibataire intervient ici.

Les paramètres caractérisant l'interaction quadrupolaire électrique sont, au contraire, liés à la probabilité de présence de tous les électrons de la molécule : si on note, suivant l'usage, eQ l'élément diagonal de $\mathbf{Q}^{(2)}$ dans le sous-espace des spins nucléaires :

$$\langle I, \Omega_I=I | \mathbf{Q}^{(2)} | I, \Omega_I=I \rangle = eQ$$

l'énergie quadripolaire électrique fait intervenir deux paramètres :

$$eQq_1 = -eQ \left\langle \frac{(3 \cos^2 \theta - 1)}{r^3} \right\rangle_t$$

$$eQq_2 = -3eQ \left\langle \frac{\sin^2 \theta}{r^3} \right\rangle_t$$

Dans l'expression de eQq_1 , on a, suivant HIROTA (1983), négligé la contribution des noyaux.

L'interaction spin nucléaire-rotation apporte une contribution négligeable dans la plupart des cas.

Les éléments de cet hamiltonien effectif se calculent aisément, l'utilisation du formalisme des opérateurs tensoriels irréductibles en donnant une formulation commode (EDMONDS 1957).

Dans le cas le plus général, l'expression complète des éléments de matrice de l'hamiltonien effectif, prenant en compte la structure fine, la rotation d'ensemble et la structure hyperfine, est assez complexe. Il est plus commode d'examiner séparément les différents cas rencontrés, puisque les radicaux observés jusqu'à présent sont en général dans des états de multiplicité de spin assez faible, qu'il s'agisse du spin électronique ou du spin nucléaire. En particulier, un bon nombre de radicaux libres sont dans un état $^2\Sigma$, et de nombreux travaux leur ont été consacrés. On peut citer en particulier les halogénures d'alcalino-terreux, tels que BaF, BaCl (RYZLEWICZ et al 1982) et CaF (CHILDS et al 1981), ainsi que CN (DIXON et WOODS 1977, SKATRUD et al 1983) et CO^+ (PILTCH et al 1982).

Dans un état $^2\Sigma$, les structures fine et hyperfine se simplifient considérablement. En effet, seule l'interaction spin-rotation contribue à la structure fine, qui devient alors faible devant l'énergie de rotation. La structure hyperfine magnétique se réduit aux termes de Fermi-contact et d'interaction dipole-dipole, tandis que seule la composante "axiale" de l'interaction quadripolaire électrique, proportionnelle à eQq_1 , subsiste.

Dans un bon nombre de cas, la structure fine, quoique relativement faible, reste nettement supérieure à la structure hyperfine. Qualitati-

vement la structure des niveaux d'énergie est alors la suivante : pour un état vibronique donné, chaque niveau de rotation (caractérisé par N) se sépare en un doublet de spin, correspondant aux deux valeurs possibles : $J = N \pm 1/2$. Chacun de ces sous-niveaux est ensuite éclaté en un multiplet où les différents niveaux sont repérés par les valeurs correspondantes de F (F variant entre $J+1$ et $|J-1|$). C'est le cas de ^{12}CN (DIXON et WOODS 1977, SKATRUD et al 1983) où la structure hyperfine liée à l'azote ($I = 1$; $b_F \approx -14$ MHz ; $t \approx 20$ MHz) est beaucoup plus faible que le dédoublement de spin ($\gamma \approx 220$ MHz). Le radical éthynyl deutéré CCD correspond à cette situation. Bien qu'il ne s'agisse pas d'une molécule diatomique, mais linéaire, l'hamiltonien effectif décrit précédemment permet de décrire la structure de ses niveaux d'énergie. Son spectre de rotation a été mesuré dans la gamme millimétrique, et analysé. Les résultats sont présentés dans l'article n° 14 (page 219).

Il arrive cependant que la structure hyperfine soit prépondérante, ou du même ordre de grandeur que la structure fine. Il n'est alors plus possible de distinguer, pour chaque niveau de rotation, un doublet de structure fine comme dans le cas précédent et il est préférable, pour traiter le problème, d'introduire un moment de spin total $\vec{F}_1 = \vec{S} + \vec{I}$, le moment cinétique total \vec{F} étant défini par $\vec{F} = \vec{N} + \vec{F}_1$. L'ion $^{13}\text{CO}^+$ constitue un bon exemple d'une telle situation, puisque la structure hyperfine liée à ^{13}C ($J = 1/2$; $b_F \approx 1500$ MHz ; $t \approx 50$ MHz) l'emporte sur l'interaction spin-rotation ($\gamma \approx 260$ MHz) (PILTCH et al 1982).

Enfin, en présence de deux spins nucléaires, une situation intermédiaire peut se présenter. C'est le cas du radical $^{13}\text{C}^{14}\text{N}$, pour lequel la structure hyperfine liée au noyau ^{13}C ($b_F \approx 570$ MHz ; $t \approx 56$ MHz) est du même ordre de grandeur que la structure fine ($\gamma \approx 200$ MHz), tandis que la structure hyperfine liée au noyau ^{14}N est nettement plus faible ($b_F \approx -14$ MHz ; $t \approx 20$ MHz). Qualitativement, les niveaux d'énergie se présentent de la façon suivante : chaque niveau de rotation est éclaté sous l'effet global de la structure fine et de la structure hyperfine, en un multiplet où chaque sous-niveau est repéré par un nombre quantique F_1, F_2 étant défini par les relations :

$$F_1 = F - I_1 \quad ; \quad F_2 = F - I_2$$

Chaque sous-niveau donne lui-même naissance à un triplet (puisque $I_N = 1$) beaucoup plus serré, correspondant aux trois valeurs possibles associées au moment cinétique total $F = F_2, F_2 \pm 1$. Une étude détaillée des transitions de rotation de ^{13}CN est présentée dans l'article n° 11 (page 203).

II-C-3) Etat doublet Π d'un hydrure léger

L'hamiltonien effectif établi précédemment correspond à un développement à l'ordre deux de l'hamiltonien du système. Il est rapidement apparu que ce développement ne peut pas suffire pour rendre compte de spectres mesurés à très haute résolution. Aisni, MEERTS et DYMANUS (1972) ont observé des transitions hyperfines de dédoublement Λ de NO ($\chi^2\Pi$) pour des valeurs de J assez élevées. Par la technique de résonance électrique en jet moléculaire, ils ont obtenu une précision de mesure de quelques centaines de Hz, et, pour calculer le spectre avec une précision voisine de l'incertitude expérimentale, ils ont dû développer l'hamiltonien effectif jusqu'au troisième ordre.

Le problème est apparu plus crucial encore dans le cas de OH ($\chi^2\Pi$), hydrure léger où les effets de distorsion centrifuge sont très importants : l'hamiltonien utilisé pour NO ne permet de rendre compte que des premiers niveaux de rotation (MEERTS et DYMANUS 1975) et, pour calculer correctement les niveaux de rotation plus excités ($J \leq 15/2$), il a fallu introduire des termes de quatrième ordre. A ce stade du développement, les calculs deviennent si complexes, et le nombre de paramètres susceptibles d'intervenir si important, qu'on peut se contenter d'écrire les paramètres décrivant le dédoublement Λ sous forme de séries en $(J + 1/2)$ (MEERTS 1977).

Le spectre de dédoublement Λ de OH a été réexaminé par BROWN et al (1978), dans le but d'interpréter des mesures en résonance paramagnétique électrique sur les niveaux $J = 9/2$ et $11/2$ de l'état $^2\Pi_{3/2}$. La première étape consistait évidemment à interpréter correctement les mesures en champ nul. L'hamiltonien proposé par BROWN et al (1978) est très semblable à celui utilisé par MEERTS et DYMANUS (1972) et MEERTS (1977). Compte-tenu du caractère phénoménologique de l'hamiltonien

proposé par MEERTS, des formes légèrement différentes sont compatibles, et BROWN et al (1978) fournissent une table permettant de relier les paramètres qu'ils utilisent à ceux qui apparaissent dans d'autres modèles équivalents (MEERTS et DYMANUS 1972, MEERTS 1977, ZARE et al 1973). L'un des avantages de l'hamiltonien effectif présenté par BROWN et al (1978) est son écriture élégante et concise, liée à l'utilisation du formalisme des opérateurs tensoriels irréductibles. Bien que les différents modèles soient équivalents, il semble qu'il y ait maintenant un consensus pour recommander la forme proposée par BROWN et al (1978), dont les notations sont les plus couramment utilisées (COXON et al 1979).

Le radical CH est un autre exemple d'hydrure léger dont l'état fondamental est un doublet Π . Comme dans le cas de OH, les effets de distorsion centrifuge sont très importants. Une analyse détaillée de son spectre de dédoublement Λ , menée à l'aide de l'hamiltonien effectif de BROWN et al (1978) est présentée dans l'article n° 8 (page 185).

II-C-4) Dépendance vibrationnelle et isotopique des paramètres moléculaires

Alors que la notion d'hamiltonien effectif, défini pour un état vibronique donné, permet de rendre compte des spectres observés à l'aide d'un jeu de paramètres effectifs, la démarche suivante consiste à essayer de relier ces paramètres à des constantes moléculaires ayant un sens physique plus direct, comme cela a été fait pour les molécules à couches fermées. En particulier, l'étude du rôle de la masse moléculaire réduite doit permettre de relier entre eux les paramètres caractérisant différentes formes isotopiques d'une même molécule. La difficulté de cette entreprise dépend essentiellement du degré de précision que l'on attend et, devant la complexité des diverses perturbations intervenant sur les niveaux d'énergie, il est peu probable qu'on puisse étudier l'influence des masses atomiques sur les paramètres d'une molécule à couche ouverte d'une façon aussi complète que sur les coefficients de Dunham d'une molécule à couche fermée (WATSON 1980) pour laquelle le niveau $^1\Sigma$ est bien séparé des autres.

Cependant, l'équation (II-24) montre que les différents paramètres effectifs χ_{nv} peuvent se mettre sous la forme de développements comparables

à celui de DUNHAM :

$$\chi_{nv} = \chi_{n0} + \chi_{n1}(v+1/2) + \chi_{n2}(v+1/2)^2 + \dots \quad (\text{II-29})$$

Dans ces conditions, de même qu'on a établi la relation approximative (équation II-2 du paragraphe II-A) :

$$Y_{k\ell} \approx U_{k\ell}(\mu)^{-\left(\frac{k}{2} + \ell\right)}$$

entre les coefficients de Dunham et les coefficients $U_{k\ell}$ indépendants des masses, on peut évaluer assez facilement comment les différents paramètres intervenant dans les relations du type (II-29) dépendent de la masse moléculaire réduite (BROWN et al 1979, PARENT et KULJPERS 1979, RYZLEWICZ et al 1982). Pour présenter les résultats de façon aussi concise que possible, il est commode d'écrire chaque paramètre moléculaire sous forme d'une série de type Dunham, tenant compte à la fois de la distorsion centrifuge sur cette constante et de son développement en fonction du nombre quantique de vibration v (CHILDS et al 1981) :

$$\chi_v = \sum_{i=0, j=0}^{\infty, \infty} \chi_{ij} (v+1/2)^i [N(N+1)]^j \quad (\text{II-30})$$

Dans cette expression, les coefficients tels que $j = 0$ et $i \geq 0$ sont définis par l'équation (II-29). Les coefficients tels que $j \neq 0$ représentent des coefficients de distorsion centrifuge analogues à ceux introduits par l'équation (II-26). On modifie alors l'expression de la distorsion centrifuge, en remplaçant un calcul de perturbation (équivalent à la transformation de contact effectuée) par un développement analogue à celui effectué par MEERTS (1977). Les coefficients χ_{ij} auront donc une signification légèrement différente de celle des coefficients définis par l'équation (II-26), sans que ceci ait de conséquence notable. On notera que le développement est ici effectué en fonction de N , plutôt qu'en fonction de $(J+1/2)$, comme l'avait proposé MEERTS (1977), ce qui

se justifie essentiellement pour les états Σ , où N est à peu près un bon nombre quantique (cas b de Hund).

Avec les notations définies par l'expression (II-30), et pour deux formes isotopiques (1) et (2) d'une même molécule, de masses moléculaires réduites μ_1 et μ_2 , les paramètres $\chi_{ij}^{(1)}$ et $\chi_{ij}^{(2)}$ vérifient la relation (RYZLEWICZ et al 1982) :

$$\frac{\chi_{ij}^{(1)}}{\chi_{ij}^{(2)}} = \theta \left(\frac{\mu_1}{\mu_2} \right)^{-\left(\frac{i}{2} + j + \alpha\right)} \quad (\text{II-31})$$

où θ et α prennent les valeurs suivantes :

- $\theta = 1$ pour les paramètres de structure fine
- $\theta =$ rapport des moments dipolaires nucléaires pour les constantes de structure magnétique hyperfine a , b_F , t , d , C_I
- $\theta =$ rapport des moments quadripolaires pour eQq
- $\alpha = 0$ pour les constantes de structure fine A , λ , σ ainsi que pour les constantes de structure hyperfine a , b_F , t , d et eQq
- $\alpha = 1$ pour les constantes de structure fine γ et p , ainsi que pour la constante de structure hyperfine C_I
- $\alpha = 2$ pour la constante de structure fine q ,

et où les différents paramètres de structure fine et hyperfine interviennent dans les équations II-27 et II-28.

Les relations contenues dans l'expression (II-31) ne sont valables qu'à environ 10^{-4} près (c'est-à-dire l'ordre de grandeur du rapport m_e/m_p des masses de l'électron et du proton). A ce stade, la distinction entre la masse réduite des noyaux, μ , et celle des atomes, μ_A , introduite au paragraphe II-A, n'a évidemment pas de raison d'être.

Les résultats plus complets obtenus par WATSON (1980) pour les molécules à couches fermées ne peuvent en principe pas être étendues sans précautions aux constantes des molécules à couches ouvertes, sauf peut être en ce qui concerne la constante de rotation. En effet, celle-ci, telle qu'elle est définie dans l'hamiltonien effectif (BROWN et al 1979), ne semble pas contaminée par des contributions liées à l'existence des spins. Il faut d'ailleurs noter que l'extension de ces résultats aux constantes de structure fine est rarement indispensable. En effet, dans bien des cas, ces paramètres sont relativement faibles devant la constante de rotation : c'est le cas de la constante d'interaction spin-rotation, des paramètres de dédoublement Λ , et des constantes de structure hyperfine. Dans ce cas, les relations approximatives qui découlent de l'équation (II-29) et de l'expression (II-31) sont suffisantes. Les coefficients de masse Δ_{ij} , introduits au paragraphe II-A, n'interviennent alors que pour la constante de rotation. C'est dans ce cadre que nous avons analysé les spectres de rotation des différentes formes isotopiques de CO^+ dans des états excités de vibration. Des résultats préliminaires sont présentés dans l'article n° 5 (page 163). Une analyse plus complète figure dans l'article n° 7 (page 179). De la même façon, l'article n° 21 (page 277) présente l'interprétation des spectres de rotation de ^{12}CN ($v \leq 7$) et ^{13}CN ($v \leq 9$).

Il arrive cependant que certains paramètres de structure fine prennent des valeurs élevées et interviennent de manière prépondérante dans le spectre de rotation. C'est le cas de la constante de couplage spin-spin entre électrons non appariés, et les radicaux SO et O_2 , dont l'état fondamental est un état $^3\Sigma$, sont des exemples caractéristiques de cette situation. Dans ces conditions les relations approximatives définies par l'expression (II-31) sont insuffisantes pour rendre compte des résultats expérimentaux, et il semble raisonnable d'admettre pour ce paramètre une fonction des masses atomiques semblable à celle établie pour les coefficients de Dunham Y_{ij} (TIEMANN 1982). Nous avons pu observer le spectre de rotation de SO dans des états de vibration excités, et pour diverses formes isotopiques. L'analyse simultanée des différents spectres de rotation nous a permis de mettre en évidence un terme formellement semblable aux coefficients de masse Δ_{ij} , affectant la constante d'interaction spin-spin. L'ensemble des résultats est présenté dans l'article n° 4 (page 155).

RÉFÉRENCES DU CHAPITRE II

- BROWN J.M. et WATSON J.K.G. (1977) *J. Mol. Spectr.* 65, 65.
- BROWN J.M., KAISE M., KERR C.M.L. et MILTON D.J. (1978) *Mol. Phys.* 36, 553.
- BROWN J.M., COLBOURN E.A., WATSON J.K.G. et WAYNE F.D. (1979) *J. Mol. Spectr.* 74, 294.
- BUNKER P.R. (1970) *J. Mol. Spectr.* 35, 306 ; 37, 197 (1971).
- BUNKER P.R. (1972) *J. Mol. Spectr.* 42, 478.
- BUNKER P.R. (1977) *J. Mol. Spectr.* 68, 367.
- CHILDS W.J., GOODMAN G.L. et GOODMAN L.S. (1981) *J. Mol. Spectr.* 86, 365.
- COSTAIN C.C. (1958) *J. Chem. Phys.* 29, 864.
- COXON J.A. (1975) *J. Mol. Spectr.* 58, 1.
- COXON J.A. et HAMMERSLEY R.E. (1975) *J. Mol. Spectr.* 58, 29.
- COXON J.A., SASTRY K.V.L.N., AUSTIN J.A. et LEVY D.H. (1979) *Can. J. Phys.* 57, 619.
- CURL R.F. (1965) *Mol. Phys.* 9, 585.
- DALE R.M., HERMAN M., JOHNS J.W.C., Mc KELLAR A.R.W., NAGLER S. et STRATHY I.K.M. (1979) *Can. J. Phys.* 57, 677.
- DE SANTIS D., LURIO A., MILLER T.A. et FREUND R.S. (1973) *J. Chem. Phys.* 58, 4625.
- DIXON T.A. et WOODS R.C. (1977) *J. Chem. Phys.* 67, 3956.
- DOUSMANIS G.C., SANDERS T.M. Jr. et TOWNES C.H. (1955) *Phys. Rev.* 100, 1735.
- DUNHAM J.L. (1932) *Phys. Rev.* 41, 721.
- EDMONDS A.R. (1957) *Angular Momentum in Quantum Mechanics* (Princeton University Press).
- FREED K.F. (1966) *J. Chem. Phys.* 45, 4214.
- FROSCHE R.A. et FOLEY H.M. (1952) *Phys. Rev.* 88, 1337.

- GORDY W. et COOK R.L. (1984) *Microwave Molecular Spectra* (J. Wiley Ed.).
- GUDEMAN C.S. (1982) *Thèse - Université du Wisconsin (U.S.A.)*.
- GUELACHVILI G., DE VILLENEUVE D., FARRENQ R., URBAN W. et VERGES J. (1983) *J. Mol. Spectr.* 98, 64.
- HERMAN R.M. et ASGHARIAN A. (1966) *J. Mol. Spectr.* 19, 305.
- HERZBERG G. (1950) *Spectra of diatomic molecules* (Van Nostrand).
- HIROTA E. (1983) *J. Phys. Chem.* 87, 3375.
- HIROTA E. (1985) *High Resolution Spectroscopy of Transient Molecules* (Springer-Verlag).
- HOUGEN J.T. (1970) *Nat. Bur. Stat. (U.S.A.) Monograph* 115.
- KAMAYA et BAIRD (1967) *J. Chem. Phys.* 46, 2604.
- KRAITCHMANN J. (1953) *Am. J. Phys.* 21, 17.
- Mc WEENY R. (1965) *J. Chem. Phys.* 42, 1717.
- MEERTS W.L. et DYMANUS A. (1972) *J. Mol. Spectr.* 44, 320.
- MEERTS W.L. et DYMANUS A. (1975) *Can. J. Phys.* 53, 2123.
- MEERTS W.L. (1977) *Chem. Phys. Lett.* 46, 24.
- MIZUSHIMA M. (1975) *The Theory of Rotating Diatomic Molecules* (J. Wiley and sons).
- NIELSEN H.H. (1959) *Handb. der Physik* 371, 173.
- PAPOUSEK D. et ALIEV M.R. (1982) *Molecular Vibrational-Rotational Spectra* (Elsevier Scientific Publishing Company).
- PARENT C.R. et KUIJPERS P.J.M. (1979) *Chem. Phys.* 40, 425.
- PIERCE P. (1959) *J. Mol. Spectr.* 3, 575.
- PILTCH N.D., SZANTO P.G., ANDERSON T.G., GUDEMAN C.S., DIXON T.A. et WOODS R.C. (1982) *J. Chem. Phys.* 76, 3385.
- ROSENBLUM B., NETHERCOT A.H. Jr. et TOWNES C.H. (1958) *Phys. Rev.* 109, 400.
- ROSS A.H.M., ENG R.S. et KILDAL H. (1974) *Opt. Comm.* 12, 433.
- RYZLEWICZ C.H., SCHÜTZE-PAHLMANN H.U., HOEFT J. et TÖRRING T. (1982) *Chem. Phys.* 71, 389.

- SKATRUD D.D., DE LUCIA F.C., BLAKE G.A. et SASTRY K.V.L.N. (1983)
J. Mol. Spectr. 99, 35.
- TIEMANN E. (1982) *J. Mol. Spectr.* 91, 60.
- TOWNES C.H. et SCHAWLOW A.L. (1975) *Microwave Spectroscopy* (Dover Publications).
- VAN VLECK J.H. (1936) *J. Chem. Phys.* 4, 327.
- VAN VLECK J.H. (1951) *Rev. Mod. Phys.* 23, 213.
- WATSON J.K.G. (1973-a) *J. Mol. Spectr.* 45, 99.
- WATSON J.K.G. (1973-b) *J. Mol. Spectr.* 48, 479.
- WATSON J.K.G. (1980) *J. Mol. Spectr.* 80, 411.
- ZARE R.N., SCHMELTEKOPF A.L., HARROP W.J. et ALBRITTON D.L. (1973)
J. Mol. Spectr. 46, 37.

CHAPITRE III

ASPECTS EXPERIMENTAUX

D'après :
Current Contents 23, n° 48 (1983)



L'étude expérimentale des radicaux libres et des ions moléculaires pose de nombreux problèmes, liés à leur forte réactivité, et donc à leur courte durée de vie. A l'exception de quelques espèces relativement stables, telles que CS (MOCKLER et BIRD 1955) ou SO (POWELL et LIDE 1964), la durée de vie des radicaux libres varie généralement entre quelques millisecondes et une fraction de milliseconde (HIROTA 1985). En ce qui concerne les ions moléculaires, on admet généralement que, dans les conditions expérimentales imposées en spectroscopie millimétrique, les durées de vie sont de l'ordre de quelques dizaines de microseconde (GUDEMAN 1982). Dans ces conditions, il est clair que, sauf dans le cas des radicaux libres à longue durée de vie cités plus haut, il est indispensable de créer en situ les espèces réactives à observer.

La concentration des espèces instables varie également sur une très large plage : dans le cas de CS, nous avons pu estimer la concentration à environ 30 % (voir l'article n°1, page 129). De même, SO peut être produit à une concentration de quelques pourcent (POWELL et LIDE 1964). Mais il s'agit là de situations tout à fait exceptionnelles, et les concentrations obtenues sont généralement comprises entre 10^{-3} et 10^{-6} (HIROTA 1985). De telles concentrations correspondent, pour une pression de l'ordre de 30 mTorr, à 10^{12} - 10^9 molécules par cm^3 . Dans le cas d'ions moléculaires, la densité électronique totale ne dépasse généralement pas 10^{10} électrons par cm^3 (SAYKALLY et WOODS 1981, WOODS 1983) dans une décharge électrique normale, ce qui correspond au mieux à 10^{10} ions par cm^3 , si l'espèce ionique étudiée est largement prédominante (voir les résultats concernant HCO^+ dans l'article n° 2, page 137).

Les problèmes expérimentaux auxquels on se trouve confronté lors de l'étude d'espèces instables sont donc essentiellement de deux types : d'une part, il faut développer des techniques de production aussi efficaces que possible, d'autre part, il est indispensable de disposer d'un spectromètre extrêmement sensible. Ces deux problèmes ne peuvent pas être complètement déconnectés, puisque les propriétés chimiques



Tableau III-1

Estimation du nombre minimum de molécules par cm^3 détectable avec un spectromètre de sensibilité : $\alpha_0 = 10^{-8} \text{cm}^{-1}$

μ (Debye)	ν_0 (GHz)	$\Delta\nu$ (MHz)	T (K)	N_{\min} (cm^{-3})	Exemple
1.8 a)	100	.5	300	$3 \cdot 10^9$	HCS ⁺ Article n° 10, page
4. b)	100	1.	100	10^8	} HCO ⁺ Article n° 2, page
4.	400	1.	100	$2 \cdot 10^6$	
1. c)	400	.5	100	$1.5 \cdot 10^7$	CCH Article n° 14, page
1.5 d)	400	.5	100	$7 \cdot 10^6$	CN Article n° 11, page
0.5 e)	400	1.	200	$2.5 \cdot 10^8$	HCNH ⁺ Article n° 17, page

a) GUDEMAN et al 1981

b) HAESE et WOODS 1979

c) HILLIER et al 1975

d) THOMSON et DALBY 1968

e) HAESE et WOODS 1979 ; DARDI et DYKSTRA 1980 ; LEE et SCHAEFER 1984.

La signification des différents paramètres est définie dans le texte (équation III-1).

Les valeurs numériques qui leur sont attribuées sont de simples ordres de grandeur.

très particulières des ions et des radicaux imposent des contraintes quant à la réalisation du spectromètre. C'est ainsi que leur forte réactivité exclut l'usage de guides d'onde métalliques pour la cellule d'absorption, ou même d'électrodes permettant d'appliquer une modulation par effet Stark : on utilise généralement une cellule à propagation libre, réalisée en pyrex, et une modulation de la fréquence de la source millimétrique. Par ailleurs, le taux de production des espèces instables n'est en général pas parfaitement stable dans le temps, ce qui rend difficile l'accumulation de données sur des périodes très longues.

Mais le problème essentiel est bien souvent la nécessité d'une recherche "à l'aveuglette" puisque, pour détecter une nouvelle espèce, il faut explorer une large gamme de fréquence sans avoir l'assurance que les conditions de production de la molécule sont optimisées. Le spectromètre ne doit donc pas seulement être très sensible, il faut également qu'il soit facilement accordable sur une gamme de fréquence assez large. La plupart du temps, cette exploration en fréquence doit être répétée de nombreuses fois, dans des conditions expérimentales variées, et l'automatisation du spectromètre permet alors de gagner un temps précieux sur des séries d'expériences souvent très longues.

Avant de discuter des différentes techniques de production des ions et des radicaux, et de décrire les performances des spectromètres utilisés, il est bon de fixer certains ordres de grandeur, afin d'estimer le nombre minimum de molécules par cm^3 détectable en fonction des différents paramètres. Pour une transition de rotation d'une molécule linéaire ou symétrique, le coefficient d'absorption maximum α_0 peut s'écrire de la façon suivante :

$$\alpha_0 = K \frac{|\mu_{ij}|^2 \nu_0^3}{T^2 \Delta\nu} \frac{N}{\Delta\nu} \quad (\text{III-1})$$

Dans cette expression, K est une constante, μ_{ij} est l'élément de matrice du moment dipolaire associé à la transition de fréquence ν_0 et de largeur à mi-hauteur $\Delta\nu$, T la température de rotation et N le nombre de molécules dans le niveau inférieur de la transition (TOWNES et SCHAWLOW 1975).

Le minimum d'absorption détectable dépend de la sensibilité du spectromètre. Dans des conditions normales d'utilisation, la sensibilité de notre spectromètre a été estimée à environ 10^{-8} cm^{-1} à une fréquence voisine de 100 GHz. Cette sensibilité correspond à une durée d'intégration de quelques minutes, durée qu'on ne peut guère dépasser lorsqu'il s'agit d'explorer plusieurs centaines de MHz par plages de quelques MHz.

Le tableau III-1 présente le nombre minimum de molécules par cm^3 détectable dans quelques cas typiques correspondant à des espèces que nous avons observées. La température de rotation est ici voisine de la température des parois de la cellule, et la composition chimique des mélanges gazeux impose évidemment des limites liées à la condensation éventuelle des produits à trop basse température. Il est clair que la fréquence ν_0 de la transition joue un rôle très important, puisque le coefficient d'absorption maximum est proportionnel au cube de la fréquence, et les résultats présentés dans le tableau III-1 encouragent à développer des spectromètres fonctionnant dans la gamme submillimétrique. Cependant, ces résultats reposent sur l'hypothèse selon laquelle la sensibilité du spectromètre est la même à 400 GHz qu'à 100 GHz, ce qui n'est possible qu'en utilisant des sources submillimétriques très performantes.

III-A) LE SPECTROMETRE

L'étude des ions et des radicaux libres nous confronte à des problèmes spectroscopiques très variés, et il est souhaitable que le spectromètre couvre une gamme de fréquence aussi large que possible. La gamme submillimétrique est extrêmement précieuse pour deux raisons : tout d'abord, elle correspond au domaine de fréquence des premières transitions de rotation de molécules très légères. C'est le cas en particulier d'ions très simples, tels que H_2D^+ (voir article n° 12, page 211) et H_3O^+ (voir article n° 16, page 227) qui ne possèdent que quelques transitions dans la gamme de fréquence considérée. Ensuite, comme on l'a déjà vu, les coefficients d'absorption sont maximum dans

ce domaine de fréquence, qui est donc favorable à la recherche de molécules très réactives, telles que DOC^+ (voir article n° 18, page 239), ou ayant un faible moment dipolaire électrique, comme HCNH^+ (article n° 17, page 233). Cependant, le domaine submillimétrique ne suffit pas toujours à fournir toutes les informations nécessaires pour caractériser une molécule. En particulier, la structure hyperfine ne peut être complètement résolue que pour les plus faibles valeurs de J, et des mesures dans le domaine millimétrique sont bien souvent indispensables. C'est ainsi qu'une analyse détaillée de la structure hyperfine de CN a pu être menée à bien à partir de spectres mesurés dans la gamme 100-220 GHz (articles n° 11, page 203, et n° 21, page 277). Dans le cas du radical CCD (article n° 15, page 223), les premières transitions ont été recherchées dans la gamme submillimétrique, afin d'optimiser les conditions de production du radical en bénéficiant de la meilleure sensibilité, puis des mesures ont été entreprises en plus basse fréquence afin de résoudre correctement la structure hyperfine. Enfin, le domaine des basses fréquences ($f < 60$ GHz) peut se révéler important dès qu'on s'intéresse à des molécules comportant des atomes lourds, tels que le soufre. C'est également la gamme la mieux adaptée à l'observation des transitions de dédoublement Λ de radicaux légers dans des états Π . Cependant, les conditions de propagation imposent une limite inférieure à la gamme de fréquence utilisable. En effet, le tube de pyrex ($\phi \approx 50$ mm) qui constitue la cellule d'absorption joue alors le rôle de guide d'onde diélectrique (COSTAIN 1957), et, aux basses fréquences, les pertes par atténuation deviennent prohibitives. Pratiquement, le spectromètre fonctionne de façon satisfaisante pour des fréquences supérieures à 40 GHz. En particulier, nous avons pu mesurer des transitions de CS dans des états excités de vibration jusque $v = 14$ (article n° 6, page 169), ainsi que de ses formes isotopiques rares en abondance naturelle (article n° 3, page 147). La bonne sensibilité du spectromètre dans cette gamme de fréquences nous a également permis d'observer pour la première fois au laboratoire des transitions de dédoublement Λ du radical CH, à des fréquences voisines de 45 GHz (article n° 8, page 185). Cependant, le spectromètre n'est utilisé que marginalement dans ce domaine spectral, et il est optimisé pour fonctionner dans la gamme millimétrique et submillimétrique.

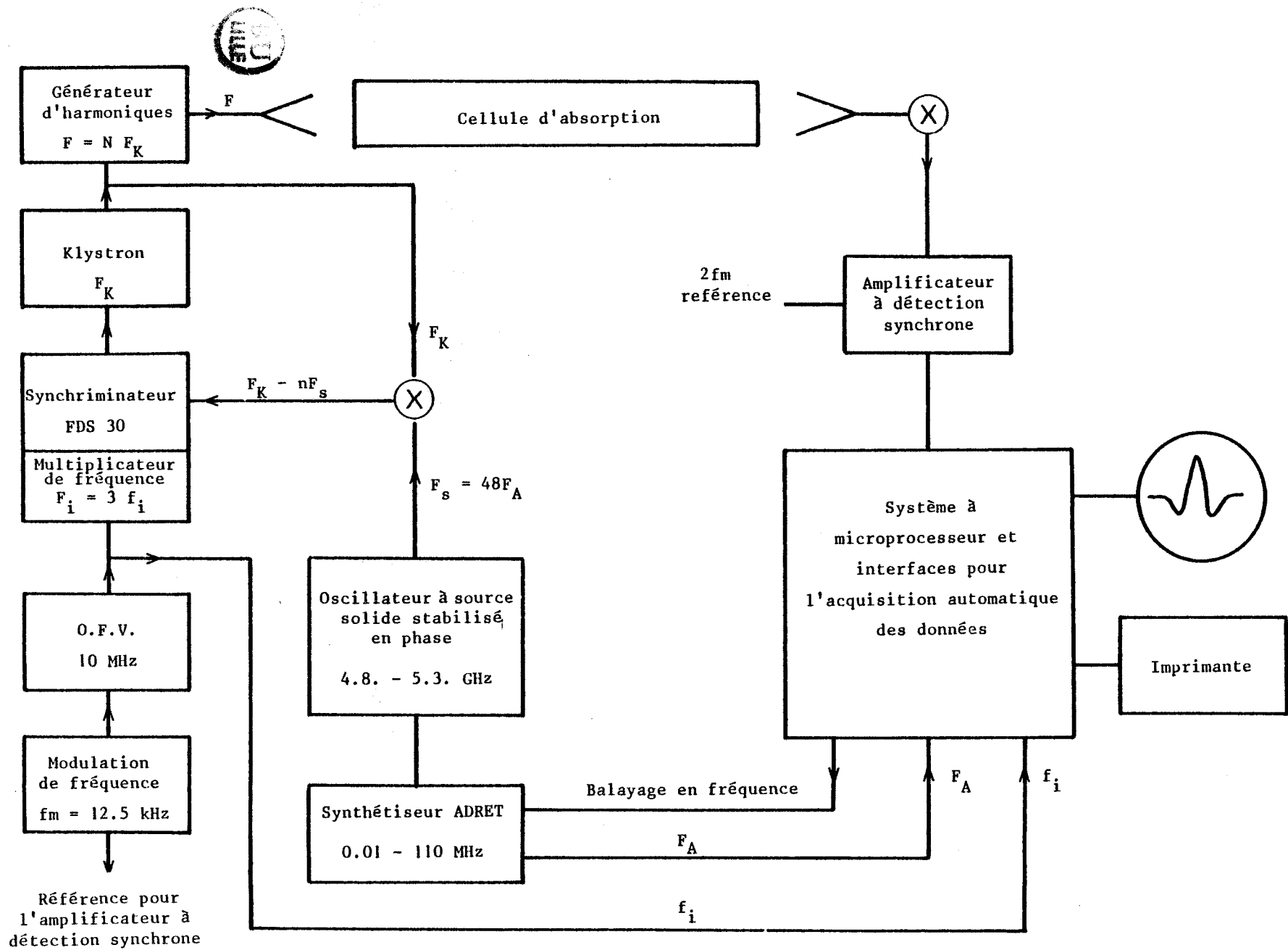


Figure III.1 - Schéma de principe du spectromètre millimétrique

III-A-1) Fonctionnement dans la gamme millimétrique

La mise au point d'un spectromètre performant exige que soient correctement résolus différents types de problèmes :

- la production et la détection des ondes millimétriques ;
- l'asservissement en phase et le pilotage de la source ;
- l'acquisition et le traitement des signaux.

On dispose au laboratoire d'une série de klystrons reflex qui permettent de couvrir la gamme 40-80 GHz. Les fréquences plus élevées sont obtenues par génération d'harmoniques à l'aide de multiplicateurs commerciaux (Custom Microwave) équipés de diodes Schottky, qui nous sont fournies par le Département de Radioastronomie Millimétrique de l'Observatoire de Meudon.

La détection s'effectue, pour les plus basses fréquences, avec des détecteurs commerciaux à cristaux mélangeurs montés en cartouche. Pour des fréquences supérieures à 100 GHz, on utilise un détecteur à InSb refroidi à l'hélium liquide (Advanced Kinetics type IRD 4) dont le fonctionnement a déjà été décrit en détail (IMOULOUDENE 1981) et dont la sensibilité est optimale dans la gamme 60-600 GHz.

L'asservissement en phase de la source est un problème désormais bien maîtrisé dans le laboratoire, et le dispositif utilisé est très classique. Suivant une pratique maintenant très courante (WINNEWISSER 1971, WINNEWISSER et WINNEWISSER 1974, WOODS et DIXON 1974, ENDO et al 1981, SCHAFER et WINNEWISSER 1983), le pilotage de la source, l'acquisition et le traitement des données sont complètement automatisés. Alors que cette automatisation est généralement effectuée à l'aide d'un microordinateur commercial (voir par exemple les références ci-dessus), nous avons opté pour un système à microprocesseur dédié qui a été conçu par J.M. LAPAUW et réalisé dans nos ateliers. Une description complète de ce système, ainsi que du dispositif de stabilisation en phase, est donnée dans l'article n° 20 (page 253) et la figure III-1 présente un schéma synoptique du montage.

III-A-2) Extension au domaine submillimétrique

La génération d'harmoniques à l'aide de diodes Schottky montées dans des multiplicateurs commerciaux donne des résultats très satisfaisants jusque 240 GHz, ce qui correspond à l'harmonique 3 compte-tenu des klystrons dont nous disposons. Pour des fréquences plus élevées, le rendement diminue sensiblement et la puissance émise devient très faible, ce qui entraîne une forte baisse de la sensibilité du spectromètre. Ainsi, dans la gamme 300-400 GHz, cette sensibilité, estimée en observant des transitions de OCS et de ses différentes formes isotopiques en abondance naturelle (IMOULOUDENE 1981), ne dépasse guère 10^{-4} cm^{-1} . Dans ces conditions, le gain obtenu grâce au facteur ν_0^3 dans la relation (III-1) est largement compensé par la diminution de la sensibilité du spectromètre, et on a bien peu de chance d'observer des espèces très réactives, ou à faible moment dipolaire. Il faut noter cependant que dans des cas favorables, tels que SO (voir article n° 4, page 155) et CS (voir article n° 6, page 169), des transitions ont pu être observées à des fréquences comprises entre 520 et 540 GHz.

Pour maintenir dans le domaine submillimétrique la sensibilité obtenue en plus basse fréquence, il est donc indispensable de disposer d'une source suffisamment puissante. A cet effet, le Centre Commun de l'Université de Lille a mis à notre disposition un carcinotron (TH4218D Thomson-CSF) qui délivre une puissance toujours supérieure à 10 mW dans la gamme 330-406 GHz. Les avantages d'une telle source ne se limitent pas à la puissance délivrée, qui permet de garder à 400 GHz la même sensibilité qu'à 100 GHz : cette source peut être aisément balayée en fréquence. Elle libère l'expérimentateur des problèmes délicats de "contactage" des multiplicateurs et, couplée au détecteur à InSb, elle permet d'explorer rapidement de larges bandes de fréquence.

Les transitions étant généralement très intenses entre 300 et 400 GHz, on peut souvent se contenter d'observer les signaux après une simple détection synchrone avec une faible constante de temps, ce qui permet un balayage en fréquence assez rapide. La stabilité en fréquence du carcinotron est en effet suffisante pour qu'on puisse l'utiliser en mode libre. Dans ce mode de fonctionnement, la mesure de fréquence

s'effectue en observant sur l'oscilloscope, à la sortie d'un récepteur accordé à 30 MHz, le mélange entre le signal émis par le carcinotron et un harmonique de l'onde émise par un klystron stabilisé en phase. C'est dans ces conditions que nous avons pu observer les ions moléculaires H_2D^+ (article n° 12, page 211) et HCO_2^+ (article n° 13, page 215), ainsi que le radical CCD (article n° 14, page 219).

Si cette technique a l'avantage de permettre de repérer rapidement de grands signaux d'absorption, elle a cependant deux inconvénients : d'une part, la mesure de fréquence s'effectue "au vol", en superposant sur l'écran de l'oscilloscope le marqueur de fréquence et le sommet de la raie, et dans ces conditions, la précision sur la mesure de fréquence est beaucoup moins bonne que dans le domaine millimétrique, où la mesure est effectuée par le dispositif à microprocesseur. D'autre part, la stabilité en fréquence du carcinotron n'est satisfaisante qu'à très court terme, et il est donc impossible de moyennner le signal dans le temps, ce qui est indispensable pour extraire de faibles signaux du bruit. Il s'est donc révélé rapidement nécessaire d'asservir en phase la fréquence du carcinotron, de façon à bénéficier dans la gamme submillimétrique de la haute sensibilité acquise dans la gamme millimétrique. Le dispositif de stabilisation en phase du carcinotron a été développé au laboratoire par P. ROSSEELS. La stabilisation s'effectue en deux étapes, la fréquence du carcinotron étant verrouillée en phase sur l'harmonique d'un signal issu d'un klystron millimétrique, lui-même stabilisé en phase par le dispositif décrit précédemment. Une brève description de cet appareillage, ainsi qu'un schéma synoptique du montage sont présentés dans les articles n° 16 (page 227) et n° 19 (page 245). L'utilisation du dispositif de traitement du signal nous a alors permis d'observer de nouvelles espèces très réactives telles que H_3O^+ (article n° 16, page 227) et DOC^+ (article n° 18, page 239), ainsi que l'ion HCNH^+ (article n° 17, page 233) dont les transitions sont peu intenses car son moment dipolaire électrique est très faible (HAESE et WOODS 1979, DARDI et DYKSTRA 1980, LEE et SCHAEFER 1984). Les spectres des ions HCO_2^+ et DCO_2^+ ont également été mesurés, et leur analyse a permis d'en déduire des constantes moléculaires précises (article n° 19, page 245).

III-B) LES TECHNIQUES DE PRODUCTION

La chimie des espèces instables met en jeu des mécanismes encore mal connus et un grand nombre de techniques de formation peuvent être envisagées, au moins pour les radicaux libres. En effet, les ions moléculaires ne survivent que dans un plasma et, jusqu'à présent, n'ont été observés en spectroscopie classique qu'au sein de décharges électriques (si l'on exclut par l'appellation "spectroscopie classique" toutes les expériences effectuées sur des jets, qui n'ont pour l'instant pas fourni de résultats spectaculaires dans le domaine millimétrique (BROWN et al 1981, JOHNSON et al 1984). En ce qui concerne les radicaux, on dispose d'une grande variété de méthodes, le choix étant souvent lié à la durée de vie de l'espèce considérée (HIROTA 1985). On peut ainsi utiliser des réactions chimiques entre une molécule stable et un atome, telles que $H+NO_2$ pour produire OH (POYNTER et BEAUDET 1968), $O+OCS$ ou CS_2 pour produire SO (POWELL et LIDE 1964, AMANO et al 1967), ou $F+CH_4$ pour produire CH (HOUGEN et al 1978). La pyrolyse (SAITO 1969, KROTO et al 1972, 1974), la photolyse (DESTOMBES et MARLIERE 1973, PICKETT et BOYD 1978, KOLBE et LESKOVAR 1985) se sont également révélées des méthodes très efficaces. Cependant, la technique la plus répandue consiste à soumettre un gaz ou un mélange gazeux à une décharge électrique. Tant que la durée de vie du radical recherché n'est pas trop courte, on peut se contenter de soumettre le gaz à une décharge électrique extérieure, et de le pomper rapidement à travers la cellule d'absorption. Cette méthode est cependant limitée à des radicaux relativement stables, tels que CS (MOCKLER et BIRD 1955, KEWLEY et al 1963), SO (WINNEWISSER et al 1964, TIEMANN 1974) ou NS (AMANO et al 1969). Mais des résultats concernant les radicaux très réactifs ne peuvent être obtenus qu'en créant ces radicaux au sein d'une décharge électrique dans la cellule d'absorption. Si l'on excepte le cas de réactions chimiques très exothermiques, telles que la réaction de l'hydrogène atomique avec l'ozone, qui produit OH dans des états de vibration très excités (COXON et al 1979), c'est également au sein de décharges électriques que se trouvent les conditions les plus favorables pour obtenir des températures de vibration élevées. Aussi nous limiterons-nous dans cet exposé à une description des différentes

techniques de production des radicaux et ions au sein d'un plasma.

Malgré le travail de pionnier de LOW et RAMBERG (1955) qui démontrèrent très tôt la faisabilité de ce type d'expériences en observant des transitions de OH au sein d'une décharge continue, on considéra pendant longtemps que l'atténuation et le bruit liés à la présence de plasma dans la cellule d'absorption constituaient des obstacles expérimentaux trop importants pour qu'on puisse développer cette technique (WOODS 1983-a). Une étape décisive fut franchie par WOODS (1973) qui observa également des transitions de OH au sein d'une décharge lumineuse, et entreprit une étude systématique, à la fois expérimentale et théorique, des conditions d'observation de transitions microondes au sein d'un plasma.

Les propriétés des décharges lumineuses sont connues depuis fort longtemps, et ont fait l'objet de nombreux travaux (VON ENGEL 1965, BADAREU et POPESCU 1968). Leurs caractéristiques varient suivant la nature du gaz, la pression, les dimensions de la décharge, la nature, la taille des électrodes et leur séparation.

La figure III-2 présente l'allure générale d'une décharge continue dans un long tube cylindrique, pour des pressions de quelques dizaines à quelques centaines de mTorr. On constate que deux zones paraissent favorables à des expériences de spectroscopie millimétrique :

- dans la colonne positive, le champ électrique est modéré et uniforme. Ce champ macroscopique reste suffisamment faible pour qu'aucun décalage ou élargissement des raies par effet Stark n'ait été observé jusqu'à présent. De même, aucun élargissement par effet Stark rapide dû aux champs coulombiens microscopiques des ions et électrons de la décharge n'a été mis en évidence (WOODS 1973 ; voir également l'article n° 1, page 129). Le champ électrique macroscopique se manifeste par contre en décalant légèrement par effet Doppler les fréquences de transition des ions moléculaires. Ce phénomène permet d'ailleurs de distinguer sans ambiguïté les raies d'ions moléculaires de celles provenant d'espèces neutres (GUDEMAN 1982, WOODS 1983) puisque, pour des ions moléculaires, en inversant le sens de propagation des ondes millimétriques, on observe un décalage en fréquence des raies par effet Doppler, alors que les fréquences des transitions des espèces

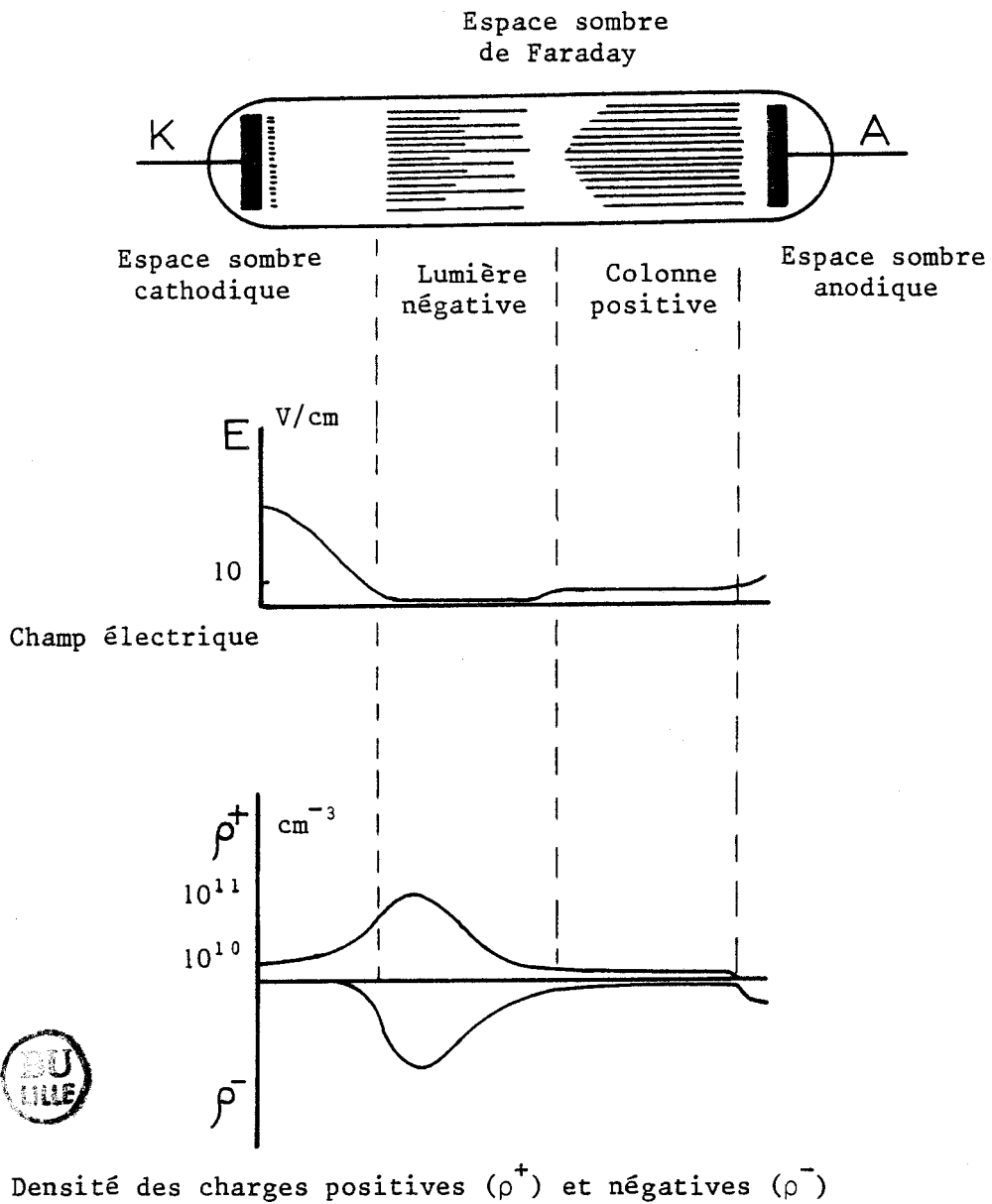


Figure III.2 - Décharge continue dans un tube cylindrique

neutres restent inchangées.

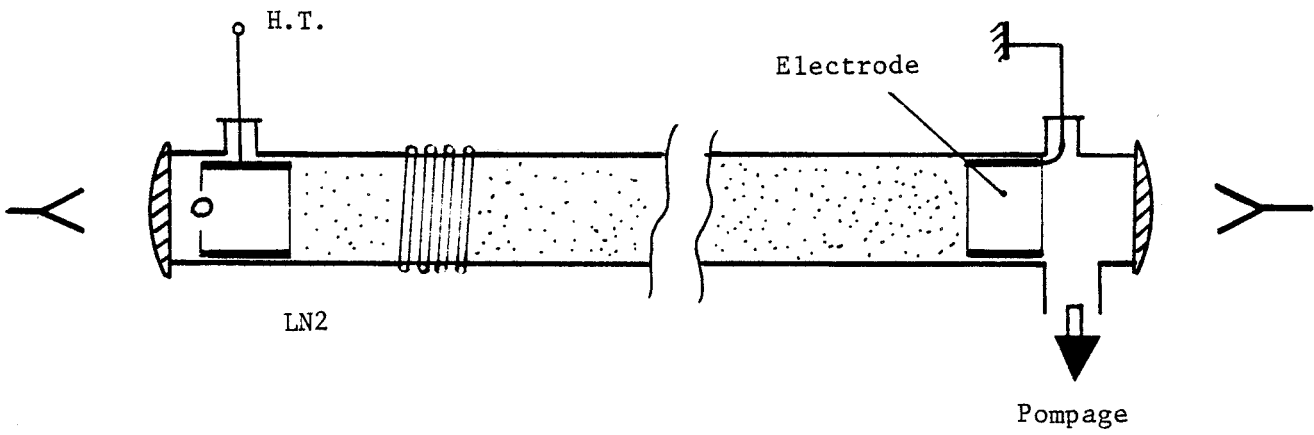
Cette propriété est à la base d'une technique de modulation très efficace, et spécifique des ions moléculaires (GUDEMAN et SAYKALLY 1984), qui consiste à remplacer la tension continue appliquée entre les électrodes par une tension alternative. Cependant, cette technique est réservée aux domaines de fréquence où l'interaction directe entre le rayonnement et le plasma est négligeable. C'est le cas pour l'infra-rouge et le visible (GUDEMAN et al 1985). Par contre, cette méthode perd beaucoup de son intérêt dans le domaine millimétrique, où les figures d'onde stationnaire sont alors modulées au même titre que l'absorption moléculaire, donnant lieu à des signaux parasites plus grands que les signaux recherchés. D'autre part, dans ce domaine où l'élargissement des raies est principalement collisionnel, le décalage en fréquence par effet Doppler est faible devant la largeur de raie, et la modulation est peu efficace.

Bien que la densité ionique y soit relativement faible, c'est dans la colonne positive que, dans les conditions normales, on obtient les densités de colonne les plus élevées, car elle occupe la majeure partie du tube à décharge ;

- Dans la lumière négative, le champ électrique est très faible, et l'effet Doppler est toujours négligeable (DE LUCIA et al 1983). De plus, la densité ionique est de 5 à 10 fois supérieure à celle de la colonne positive. Cependant, dans les conditions habituelles, la longueur occupée par la lumière négative est très faible (de l'ordre de quelques centimètres), et les avantages de la lumière négative ne pourront être exploités que dans des configurations spéciales permettant d'étendre sa longueur.

III-B-1) Spectroscopie millimétrique au sein de la colonne positive

C'est la colonne positive qui a été tout d'abord exploitée par WOODS et ses collaborateurs (WOODS 1973, 1983, SAYKALLY et WOODS 1981), et qui a permis la première détection au laboratoire d'un ion, CO^+ , par spectroscopie millimétrique (DIXON et WOODS 1975). La technique, développée par différents groupes, a rapidement permis d'observer



Longueur de la cellule : 3 m
Diamètre : 15 cm
Intensité du courant : 0,01 à 1 A
Haute tension : 1 à 2 kV
Pression : 1 à 100 mTorr

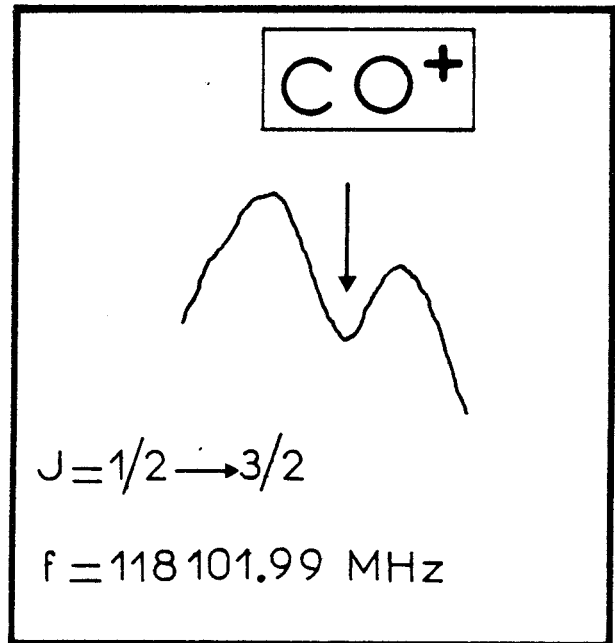


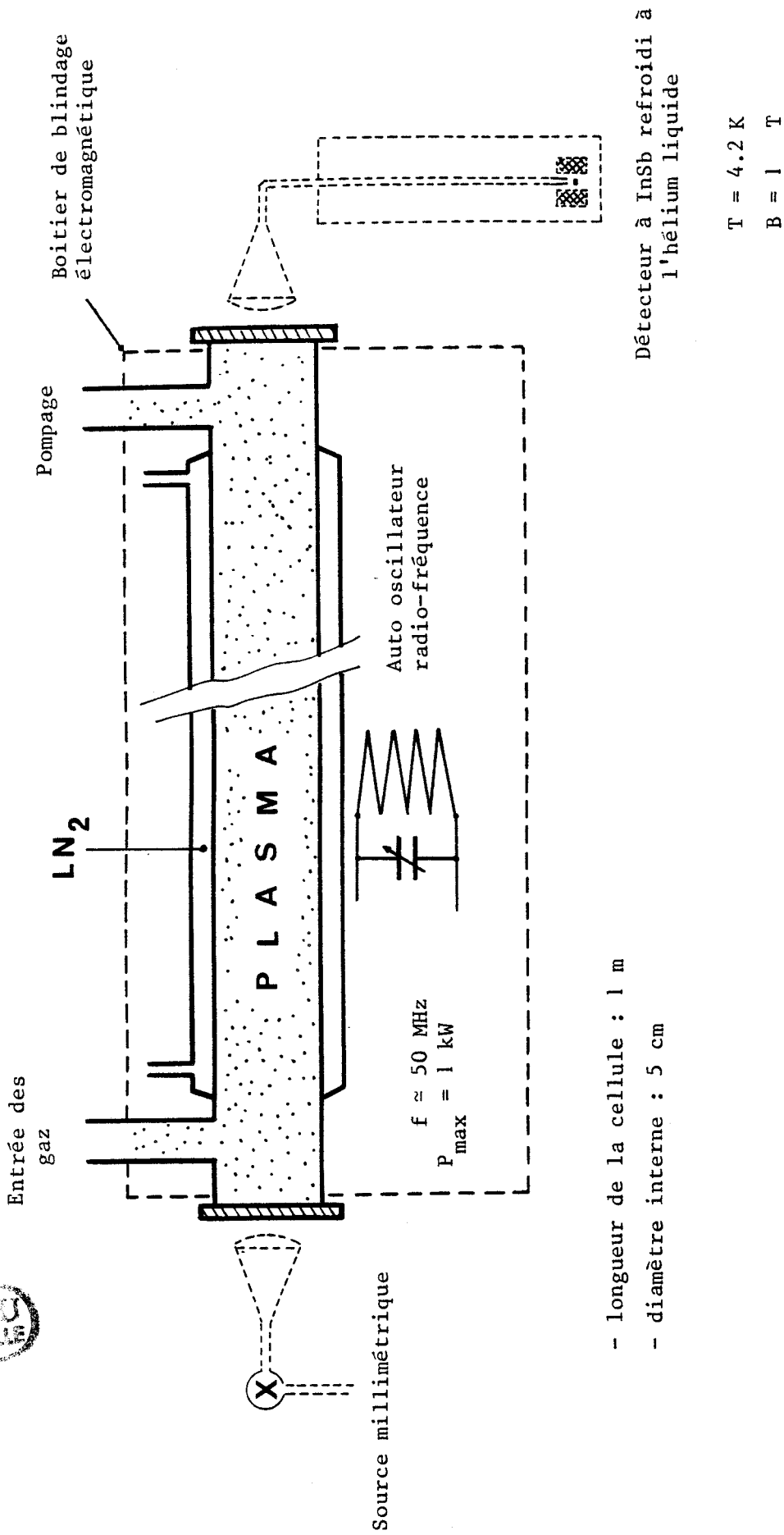
Figure III.3 - Colonne positive d'une décharge lumineuse

d'autres ions, tels que HCO^+ (WOODS et al 1975, SASTRY et al 1981-a), N_2H^+ (SAYKALLY et al 1976-a, SASTRY et al 1981-b), HOC^+ (GUDEMAN et WOODS 1982) et HCS^+ (GUDEMAN et al 1981). Cette région de la décharge électrique est également riche en radicaux libres et espèces métastables. C'est ainsi qu'on a pu y détecter HNC (SAYKALLY et al 1976-b), $\text{CO } a^3\Pi$ (SAYKALLY 1977), CN (DIXON et WOODS 1977, SKATRUD et al 1983), CCH (SASTRY et al 1981-c, GOTTLIEB et al 1983-a), C_3N et C_4H (GOTTLIEB et al 1983-b), C_3H (GOTTLIEB et al 1985), $\text{H}-\text{C}\ddot{\text{C}}\text{C}-\text{H}$ (THADDEUS et al 1986), CCO (YAMADA et al 1985), C_3O (TANG et al 1985), ainsi que de très nombreux radicaux libres diatomiques tels que CF, CCl, SiF, SiCl, SiN, GeF, BCl, PCl, PF, FeO ou polyatomiques tels que DO_2 , HSO, ClSO, PH_2 , PF_2 , CF_3 (HIROTA 1985 et références incluses). Enfin, la colonne positive se prête également à l'observation d'espèces dans des niveaux de vibration excités, neutres comme CN (SKATRUD et al 1983), HCN, HNC, HC_3N , SiO (SAYKALLY 1977), ou chargées comme HCO^+ (GUDEMAN 1982).

La figure III-3 présente un schéma de la cellule d'absorption utilisée par WOODS (DIXON et WOODS 1975), ainsi que l'enregistrement "historique" de la transition de CO^+ . Les différents dispositifs qui ont été développés par la suite dans divers groupes reposent sur les mêmes principes de base : la décharge est établie entre deux électrodes creuses, et elle est caractérisée par un courant relativement élevé (quelques centaines de mA) et une tension modérée (1 à 2 kV). Une circulation de fluide réfrigérant (le plus souvent de l'azote liquide ou de l'azote gazeux froid) permet de refroidir les parois de la cellule, lorsque la nature des gaz utilisés n'impose pas de contraintes liées à leur température de condensation.

III-B-2) Spectroscopie millimétrique au sein d'une décharge radio- fréquence

Bien que la colonne positive se soit révélée très favorable à l'observation d'espèces instables, la présence d'électrodes risque parfois de poser de sérieux problèmes, qu'il s'agisse de l'apparition d'étincelles liée à l'état de surface des électrodes, et qui perturbe le fonctionnement du spectromètre (WOODS 1973) ou simplement de corrosion



- longueur de la cellule : 1 m
- diamètre interne : 5 cm

Figure III.4 - Décharge radio-fréquence

des électrodes en présence d'espèces chimiques particulièrement réactives.

Nous avons développé au laboratoire un type de décharge qui nous libère de ces difficultés. Il s'agit d'une décharge radio-fréquence sans électrodes, excitée de l'extérieur de la cellule par la bobine d'un générateur radio-fréquence. Le dispositif utilisé a déjà été décrit en détail (IMOULOUDENE 1981), et ses caractéristiques principales figurent dans les articles n° 1 (page 129) et n° 2 (page 137). La figure III-4 présente un schéma général de la cellule d'absorption. Une version récente de l'oscillateur radio-fréquence nous permet maintenant de disposer d'une puissance maximum de 1 kW, et on estime qu'environ 50 % de la puissance est absorbée par le gaz, cette proportion dépendant de la nature du gaz. Ceci correspond à une puissance maximum de $0,25 \text{ W/cm}^3$ dans le gaz, ce qui est très nettement supérieur aux valeurs accessibles dans la colonne positive ($p \approx 0,04 \text{ W/cm}^3$). Une telle densité de puissance n'est pas nécessaire pour une simple protonation, comme dans le cas de HCO^+ (article n° 2, page 137), mais elle s'est révélée indispensable lorsque le mécanisme de formation est plus complexe, comme c'est le cas pour HCS^+ (article n° 10, page 199) ou pour exciter des niveaux de vibration élevés.

Nous avons pu estimer la densité électronique dans la décharge radio-fréquence en mesurant l'indice de réfraction du milieu ionisé, par l'intermédiaire du déphasage qu'induit la présence de plasma sur l'onde millimétrique. En effet, l'indice de réfraction du plasma s'écrit : (HEALD et WHARTON 1965, WOODS 1983-a)

$$n = \left[1 - \frac{N_e e^2}{4\pi^2 m_e \nu_0^2} \right]^{1/2} \quad (\text{III-2})$$

pour des fréquences ν_0 élevées.

Pour des plasmas faiblement ionisés tels que ceux qui nous intéressent, ν_0 est toujours très supérieur à la fréquence plasma définie par :

$$v_p^2 = \frac{N_e e^2}{4\pi^2 m \epsilon_0}$$

et l'indice de réfraction prend la forme :

$$n = 1 - \frac{N_e e^2}{8\pi^2 m \epsilon_0 v_o^2} \quad (\text{III-3})$$

Le déphasage $\Delta\phi$ introduit par la traversée d'une longueur ℓ de plasma d'indice moyen n , sur une onde de fréquence v_o , s'écrit :

$$\Delta\phi = \frac{2\pi(n-1)v_o \ell}{c} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 mc} \frac{N_e \ell}{v_o} \quad (\text{III-4})$$

La densité électronique moyenne du plasma est donc reliée à $\Delta\phi$ par :

$$N_e = \frac{4\pi\epsilon_0 mc}{e^2} \frac{\Delta\phi \cdot v_o}{\ell} \quad (\text{III-5})$$

soit : $N_e = 1.183 \cdot 10^6 \frac{\Delta\phi \cdot v_o}{\ell}$ en unités S.I. (III-6)

Pour mesurer le déphasage $\Delta\phi$, on transforme la cellule d'absorption en un résonateur, en remplaçant les fenêtres de transmission par des miroirs plans et on mesure le décalage de la fréquence de résonance de la cavité lorsqu'on allume la décharge. Les déphasages mesurés conduisent à des densités électroniques moyennes de l'ordre de quelques 10^{10} électrons par cm^3 , la densité électronique dépendant de la nature du gaz et de la puissance de la décharge. Ces résultats sont très voisins de ceux obtenus dans une colonne positive (SAYKALLY et WOODS 1981, WOODS 1983-a).

Au cours des premiers essais, nous nous sommes rapidement rendu compte que la décharge radio-fréquence était extrêmement favorable à l'étude de molécules dans des états de vibration très excités. C'est ainsi que nous avons pu observer un grand nombre de molécules diatomiques dans des états de vibration très élevés. Les résultats sont rassemblés dans le tableau III-2 où figurent les ordres de grandeur de l'énergie de vibration du niveau vibrationnel le plus élevé qu'on ait observé et, à titre de comparaison de l'énergie de dissociation.

Tableau III-2

Molécules diatomiques observées dans des états de vibration excités.

	V_{\max}	E_v (cm^{-1})	E dissociation (cm^{-1})	Références
CS	20	23 500	59 000	Articles n° 1 et 6
SO	8	9 500	43 000	Article n° 6
CN	9	18 500	43 000	Article n° 21
NS	5	6 500	39 000	Non publié
OH	4	15 000	35 000	Non publié
CO	40	66 000	90 000	Article n° 20
CO ⁺	4	9 500	43 000	Articles n° 5 et 7

On peut noter que les résultats obtenus sur CO⁺ constituent, avec les satellites de vibration de HCO⁺ mesurés par le groupe de WOODS (GUDEMAN 1982, WOODS 1983-a), les seules observations de raies rotationnelles d'ions moléculaires dans des états de vibration excités. Nous avons également observé des transitions de rotation de molécules polyatomiques telles que OCS, SO₂, S₂O, (SO)₂ et HCN dans différents états de vibration correspondant à des énergies de l'ordre de 6000 cm^{-1} . Notons enfin, à titre d'anecdote que, dans le cas de HCN, en remplaçant les fenêtres de transmission de la cellule d'absorption par des miroirs nous avons pu détecter une faible émission laser ($p \approx 1$ mW). La tempé-

rature de vibration, estimée à partir des rapports d'intensités de raies correspondant à des niveaux successifs de vibration, varie suivant les cas entre 2000 et 4000 K ($T_v = 4200$ K pour CS, 2600 K pour SO, 2000 K pour CO^+), alors que dans une colonne positive, elle ne dépasse pas 2000 K (SAYKALLY 1977, WOODS 1983-a-b).

La décharge radio-fréquence est également une technique très efficace de production de radicaux libres. L'un des meilleurs exemples est probablement la détection du radical CH qui, bien que connu au laboratoire par son spectre optique (HERZBERG et JOHNS 1969) et L.M.R. (EVENSON et al 1971, HOUGEN et al 1978, BROWN et al 1983), avait fait l'objet de nombreuses recherches infructueuses en spectroscopie micro-onde classique. En effet, seules les transitions entre niveaux hyperfins du doublet Λ fondamental ($^2\Pi_{1/2}$, $J = 1/2$) avaient été détectées en radioastronomie (RYDBECK et al 1973, 1974, TURNER et ZUCKERMAN 1974). Nous avons pu observer le spectre de CH en effectuant une décharge radio-fréquence dans divers mélanges gazeux, et les résultats obtenus sont présentés dans l'article n° 8, page 185.

La chimie relativement complexe qui se développe au sein d'une décharge électrique permet parfois de choisir, pour la synthèse d'un radical, un précurseur favorable à l'étude des différents isotopomères de ce radical. Deux exemples sont significatifs de cette démarche :

- Le radical CN a été observé dans une décharge continue dans un mélange de cyanogène et d'azote (DIXON et WOODS 1977) ou d'azote et de méthane (SKATRUD et al 1983). Nous avons utilisé un mélange de monoxyde de carbone, d'azote et d'hélium et, le monoxyde de carbone enrichi en ^{13}C étant disponible facilement et à un prix raisonnable, nous avons pu mesurer le spectre de ^{13}CN dans divers états de vibration. Les résultats en sont présentés dans les articles n° 11 (page 203) et n° 21 (page 277) ;
- De même, le radical CCH a été observé soit dans un mélange d'acétylène et d'hélium (GOTTLIEB et al 1983-a), soit dans un mélange de monoxyde de carbone, de méthane et d'hélium (SASTRY et al 1981-c). En remplaçant le méthane par du méthane deutéré, nous avons pu observer le spectre de CCD. Nous avons également détecté ce radical, mais en plus

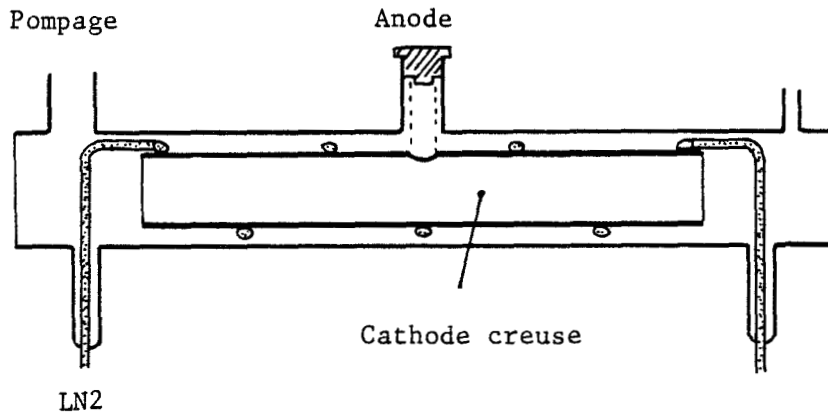
faible quantité, dans un mélange de monoxyde de carbone, deutérium et hélium. Les résultats sont présentés dans l'article n° 14 (page 219).

Enfin, il est apparu que des radicaux relativement complexes pouvaient survivre dans une décharge électrique. Très récemment, THADDEUS et ses collaborateurs (1986) ont pu observer au laboratoire des transitions du cyclopropénylidène $\text{H}-\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\text{C}\text{C}-\text{H}$, au sein d'une décharge dans un mélange d'acétylène et d'hélium. Nous avons poursuivi leur étude et abouti à une détermination complète des constantes moléculaires, en utilisant une décharge radio-fréquence très faible dans l'allène C_3H_4 . Les résultats sont présentés dans l'article n° 22 (page 285). Ce nouveau précurseur nous a permis d'augmenter le taux de production de C_3H_2 de deux ordres de grandeur, si bien qu'il doit être possible de détecter les formes substituées en ^{13}C en abondance naturelle.

III-B-3) Spectroscopie millimétrique au sein de la lumière négative

Si la colonne positive et la décharge radio-fréquence donnent des résultats très satisfaisants pour la production de radicaux libres, la densité électronique y reste relativement faible, et constitue donc une limite sévère pour l'observation d'ions moléculaires. Cependant, la lumière négative, où la densité électronique est beaucoup plus forte, a, dans une décharge normale, une extension beaucoup trop limitée pour être utilisable. Deux dispositifs permettant d'étendre la lumière négative et de bénéficier ainsi des concentrations électroniques élevées qui peuvent y régner ont été développés. Il s'agit d'une part de la cathode creuse, utilisée depuis longtemps en spectroscopie optique, d'autre part, d'une décharge électrique où la lumière négative est confinée par un champ magnétique axial.

L'effet de confinement des électrons primaires dans une cathode creuse peut s'expliquer qualitativement d'une manière assez simple. En effet, ces électrons sont accélérés dans l'espace sombre cathodique où règne un champ électrique intense (figure III-2) et forment alors un faisceau perpendiculaire à la cathode. Ce faisceau, qui disparaît par



Longueur de la cellule : 1 m
Intensité du courant : 0,1 à 1 A
Pression : 10 à 100 mTorr

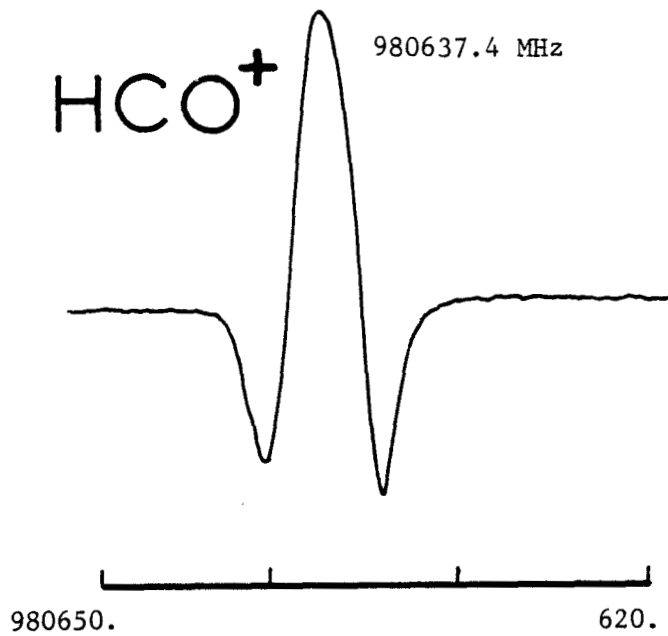
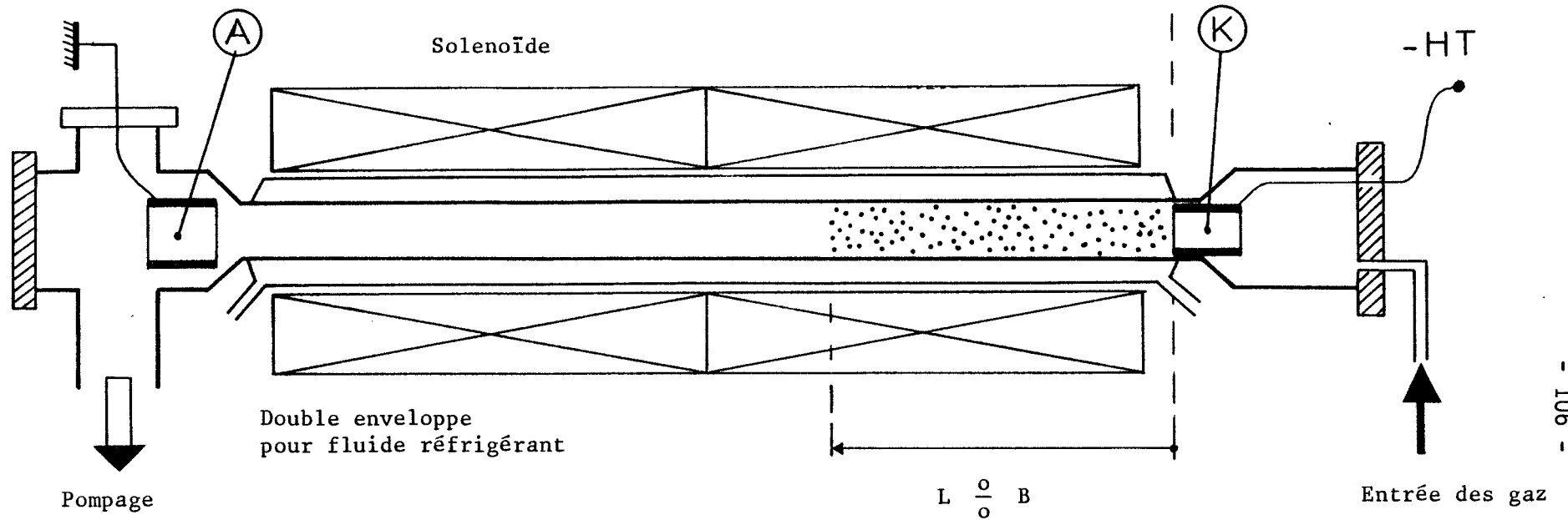


Figure III.5 - Décharge en cathode creuse

diffusion ambipolaire dans le cas d'une cathode plane, est au contraire focalisé dans le cas d'une cathode concave, ce qui entraîne une augmentation de la densité ionique dans la lumière négative. La figure III-5 présente le dispositif mis au point par VAN DEN HEUVEL et DYMANUS (1982), et qui leur a permis d'observer, à des fréquences de l'ordre du THz, des transitions de rotation pure de HCO^+ , CO^+ , N_2H^+ (VAN DEN HEUVEL et DYMANUS 1982), puis OH^+ (BEKOOY et al 1985). Un dispositif analogue a permis la détection de la transition $2_{20}-2_{21}$ de H_2D^+ , à 156 GHz (SAITO et al 1985).

L'autre technique consiste à appliquer à la lumière négative un champ magnétique axial. Sous l'action de ce champ, de l'ordre de quelques centaines de Gauss, les électrons primaires à haute énergie sont confinés le long de l'axe de la cellule et la diffusion ambipolaire est fortement limitée. Dans ces conditions, on bénéficie de deux facteurs favorables, l'augmentation du taux d'ionisation dans la lumière négative, et l'extension de cette lumière négative à la majeure partie du tube à décharge. L'efficacité de cette technique a été démontrée par BOWMAN et al (1982) qui ont pu ainsi détecter l'ion NO^+ , bien que son moment dipolaire électrique soit faible (JUNGEN et LEFEBVRE-BRION 1970, BILLINGSLEY 1973). Dans le dispositif utilisé, la longueur de la lumière négative peut atteindre 1m75, pour un champ de confinement d'environ 150 Gauss. Le gain obtenu par rapport à la spectroscopie dans une colonne positive, estimé en observant des ions déjà connus tels que HCO^+ et N_2H^+ , est de 1 à 2 ordres de grandeur (DE LUCIA et al 1983), et cette technique, reprise par différents groupes, s'est révélée extrêmement fructueuse puisqu'elle a permis la détection, en quelques années, de transitions rotationnelles de nombreux ions moléculaires : HOC^+ (BLAKE et al 1983) et DOC^+ (article n° 18, page 239), plusieurs formes isotopiques de ArD^+ (BOWMAN et al 1983) et KrD^+ (WARNER et al 1984-a), H_2D^+ (article n° 12, page 211, WARNER et al 1984-b), HCO_2^+ et DCO_2^+ (articles n° 13, page 215 et n° 19, page 245), H_3O^+ (article n° 16, page 227), SO^+ (WARNER et al 1985), et HCNH^+ (article n° 17, page 233).

Le dispositif développé au laboratoire est très similaire à celui mis au point par DE LUCIA et ses collaborateurs. La figure III-6 en présente le schéma de principe. La cellule est un tube de pyrex de 1 m de longueur et 5 cm de diamètre interne. Une double enveloppe permet,



Haute tension : 1500 à 3500 V
Courant de décharge : 1 à 10 mA
Champ magnétique de confinement : ≤ 400 G
Longueur de la cellule : 1 m
Diamètre interne : 5 cm

Pression des gaz :
Gaz réactants : $\approx 0,1$ mTorr
Gaz tampon (Argon) : ≈ 1 à 10 mTorr

Figure 111.6 - Lumière négative étendue par confinement magnétique des électrons

par circulation d'un fluide réfrigérant convenable, de refroidir la cellule jusqu'à la température de l'azote liquide. Les conditions typiques de fonctionnement de la décharge correspondent à des tensions entre électrodes de l'ordre de 1,5 à 3,5 kV, pour des courants de décharge de quelques mA, et la figure III-7 présente l'allure de la caractéristique courant-tension. Ce mode de fonctionnement, dit "décharge luminescente anormale", est très différent de celui qu'on rencontre habituellement dans une colonne positive ("décharge luminescente normale"), où la tension est pratiquement indépendante du courant, qui est en général 10 à 100 fois plus intense que dans la décharge anormale (figure III-3). Le champ magnétique axial de confinement est produit par un solénoïde coaxial à la cellule, de 85 cm de long, constitué de 5 couches de fil de cuivre émaillé, et refroidi par circulation d'azote liquide. Il peut atteindre 400 Gauss. L'influence du champ magnétique sur l'intensité des signaux observés est tout à fait déterminante, comme le montrent les enregistrements présentés sur la figure III-8.

La figure III-9 met en évidence le double rôle du champ magnétique de confinement. Les résultats qu'elle présente ont été obtenus de la façon suivante : un champ magnétique transversal local, appliqué à l'aide d'un aimant permanent, perturbe le mouvement des électrons confinés dans la lumière négative. Dans la zone d'application de ce champ, la lumière négative prend fin, et le reste de la cellule est occupé par la colonne positive. Pour un champ magnétique de confinement donné, on peut donc, en déplaçant l'aimant le long de la cellule, faire varier la longueur de la lumière négative. Les courbes a et b de la figure III-9 montrent que le signal observé est proportionnel à la longueur de la lumière négative. Mais elles montrent également que, à longueur donnée, le signal, et donc la densité de colonne des ions moléculaires dépend fortement du champ magnétique de confinement. Ces résultats confirment les observations de DE LUCIA et al (1983) selon lesquelles les avantages de ce dispositif consistent non seulement en une extension de la lumière négative, mais aussi en une augmentation de la densité des électrons responsables de l'ionisation.

Bien que la technique du confinement magnétique ait été particulièrement fructueuse, elle comporte un certain nombre de limitations.

Décharge dans H₂ à 150 mTorr

- a) avec champ magnétique : B = 500 G
- b) sans champ magnétique

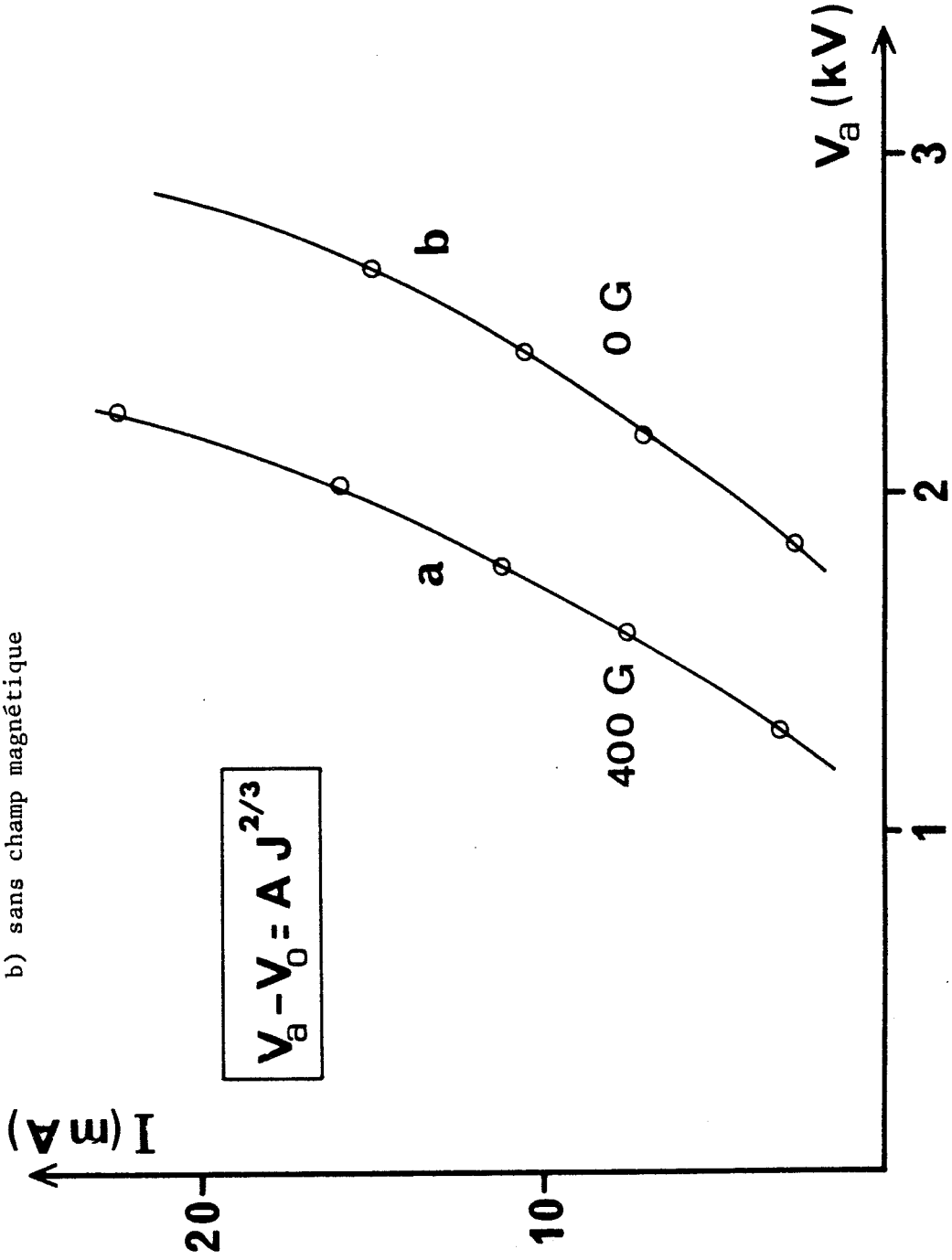
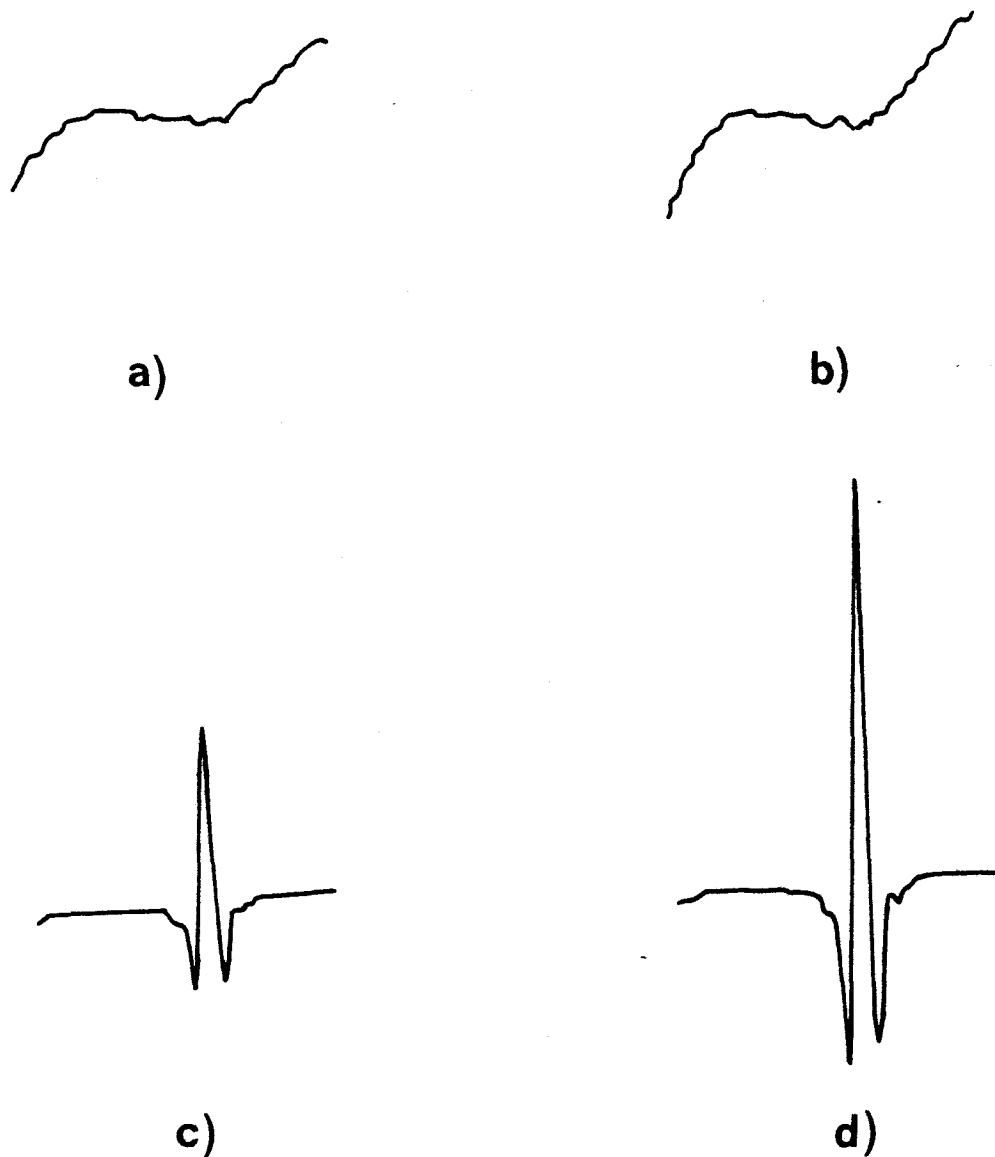


Figure III.7 - Caractéristique courant-tension de la décharge



N_2H^+ : Transition $J = 3 \rightarrow 4$; $f = 372672$ MHz

$P(N_2) \approx 5 \cdot 10^{-3}$ mTorr ; $P(H_2) \approx 10^{-2}$ mTorr ; $P(Ar) = 4$ mTorr

Conditions de décharge : $V = 1,4$ kV ; $I = 12$ mA

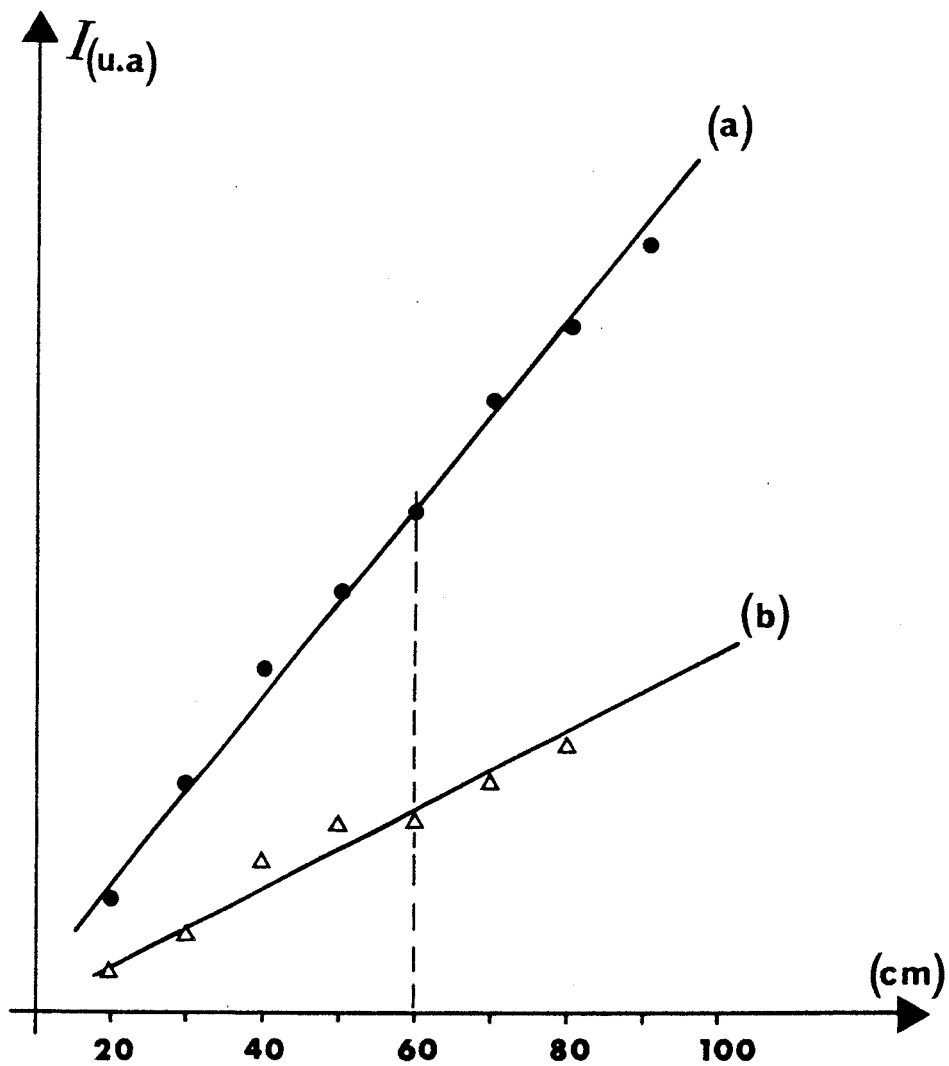
Constante de temps de la détection synchrone : $\tau = 30$ ms

Champ magnétique : a) $B = 0$ G ; b) $B = 40$ G ; c) $B = 160$ G ; d) $B = 350$ G

Calibre de la détection synchrone : a) 10 mV ; b) 30 mV ; c) 100 mV

d) 100 mV

Figure III.8 - Influence du champ magnétique de confinement sur le signal observé



Transition : $J = 1 \rightarrow 2$ de DCO^+ ($f \approx 144$ GHz)

Pression totale : 10 mTorr

Composition du mélange : $\text{D}_2 : \text{CO} : \text{Ar} = 1 : 1 : 200$

Tension aux bornes de la décharge : 1550 V

Champ magnétique : a) $B = 340$ G

b) $B = 250$ G

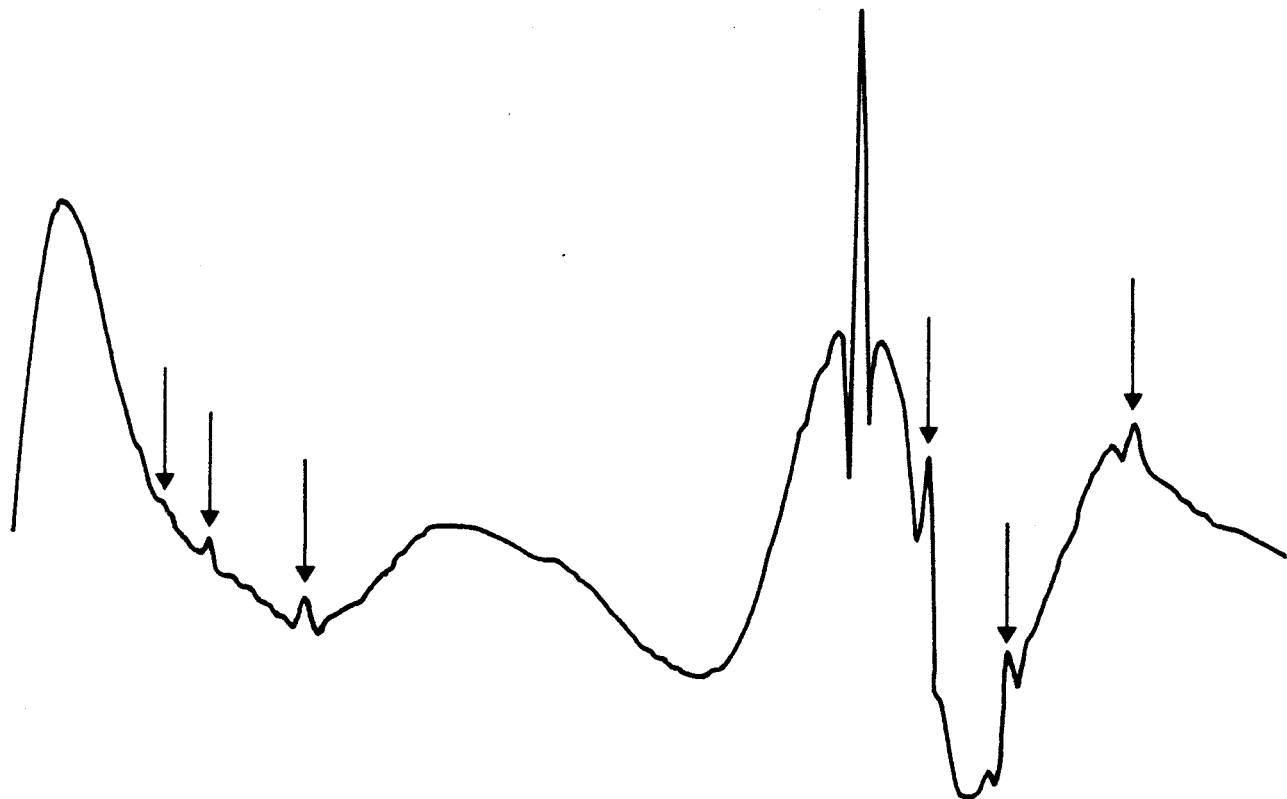


Figure III.9 - Intensité du signal en fonction de la longueur de la lumière négative

On peut remarquer en effet que, mis à part NO^+ (BOWMAN et al 1982) et SO^+ (WARNER et al 1985), la plupart des ions observés sont des formes protonées de molécules stables. Encore faut-il signaler que, dans le cas de SO^+ , on observe cet ion indifféremment dans la colonne positive et dans la lumière négative (WOODS 1985). De même, l'ion HCS^+ , que nous avons pu observer facilement dans la décharge radio-fréquence à forte puissance (article n° 10, page 199), n'a été que très difficilement détecté dans la lumière négative. L'ensemble de ces résultats s'explique probablement en remarquant que la densité de puissance dans la lumière négative est très faible ($p \approx 8 \text{ mW/cm}^3$), alors qu'une densité de puissance relativement élevée semble nécessaire pour initier des réactions plus complexes qu'une simple protonation.

La présence d'un champ magnétique de confinement constitue un autre inconvénient du dispositif étudié, puisqu'il limite son utilisation aux seuls ions diamagnétiques. C'est le cas évidemment de toutes les formes protonées de molécules à couches fermées, mais aussi de NO^+ dont l'état fondamental est $^1\Sigma$. L'état fondamental de SO^+ est un état $^2\Pi$, correspondant à un cas (a) de Hund presque pur. L'effet Zeeman sur les niveaux $^2\Pi_{1/2}$ est donc presque nul, et les transitions observées ($J = 1/2 \rightarrow 3/2$, $3/2 \rightarrow 5/2$ et $9/2 \rightarrow 11/2$ dans $^2\Pi_{1/2}$) ne sont donc pas affectées par le champ magnétique.

Si on s'intéresse à un ion paramagnétique, il est encore possible d'observer des transitions puisque le champ magnétique créé par le solénoïde est relativement homogène, et que les composantes Zeeman ne sont donc pas trop élargies. Cependant, l'intensité totale de la raie en champ nul est alors partagée entre les différentes composantes Zeeman, ce qui détériore la limite inférieure de détection du spectromètre. D'autre part, le champ magnétique n'étant pas connu avec précision, la détermination de la fréquence d'absorption en champ magnétique nul est parfois difficile. Les états $^2\Sigma$ constituent cependant un cas favorable, car, pour les transitions du type $J = N + 1/2 \rightarrow J + 1 = N + 3/2$; $M = \pm J \rightarrow M' = \pm(J+1)$, on constate que les deux niveaux connectés par transition sont affectés de la même façon par l'effet Zeeman, et que la fréquence de cette transition est donc insensible au champ magnétique. La figure III-10 présente à titre d'exemple l'enregistrement des transitions $N = 2 \rightarrow 3$; $J = 5/2 \rightarrow 7/2$ de CO^+ , au voisinage de 354 GHz.



Pression totale : 5 mTorr (CO : Ar = 1 : 100)

Caractéristiques de la décharge : V = 1,6 kV ; I = 4 mA

Champ magnétique : B \approx 200 G

Les flèches indiquent les différentes composantes Zeeman observées.

La raie à la fréquence en champ nul correspond aux transitions :

$$N = 2 \rightarrow 3 ; J = 5/2 \rightarrow 7/2 ; M = \pm 5/2 \rightarrow \pm 7/2$$



Figure III.10 - Transitions $N = 2 \rightarrow 3$ de CO^+ en présence d'un champ magnétique de confinement

On constate qu'un signal relativement intense subsiste à la fréquence en champ nul, et qu'un certain nombre de raies satellites, dont la fréquence dépend du champ magnétique, apparaissent. L'identification complète de ces composantes n'a pas été entreprise, puisqu'il s'agissait ici simplement d'illustrer la possibilité d'observer un signal à la fréquence en champ nul. Il faut signaler en outre que, pour des valeurs du champ magnétique aussi élevées, les niveaux $J = N \pm 1/2$ (à l'exception des niveaux $J = N + 1/2, M = \pm J$) sont mélangés et que les composantes Zeeman observées ne peuvent plus être attribuées exclusivement à la transition $J = 5/2 \rightarrow 7/2$.

Bien que cet exemple montre la possibilité, dans des cas favorables, d'observer des ions à couches ouvertes avec ce dispositif, il est clair que la cathode creuse est probablement beaucoup mieux adaptée à l'observation de ce type d'ion dans la lumière négative.

RÉFÉRENCES DU CHAPITRE III

- AMANO T., HIROTA E. et MORINO Y. (1967) *J. Phys. Soc. Jap.* 22, 399.
- AMANO T., SAITO S., HIROTA E. et MORINO Y. (1969) *J. Mol. Spectr.* 32, 97.
- BADAREU E. et POPESCU I. (1968) *Gaz ionisés - Décharges électriques dans les gaz* (Editions Dunod-France).
- BEKOOY J.P., VERHOEVE P., MEERTS W.L. et DYMANUS A. (1985) *J. Chem. Phys.* 82, 3868.
- BILLINGSLEY F.P. (1973) *Chem. Phys. Lett.* 23, 160.
- BLAKE G.A., HELMINGER P., HERBST E. et DE LUCIA F.C. (1983) *Astrophys. J.* 264, L69.
- BOWMAN W.C., HERBST E. et DE LUCIA F.C. (1982) *J. Chem. Phys.* 77, 4261.
- BOWMAN W.C., PLUMMER G.M., HERBST E. et DE LUCIA F.C. (1983) *J. Chem. Phys.* 79, 2093.
- BROWN R.D., GODFREY P.D., MC GILBERY D.C. et CROETS J.G. (1981) *Chem. Phys. Lett.* 84, 437.
- BROWN J.M. et EVENSON K.M. (1983) *J. Mol. Spectr.* 98, 392.
- COSTAIN C.C. (1957) *Can. J. Phys.* 35, 241.
- COXON J.A., SASTRY K.V.L.N., AUSTIN J.A. et LEVY D.H. (1979) *Can. J. Phys.* 57, 619.
- DARDI P.S. et DYKSTRA C.E. (1980) *Astrophys. J.* 240, L171.
- DE LUCIA F.C., HERBST E., PLUMMER G.M. et BLAKE G.A. (1983) *J. Chem. Phys.* 78, 2312.
- DESTOMBES J.L. et MARLIERE C. (1973) *Comptes Rendus Acad. Sc.* 277B, 427.
- DIXON T.A. et WOODS R.C. (1975) *Phys. Rev. Lett.* 34, 61.
- DIXON T.A. et WOODS R.C. (1977) *J. Chem. Phys.* 67, 3956.
- ENDO Y., SAITO S. et HIROTA E. (1981) *J. Chem. Phys.* 75, 4379.
- EVENSON K.M., RADFORD H.E. et MORAN M.M. Jr. (1971) *Appl. Phys. Lett.* 18, 426.

- GOTTLIEB C.A., GOTTLIEB E.W. et THADDEUS P. (1983-a) *Astrophys. J.*, 264, 740.
- GOTTLIEB C.A., GOTTLIEB E.W., THADDEUS P. et KAWAMURA H. (1983-b) *Astrophys. J.* 275, 916.
- GOTTLIEB C.A., VRTILEK J.M., GOTTLIEB E.W., THADDEUS P. et HJALMARSON Å. (1985) *Astrophys. J.* 294, L55.
- GUDEMAN C.S., HAESE N.N., PILTCH N.D. et WOODS R.C. (1981) *Astrophys. J.* 246, L47.
- GUDEMAN C.S. (1982) *Thèse - Université du Wisconsin (U.S.A.)*.
- GUDEMAN C.S. et WOODS R.C. (1982) *Phys. Rev. Lett.* 48, 1344.
- GUDEMAN C.S. et SAYKALLY R.J. (1984) *Ann. Rev. Phys. Chem.* 92, 219.
- GUDEMAN C.S., MARTNER C.C. et SAYKALLY R.J. (1985) *Chem. Phys. Lett.* 122, 108.
- HAESE N.N. et WOODS R.C. (1979) *Chem. Phys. Lett.* 61, 396.
- HEALD M.A. et WHARTON C.B. (1965) *Plasma diagnostics with microwave (Wiley)*.
- HERZBERG G. et JOHNS J.W.C. (1969) *Astrophys. J.* 158, 399.
- HILLIER I.H., KENDRICK J. et GUEST M.F. (1975) *Mol. Phys.* 30, 1133.
- HIROTA E. (1985) *High Resolution Spectroscopy of Transient Molecules (Springer Verlag)*.
- HOUGEN J.T., MUCHA J.A., JENNINGS D.A. et EVENSON K.M. (1978) *J. Mol. Spectr.* 72, 463.
- IMOULOUDENE N.E. (1981) *Thèse de 3^{ème} cycle - Université de Lille*.
- JOHNSON M.A., ALEXANDER M.L., HERTEL I. et LINEBERGER W.C. (1984) *Chem. Phys. Lett.* 105, 374.
- JUNGEN Ch. et LEFEBVRE-BRION H. (1970) *J. Mol. Spectr.* 33, 520.
- KEWLEY R., SASTRY K.V.L.N., WINNEWISSER M. et GORDY W. (1963) *J. Chem. Phys.* 39, 2856.
- KOLBE W.F. et LESKOVAR B. (1985) *Rev. Sci. Instr.* 56, 1577.
- KROTO H.W. et SUFFOLK R.J. (1972) *Chem. Phys. Lett.* 15, 245 ; 17, 213.

- KROTO H.W., LANDSBERG B.M., SUFFOLK R.J. et VODDEN A. (1974) *Chem. Phys. Lett.* 29, 265.
- LEE T.J. et SCHAEFER H.F. (1984) *J. Chem. Phys.* 80, 2977.
- LOW W. et RAMBERG Y. (1955) *Bull. Res. Counc. Israel* 5A, 40.
- MOCKLER R.C. et BIRD G.R. (1955) *Phys. Rev.* 98, 1837.
- PICKETT H.M. et BOYD T.L. (1978) *Chem. Phys. Lett.* 58, 446.
- POWELL F.X. et LIDE D.R. Jr. (1964) *J. Chem. Phys.* 41, 1413.
- POYNTER R.L. et BEAUDET R.A. (1968) *Phys. Rev. Lett.* 21, 305.
- RYDBERCK O.E.H., ELLDER J. et IRVINE W.M. (1973) *Nature* 246, 466.
- RYDBERCK O.E.H., ELLDER J., IRVINE W.M., SUME A. et HJALMARSON Å. (1974) *Astron. Astrophys.* 34, 479.
- SAITO S. (1969) *Bull. Chem. Soc. Jap.* 42, 667.
- SAITO S., KAWAGUCHI K. et HIROTA E. (1985) *J. Chem. Phys.* 82, 45.
- SASTRY K.V.L.N., HERBST E. et DE LUCIA F.C. (1981-a) *J. Chem. Phys.* 75, 4169.
- SASTRY K.V.L.N., HELMINGER P., HERBST E. et DE LUCIA F.C. (1981-b) *Chem. Phys. Lett.* 84, 286.
- SASTRY K.V.L.N., HELMINGER P., CHARO A., HERBST E. et DE LUCIA F.C. (1981-c) *Astrophys. J.* 251, L119.
- SAYKALLY R.J., DIXON T.A., ANDERSON T.G., SZANTO P.G. et WOODS R.C. (1976-a) *Astrophys. J.* 205, L101.
- SAYKALLY R.J., SZANTO P.G., ANDERSON T.G. et WOODS R.C. (1976-b) *Astrophys. J.* 204, L143.
- SAYKALLY R.J. (1977) *Thèse - Université du Wisconsin (U.S.A.)*.
- SAYKALLY R.J. et WOODS R.C. (1981) *Ann. Rev. Phys. Chem.* 32, 403.
- SCHÄFER E. et WINNEWISSER M. (1983) *Ber. Bunsenges Phys. Chem.* 87, 327.
- SKATRUD D.D., DE LUCIA F.C., BLAKE G.A. et SASTRY K.V.L.N. (1983) *J. Mol. Spectr.* 99, 35.
- TANG T.B., INOKUCHI H., SAITO S., YAMADA C. et HIROTA E. (1985) *Chem. Phys. Lett.* 116, 83.

- THADDEUS P., VRTILEK J.M. et GOTTLIEB C.A. (1985) *Astrophys. J.* 299, L63.
- THOMSON R. et DALBY F.W. (1968) *Can. J. Phys.* 46, 2815.
- TIEMANN E. (1974) *J. Mol. Spectr.* 51, 316.
- TOWNES C.H. et SCHAWLOW A.L. (1975) *Microwave Spectroscopy* (Dover Publications).
- TURNER B.E. et ZUCKERMAN B. (1974) *Astrophys. J.* 187, L59.
- VAN DEN HEUVEL F.C. et DYMANUS A. (1982) *Chem. Phys. Lett.* 92, 219.
- VON ENGEL A. (1965) *Ionized gases* (Clarendon Press - Oxford).
- WARNER H.E., CONNER W.T. et WOODS R.C. (1984-a) *J. Chem. Phys.* 81, 5413.
- WARNER H.E., CONNER W.T., PETRMICHL R.H. et WOODS R.C. (1984-b) *J. Chem. Phys.* 81, 2514.
- WARNER H.E., CARBALLO N. et WOODS R.C. (1985) *40th Annual Symposium on Molecular Spectroscopy - Columbus - Ohio (U.S.A.)*.
- WINNEWISSER M., SASTRY K.V.L.N., COOK R.L. et GORDY W. (1964) *J. Chem. Phys.* 41, 1687.
- WINNEWISSER M. (1971) *Zeit. für angew. Phys.* 30, 359.
- WINNEWISSER M. et WINNEWISSER B.P. (1974) *Zeit. Naturforsch.* 29a, 633.
- WOODS R.C. (1973) *Rev. Sc. Instr.* 44, 274 et 282.
- WOODS R.C. et DIXON T.A. (1974) *Rev. Sc. Instr.* 45, 1122.
- WOODS R.C., DIXON T.A., SAYKALLY R.J. et SZANTO P.G. (1975) *Phys. Rev. Lett.* 35, 1269.
- WOODS R.C. (1983-a) in "Molecular ions : Spectroscopy, structure and chemistry" T.A. MILLER et V.E. BONDYBEV Editeurs, p. 11 (North Holland).
- WOODS R.C. (1983-b) *J. Mol. Struct.* 97, 195.
- WOODS R.C. (1983-c) in "Molecular ions : Geometric and electronic structures" J. BERKOWIZ et K.O. GROENEVELD Editeurs, p. 11 (Plenum Press).
- WOODS R.C. (1985) *Communication privée*.
- YAMADA C., SAITO S., KAMORI H. et HIROTA E. (1985) *Astrophys. J.* 290, L65.

CONCLUSION

Dans ce travail, nous avons présenté un certain nombre de résultats concernant l'étude expérimentale, théorique et observationnelle d'ions moléculaires et de radicaux libres.

L'étude expérimentale n'a été possible qu'en mettant au point à la fois un spectromètre très sensible, automatisé, et fonctionnant sur une très large gamme de fréquence, et des techniques de production spécifiques des espèces recherchées. La spectroscopie au sein d'un plasma radio-fréquence nous a permis d'observer des radicaux libres à très courte durée de vie, tels que CN, CCD, et surtout CH, dont le spectre microonde avait fait l'objet de nombreuses recherches infructueuses, ainsi que quelques ions moléculaires (CO^+ , HCO^+ , HCS^+). Un des apports les plus spectaculaires de cette technique est probablement l'observation de spectres de rotation dans des niveaux de vibration très excités. Les résultats les plus significatifs concernant les ions moléculaires ont été obtenus au prix de deux modifications importantes : d'une part, la densité électronique dans la décharge électrique a été augmentée considérablement en remplaçant le plasma radio-fréquence par la lumière négative d'une décharge luminescente, étendue à tout le volume du tube à décharge par application d'un champ magnétique axial de confinement. D'autre part, l'utilisation d'une source puissante (carcinotron) dans le domaine submillimétrique a permis de conserver dans cette gamme de fréquence la bonne sensibilité dont nous disposions dans la gamme millimétrique, et de bénéficier ainsi complètement de l'augmentation de l'intensité des transitions avec leur fréquence.

L'interprétation des spectres observés a été effectuée en utilisant un hamiltonien effectif dont la forme générale est maintenant bien établie. Nous avons été amenés à examiner de façon plus précise un certain nombre de situations, telles que le cas des hydrures légers ($\text{CH X}^2\Pi$), où les effets de distorsion centrifuge sont particulièrement importants, ou celui des radicaux libres porteurs de plusieurs spins nucléaires ($^{13}\text{C}^{14}\text{N X}^2\Sigma$), pour lesquels la structure magnétique hyperfine perturbe profondément la structure fine. En analysant conjointement les spectres de diverses formes isotopiques d'une même molécule

dans différents états de vibration, nous avons pu déterminer la dépendance vibrationnelle des paramètres moléculaires, leur variation en fonction de la masse moléculaire, et mettre en évidence des termes correctifs à l'approximation de Born-Oppenheimer. Un tel travail a été effectué sur une molécule à couche fermée (CS), puis il a été étendu à des molécules à couches ouvertes (SO, CN, CO⁺). Enfin, pour des molécules polyatomiques (HCO⁺, HOC⁺), la structure moléculaire à l'équilibre a été estimée à partir de données concernant uniquement l'état fondamental de vibration, par la méthode "de substitution".

Le rôle privilégié des ions et des radicaux libres dans la chimie des nuages moléculaires étant maintenant bien établi, il est clair que nos résultats se situent pour une bonne partie à l'interface entre physique et astrophysique. L'étude au laboratoire de radicaux isotopiquement substitués, ¹³CN et CCD a conduit à leur détection dans le milieu interstellaire, et a mené à la détermination des rapports isotopiques ¹³C/¹²C et D/H pour ces molécules, dans différentes sources galactiques. La détermination de ces rapports isotopiques est un élément important pour la compréhension des processus de fractionnement isotopique et des mécanismes de formation de ces molécules. Les ions H₂D⁺, H₃O⁺ et HCNH⁺ que nous avons mis en évidence au laboratoire jouent un rôle essentiel dans les modèles actuels de chimie interstellaire. Si HCNH⁺ a été observé récemment, un important travail observationnel reste à faire pour H₂D⁺ et H₃O⁺ dont les seules transitions observables sont malheureusement proches d'une raie de la vapeur d'eau atmosphérique.

Bien que le milieu interstellaire ait été pendant un temps le seul laboratoire où on puisse synthétiser certaines molécules (ce fut longtemps le cas pour HCO⁺, HCO₂⁺, et c'est encore vrai pour SiC₂, HC₉N et HC₁₁N par exemple), la situation évolue cependant dans une direction favorable aux laboratoires terrestres, et les efforts conjugués des théoriciens et des spectroscopistes, de l'infra-rouge au domaine millimétrique, leur permettent maintenant de devancer l'observation radioastronomique, au moins dans certains cas. De tels résultats ne peuvent qu'être obtenus qu'au prix d'un couplage très étroit entre les différentes techniques, et c'est cette nécessité qui a poussé notre laboratoire à s'équiper d'un spectromètre à diodes laser qui sera

opérationnel très prochainement. Le choix des espèces à rechercher restera tributaire des calculs ab-initio, mais parmi les molécules les plus intéressantes, on peut signaler les formes protonées de molécules abondantes dans le milieu interstellaire (H_2COH^+ , HSO_2^+ , HOCS^+ , C_2H_3^+ , ...), les isomères d'espèces déjà détectées (CCNC, HCCNC, ...), et les ions moléculaires dont on pense qu'ils jouent un rôle important (ou leurs formes deutérées, s'ils ne sont pas polaires), tels que CH_3^+ , CH_5^+ , C_3H_2^+ , C_3H_3^+ .

Enfin, de nouveaux objets suscitent un intérêt très vif de la part des spectroscopistes : c'est ainsi que les premiers résultats concernant les ions négatifs viennent d'être publiés, qu'il s'agisse de calculs ab-initio sophistiqués (LEE et SCHAEFER 1985), ou de spectres infra-rouge (OWRUTSKY et al 1985, LIU et OKA 1986). Les résultats expérimentaux concernent OH^- ($X^1\Sigma$) dont le spectre de rotation pure tombe dans l'infra-rouge lointain, mais des ions tels que CN^- ou NH_2^- sont susceptibles d'être détectés en spectroscopie millimétrique et submillimétrique, d'autant que leurs structures et leurs moments dipolaires sont maintenant calculés avec une bonne précision (BOTSCHWINA 1986). L'étude des ions doublement chargés commence elle aussi à se développer, et des résultats expérimentaux ont été récemment obtenus sur le spectre ultra-violet de N_2^{2+} (COSSART et al 1985, COSSART et LAUNAY 1985). Bien que peu d'ions multichargés possèdent des états liés, il existe quelques cas favorables, dont CO^{2+} est un bon exemple. Avant d'entreprendre une recherche expérimentale dans le domaine infra-rouge ou millimétrique, une étude théorique s'impose, et le calcul du moment dipolaire, auquel s'intéressent les théoriciens (PAUZAT 1986) devrait fournir des éléments importants pour estimer la faisabilité de l'expérience. Bien que ces nouveaux types d'ions n'apparaissent pas explicitement dans les modèles de chimie interstellaire, rien ne permet d'affirmer qu'ils n'y jouent aucun rôle, et les astrophysiciens ne peuvent pas s'en désintéresser a priori (SARRE 1980, LEACH 1985).

Une autre espèce de molécules fait actuellement l'objet d'actives recherches multidisciplinaires : il s'agit des molécules aromatiques polycycliques (M.A.P.). Ces molécules ont été invoquées il y a quelque temps pour expliquer l'émission d'intenses bandes infra-rouges par les régions diffuses, et on a également émis l'idée qu'elles pourraient être

à l'origine des bandes diffuses non identifiées dans le domaine optique (LEGER et PUGET 1984, ALLAMANDOLA 1985). Ces molécules, relativement lourdes comme le coronène $C_{24}H_{12}$, résultent probablement du clivage du graphite lors d'une collision entre grains (bien qu'une formation par condensation de chaînes acétyléniques ne soit pas exclue). Elles sont la forme la plus stable de petits agrégats de carbone (30-100 atomes) dans le milieu hydrogéné et soumis au rayonnement ultra-violet caractéristique des régions diffuses, mais il est probable qu'elles existent également en quantité significative au sein des nuages moléculaires (OMONT 1986). Ces molécules peuvent être portées à haute température sans être détruites, soit par absorption d'un photon UV, soit par suite d'une réaction exothermique avec un ion, et elles se refroidissent soit par émission infra-rouge (à l'origine de leur détection), soit par évaporation des atomes périphériques, créant ainsi des sites radicalaires favorables à la fixation des groupements les plus abondants dans le milieu interstellaire (CH_3 , CH, OH, ...). Compte-tenu des caractéristiques très variées du milieu interstellaire, les M.A.P. apparaîtront donc probablement sous des formes diverses, neutres, radicalaires ou ionisées, ou encore contenant des hétéro-atomes (O, N) ou des radicaux. La recherche d'une signature spectroscopique caractéristique des M.A.P. est évidemment indispensable à leur identification, et une étude à moyenne résolution à l'aide d'un spectromètre IR embarqué (projet AROME) devrait fournir des données intéressantes, à condition que soient obtenus au laboratoire les résultats expérimentaux indispensables à l'interprétation des observations. Bien qu'a priori, la spectroscopie millimétrique et la radioastronomie paraissent moins bien adaptées que l'infra-rouge à l'étude de telles molécules, ces techniques pourraient probablement être mises à profit pour l'identification des formes radicalaires ou ionisées, ou des hydrocarbures simples, éventuellement cycliques, qui doivent résulter de la destruction des molécules aromatiques polycycliques.

RÉFÉRENCES

- ALLAMANDOLA L.J., TIELENS A.G.G. et BARKER J.R. (1985) *Astrophys. J.* 290, L25.
- BOTSCHWINA P. (1986) *Communication privée*.
- COSSART D. et LAUNAY F. (1985) *J. Mol. Spectr.* 113, 159.
- COSSART D., LAUNAY F., ROBBE J.M. et GANDARA G. (1985) *J. Mol. Spectr.* 113, 142.
- LEACH S. (1985) in "Molecular Astrophysics - State of the art and future directions" G.H.F. DIERCKSEN, W.F. HUEBNER et P.W. LANGHOFF Ed., p. 353 (D. Reidel Publishing Company).
- LEE T.J. et SCHAEFER III H.F. (1985) *J. Chem. Phys.* 83, 1784.
- LEGER A. et PUGET J.L. (1984) *Astron. Astrophys.* 137, L5.
- LIU D.J. et OKA T. (1986) *J. Chem. Phys.* 84, 2426.
- OMONT A. (1986) *Astron. Astrophys.* à paraître.
- OWRUTSKY J.C., ROSENBAUM N.H., TACK L.M. et SAYKALLY R.J. (1985) *J. Chem. Phys.* 83, 5338.
- PAUZAT F. (1986) *Communication privée*.
- SARRE P.J. (1980) *J. Chim. Phys.* 77, 769.

SOMMAIRE DES ARTICLES PUBLIES

- 1 - Spectroscopie microonde dans un plasma radio-fréquence :
Etats de vibration très excités de CS ($v \leq 14$) p. 129
- 2 - Effets de distorsion centrifuge sur HCO^+ d'après son spectre
millimétrique p. 137
- 3 - Spectre millimétrique d'isotopes rares du monosulfure de carbone p. 147
- 4 - Spectre millimétrique de SO dans des états de vibration très
excités : Dependance vibrationnelle et isotopique des constantes
moléculaires p. 155
- 5 - Spectre millimétrique de CO^+ dans des états excités de vibration p. 163
- 6 - Spectre millimétrique et submillimétrique de $\text{CS } ^1\Sigma$ dans des
états de vibration élevés : Dependance isotopique des coefficients
de Dunham p. 169
- 7 - Structure à l'équilibre de CO^+ d'après son spectre millimétrique.
Corrections à l'approximation de Born-Oppenheimer p. 179
- 8 - Spectre de dédoublement Λ du radical libre CH dans une décharge
luminescente radio-fréquence p. 185
- 9 - Détection de ^{13}CN dans trois sources galactiques p. 193
- 10 - Spectre millimétrique de HCS^+ p. 199
- 11 - Le spectre millimétrique du radical $^{13}\text{C}^{14}\text{N}$ dans son état fonda-
mental p. 203
- 12 - Mesure au laboratoire de la raie submillimétrique $1_{10}-1_{11}$ de H_2D^+ p. 211

- 13 - Détection au laboratoire du dioxyde de carbone protoné par spectroscopie submillimétrique p. 215
- 14 - Spectroscopie en onde millimétrique et submillimétrique du radical éthyne deutéré p. 219
- 15 - Détection de CCD interstellaire p. 223
- 16 - Mesure au laboratoire du spectre submillimétrique de H_3O^+ p. 227
- 17 - Spectre millimétrique et submillimétrique de HCNH^+ p. 233
- 18 - Spectre millimétrique et submillimétrique de l'ion isoformyle deutéré DOC^+ p. 239
- 19 - Le spectre submillimétrique du dioxyde de carbone protoné et deutéré p. 245
- 20 - Système à microprocesseur pour le contrôle et l'acquisition de données dans un spectromètre millimétrique p. 253
- 21 - Le spectre millimétrique de ^{13}CN dans les états vibrationnels excités $v \leq 9$ p. 277
- 22 - Analyse de la distorsion centrifuge dans le spectre de rotation du cyclopropénylidène $\text{H}-\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{C}}}\text{C}-\text{H}$ p. 285

Article n° 1

"Spectroscopie microonde dans un plasma radio-fréquence : Etats de vibration très excités de CS ($v \leq 14$)"

Paru dans : Chemical Physics Letters (67, 178, 1979).

Résumé :

On décrit un spectromètre microonde dans lequel les espèces instables sont observées au sein d'un plasma excité par une décharge radio-fréquence. On a mesuré la transition $J = 0 \rightarrow 1$ de CS dans un grand nombre d'états de vibration et pour différentes substitutions isotopiques observées en abondance naturelle : $^{12}\text{C}^{32}\text{S}$ ($v \leq 14$), $^{12}\text{C}^{34}\text{S}$ ($v \leq 5$) et $^{13}\text{C}^{32}\text{S}$ ($v \leq 3$). De nouveaux coefficients de Dunham ont ainsi pu être déterminés.

MICROWAVE SPECTROSCOPY IN AN RF PLASMA: HIGHLY EXCITED VIBRATIONAL STATES OF CS ($v < 14$)

R. BUSTREEL, C. DEMUYNCK-MARLIERE, J.L. DESTOMBES and G. JOURNEL

*Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne, Université de Lille I,
59655-Villeneuve d'Ascq Cedex, France*

Received 30 July 1979

A microwave spectrometer is described where excited species are observed inside a plasma excited by an rf discharge. The $J = 0 \rightarrow 1$ transition of CS is measured over a wide range of vibrational states for different isotopic substitutions in natural abundance: $^{12}\text{C}^{32}\text{S}$ ($v < 14$), $^{12}\text{C}^{34}\text{S}$ ($v < 5$), and $^{13}\text{C}^{32}\text{S}$ ($v < 3$). Some new Dunham coefficients are determined.

1. Introduction

Microwave spectroscopy, because of its high resolution, is a straightforward method to obtain an accurate determination of the molecular parameters. However, this technique is generally limited to ground or low-lying vibrational states, the main problem being to find an excitation process efficient enough to populate significantly the highly excited levels.

Several excitation methods can be used: laser excitation [1,2], energy transfer from active nitrogen [3,4], high temperature spectroscopy [5,6], exothermic chemical reaction [7]. In another way, the pioneering work of Woods and co-workers [8] has demonstrated the possibility of observing the microwave spectrum of unstable and/or excited species inside a dc discharge. De Lucia and Helminger [9] have applied this technique to the study of HCN vibrational states at millimeter wavelengths. Using the same type of discharge, Todd and Olson [10] have observed the (0-1), (1-2), (2-3) and (3-4) vibration-rotation bands of CS with a tunable diode laser spectrometer.

As CS is an unstable molecule with relatively long lifetime, its microwave spectrum is known for a long time. Mockler and Bird [11], and later Kewley et al. [12] investigated the $v = 0$ and $v = 1$ vibrational states with a conventional spectrometer, where CS was created outside the absorption cell, and then pumped through it. With this device, excited vibrational states

could not be observed, because of fast vibrational relaxation before observation.

We report here measurements of the $J = 0 \rightarrow 1$ line of CS produced and observed inside an rf CS₂ plasma. This new type of discharge allows us to observe highly excited vibrational states, corresponding to energies up to about 17000 cm⁻¹.

2. Experimental

The main part of the apparatus is the absorption cell and the rf excitation, which are enclosed in a shielding box in order to avoid radio frequency interferences (fig. 1). The absorption cell is a Pyrex tube ($L = 100$ cm, i.d. = 5.5 cm) with two PTFE windows. Gas inlet and pumping port are located at each end of the cell; connections to the gas handling and to the pump are made with metal cylinders attached to the shielding box, in order to prevent propagation of the plasma outside this box.

The discharge is excited by a Hartley self-oscillator, with parallel dc bias for the plate, which gives a good impedance matching even when large changes in pressure and discharge conditions occur. In this set up, the oscillator coil is at dc ground, then no static electric field is applied to the gas. The oscillator frequency ν_{\mp} has been chosen near 50 MHz because the radio frequency shielding is easier for relatively high frequen-

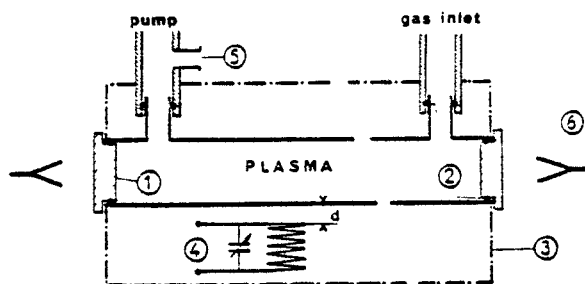


Fig. 1. Schematic diagram of the absorption cell. 1, PTFE window; 2, O ring; 3, shielding box; 4, rf oscillator; 5, to pressure gauge; 6, microwave horns.

cies. Moreover, the currently used 27 MHz frequency cannot be chosen here, as too near to the intermediate frequency of the phase-lock systems.

More fundamental is the problem of molecular behaviour in an rf field. When a molecule with a quadratic Stark effect is submitted to a rapidly varying field, well-known effects appear [13]:

- A shift of the line given by $\Delta\nu = \Delta\nu_S/2$, where $\Delta\nu_S$ is the Stark shift corresponding to a static field of same intensity as the rf field.
- Side band at $2n\nu_0$ (ν_0 is the unperturbed microwave frequency) with relative intensity given by $J_n^2(\Delta\nu_S/4\nu_{rf})$.

Then, we have to choose the frequency and the power to make these features negligible.

In our experimental conditions, we have measured the CS $\nu = 0, J = 0 \rightarrow 1$ transition frequency for different values of the rf power (from 5 W up to 30 W), i.e. for different values of $\Delta\nu_S$. No significant shift has been observed ($\Delta\nu < 10$ kHz) and then no detectable side bands are expected. This is consistent with a rough estimation of the rf electric field we can deduce from the power absorbed in the gas.

Another important point is the coupling between the oscillator and the plasma. Several designs have been checked:

- With a coil around the cell, the coupling is efficient, but strong relaxation oscillations appear in the rf emission and lead to large interferences.
- External electrodes give an unstable discharge at low rf power.

The best way we have found is to excite the gas with a coil arranged near the cell, as shown in fig. 1.

Optimum coupling is obtained by adjusting the distance d between the cell and the coil.

The electronic parts of the spectrometer (microwave source with phase-lock and source modulation, detection chain) are of conventional design and have been described elsewhere [14]. Residual short-term instabilities in the discharge lead to base-line fluctuations and make it impossible to use a lock-in detection with large time constant. Then the microwave source frequency is swept at 5 Hz rate, and we use lock-in detection with a very short time constant ($\tau < 1$ ms) followed by multichannel averaging. Nevertheless, in a CS₂ discharge, large solid deposit appears, and the pressure in the cell depends strongly on the rf power, which leads to an increase of base line fluctuations. In these conditions, integration times are generally limited to a few minutes, even with the techniques described above.

3. Results

The discharge is ignited in a permanent flow of CS₂ at about 80 mTorr. Then, the well-known dark deposit [11,15] appears on the walls, and the pressure decreases. The rf power is tuned to obtain a total pressure of about 10 mTorr, corresponding to an rf power absorbed in the gas of about 10–20 W. A detailed study of the best experimental conditions shows that the optimum rf power increases with the ν value of the state of interest.

Besides, observation of the very strong $\nu = 0$ and $\nu = 1$ lines leads to an estimation of the CS concentration, by comparison between the observed absorption and the calculated absolute intensity [13]: the $I(\nu = 1)/I(\nu = 0)$ line intensity ratio is 4%, and, other excited state populations being much weaker, we can estimate that about 95% of the molecules is in the $\nu = 0$ state. Assuming rotational equilibrium at 300 K, we find a rather high concentration of 30%.

The line intensity evolution for the different ν values cannot be described by a unique vibrational temperature. Nevertheless, for $\nu \geq 4$, $I(\nu)/I(\nu + 1) \approx 1.5$ is nearly constant and corresponds to an excitation temperature of 4200 (± 300) K.

The method described here allowed us to measure the $J = 0 \rightarrow 1$ line up to $\nu = 14$ for ¹²C ³²S, $\nu = 5$ for ¹²C ³⁴S and $\nu = 3$ for ¹³C ³²S. The measured frequen-

Table 1

Measured and calculated frequencies in MHz. Reduced standard deviation: $\sigma(^{12}\text{C}^{32}\text{S}) = 0.991$; $\sigma(^{12}\text{C}^{34}\text{S}) = 0.690$.
 Reduced mean value: $m(^{12}\text{C}^{32}\text{S}) = -7 \times 10^{-3}$; $m(^{12}\text{C}^{34}\text{S}) = 6 \times 10^{-3}$

	ν	f_m	f_c	$f_m - f_c$
$^{12}\text{C}^{32}\text{S}$	0	48990.973(15)	0.981	-0.008
	1	48635.977(15)	0.983	-0.006
	2	48280.887(15)	0.876	0.011
	3	47925.665(15)	0.645	0.020
	4	47570.281(15)	0.274	0.007
	5	47214.742(15)	0.748	-0.006
	6	46859.010(20)	0.051	-0.041
	7	46503.152(20)	0.167	-0.015
	8	46147.080(20)	0.081	-0.001
	9	45790.775(25)	0.778	-0.003
	10	45434.262(25)	0.241	0.021
	11	45077.475(25)	0.455	0.020
	12	44720.425(25)	0.405	0.020
	13	44363.080(25)	0.075	0.005
14	44005.425(25)	0.450	-0.025	
$^{12}\text{C}^{34}\text{S}$	0	48206.915(15)	0.917	-0.002
	1	47860.477(15)	0.473	0.004
	2	47513.892(20)	0.895	-0.003
	3	47167.168(20)	0.178	-0.010
	4	46820.335(25)	0.317	0.018
5	46473.300(25)	0.306	-0.006	
$^{13}\text{C}^{32}\text{S}$	0	46247.567(15)	0.583	-0.016
	1	45922.075(20)	0.042	0.033
	2	45596.425(20)	0.406	0.019
	3	45270.625(25)	0.661	-0.036

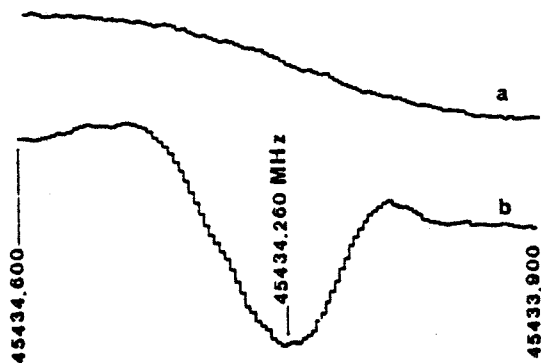


Fig. 2. $^{12}\text{C}^{32}\text{S}$, $\nu = 10$, $J = 0 \rightarrow 1$ transition. (a) Base line without discharge. (b) Experimental conditions: initial CS_2 pressure 80 mTorr; pressure in the discharge 10 mTorr (see text); lock-in time constant 1 ms; average duration 2 min.

cies are presented in table 1. Fig. 2 gives a typical recording of the $\nu = 10$, $J = 0 \rightarrow 1$ line of $^{12}\text{C}^{32}\text{S}$ ($E_\nu \approx 12700 \text{ cm}^{-1}$).

4. Molecular constants

The general expression for the energy levels of a $^1\Sigma$ diatomic molecule is [16]:

$$E(\nu, J) = \sum_{i,j} Y_{ij}(\nu + \frac{1}{2})^i [J(J+1)]^j. \quad (1)$$

For the $J = 0 \rightarrow 1$ transition, the frequency can be written, to a good approximation, as:

$$\begin{aligned} \nu(\nu) = & 2(Y_{01} + 2Y_{02}) + 2(Y_{11} + 2Y_{12})(\nu + \frac{1}{2}) \\ & + 2(Y_{21} + 2Y_{22})(\nu + \frac{1}{2})^2 + 2(Y_{31} + 2Y_{32})(\nu + \frac{1}{2})^3. \end{aligned} \quad (2)$$

The line frequencies have been analyzed by a least-square fitting to this expression. The calculated frequencies are given in table 1, and the molecular constants in table 2.

From eq. (2), it appears clearly that only linear combinations ($Y_{i1} + 2Y_{i2}$) can be determined in this procedure. Nevertheless, considerations on the orders of magnitude of the different parameters make it possible to neglect some of them: Y_{12} is estimated in ref. [10] ($Y_{12} \approx -3 \times 10^{-5}$ MHz) and can be neglected, as much smaller than the accuracy on Y_{11} determination (see table 2); in the same way, Y_{22} and Y_{32} have been assumed negligible, which is reasonable in view of results obtained on CO [17]. Due to the accuracy on the rotational constant $Y_{01} = B_e$, the same treatment cannot be applied to Y_{02} . Then Y_{02} has been fixed to the value determined by Todd and Olson [10] from numerous IR and microwave measurements. The uncertainty they give on Y_{02} has no effect on Y_{01} determination.

Thus, for $^{12}\text{C}^{32}\text{S}$ and $^{12}\text{C}^{34}\text{S}$, the parameters determined in this work can be considered as the values of Y_{01} , Y_{11} , Y_{21} and Y_{31} . Y_{01} and Y_{11} are in very good agreement with those of Todd and Olson [10], and the determination is increased by about one order of magnitude. The analysis of the results for higher order coefficients shows a large improvement provided by both high resolution of microwave spectroscopy and highly excited vibrational state study. In ref.

Table 2

Dunham coefficients for different isotopic substitutions. Values in parentheses denote two standard deviations; values in brackets have been calculated from $^{12}\text{C}^{32}\text{S}$ values with isotopic relation (3); light velocity: $299792458 \text{ m s}^{-1}$

	$^{12}\text{C}^{32}\text{S}$		$^{12}\text{C}^{34}\text{S}$		$^{13}\text{C}^{32}\text{S}$	
	MHz	cm^{-1}	MHz	cm^{-1}	MHz	cm^{-1}
Y_{01}	24584.3025 (164)	0.820044062 (549)	24190.1249 (218) [24190.09]	0.806895712 (727) [0.8068944]	23205.2335 (310) [23205.01]	0.77404327 (103) [0.774036]
Y_{11}	-177.4522 (104)	-5.919167 (346) $\times 10^{-3}$	-173.1579 (350) [-173.201]	-5.77592 (117) $\times 10^{-3}$	-162.7285 (160) [-162.730]	-5.42808 (534) $\times 10^{-3}$ [-5.4281 $\times 10^{-3}$]
Y_{21}	-2.133 (174) $\times 10^{-2}$	-7.114 (580) $\times 10^{-7}$	-3.13 (144) $\times 10^{-2}$ [-2.065 $\times 10^{-2}$]	-1.045 (480) $\times 10^{-6}$ [-0.689 $\times 10^{-6}$]	-	-
Y_{31}	-1.298 (80) $\times 10^{-3}$	-4.330 (267) $\times 10^{-8}$	-4.56 (1646) $\times 10^{-4}$ [-1.246 $\times 10^{-3}$]	-1.52 (549) $\times 10^{-8}$ [-4.158 $\times 10^{-8}$]	-	-

[10], Y_{21} is not determined within two standard errors, and no attempt has been made to determine Y_{31} . In our work, these constants are well determined for $^{12}\text{C}^{32}\text{S}$, where high ν -value levels have been investigated; only Y_{21} is determined for $^{12}\text{C}^{34}\text{S}$ where the transition measurements have been limited to $\nu = 5$.

Moreover, we point out (see table 2) that all the determined values agree fairly well with the values calculated from the first-order isotopic relation [16]:

$$Y_{ij}^* = (\mu/\mu^*)^{j/2} + i Y_{ij} \quad (3)$$

In the case of $^{13}\text{C}^{32}\text{S}$, only two constants can be fitted, due to the limited number of data. Then Y_{21} and Y_{31} have been fixed to the calculated values using relation (3). The degree of freedom being only two, the results are not very significant, and cannot be validly discussed for the moment.

5. Conclusion

The results reported here point out the advantages of the method we have used: rf excitation appears to be very efficient to populate highly excited states, whereas high temperature spectroscopy is limited up to now to lower energies (3300 cm^{-1} in ref. [6]). Contrary to laser excitation and energy transfer from

active nitrogen, this method is not selective and can be used for a number of molecules: in the course of preliminary experiments, we have observed microwave lines of OH, SO, SO_2 , OCS in vibrationally excited states. The only condition is of course that a sufficient proportion of molecules survive in the discharge.

For the time being, it is impossible to know if the vibrational excitation efficiency is related to the rf discharge itself. As vibrational excitations have also been observed in a dc discharge [9,18], we plan to compare these two types of discharge in the same experimental conditions.

From a spectroscopic point of view, our results have led to a good determination of some new Dunham coefficients. Determination of other coefficients, such as Y_{02} , Y_{12} and Y_{22} , needs other measurements on higher J -value transitions. Moreover, it would be interesting to study the ν -dependence of $^{12}\text{C}^{33}\text{S}$ nuclear quadrupolar structure, which seems possible in view of experimental accuracy and sensitivity. These works are presently in progress.

Acknowledgement

We wish to thank Professor R.C. Woods for many stimulating discussions.

References

- [1] K. Shimoda and T. Shimizu, in: Progress in quantum electronics, Vol. 2, eds. J.H. Sanders and S. Stenholm (Pergamon, Oxford, 1972) pp. 45-139, and references therein.
- [2] H. Jones, F. Kohler and H.D. Rudolph, *J. Mol. Spectry.* 63 (1976) 205.
- [3] M. Bogey, A. Bauer and S. Maes, *Chem. Phys. Letters* 24 (1974) 516; M. Bogey, Thesis, University of Lille (1979).
- [4] G. Cazzoli, P.G. Favero and C. Degli Esposti, *Chem. Phys. Letters* 50 (1977) 336.
- [5] E.L. Manson, F.C. de Lucia and W. Gordy, *J. Chem. Phys.* 62 (1975) 4796.
- [6] P. Kuijpers, T. Torring and A. Dymanus, *Chem. Phys.* 12 (1976) 309.
- [7] J.A. Coxon, K.V.L.N. Sastry, J.A. Austin and D.H. Levy, *Can. J. Phys.* 57 (1979) 619.
- [8] R.C. Woods, *Rev. Sci. Instr.* 44 (1973) 282.
- [9] F.C. de Lucia and P.A. Helminger, *J. Chem. Phys.* 67 (1977) 4262.
- [10] T.R. Todd and W.M.B. Olson, *J. Mol. Spectry.* 74 (1979) 190.
- [11] R.C. Mockler and G.R. Bird, *Phys. Rev.* 98 (1955) 1837.
- [12] R. Kewley, K.V.L.N. Sastry, M. Winnewisser and W. Gordy, *J. Chem. Phys.* 39 (1963) 2856.
- [13] C.H. Townes and A.L. Schawlow, *Microwave spectroscopy* (Dover, New York, 1955).
- [14] J.L. Destombes, Thesis, University of Lille (1978).
- [15] J.E. Wollrab and R.L. Rasmussen, *J. Chem. Phys.* 58 (1973) 4702.
- [16] J.L. Dunham, *Phys. Rev.* 41 (1932) 721.
- [17] R.M. Dale, M. Herman, J.W.C. Johns, A.R.W. McKellar, S. Nagler and L.K.M. Strathy, *Can. J. Phys.* 57 (1979) 677.
- [18] T.A. Dixon and R.C. Woods, 30th Symposium on Molecular Structure and Spectroscopy, Ohio State University (1975).

Article n° 2

"Effets de distorsion centrifuge sur HCO^+ d'après son spectre millimétrique".

Paru dans : Molecular Physics (43, 1043, 1981).

Résumé :

On a observé de nouvelles raies de rotation de l'ion formyle HCO^+ au sein d'une décharge R.F. dans des mélanges $\text{H}_2\text{-CO}$. Des transitions de $\text{H}^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$, $\text{D}^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$, $\text{H}^{13}\text{C}^{16}\text{O}^+$, $\text{H}^{12}\text{C}^{18}\text{O}^+$ et $\text{D}^{12}\text{C}^{18}\text{O}^+$ ont été mesurées dans la gamme de fréquence 140-360 GHz. Combinés avec des mesures effectuées précédemment sur la transition $J = 0 \rightarrow 1$, ces résultats ont permis de déterminer les constantes moléculaires. Différentes approches de la structure à l'équilibre sont discutées et comparées aux calculs publiés antérieurement.

MOLECULAR PHYSICS, 1981, VOL. 43, No. 5, 1043-1050

Centrifugal distortion effects in HCO^+ from its millimetre spectrum

by M. BOGEY, C. DEMUYNCK, and J. L. DESTOMBES
Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne, associé au C.N.R.S. (LA 249),
Université des Sciences et Techniques de Lille,
59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

(Received 11 March 1981; accepted 25 April 1981)

New rotational lines of the formyl ion HCO^+ have been observed in an RF discharge in H_2 -CO mixtures. Transitions belonging to $\text{H}^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$, $\text{D}^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$, $\text{H}^{13}\text{C}^{16}\text{O}^+$, $\text{H}^{12}\text{C}^{18}\text{O}^+$ and $\text{D}^{12}\text{C}^{18}\text{O}^+$ have been measured in the 140-360 GHz frequency range. Combined with the previous $J=0 \rightarrow 1$ measurements, these results lead to a determination of the molecular constants. Different approaches to the determination of the equilibrium structures are discussed and compared with previous calculations.

1. INTRODUCTION

The first indications of a rotational spectrum of a molecular ion appear with the discovery of the X oxygen interstellar line by Buhi and Snyder [1], and the subsequent proposal by Klemperer [2], that this line was due to the HCO^+ ion. Five years later, Woods and co-workers definitely confirmed this identification by observing the $J=0 \rightarrow 1$ microwave transition of HCO^+ and several isotopic substitutions in a laboratory electric discharge [3, 4]. Except for the DCO^+ $J=1 \rightarrow 2$ transition observed by Guelin *et al.* [5] and the HCO^+ $J=2 \rightarrow 3$ line observed by Huggins *et al.* [6], there is no information on higher J -value microwave transitions, and the centrifugal distortion constants can be inferred only from the isoelectronic molecule HCN.

We present here measurements of some millimeter transitions of HCO^+ in different isotopic substitutions. By combining these results with the measurements of Woods *et al.* [3], we have obtained the centrifugal distortion constants of HCO^+ , DCO^+ , H^{13}CO^+ , D^{13}CO^+ , HC^{18}O^+ , DC^{18}O^+ , and we have refined the structure of this astrophysically important molecular ion previously studied by Woods *et al.* [4, 8].

2. EXPERIMENTAL

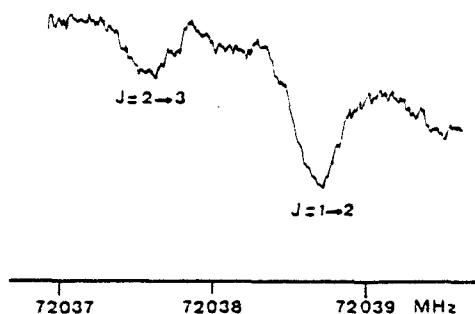
The microwave spectrometer used for this study has been described previously [9]. Briefly, it consists of a Pyrex cell of length $L=1$ m and internal diameter $D=5$ cm with an internal plasma excited by an electrodeless R.F. discharge. For the observation of molecular ions, a double envelope cell is used to permit liquid nitrogen cooling. The ions are created by a discharge in H_2 -CO or D_2 -CO mixtures at a total pressure in the range 15-50 mTorr. H_2 and D_2 are obtained from cylinders without further purification. Carbon and oxygen

M. Bogey *et al.*

isotopic species are produced from 90 per cent enriched carbon monoxide (Commissariat à l'Energie Atomique-France). The R.F. oscillator operates at 50 MHz and delivers about 150 W. The R.F. power absorbed by the plasma depends strongly on the composition and total pressure of the discharged gases. In the best conditions (equimolar H₂-CO mixtures at 20-30 mTorr total pressure), the power absorbed is about 30 W.

The dimensions of our cell do not fulfil Costain's relation $D = \sqrt{(1, 2\lambda L)}$ [10] for the wavelengths λ corresponding to the $J=0 \rightarrow 1$ transitions: at frequencies below 100 GHz, we have observed a small loss of microwave power through the walls of the cell. Although it has no critical consequences for experiments at room temperature, serious problems appear at low temperature, where liquid nitrogen bubbling induces variations of the transmitted microwave power, even if microwave lenses are used. This phenomenon prevents the observation of the $J=0 \rightarrow 1$ transitions with a good signal to noise ratio.

Above 120 GHz, the millimetre power is obtained by harmonic generation from phase-locked Varian klystrons. Detection is achieved with a liquid helium cooled In Sb detector operating at 1.8 K. A 12.5 kHz source modulation is used to increase the sensitivity. The signals are processed by a lock-in amplifier tuned at $2f = 25$ kHz, followed by a multichannel averager (MN2V Schlumberger). Near 200 GHz, the operational sensitivity has been evaluated at about 10^{-7} cm⁻¹. As an illustration, the figure gives a recording obtained for the DCO⁺ ion and shows the $J=1 \rightarrow 2$ and $J=2 \rightarrow 3$ transitions near 144077 MHz and 216112 MHz respectively. From intensity comparison with the ¹⁸O ¹²C ³⁴S, $J=15 \rightarrow 16$ line, the formyl ion concentration can be estimated at about 10^9 cm⁻³, assuming a dipole moment of $3.3 D$ [3].



The $J=1 \rightarrow 2$ and $J=2 \rightarrow 3$ transitions of DCO⁺ obtained with the second and third harmonics of a fundamental klystron, the frequency of which is indicated. The harmonic generator is tuned to obtain the best relative signals for these two lines. It does not correspond to the optimum tuning for each individual line; lock-in time constant = 3 ms; averaging duration = 10 min; equimolar CO-D₂ mixture at 30 mTorr.

3. RESULTS

We have measured 14 new lines in the 140-360 GHz range, corresponding to six isotopic forms. They are shown in table 1 together with the $J=0 \rightarrow 1$ measurements from Woods and his co-workers [4, 7, 8]. Except for H ¹³CO⁺ and HC ¹⁸O⁺, where the number of degrees of freedom is zero, the

Centrifugal distortion effects in HCO^+ from its millimetre spectrum

Table 1. Laboratory spectrum of the formyl ion.

$J \rightarrow J'$	HCO^+ f_m/MHz	HCO^+ $(f_m - f_c)/\text{MHz}$	H^{13}CO^+ $f_m/\text{MHz} \S$	H^{13}CO^+ $f_m/\text{MHz} \S$	H^{13}CO^+ $f_m/\text{MHz} \S$	DCO^+ f_m/MHz	DCO^+ $(f_m - f_c)/\text{MHz}$	D^{13}CO^+ f_m/MHz	D^{13}CO^+ $(f_m - f_c)/\text{MHz}$	DC^{16}O^+ f_m/MHz	DC^{16}O^+ $(f_m - f_c)/\text{MHz}$
0 \rightarrow 1†	89188.523 (20)	-0.001	86754.330 (50)	85162.157 (50)	72039.354 (40)	-0.008	70733.218 (50)	68827.397 (50)	0.007	68827.397 (50)	0.002
1 \rightarrow 2†	178375.148 (60)	0.008	173506.782 (80)	170322.749 (80)	144077.342 (50)	-0.012	141465.090 (100)	137653.580 (60)	-0.056	137653.580 (60)	-0.003
2 \rightarrow 3†	267557.780 (200)	-0.050			216112.701 (100)	0.012	212194.590 (120)	206477.360 (100)	0.063	206477.360 (100)	0.003
3 \rightarrow 4†					288144.018 (100)	0.006	282920.050 (150)	275297.510 (150)	-0.027	275297.510 (150)	-0.001
4 \rightarrow 5†					360169.980 (150)	-0.007					

† From [7] and [8].

‡ This work.

§ Not included in the least squares procedure.



M. Bogey *et al.*

B_0 and D_0 constants for the ground vibrational state have been determined by a least-squares procedure. The derived B_0 and D_0 values for each isotopic form are listed in table 2.

Table 2. Spectroscopic constants of isotopic species of HCO^+ .

	$B_0/\text{MHz}\dagger$	$D_0/\text{kHz}\dagger$
H $^{12}\text{C } ^{16}\text{O}^+$	44 594.436 (3)	81.34 (50)
H $^{13}\text{C } ^{16}\text{O}^+$	43 377.320 (40)‡	78.3 (75)‡
H $^{12}\text{C } ^{18}\text{O}^+$	42 581.210 (40)‡	65.2 (75)‡
D $^{12}\text{C } ^{16}\text{O}^+$	36 019.784 (2)	55.71 (12)
D $^{12}\text{C } ^{18}\text{O}^+$	35 366.712 (11)	53.20 (53)
D $^{12}\text{C } ^{18}\text{O}^+$	34 413.798 (1)	50.29 (4)

† Except for H $^{13}\text{CO}^+$ and HC $^{18}\text{O}^+$, values in parentheses denote one standard deviation.

‡ Uncertainties directly deduced from estimated error limits of the frequency measurements.

As assumed in a previous work [11], the D_0 constant is very close to that of the HCN isoelectronic molecule. Using the relation

$$D_e = B_e \left(\frac{2B_e}{\omega_1} \right)^2 [1 - (\zeta_{12}^2)^2 (\omega_3^2 - \omega_1^2) / \omega_3^2]$$

we can estimate the ω_1 stretching energy, by assuming that $(D_e - D_0)$ and the $(\zeta_{12}^2)^2$ term are very small as in HCN (respectively 2 per cent and 1.5 per cent of D_e) [12]. It leads to the following estimates for the different isotopic species :

$$\begin{aligned} \omega_1(\text{HCO}^+) &= 2220 \text{ cm}^{-1}, & \omega_1(\text{DCO}^+) &= 1940 \text{ cm}^{-1}, \\ \omega_1(\text{H } ^{13}\text{CO}^+) &= 2170 \text{ cm}^{-1}, & \omega_1(\text{D } ^{13}\text{CO}^+) &= 1950 \text{ cm}^{-1}, \\ \omega_1(\text{HC } ^{18}\text{O}^+) &= 2310 \text{ cm}^{-1}, & \omega_1(\text{DC } ^{18}\text{O}^+) &= 1910 \text{ cm}^{-1}. \end{aligned}$$

4. STRUCTURE DETERMINATION

For a linear triatomic molecule, only two isotopic substitutions are required to determine the so-called r_0 -structure, in which the moment of inertia is not corrected for vibrational effects. But this structure is not reliable, and different pairs of isotopic species lead to different bond lengths [13, 14]. An exact determination of equilibrium structure would require the determination of the rotational constant for all the first excited states, and for two different isotopic species. For HCO^+ , such results are not presently available. Nevertheless, several approximate methods can be used to determine the structure from the ground state rotational constant. The different results available are presented in table 3 for the rotational constants and in table 4 for the bond lengths.

The substitution method [13, 15, 16] is based on the assumption that the vibrational contributions are almost the same for all the isotopic species. This approximation is not very reliable for light atoms such as hydrogen. Hence, by using the deuteriated molecules DCO^+ , $\text{D } ^{13}\text{CO}^+$ and $\text{DC } ^{18}\text{O}^+$ we can determine

Centrifugal distortion effects in HCO^+ from its millimetre spectrum

Table 3. Rotational constants of HCO^+ and its isotopic substitutions (a).

	HCO^+	H^{13}CO^+	HC^{18}O^+	DCO^+	D^{13}CO^+	DC^{18}O^+
B_0 (b)/MHz	44594.436 (3)	44377.320 (40)	42581.210 (40)	36019.784 (2)	35366.707 (23)	34413.797 (1)
B_J /MHz	44725.8	43502	42701.8	36102.6	35446.4	34489.4
B_m (c)/MHz	44857.8	43627.3	42823.2	36185.8	35526.4	34565.3
B_z (b, d)/MHz	44777(8)	43556(8)	42757(8)	36175(8)	35520(8)	34564(8)
B_c^* (e) (C.I.)/MHz	44840.0	43611.9	42810.6	36205.2		
B_c^* (e) (emp)/MHz	44915	43683	42881	36264		
B_c (f)(a.i.)/MHz	45050					

(a) All calculations use the relation : $(I/\mu \text{ \AA}^2) \times (B/\text{MHz}) = 505376$.

(b) Values in parentheses denote one standard deviation.

(c) Calculated from (2) (see text).

(d) Calculated from the empirical relation of [17] (see (3) in text).

(e) Calculated from the relation : $B_c^* = B_0 + \alpha_2 + (\alpha_1 + \alpha_3)/2$ and α_i values of [18] : *ab initio* C.I. calculation for B_c^* (C.I.) and with empirical correction for B_c^* (emp).

(f) *Ab initio* C.I. calculation of [18].



M. Bogey *et al.*

Table 4. Bond lengths in formyl ion (a).

	$r(\text{H-C})/\text{\AA}$	$r(\text{C-O})/\text{\AA}$	$r(\text{H-O})/\text{\AA}$
r_0 (b)	1.0913 (4)	1.1093 (1)	2.2006
r_s (c, f)	1.0930 (1)	1.1070 (2)	2.2000
r_s (c, d)	1.0930 (1)	1.1071 (2)	2.2001
r_s^* (e, f)	1.0939 (1)	1.1070 (2)	2.2009
r_m (f)	1.0932 (8)	1.1069 (2)	2.2001
r'_s (f)	1.0908 (12)	1.1041 (4)	2.1949
r_e (g)	1.091	1.103	2.194
r_h (h)	1.095	1.1045	2.1995
r_i (i)	1.085	1.078	2.163

- (a) All atomic masses from [19].
 (b) Values in parentheses denote one standard deviation from the least squares procedure.
 (c) All coordinates determined from Kraitchman's relation (1).
 (d) From [8].
 (e) H coordinate determined from first-moment equation.
 (f) Numbers in parentheses represent the range of values obtained from all calculations of the given parameter.
 (g) *Ab initio* C.I. calculation of [18].
 (h) *Ab initio* C.I. calculation of [20].
 (i) *Ab initio* calculation of [21].

the C and O coordinates $z_s(i)$ referred to the centre of mass of the parent molecule from [15]

$$[z_s(i)]^2 = (I'_0 - I_0) \frac{M + \Delta m_i}{M \Delta m_i}, \quad (1)$$

where I and I' are the moments of inertia for the parent molecule and the molecule where atom (i) has been substituted, M is the mass of the parent molecule and Δm_i the change in the mass atom (i). The H or D coordinate can be deduced either from the first moment equation or from Kraitchman's relation (1), leading to the r_s^* -structure and the r_s structure respectively in table 4. These results are only a refinement of previous calculations of Woods *et al.* [4, 8] who neglected the centrifugal distortion (see table 4). As expected from the very small value of $D(D/B \approx 10^{-6})$, the error introduced by this approximation is much smaller than those due to the limitations of the theoretical model. Note that, as pointed out by Woods *et al.*, the structures obtained by taking DCO^+ or HCO^- as the parent molecules do not differ significantly, and only the mean values are presented here.

The mass-dependence method first introduced by Watson [13] is generally not very useful for hydrogen containing molecules. Nevertheless, as the r_s and r_s^* structures do not show much scatter, the r_m structure has been calculated from

$$I_m = 2I_s - I_0. \quad (2)$$

Demaison and Nemes [17] have developed an empirical method to estimate the vibrational correction $\epsilon = I_0 - I_v$. Using a statistical treatment of available data, they have established the relation

$$\log \epsilon = 1.247 (5) \log I_0 - 2.651 (13), \quad (3)$$

Centrifugal distortion effects in HCO⁺ from its millimetre spectrum

for polyatomic molecules. This formula allows an estimate of the equilibrium structure r'_e . The reliability of the estimated uncertainties on the B'_e values has been checked with the isoelectronic molecule HCN. The r_m and r'_e values tabulated in table 4 are the mean values of the four possible determinations by using Kraitchman's equation with or without the first moment relation for the H coordinate, and by taking HCO⁺ or DCO⁺ as the parent molecule.

The equilibrium structure can also be estimated from theoretical calculations of the vibrational contributions; Kraemer and Dierksen [18] have made some calculations of the HCO⁺ equilibrium rotational constants and rotation-vibration constants, and checked their results on HCN. By using their calculated rotation-vibration constants α_i and the experimental B_0 value, two B_e^* values for the equilibrium rotational structure can be estimated. These values can be compared to the *ab-initio* calculation of B_e given in the same paper [18].

In table 4 we also present the results of a weighted least squares determination of the r_0 structure. It provides mean values for the bond lengths which do not change significantly when the hydrogen containing molecules and deuteriated ones are fitted separately, and the B_0 values can be calculated with an accuracy of about 10^{-4} . The B_0 values for H ¹³C ¹⁸O⁺ and D ¹³C ¹⁸O⁺ can also be calculated with an uncertainty of about 10 MHz:

$$B_0(\text{H } ^{13}\text{C } ^{18}\text{O}^+) = 41.32 \text{ GHz,}$$

$$B_0(\text{D } ^{13}\text{C } ^{18}\text{O}^+) = 33.72 \text{ GHz.}$$

5. DISCUSSION AND CONCLUSION

From table 3, we can see that B'_e lies between the B_m and B_s values, and in the absence of an experimental B_e value, B'_e seems to be a fairly good approximation of the equilibrium structure. The differences ($B_e^* - B'_e$) between the calculated B_e^* values deduced from [18] and this estimated value give information on the accuracy of the α_i calculations. It appears that the $B_e^*(\text{C.I.})$ value, obtained from the *ab initio* C.I. calculation of the vibration-rotation constants, is very close to the B_m value, and in better agreement with B'_e than the $B_e^*(\text{emp})$, obtained after empirical correction of the α_i described by Kraemers and Dierksen [18]. Accordingly, this gives some confidence in the purely *ab initio* calculated α_i values. With the assumption that B'_e is the most reliable estimate of B_e , the accuracy on the B_e *ab initio* C.I. calculation [18] is about 0.6 per cent (see table 3).

Different determinations of the bond lengths are presented in table 4. The comparison between the r_s and r_s^* values shows that the two ways for determining the H atom position give different results as expected for light atoms. Nevertheless, the mean value gives a determination with a scatter of less than 5×10^{-4} , which is sufficient for discussion. It can be noticed that r_m , r_0 and r_s^* are very close to each other, but significantly different from the r'_e values. The differences ($r'_e - r_m$) are of the same order of magnitude as the differences ($r_e - r_m$) for hydrogen cyanide. Finally we must note that the r'_e bond lengths are very close to the *ab initio* calculated r_e values of Kraemer and Dierksen [18] (0.1 per cent for C-O and better for C-H) and of Wahlgren *et al.* [20] (very good agreement for C-O and 0.4 per cent for CH). There is a much greater discrepancy with the calculations of Wilson [21], specially for the C-O length (3 per cent). In the same work, a better agreement (0.1 per cent) is obtained for the C-O bond length

M. Bogey *et al.*

with an empirical correction based on the comparison between the experimental and the theoretical C-O bond length in carbon monoxide.

Except for non-corrected values in [21], all the bond lengths determined, as well as the *ab initio* values, are in agreement within better than 0.005 Å, and lead to a very short C-O bond, much shorter than in C-O double bonds (typically 1.2 Å). It can be compared to the value $r_{\text{CO}} = 1.115$ Å in the CO⁺ ion. On the other hand, the C-H bond is longer than when adjacent to a triple bond (typically 1.05 to 1.06 Å).

As very little experimental information is available on the nature of the chemical bond in molecular ions, it could be useful to carry out this type of investigation on the HCS⁺ ion, recently identified in the interstellar medium [22], and observed in the laboratory [23] and which can be compared to the HCP isoelectronic molecule studied by Johns *et al.* [24].

We wish to thank Dr. J. Demaison for helpful discussions and for critically reading the manuscript. We are also very grateful to Professor R. C. Woods for communicating his results before publication and for valuable suggestions.

REFERENCES

- [1] BUHL, D., and SNYDER, L. E., 1970, *Nature, Lond.*, **223**, 207.
- [2] KLEMPERER, W., 1970, *Nature, Lond.*, **227**, 1230.
- [3] WOODS, R. C., DIXON T. A., SAYKALLY, R. J., and SZANTO, P. G., 1975, *Phys. Rev. Lett.*, **35**, 1269.
- [4] SAYKALLY, R. J., SZANTO, P. G., ANDERSON, T. G., and WOODS, R. C., 1976, 31st *Symposium Molecular Spectroscopy*, Columbus, Ohio.
- [5] GUELIN, M., LANGER, W. D., SNELL, R. L., and WOOTTEN, H. A., 1977, *Astrophys. J.*, **217**, L165.
- [6] HUGGINS, P. J., PHILLIPS, T. G., NEUGEBAUER, G., WERNER, M. W., WANNIER, P. G., and ENNIS, D., 1979, *Astrophys. J.*, **227**, 441.
- [7] LOVAS, F. J., SNYDER, L. E., and JOHNSON, D. R., 1979, *Astrophys. J.*, Suppl., **41**, 451.
- [8] WOODS, R. C., SAYKALLY, R. J., ANDERSON, T. G., DIXON, T. A., and SZANTO P. G., 1981, *J. chem. Phys.* (submitted).
- [9] BUSTREEL, R., DEMUYNCK-MARLIERE, C., DESTOMBES, J. L., and JOURNAL, G., 1979, *Chem. Phys. Lett.*, **67**, 178.
- [10] COSTAIN, C. C., 1957, *Can. J. Phys.*, **35**, 241.
- [11] SNYDER, L. E., HOLLIS, J. M., LOVAS, F. J., and ULICH, B. L., 1976, *Astrophys. J.*, **209**, 67.
- [12] NAKAGAWA, T., and MORINO, Y., 1969, *J. molec. Spectrosc.*, **31**, 208.
- [13] WATSON, J. K. G., 1973, *J. molec. Spectrosc.*, **48**, 479.
- [14] WINNEWISSER, G., MAKI, A. G., and JOHNSON, D. R., 1971, *J. molec. Spectrosc.*, **39**, 149.
- [15] KRAITCHMAN, J., 1953, *Am. J. Phys.*, **21**, 17.
- [16] COSTAIN, C. C., 1958, *J. chem. Phys.*, **29**, 864.
- [17] DEMAISON, J., and NEMES, L., 1979, *J. molec. Struct.*, **55**, 295.
- [18] KRAEMER, W. P., and DIERCKSEN, G. H. F., 1976, *Astrophys. J.*, **205**, L97.
- [19] WAPSTRA, A. H., and GOVE, N. B., 1971, *Nucl. Data Tables A*, **9**, 265.
- [20] WAHLGREN, U., LIU, B., PEARSON, P. K., and SCHAEFER, III, H. F., 1973, *Nature, Lond.*, **246**, 4.
- [21] WILSON, S., 1978, *Astrophys. J.*, **220**, 739.
- [22] GUELIN, M. (private communication).
- [23] GUEDEMAN, C. S., HAESE, N. N., PILTCH, N. D., and WOODS, R. C., 1981, *Astrophys. J. Lett.*, **246**, L47.
- [24] JOHNS, J. W. C., STONE, J. M. R., and WINNEWISSER, G., 1971, *J. molec. Spectrosc.*, **38**, 437.

Article n° 3

"Spectre millimétrique d'isotopes rares du monosulfure de carbone".

Paru dans : Chemical Physics Letters (81, 256, 1981).

Résumé :

On a observé les spectres millimétriques d'espèces isotopiques rares du monosulfure de carbone en abondance naturelle, au sein d'un plasma radio-fréquence. On en a tiré les constantes moléculaires de l'état fondamental $v = 0$ pour $^{12}\text{C}^{36}\text{S}$, $^{13}\text{C}^{34}\text{S}$ et $^{13}\text{C}^{33}\text{S}$, et celles des états $v = 0$ et $v = 1$ pour $^{12}\text{C}^{33}\text{S}$.

MILLIMETER SPECTRUM OF CARBON MONOSULFIDE RARE ISOTOPES

M. BOGEY, C. DEMUYNCK and J.L. DESTOMBES

Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne, associé au CNRS (L.A. 249), Université des Sciences et Techniques de Lille, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

Received 9 April 1981

The millimeter spectra of carbon monosulfide rare isotopic species in natural abundance have been observed inside a radio-frequency plasma. Molecular constants have been derived for the $\nu = 0$ ground state of $^{12}\text{C}^{36}\text{S}$, $^{13}\text{C}^{34}\text{S}$ and $^{13}\text{C}^{33}\text{S}$, and for $\nu = 0$ and $\nu = 1$ states of $^{12}\text{C}^{33}\text{S}$.

1. Introduction

Owing to the large isotopic shift in rotational spectra, the detection of molecular species by radioastronomy provides substantial information on relative isotopic abundance and chemical fractionation in interstellar clouds. However, derivation of relative abundances from line intensity comparison is generally not straightforward, since the optical depths of the lines are often unknown, especially for the most abundant isotopes [1,2]. Under these conditions, it can be useful to search for lines from rare isotopically substituted molecules, which are generally optically thin. Search for these weak lines is greatly facilitated by previous laboratory measurements.

From a spectroscopic point of view, the extensive study of different isotopic composition leads to the determination of molecular structural parameters and their isotopic dependence. Particularly in the case of closed-shell diatomic molecules, it can be used to check the reliability of the different models used to derive the equilibrium structure [3,4].

In this paper measurements are presented of the millimeter spectrum (48–243 GHz) of various rare isotopic species of carbon monosulfide: $^{12}\text{C}^{33}\text{S}$ (natural abundance: 7.4×10^{-3}) in the $\nu = 0, 1$ vibrational states, $^{13}\text{C}^{34}\text{S}$ (4×10^{-4}), $^{12}\text{C}^{36}\text{S}$ (1.7×10^{-4}) and $^{13}\text{C}^{33}\text{S}$ (7.5×10^{-5}) in the ground vibrational state.

2. Experimental

The carbon monosulfide is created by a radio-frequency discharge in CS_2 . The experimental device has been described in detail [5]. Briefly, it consists of a 1 m long pyrex cell with an internal plasma excited by a 40 MHz self-oscillator. The millimeter power is obtained from frequency-locked klystrons and harmonic generation for frequencies above 100 GHz. The detection is achieved by conventional crystal detectors below 100 GHz and a helium-cooled InSb detector above this frequency. Source modulation is used and the signal is processed by lock-in amplification followed by multi-channel averaging.

Table 1
Observed $J + 1 \leftarrow J$ transitions of $^{12}\text{C}^{36}\text{S}$ and $^{13}\text{C}^{34}\text{S}$

	J	f_m (MHz)	$f_m - f_c$ (MHz)
$^{12}\text{C}^{36}\text{S}$	0	47 508.819 (50)	0.014
	1	95 016.722 (50)	0.015
	2	142 522.785 (50)	-0.019
	3	190 026.190 (100)	-0.004
	4	237 526.008 (100)	0.033
$^{13}\text{C}^{34}\text{S}$	0	45 463.424 (20)	-0.002
	1	90 926.026 (30)	-0.006
	2	136 387.028 (50)	0.028
	3	181 845.501 (50)	-0.009

3. Determination of the molecular constants

are listed in table 1 for $^{13}\text{C}^{34}\text{S}$ and $^{12}\text{C}^{36}\text{S}$ and in table 2 for $^{12}\text{C}^{33}\text{S}$ $v = 0, 1$ and $^{13}\text{C}^{33}\text{S}$.

Frequency measurements and their uncertainties

All measurements have been fitted to the expres-

Table 2
Observed $J + 1 \leftarrow J$ transitions of $^{12}\text{C}^{33}\text{S}$ and $^{13}\text{C}^{33}\text{S}$

J	F' ← F	$^{12}\text{C}^{33}\text{S}$				$^{13}\text{C}^{33}\text{S}$	
		v = 0		v = 1		v = 0	
		f_m (MHz)	$f_m - f_c$ (MHz)	f_m (MHz)	$f_m - f_c$ (MHz)	f_m (MHz)	$f_m - f_c$ (MHz)
0	3/2 ← 3/2	48589.074 (30)	-0.006	48238.411 (50)	-0.031		
	5/2 ← 3/2	48585.918 (30)	0.013	48235.360 (50)	0.017	45842.487 (80)	0.043
	1/2 ← 3/2	48583.290 (30)	-0.006	48232.792 (50)	0.031		
1	3/2 ← 1/2	97175.271 (60)	-0.038			91688.297 (150)	0.109
	5/2 ← 5/2	97174.996 (30)	-0.017				
	7/2 ← 5/2	} 97171.840 (30)	-0.012	} 96470.698 (50)	-0.009	} 91685.031 (80)	-0.020
	5/2 ← 3/2		0.001		0.008		-0.007
	1/2 ← 1/2	97171.840 (100)	a)	96470.698 (100)	a)	91685.031 (100)	a)
	3/2 ← 3/2	97169.513 (50)	-0.001	96468.372 (80)	-0.031	91682.681 (100)	0.022
	1/2 ← 3/2	97166.285 (50)	-0.000				
2	7/2 ← 7/2	145758.820 (50)	-0.009	144707.044 (80)	0.030	137528.874 (120)	-0.062
	3/2 ← 1/2	} 145756.500 (50)	0.082	} 144704.750 (80)	0.074	} 137526.545 (80)	0.059
	5/2 ← 3/2		0.069		0.056		0.046
	7/2 ← 5/2	} 145755.620 (50)	-0.030	} 144703.928 (60)	-0.005	} 137525.661 (80)	-0.039
	9/2 ← 7/2		-0.043		-0.022		-0.052
	5/2 ← 5/2	145754.130 (50)	0.024	144702.361 (80)	-0.045	137524.154 (100)	0.033
	3/2 ← 3/2	145753.190 (50)	0.001	144701.450 (80)	0.059	137523.167 (100)	-0.015
	3/2 ← 5/2	145750.830 (80)	-0.034				
3	9/2 ← 9/2	194339.715 (80)	0.010				
	5/2 ← 3/2	} 194336.682 (100)	a)	} 192934.423 (100)	a)	} 183363.888 (100)	a)
	7/2 ← 5/2						
	9/2 ← 7/2	} 194336.682 (100)	a)	} 192934.423 (100)	a)	} 183363.888 (100)	a)
	11/2 ← 9/2						
5/2 ← 5/2	194333.640 (80)	-0.020					
4	11/2 ← 11/2	242916.814 (150)	0.024				
	7/2 ← 5/2	} 242913.727 (100)	a)	} 241160.915 (150)	a)		
	9/2 ← 7/2						
	11/2 ← 9/2	} 242913.727 (100)	a)	} 241160.915 (150)	a)		
	13/2 ← 11/2						
7/2 ← 7/2	242910.500 (150)	-0.093					

a) Not included in the least-squares fit.

sions

$$\nu = E(J+1) - E(J),$$

with

$$E(J) = BJ(J+1) - D[J(J+1)]^2 \quad (1)$$

for $^{13}\text{C}^{34}\text{S}$, $^{12}\text{C}^{36}\text{S}$, and

$$E(J) = BJ(J+1) - D[J(J+1)]^2 - e^2qQ f(I, J, F) + \frac{1}{2}C_I[F(F+1) - J(J+1) - I(I+1)] \quad (2)$$

for $^{12}\text{C}^{33}\text{S}$, $^{13}\text{C}^{33}\text{S}$.

In expression (2), $f(I, J, F)$ is the well-known Casimir function, e^2qQ and C_I are the quadrupole coupling and magnetic hyperfine constants of the ^{33}S nucleus [6].

For each molecule, the measured frequencies have been fitted in a weighted least-squares procedure to determine the molecular constants. The differences between measured and calculated frequencies ($f_m - f_c$) are given in tables 1 and 2, and the derived molecular constants are in table 3. In the case of ^{33}S substitutions where hyperfine structure appears, some lines cannot be experimentally resolved. These overlapped lines have not been included in the least-squares fit. For $^{13}\text{C}^{33}\text{S}$, the C_I spin-rotation constant of ^{33}S cannot be significantly determined. Including the spin-rotation interaction of ^{13}C does not improve the fit, and has therefore been neglected. The undetermined ^{33}S C_I spin-rotation constant is probably due to insufficient accuracy in the measurements, and this C_I constant has been fixed to the value determined for $^{12}\text{C}^{33}\text{S}$ $\nu = 0$ (isotopic correction is insignificant here in view of the poor determination of this constant).

4. Discussion and conclusion

The rotational constant B_0 and the centrifugal distortion constant D_0 can be expressed in terms of Dunham coefficients:

$$B_0 = \sum_n Y_{n1}/2^n \approx Y_{01} + \frac{1}{2}Y_{11}, \quad (3)$$

$$D_0 = \sum_n Y_{n2}/2^n \approx Y_{02} + \frac{1}{2}Y_{12}. \quad (4)$$

The relations between Dunham coefficients of different isotopic species can be written to the first order as [3]

$$Y_{ij}^* = (\mu/\mu^*)^{i/2+j} Y_{ij}. \quad (5)$$

The values of Y_{01} and Y_{11} have previously been determined for $^{12}\text{C}^{32}\text{S}$, $^{12}\text{C}^{34}\text{S}$, $^{13}\text{C}^{32}\text{S}$, and it has been shown that they agree fairly well with relation (5) [5,7]. The same result is obtained here for $^{12}\text{C}^{33}\text{S}$, as can be seen in table 4, where all available results for all isotopic species are presented. For $^{12}\text{C}^{32}\text{S}$, $^{12}\text{C}^{33}\text{S}$, $^{12}\text{C}^{34}\text{S}$, and $^{13}\text{C}^{32}\text{S}$, the experimentally determined Y_{01} and Y_{11} values (second and fourth rows) can be directly compared to the values deduced from the $^{12}\text{C}^{32}\text{S}$ parent molecule by applying relation (5) (third and fifth row). For $^{12}\text{C}^{36}\text{S}$, $^{13}\text{C}^{33}\text{S}$ and $^{13}\text{C}^{34}\text{S}$, where only the B_0 and D_0 constants are known, the B_0 experimental values (sixth row) can be compared to the values obtained by applying relation (3) to the calculated Y_{ij} values of the second and fourth rows (seventh row).

Table 3
Molecular constants of rare isotopes of carbon monosulfide a)

	B (MHz)	D (kHz)	e^2qQ (MHz)	C_I (kHz)
$^{12}\text{C}^{33}\text{S}$ $\nu = 0$	24293.3420 (28)	39.41 (15)	12.833 (36)	13.4 (38)
$^{12}\text{C}^{33}\text{S}$ $\nu = 1$	24118.0513 (72)	39.20 (46)	12.567 (82)	17.2 (65)
$^{13}\text{C}^{33}\text{S}$ $\nu = 0$	22921.6108 (120)	35.33 (71)	13.133 (130)	13.4 b)
$^{13}\text{C}^{34}\text{S}$ $\nu = 0$	22731.7811 (32)	34.14 (14)		
$^{12}\text{C}^{36}\text{S}$ $\nu = 0$	23754.4776 (37)	37.60 (14)		

a) Numbers in parentheses denote one standard deviation from the least-squares fit, in units of the last digit.

b) Constant fixed at the C_I value of $^{12}\text{C}^{33}\text{S}$, $\nu = 0$.

Table 4
Dunham coefficients and molecular constants of CS isotopic substitutions a)

	Reduced mass b)	Y ₀₁		Y ₁₁		B ₀		10 ³ D ₀	
		exp.	calc.	exp.	calc.	exp.	calc.	exp.	calc.
¹² C ³² S	8.72519418	24584.3025 (80) c)		-177.4522 (50) c)		24495.576 (11) c)		40.24 (30) e)	
¹² C ³³ S	8.79796914	24380.9866 (70) d)	24380.946	-175.2903 (60) d)	-175.255	24293.342 (3) d)	24293.319	39.41 (15) d)	39.58
¹² C ³⁴ S	8.86737716	24190.1249 (110) c)	24190.108	-173.1579 (175) c)	-173.201	24103.546 (11) c)	24103.508	38.77 (40) e)	38.96
¹² C ³⁶ S	8.99794103		23839.100		-169.445	23754.478 (4) d)	23754.377	37.60 (14) d)	37.84
¹³ C ³² S	9.24380790	23205.2335 (160) c)	23205.027	-162.7285 (80) c)	-162.730	23123.868 (11) c)	23123.662		35.85
¹³ C ³³ S	9.32553177		23001.671		-160.596	22921.611 (12) d)	22921.373	35.33 (71) d)	35.23
¹³ C ³⁴ S	9.40355025		22810.833		-158.601	22731.781 (3) d)	22731.532	34.14 (14) d)	34.64

a) All constants in MHz; numbers in parentheses denote one standard deviation.
 b) Atomic masses taken from ref. [8].
 c) From ref. [5].
 d) This work.
 e) From ref. [19].

Except for ¹²C³³S, where D₀ and D₁ are known, Y₀₂ and Y₁₂ are not determined separately. However owing to the fact that Y₁₂ is probably very weak (Y₁₂ ≈ 10⁻⁴ Y₀₂ in CO [10]), the isotopic relation (5) can be approximately applied to D₀, which is related to Y₀₂ and Y₁₂ by relation (4). The last row of table 4 gives the D₀ values derived from ¹²C³²S through this assumption.

For both B₀ and D₀, the differences between experimentally determined values and calculated values from the first-order isotopic relation remain very small, and are consistent with the more complete expression given by Watson [3]:

$$Y_{kl} = \mu^{-(k+2l)/2} U_{kl} [1 + m_e \Delta_{kl}^a / M_a + m_e \Delta_{kl}^b / M_b + O(m_e^2 / M_i^2)], \quad (6)$$

where μ is the reduced mass and M_a, M_b, m_e are the masses of atoms A and B and of the electron. U_{kl}, Δ_{kl}^a and Δ_{kl}^b are isotopically invariant.

With the present accuracy of the experimental data, it is not possible to determine the Δ₀₁^S and Δ₀₁^C mass-scaling coefficients, as has been done for the carbon monoxide [10]. However, these coefficients are of order unity, as expected for a well-isolated electronic state.

Work in progress will give more complete results on highly excited vibrational states and higher J values for the most abundant isotopic species ¹²C³²S, ¹²C³⁴S and ¹³C³²S. It will enable us to determine higher-order Dunham coefficients, and also the equilibrium structure. These results will be discussed in a forthcoming paper.

Note finally that these results have enabled radio-astronomers to confirm the detection of ¹³C³⁴S in the interstellar medium [11], and that, as CS is one of the most abundant sulphur-containing interstellar molecules, ¹²C³⁶S appears to be the best candidate for a search for the ³⁶S isotope in astrophysical sources [12].

References

- [1] C.H. Townes, in: Topics in interstellar matter, ed. H. van Woerden (Reidel, Dordrecht, 1977).
- [2] M. Guelin and J. Lequeux, in: Interstellar molecules, ed. B.H. Andrew (Reidel, Dordrecht, 1980).
- [3] J.K.G. Watson, J. Mol. Spectry. 80 (1980) 411.
- [4] J.K.G. Watson, J. Mol. Spectry. 48 (1973) 479.
- [5] R. Bustreel, C. Demuyne-Marliere, J.L. Destombes and G. Journel, Chem. Phys. Letters 67 (1979) 178.



- [6] C.H. Townes and A.L. Schawlow, *Microwave spectroscopy* (McGraw-Hill, New York, 1955).
- [7] T.R. Todd and W.M. Olson, *J. Mol. Spectry.* 74 (1979) 190
- [8] A.H. Wapstra and N.B. Gove, *At. Data Nucl. Data Tables* A9 (1971) 265.
- [9] F.J. Lovas and P.H. Krupenie, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 3 (1974) 245.
- [10] R.M. Dale, M. Herman, J.W.C. Johns, A.R.W. McKellar, S. Nagler and J.K.M. Strathy, *Can. J. Phys.* 57 (1979) 677.
- [11] R.A. Link and M. Guelin, in preparation (1981).
- [12] M. Guelin, private communication.

Article n° 4

"Spectre millimétrique de SO dans des états de vibration très excités :
Dépendance vibrationnelle et isotopique des constantes moléculaires".

Paru dans : Chemical Physics (66, 99, 1982).

Résumé :

Le spectre millimétrique et submillimétrique du monoxyde de soufre a été observé au sein d'une décharge R.F. dans SO₂. On a mesuré un grand nombre de raies correspondant à différents états de vibration pour les espèces isotopiques ³²S¹⁶O (jusque v = 8), ³⁴S¹⁶O (jusque v = 4) et ³²S¹⁸O (v = 0). Les fréquences des transitions sont traitées simultanément, pour aboutir à la détermination de la dépendance vibrationnelle et isotopique des paramètres moléculaires. En particulier, on met en évidence des écarts à l'approximation de Born Oppenheimer en analysant soigneusement la dépendance isotopique de B_e et λ_e. Ces résultats sont en bon accord avec des travaux récents de TIEMANN et permettent une amélioration significative de la détermination des paramètres moléculaires.

Chemical Physics 66 (1982) 99-104
North-Holland Publishing Company

MILLIMETER WAVE SPECTRUM OF SO IN HIGHLY EXCITED VIBRATIONAL STATES: VIBRATIONAL AND ISOTOPIC DEPENDENCE OF MOLECULAR CONSTANTS

M. BOGEY, C. DEMUYNCK and J.L. DESTOMBES

Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne, associée au CNRS (L.A. 249), Université des Sciences et Techniques de Lille, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

Received 9 November 1981

The millimeter and submillimeter spectrum of sulfur monoxide are observed inside a rf discharge in SO₂. A great number of lines of different vibrational states is measured for the isotopic species ³²S¹⁶O (up to $v = 8$), ³⁴S¹⁶O (up to $v = 4$) and ³²S¹⁸O ($v = 0$) and are fitted together, leading to the determination of the vibrational and isotopic dependence of the molecular parameters. Particularly, the breakdown of the Born-Oppenheimer approximation is pointed out by carefully analysing the isotopic dependence of B_v and λ_v . These results are in good agreement with a recent work of Tiemann and provide a significant improvement of molecular parameter determination.

1. Introduction

Microwave spectroscopy in a glow discharge can provide very accurate information on excited vibrational states of molecules, free radicals and unstable species: In a dc discharge, for example, vibrational states of HCN [1], HC₃N [2], CO in the $a^3\Pi$ metastable state [3] have been observed. We have also obtained an efficient vibrational excitation in a rf discharge, and we have observed rotational transitions of CS in very high vibrational states (up to $v = 20$) [4, 5].

In case of the sulfur monoxide SO in its $X^3\Sigma$ state, numerous microwave data were available for the ground vibrational state, but only some lines were known in the $v = 1$ state [6-8]. On the other hand, partial results on the vibrational dependence of the molecular parameters have been obtained by EPR [9] and LMR [10] measurements. Recently, Tiemann [11] measured several $v = 0$ and $v = 1$ weak lines in the 250-300 GHz range and determined the vibrational and isotopic dependence of the molecular constants.

In this paper, we present the results we have obtained on SO with the spectrometer previously used for CS [4].

Although SO concentration is much smaller than for CS, vibrational states up to $v = 8$ for ³²S¹⁶O and $v = 4$ for ³⁴S¹⁶O have been analyzed. We have also extended to millimeter and submillimeter range the spectrum of the three ³²S¹⁶O, ³⁴S¹⁶O and ³²S¹⁸O isotopic substitutions in their vibrational ground state.

This set of zero-field accurate data is used to determine high order vibrational effects and to improve the recent analysis of Tiemann [11].

2. Experimental

The experimental device has been previously described [4, 12]. It consists in a 1 m long pyrex cell with an internal plasma, excited by a 40 MHz self oscillator. Harmonic generation from phase-locked klystrons is used to obtain millimeter and submillimeter power, which is detected by a helium-cooled InSb detector.

SO radicals are created by discharging SO₂. Intensity comparison between transitions in successive vibrational levels of the X³Σ state shows that no vibrational temperature can be defined: For example, the ratio $I(v=1)/I(v=0)$ corresponds to an excitation temperature of about 500 K, while for higher vibrational states ($v \geq 4$), the intensity ratio is consistent with a temperature of 2600 ± 400 K.

Note that, in the same experiment, all previously measured lines of SO ¹Δ [8] have been easily observed: the line intensity ratio $I(^1\Delta, J=3 \rightarrow 4)/I(^3\Sigma, J, N=3, 3 \rightarrow 4, 4)$ is about 1%.

With the 114 new lines measured in this work and reported in table 1, 178 lines are now known for the ³Σ state of the three ³²S¹⁶O, ³⁴S¹⁶O and ³²S¹⁸O species, covering a wide range of vibrational (up to $v=8$) and rotational (up to $N=12$) levels.

3. Fitting of the spectrum

The spectrum can be analysed using the well-known effective hamiltonian (see for example refs [11, 13]):

$$\hat{H} = B_v \hat{N}^2 + \frac{3}{2} \lambda_v (3\hat{S}_z^2 - \hat{S}^2) + \gamma_v \hat{N} \hat{S}_z - D_v \hat{N}^4 + \frac{1}{2} D_\lambda [(3\hat{S}_z^2 - \hat{S}^2), \hat{N}^2]_+ + D_\gamma \hat{N}^2 \hat{N} \hat{S}_z$$

where B_v , λ_v , γ_v are as usually the rotational, spin-spin coupling and spin-rotation coupling constants in the v th state; D_v , D_λ and D_γ are the centrifugal distortion constants. Following De Santis et al. [13], these constants can be expanded in a power series of $(v + \frac{1}{2})$

$$B_v = \sum_n Y_{n1} (v + \frac{1}{2})^n,$$

$$D_v = - \sum_n Y_{n2} (v + \frac{1}{2})^n,$$

$$X_v = X_e + \alpha_x (v + \frac{1}{2}) + \gamma_x (v + \frac{1}{2})^2 + \delta_x (v + \frac{1}{2})^3 + \dots$$

$$(X_v = \lambda_v, \gamma_v, D_\lambda, D_\gamma), \quad (1)$$

following the notations of ref. [11]. The isotopic dependence of these parameters within the Born-Oppenheimer approximation can be

deduced from ref. [13], and is tabulated for most of them in ref. [14].

The correction to the Born-Oppenheimer approximation has been studied extensively by Watson [15], in case of diatomic molecules in singlet states. The Dunham coefficients can be expressed as:

$$Y_{ij} = \bar{\mu}^{(i-2j)/2} U_{ij} [1 + m_e \Delta_{ij}^A / M_A + m_e \Delta_{ij}^B / M_B + \mathcal{O}(m_e^2 / M_i^2)], \quad (2)$$

where m_e is the electron mass, M_A and M_B the atomic masses of atoms A and B, $\bar{\mu}$ the reduced mass of the molecule and U_{ij} , Δ_{ij}^A , Δ_{ij}^B isotopically invariant parameters. The $\mathcal{O}(m_e^2 / M_i^2)$ term is very small and cannot be experimentally determined.

According to Tiemann [11], one can phenomenologically assume the same type of isotopic dependence for the spin-spin and spin-rotation coupling constants and write the molecular parameters as:

$$X_e = X_e^{\text{BO}} (1 - 2m_e d^A / M_A - 2m_e d^B / M_B). \quad (3)$$

(Note that the $d^{A,B}$ constants are related to the $\Delta^{A,B}$ constants of Watson [15] by the relation $\Delta^{A,B} = -2d^{A,B}$.)

As previously done for CO infrared and microwave data [16] and more recently on SO microwave spectrum [11], eqs. (1) and (3) are used to fit in the same least-squares procedure all experimental data, concerning all vibrational states and the three isotopic species ³²S¹⁶O, ³⁴S¹⁶O and ³²S¹⁸O. In order to obtain a well-conditioned set of parameters for the least-squares procedure, we have used the same transformation as Tiemann [11], taking the ³²S¹⁶O isotope as reference molecule A⁰B⁰.

With this transformation, each parameter can be written as:

$$X_e = x_e + x_A (1 - M_A^0 / M_A) + x_B (1 - M_B^0 / M_B),$$

with the relations:

$$X_e^{\text{BO}} = x_e + x_A + x_B;$$

$$d_{A,B} = (M_{A,B}^0 / 2m_e) x_{A,B} / X_e^{\text{BO}}. \quad (4)$$

M. Bogey et al. / Millimeter wave spectrum of SO

Table 1
New measured SO lines

	$J, N-J', N'$	v	f_m (MHz)		$J, N-J', N'$	v	f_m (MHz)
$^{32}\text{S}^{16}\text{O}$	2, 1-1, 0	2	62452.500 (50)	5, 5-4, 4	1	213501.110 (80)	
		3	62211.158 (50)		2	211785.880 (80)	
		4	61968.720 (80)		3	210074.736 (100)	
		5	61725.244 (80)		4	208367.674 (200)	
		6	61480.560 (100)		6, 5-5, 4	1	218324.553 (50)
		7	61234.550 (200)			2	216706.173 (100)
						3	— ^{a)}
	2, 2-1, 1	1	85406.277 (80)				
	3, 2-2, 1	1	98758.182 (80)			4	213488.880 (100)
		2	98218.402 (80)			5	211889.970 (150)
		3	97680.580 (80)			6	210297.367 (150)
		4	97144.370 (500) ^{a)}			7	208171.368 (150)
		5	96610.950 (200)			8	207131.326 (250)
		6	96079.250 (200)		6, 6-5, 5	0	258255.948 (80)
	1, 2-2, 1	0	236452.356 (400)		5, 6-5, 5	1	134462.764 (150)
	2, 3-1, 2	1	108115.605 (100)		7, 7-6, 6	2	296477.560 (200)
		2	106983.370 (150)		8, 7-7, 6	1	301733.518 (150)
		3	105855.730 (250)		8, 9-7, 8	0	384527.490 (150)
		4	104732.420 (250)		9, 9-8, 8	0	387328.900 (150)
					10, 9-9, 8	0	389121.150 (200)
	3, 3-2, 2	1	128107.215 (50)			1	386069.820 (500)
		2	127078.038 (80)			0	428111.024 (200)
		3	126051.352 (80)		9, 10-8, 9	0	430339.722 (200)
		4	125027.212 (150)		10, 10-9, 9	0	431808.360 (300)
		5	124005.260 (150)		11, 10-10, 9	0	471538.130 (200)
					10, 11-9, 10	0	473342.280 (250)
					11, 11-10, 10	0	474559.700 (200)
	4, 3-3, 2	1	137284.300 (50)		12, 11-11, 10	0	514853.970 (250)
		2	136394.140 (50)		11, 12-10, 11	0	516336.030 (250)
		3	135508.200 (100)		12, 12-11, 11	0	517354.800 (300)
		4	134626.570 (150)				
		5	133749.200 (150)				
		6	132876.187 (200)				
		7	132007.576 (300)				
	2, 3-3, 2	0	246404.700 (500)	$^{34}\text{S}^{16}\text{O}$	2, 1-1, 0	1	61837.215 (100)
	3, 4-2, 3	1	157449.995 (50)		3, 2-2, 1	1	97187.950 (100)
		2	155931.327 (80)		3, 3-2, 2	1	125612.565 (100)
		3	154415.770 (100)		4, 3-3, 2	0	135775.728 (50)
		4	152903.060 (200)			1	134908.210 (100)
	4, 4-3, 3	1	170805.752 (50)			2	134044.700 (200)
2		169433.544 (100)			3	133185.170 (300)	
3		168064.670 (200)			4	132329.630 (500)	
5, 4-4, 3	1	177345.560 (80)			3, 4-2, 3	0	155506.795 (50)
	2	176091.454 (100)				1	154030.970 (80)
	3	174842.746 (100)			4, 4-3, 3	0	168815.135 (80)
	4	173599.870 (100)			5, 4-4, 3	0	175352.766 (80)
	5	172362.545 (100)				1	174131.590 (80)
	6	171130.780 (150)				2	172915.780 (200)
	7	169905.020 (400)			4, 5-3, 4	0	201846.480 (100)
3, 4-3, 3	2	63581.095 (80)			5, 5-4, 4	0	211013.030 (100)
	3	62364.772 (80)				1	209343.800 (100)
4, 5-3, 4	1	204319.104 (80)			6, 5-5, 4	0	215839.920 (100)
	2	202464.790 (100)				1	214264.600 (120)
	3	200612.904 (200)			5, 6-4, 5	0	246663.470 (100)
	4	198763.056 (200)		5, 6-5, 5	0	132432.280 (150)	

^{a)} Overlapped lines.



Table 1 continued)

	$J, N-J', N'$	v	f_m (MHz)	$J, N-J', N'$	v	f_m (MHz)
$^{32}\text{S}^{18}\text{O}$	6, 7-5, 6	1	288131.010 (200)	4, 5-3, 4	0	189783.250 (200)
	7, 8-7, 7	0	208292.240 (250)	5, 5-4, 4	0	199280.270 (200)
	10, 9-9, 8	0	381600.830 (350)	6, 5-5, 4	0	204388.630 (500)
	4, 3-3, 2	0	129066.190 (150)	5, 6-4, 5	0	232265.835 (200)
	3, 4-2, 3	0	145874.490 (150)	6, 6-5, 5	0	239128.682 (200)
	4, 4-3, 3	0	159428.340 (150)	7, 6-6, 5	0	243039.320 (200)

In the fitting procedure, all experimental data are weighted according to the inverse square of their uncertainties, and the atomic masses are taken from ref. [17].

4. Results and discussion

In order to determine the significant set of molecular parameters, the correlation matrix and its eigenvalues have been carefully examined [18], as well as the reduced standard deviation:

$$\sigma^2 = \frac{1}{N_l - N_p} \sum_{i=1}^{N_l} [(f_m^i - f_c^i) / \Delta f^i]^2.$$

In this expression, N_l and N_p are the number of lines and of parameters, f_m , f_c and Δf the measured frequency, calculated frequency and experimental uncertainty.

In the best fit, we obtained $\sigma^2 = 0.62$, which is quite satisfactory. It leads to the molecular constants given in table 2, first column, which can be compared with the results of other works (second column).

As relatively high vibrational levels are available, the B and λ constants can be developed up to third order in $(v + \frac{1}{2})$; γ is developed only up to first order in $(v + \frac{1}{2})$. Concerning the centrifugal distortion, the vibrational dependence can be determined only for D_λ . From the potential constants a_1 and a_2 , one can evaluate the

values of Y_{12} and Y_{03} , which are quite negligible (see table 2).

Corrections to the Born-Oppenheimer approximation (in terms of the d parameters) are also obtained for Y_{01} and λ_e . Attempts to determine these corrections for γ_e , Y_{11} and α_λ have given no significant results. Comparison with results of Tiemann [11] points out the improvement in molecular determination due to the measurements in higher vibrational states: In Tiemann's work, where only $v = 0$ and $v = 1$ states are investigated, Y_{21} and γ_λ cannot be determined. In order to determine the true value of Y_{01} and λ_e , Y_{21} is evaluated from potential coefficients, and γ_λ is taken from EPR measurements [9]. These two constants are determined with a poor accuracy which is of course transferred to Y_{01} and γ_e . The same problem occurs in our case for γ_e , as γ_v is too small to be determined. One can guess that γ_v is of the order of magnitude of $\alpha_v/100 \approx 0.01$ MHz, or less. In order to account for this weak correction term, the uncertainty on γ_e and α_e has been increased by a factor 2.

Acknowledgement

The authors wish to thank N.E. Imouloudene for experimental assistance. They are very grateful to Professor E. Tiemann for communicating his results before publication and critically reading the manuscript.

Table 2
Molecular constants of $^{32}\text{S}^{16}\text{O}$

Fitted parameters			Deduced parameters			
	This work	Other work	Ref.	This work	Other work	Ref.
Y_{10}		1150.710 (11) cm^{-1}	[10]	Y_{12}	1.4 Hz	
Y_{20}		-6.3505 (51) cm^{-1}	[10]	Y_{03}	-2×10^{-3} Hz	
Y_{01}	21609.7067 (24) MHz	{ 21609.47 (25) 21609.708 (170)	{ [9] [11]	a_0	459187.2 (88) cm^{-1}	459188(10) [11]
B_e^{BO}	21612.387 (28) MHz	21612.350 (55)	[11]	a_1	-3.12222 (5)	{ -3.111 (7) -3.1234 (60) [11]
d_B^{S}	0.915 (28)	0.909 (77)	[11]	a_2	6.3127 (47)	6.321 (16) [11]
d_B^{O}	1.350 (12)	1.328 (77)	[11]	a_3	-10.284 (38)	
Y_{11}	-172.4094 (40) MHz	{ -171.84 (65) -172.46 (50)	{ [9] [11]	λ_1	1.2324 (48)	{ 1.21 (5) 1.237 (6) [11]
Y_{21}	0.2282 (16) MHz			λ_2	-1.159 (22)	{ -1.0 (2) -1.174 (30) [11]
Y_{31}	-2.57 (17) kHz			λ_3	4.2 (13)	
λ_e	157795.671 (74) MHz	{ 157796.8 (3) 157795.04 (81)	{ [9] [11]	λ_4	[2.9 (100)] ^{a)}	
λ_e^{BO}	157787.77 (62) MHz	157787.60 (54)	[11]	γ_1	1.62 (31)	1.63 (46) [11]
d_λ^{S}	-0.098 (80)	-0.070 (68)	[11]	γ_2	[-1.56 (145)]	[-1.5] [11]
d_λ^{O}	-0.681 (40)	-0.656 (45)	[11]	χ_λ	-45.1 (35) Hz	
α_λ	911.92 (19) MHz	{ 921.5 (6) 913.1 (20)	{ [9] [11]	χ'_λ	5.372 (42) Hz	
γ_λ	10.85 (11) MHz	10.9 (3)	[9]			
δ_λ	0.386 (13) MHz					
γ_e	-167.680 (20) MHz	{ -167.8 (8) -167.671 (22)	{ [9] [11]			
α_γ	-1.266 (22) MHz	{ -2.4 (8) -1.277 (42)	{ [9] [11]			
Y_{02}	-33.894 (10) kHz	-33.896 (29)	[11]			
$D_{e\lambda}$	305.3 (12) kHz	306.3 (14)	[11]			
${}^aD_\lambda$	4.3 (12) kHz					
D_γ	-0.427 (83) kHz	-0.43 (13)	[11]			

^{a)} Values are given in parentheses when the error is very large.

References

- [1] F.C. De Lucia and P.A. Helminger, *J. Chem. Phys.* 67 (1977) 4262.
- [2] R.J. Saykally, N.D. Pilch, P.G. Szanto and R.C. Woods, 32nd Symposium on Molecular Spectroscopy, Ohio State University (1977).
- [3] R.C. Woods, R.J. Saykally, T.A. Dixon, T.G. Anderson, R.I. Ellsworth and P.G. Szanto 31st Symposium on Molecular Spectroscopy, Ohio State University (1976).
- [4] R. Bustreel, C. Demuyneck-Marliere, J.L. Destombes and G. Journel, *Chem. Phys. Letters* 67 (1979) 178.
- [5] M. Bogey, C. Demuyneck and J.L. Destombes (1981), to be published.
- [6] E. Tiemann, *J. Phys. Ref. Data* 3 (1974) 259.
- [7] E. Tiemann, *J. Mol. Spectry.* 51 (1974) 316.
- [8] W.W. Clark and F.C. De Lucia, *J. Mol. Spectry.* 60 (1976) 332.
- [9] P.B. Davies, F.D. Wayne and A.J. Stone, *Mol. Phys.* 28 (1974) 1409.
- [10] K. Kawaguchi, Ch. Yamada and E. Hirota, *J. Chem. Phys.* 71 (1979) 3338.
- [11] E. Tiemann, *J. Mol. Spectry*, submitted for publication.
- [12] M. Bogey, C. Demuyneck and J.L. Destombes. *Mol. Phys.* 43 (1981) 1043.

M. Bogey et al. / Millimeter wave spectrum of SO

- [13] D. De Santis, A. Lurio, T.A. Miller and R.S. Freund, *J. Chem. Phys.* 58 (1973) 4625.
- [14] C.R. Parent and P.J.M. Kuijpers, *Chem. Phys.* 40 (1979) 425.
- [15] J.K.G. Watson. *J. Mol. Spectry.* 80 (1980) 411.
- [16] R.M. Dale, M. Herman, J.W.C. Johns, A.R.W. Mc Kellar, S. Nagler and I.K.M. Strathy. *Can. J. Phys.* 57 (1979) 677.
- [17] A.H. Wapstra and K. Bos. *At. Data Nucl. Data Tables* A9 (1971) 265.
- [18] J.L. Destombes, C. Marliere and F. Rohart. *J. Mol. Spectry.* 67 (1977) 93.

Article n° 5

"Spectre millimétrique de CO^+ dans des états excités de vibration"

Paru dans : Molecular Physics (46, 679, 1982).

Résumé :

Cette note présente les premières mesures des transitions de rotation $N = 0 \rightarrow 1$ de l'ion $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$ dans les états de vibration $v = 1$ et 2 . Les ions sont créés et observés dans une décharge radio-fréquence refroidie à la température de l'azote liquide. L'identification des transitions est basée sur le bon accord entre les données tirées de l'optique et les mesures en microonde, ainsi que sur l'observation de l'effet Zeeman lié au champ magnétique terrestre.

Des mesures de fréquence, on peut déduire les constantes moléculaires ainsi que la distance internucléaire d'équilibre.

Millimetre wave spectrum of CO^+ in excited vibrational states

by M. BOGEY, C. DEMUYNCK and J. L. DESTOMBES

Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne, associé au C.N.R.S. (LA 249),
Université des Sciences et Techniques de Lille,
59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

(Received 26 April 1982; accepted 7 May 1982)

In spite of extensive searches [1] it is only quite recently that rotational transitions of a molecular ion (HCO^+) in excited vibrational states have been observed [2]. However, these measurements are indispensable in determining the r_e structure, which can be compared directly with theoretical calculations. We present here the first measurements of $^{12}\text{C } ^{16}\text{O}^+$ $N=0 \rightarrow 1$ transitions in excited vibrational states; the two fine structure components have been measured for $v=1$, and the $J: 1/2 \rightarrow 3/2$ component for $v=2$.

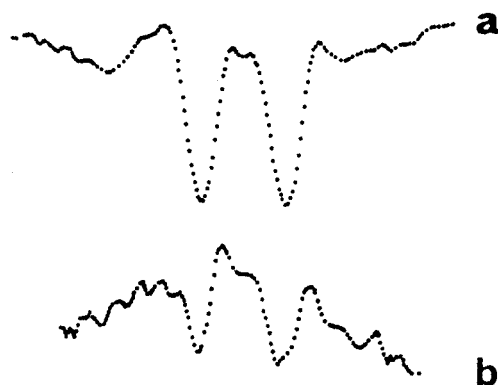
The experimental set up is essentially the same as the one used in our previous work [3, 4]; the molecular ions are created and observed in a radio frequency glow discharge (internal diameter = 6 cm; length = 1 m) cooled to liquid nitrogen temperature. The power of the radio frequency oscillator can now reach a maximum value of 1 kW. The best CO^+ signals are obtained in pure CO gas, at a pressure of 10–20 mTorr, with an absorbed radio frequency power of about 400 W, corresponding to a power density of 0.15 W/cm^3 . Well resolved Zeeman components are observed in the earth magnetic field, which has to be cancelled in order to improve the signal to noise ratio.

Intensity comparison between the $v=0$ and $v=1$, $J=1/2 \rightarrow 3/2$ lines indicates a ratio I_1/I_0 of about 1/5. This value is much higher than the value we have observed in the same apparatus for the neutral molecules SO and CS (about 1/25 at room temperature).

The assignment of the observed lines as vibrationally excited transitions of CO^+ is based on the agreement between optical and microwave measurements, and also on their Zeeman effect in the earth magnetic field, which is the same as for the $v=0$ lines (figure). Note that the $J=1/2 \rightarrow 1/2$, $v=2$ and $J=1/2 \rightarrow 3/2$, $v=3$ lines have also been observed, but the signal to noise ratio was so weak that no accurate measurement has been possible.

The measured frequencies are $f=116\,960.32(6)$ MHz for $J=1/2 \rightarrow 3/2$, $v=1$, $f=116\,553.42(10)$ MHz for $J=1/2 \rightarrow 1/2$, $v=1$ and $f=115\,814.75(12)$ MHz for $J=1/2 \rightarrow 3/2$, $v=2$. The values are the mean of several measurements, each of them being the averaging of scans to high frequency with those to low frequency. Due to the radio frequency excitation of our discharge, no Doppler shift due to the net velocity drift is expected, but the Stark effect in a rapidly varying field can induce a shift of the lines. An estimate of this effect can be made knowing the power absorbed by the gas; assuming a dipole

Preliminary Communications



The earth magnetic field Zeeman effect on the $J=1/2 \rightarrow 3/2$ transitions of CO^+ : (a) $v=0$; (b) $v=1$. Experimental conditions: pure CO at 18 mTorr. Averaging duration: (a) 4 min; (b) 12 min. Sweeping width: 4 MHz.

Molecular constants (in MHz) of CO^+ .

	This work	Optical data [8]
B_0	58983.040(12) [6]	
B_1	58412.72(4)	
B_2	57840.37(13)	
γ_0	273.01(5) [6]	
γ_1	271.27(11)	
D	0.1896(5) [6]	
Y_{01}	59267.60(9)	59275
Y_{11}	-568.28(20)	-568.4
Y_{21}	-1.02(7)	-1.1

moment of 8.3×10^{-30} C m [5], the shift has been found to be less than 5 kHz and thus negligible. This has been confirmed by measurements on the stronger $v=0$ lines, whose frequencies have been found in very close agreement (better than 1σ) with the values calculated by Sastry *et al.* [6] from measurements of higher J transitions and for which the Doppler shift had been taken into account. All these values are about 60 kHz below the frequencies given in [7], where the Doppler shift was not taken into account. This difference corresponds to a velocity drift of about 150 ms^{-1} , very similar to the value obtained by the same authors for HCO^+ [1].

From the frequency measurements one can derive the molecular constants presented in the table. The centrifugal distortion constant D_e has been fixed

Preliminary Communications

to the value of D_0 determined by Sastry *et al.* [6]. In order to determine the B_2 value, γ_2 has been calculated using a development to first order in $(v + 1/2)$

$$\gamma_2 = 2\gamma_1 - \gamma_0.$$

The Dunham coefficients Y_{01} , Y_{11} , Y_{21} have been derived from B_0 , B_1 , B_2 to be compared with optical results [8] and one must point out the very close agreement between the two sets of values. The same feature appears with the isoelectronic radical CN [9]. The approximate proportionality between γ_r and B_r is verified in the same manner as for CN. CO^+ then provides a new example of a $^2\Sigma$ state where the constant γ follows the behaviour predicted by Certain and reported in the paper of Dixon and Woods [9].

Finally, from Y_{01} one can derive a value for the equilibrium bond length $r_e = 1.11524 \text{ \AA}$. To obtain this value the reduced mass is calculated assuming the missing electron localized near the carbon atom, as suggested by Certain and Woods [5]. Note that a change in the localization of this electron (oxygen in place of carbon) leads to a variation of r_e ($\pm 10^{-5} \text{ \AA}$) greater than the uncertainty arising from the Y_{01} determination ($\pm 10^{-6} \text{ \AA}$).

Work is now in progress to extend these measurements to higher J values and to other isotopic substitutions.

We wish to thank Professor R. C. Woods for communicating his results before publication and for helpful correspondence.

REFERENCES

- [1] WOODS, R. C., SAYKALLY, R. J., ANDERSON, T. G., DIXON, T. A., and SZANTO, P. G., 1981, *J. chem. Phys.*, **75**, 4256.
- [2] WOODS, R. C., 1982 (private communication).
- [3] BUSTREEL, R., DEMUYNCK-MARLIERE, C., DESTOMBES, J. L., and JOURNEL, G., 1979, *Chem. Phys. Lett.*, **67**, 178.
- [4] BOGEY, M., DEMUYNCK, C., and DESTOMBES, J. L., 1981, *Molec. Phys.*, **43**, 1043.
- [5] CERTAIN, P. R., and WOODS, R. C., 1973, *J. chem. Phys.*, **58**, 5837.
- [6] SASTRY, K. V. L. N., HELMINGER, P., HERBST, E., and DE LUCIA, F. C., 1981, *Astrophys. J.*, **250**, L91.
- [7] PILTCH, N. D., SZANTO, P. G., ANDERSON, T. G., GUEDEMAN, C. S., DIXON, T. A., and WOODS, R. C., 1982, *J. chem. Phys.*, **76**, 3385.
- [8] RAO, K. N., 1950, *Astrophys. J.*, **111**, 50.
- [9] DIXON, T. A., and WOODS, R. C., 1977, *J. chem. Phys.*, **67**, 3956.

Article n° 6

"Spectre millimétrique et submillimétrique de CS $^1\Sigma$ dans des états de vibration élevés : dépendance isotopique des coefficients de Dunham".

Paru dans : Journal of Molecular Spectroscopy (95, 35, 1982).

Résumé :

On a observé des raies de rotation de CS au sein d'une décharge radio-fréquence dans CS₂. Des transitions correspondant à différentes espèces isotopiques ont été mesurées dans des états de vibration excités (jusque $v = 20$) pour différentes valeurs de J. Ces mesures ont permis une détermination précise de certains coefficients de Dunham et des paramètres "de masse" Δ_{01} .

Millimeter and Submillimeter Wave Spectrum of $CS^1\Sigma$ in High Vibrational States: Isotopic Dependence of Dunham Coefficients

M. BOGEY, C. DEMUYNCK, AND J. L. DESTOMBES

Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne, associé au CNRS (LA 249), Université des Sciences et des Techniques de Lille, 59655, Villeneuve D'Ascq Cedex, France

Rotational lines of CS were observed in an rf discharge in CS_2 . Transitions belonging to different isotopic species were measured in excited vibrational states (up to $v = 20$) for different J values. These measurements led to a precise determination of some Dunham coefficients and of the Δ_{01} mass scaling coefficients.

INTRODUCTION

Microwave spectroscopy inside a plasma can be considered as a sensitive probe of a discharge system (1) as well as an efficient way to study transient species and excited states. The feasibility of this technique has been first demonstrated in 1955 by Low and Ramberg (2), who observed microwave lines of OH inside a dc plasma. This method has been used now for several years to observe microwave spectra of various unstable species: Woods and co-workers have detected the first rotational spectra of terrestrial molecular ions (3-5) and rotational spectra in metastable states (6). The same technique has been successfully applied by other groups to observe, for example, HSO (7) and CCH (8) in ground state, and HCN (9) in excited vibrational states.

This paper, which presents an extension of our previous measurements on CS (10), shows that similar results can be obtained in an rf discharge (10, 11): The rotational spectrum has been measured in millimeter and submillimeter range, for different vibrational states of the most abundant isotopic species $^{12}C^{32}S$ ($v \leq 20$), $^{12}C^{34}S$ ($v \leq 7$), and $^{13}C^{32}S$ ($v \leq 3$). These new results are treated together with previously published data, concerning ir measurements (12, 13) and rare isotopic $v = 0$ millimeter spectra (14) in a one-step fitting procedure. The energy levels are calculated according to Watson's expression (15), leading to the determination of reduced Dunham coefficients and mass scaling coefficients.

Since carbon monosulfide is a relatively heavy molecule the isotopic differences are rather small, and it is difficult to determine them significantly. Nevertheless, due to the great number of investigated isotopic substitutions, the mass scaling coefficients associated with the rotational constant are determined with a good accuracy. By combining these results with the g_J values measured by Mc Gurk *et al.* (16), the adiabatic corrections $(\Delta_{01}^{ad})_{A,B}$ introduced by Watson (17) can also be evaluated.

BOGEY, DEMUYNCK, AND DESTOMBES

TABLE I
List of Measured Rotational Transitions

J+J+1		v	f _m (MHz)	J+J+1		v	f _m (MHz)
0+1	¹² C ³² S	0	48 990.978 (15)	2+3	¹² C ³² S	0	146 969.033 (50)
		1	48 635.977 (15)			1	145 904.167 (50)
		2	48 280.887 (15)			2	144 838.826 (50)
		3	47 925.665 (15)			3	143 773.168 (50)
		4	47 570.281 (15)			4	142 707.006 (50)
		5	47 214.742 (15)			5	141 640.413 (50)
		6	46 859.010 (20)			6	140 573.281 (50)
		7	46 503.152 (20)			7	139 505.614 (50)
		8	46 147.080 (20)			8	138 437.339 (80)
		9	45 790.775 (25)			9	137 368.484 (80)
		10	45 434.262 (25)			10	136 298.897 (80)
		11	45 077.475 (25)			11	135 228.565 (80)
		12	44 720.425 (25)			12	134 157.412 (80)
		13	44 363.080 (25)			13	133 085.386 (100)
		14	132 012.361 (100)				
		15	130 938.331 (120)				
		16	129 863.154 (120)				
0+1	¹² C ³⁴ S	0	48 206.915 (50)			17	128 786.764 (150)
		1	47 860.477 (50)			18	127 708.962 (150)
		2	47 513.892 (50)			19	126 629.659 (150)
		3	47 167.168 (50)			20	125 548.808 (150)
		4	46 820.335 (50)				
		5	46 473.300 (50)				
0+1	¹³ C ³² S	0	46 247.567 (50)	2+3	¹² C ³⁴ S	0	144 617.109 (50)
		1	45 922.075 (50)			1	143 577.747 (50)
		2	45 596.425 (50)			2	142 537.956 (80)
		3	45 270.625 (50)			3	141 497.811 (80)
						4	140 457.195 (80)
						5	139 416.228 (80)
						6	138 374.740 (100)
				7	137 332.690 (150)		
1+2	¹² C ³² S	0	97 980.950 (50)	2+3	¹³ C ³² S	0	138 739.335 (50)
		1	97 270.980 (50)			1	137 762.782 (80)
		2	96 560.800 (50)				
		3	95 850.325 (50)				
		4	95 139.602 (50)				
		5	94 428.531 (50)				
		6	93 717.140 (50)				
		7	93 005.385 (50)				
		8	92 293.214 (50)				
		9	91 580.605 (50)				
		10	90 867.548 (50)				
1+2	¹² C ³⁴ S	0	96 412.940 (50)	3+4	¹² C ³² S	0	195 954.226 (80)
		1	95 720.073 (50)			1	194 534.321 (80)
		2	95 026.877 (50)			2	193 113.957 (80)
		3	94 333.485 (100)			3	191 693.097 (100)
		4	93 639.620 (100)			4	190 271.439 (80)
						5	188 849.319 (80)
						6	187 426.621 (100)
				7	186 002.916 (100)		
1+2	¹³ C ³⁴ S	0	92 494.308 (50)	3+4	¹² C ³⁴ S	0	192 818.464 (80)
		1	91 843.263 (50)			1	191 432.647 (80)
		2	91 192.021 (80)			2	190 046.251 (80)
		3	90 540.424 (100)			3	188 659.349 (100)
						4	187 271.920 (150)

EXPERIMENTAL DETAILS

The spectrometer has been described in detail elsewhere (10-11). Briefly it consists of a Pyrex cell (l = 1 m, i.d. = 5 cm), with an internal plasma excited by a 50-MHz rf discharge. The millimeter power is obtained from phase-locked Varian klystrons, and detected by conventional crystal detectors. Above 100 GHz, harmonic generation is used, and detection is achieved with a helium-cooled InSb detector operating at 1.8 K. Source modulation is used, and the signal is processed by lock-in amplification followed by multichannel averaging.

SPECTRUM OF CS IN HIGH VIBRATIONAL STATES

TABLE I—Continued

J+J+1		v	f _m (MHz)	J+J+1		v	f _m (MHz)		
3+4	¹³ C ³² S	0	184 981.772 (80)	5+6	¹² C ³⁴ S	0	289 209.230 (80)		
		1	183 679.644 (60)			1	287 130.314 (120)		
		2	182 377.119 (80)			2	285 050.631 (200)		
		3	181 074.153 (120)						
4+5	¹² C ³² S	0	244 934.568 (80)	5+6	¹³ C ³² S	0	277 455.481 (100)		
		1	243 160.773 (80)			1	275 502.400 (150)		
		2	241 385.204 (80)	6+7	¹² C ³² S	0	342 883.000 (100)		
		3	239 608.992 (100)			1	340 398.080 (200)		
4	237 832.114 (250)								
4+5	¹² C ³⁴ S	0	241 016.194 (80)	7+8	¹² C ³² S	0	391 847.030 (150)		
		1	239 283.893 (80)			1	389 007.110 (150)		
4+5	¹³ C ³² S	0	231 220.996 (200)	8+9	¹² C ³² S	0	440 803.392 (120)		
5+6	¹² C ³² S	0	293 912.244 (80)	9+10	¹² C ³² S	0	489 751.040 (250)		
		1	291 782.294 (80)			10+11	¹² C ³² S	0	538 688.830 (600)
		2	289 651.693 (80)						
		3	287 520.206 (150)						
		4	285 388.071 (200)						
5	283 254.857 (200)								

Carbon monosulfide is created by discharging a permanent flow of CS₂, at a total pressure of about 80 mTorr. When the discharge is ignited, the pressure drops to about 20 mTorr, due to solid deposit, and a stable discharge can be obtained by optimizing the coupling between the oscillator and the plasma (10).

Table I presents the measured lines for the ¹²C³²S, ¹²C³⁴S, and ¹³C³²S species, measurements for other isotopic species are being published elsewhere (14).

ANALYSIS

The energy levels of a diatomic molecule in an isolated ¹Σ state can be fitted to the well-known formula given by Dunham (18):

$$E(v, J) = \sum_{i,j} Y_{ij}(v + 1/2)^i [J(J + 1)]^j.$$

This expression has been obtained within the Born-Oppenheimer approximation, but it can also account for the breakdown of this approximation by writing the Dunham coefficients in the form (15)

$$Y_{ij} = U_{ij} \mu^{-(i/2+j)} \left[1 + \frac{m_e}{M_A} \Delta_{ij}^A + \frac{m_e}{M_B} \Delta_{ij}^B + O\left(\frac{m_e^2}{M_i^2}\right) \right]. \quad (1)$$

In this expression, U_{ij}, Δ_{ij}^A, and Δ_{ij}^B are isotopically invariant, and O(m_e²/M_i²) is a correction term too small to be experimentally determined; M_A and M_B are the atomic masses of the atoms A and B, and μ the reduced mass of the molecule AB.

In order to determine the U_{ij}, Δ_{ij}^A, and Δ_{ij}^B coefficients, it is necessary to have experimental data on different isotopic species, including substitutions of both atoms. When available, the best way is to fit together different spectra (pure rotation and rotation vibration) of all isotopic species (19, 20). This method allows us to

BOGEY, DEMUYNCK, AND DESTOMBES

TABLE II
Experimental Data Used in the Fit

	Rotational spectrum	Number of lines	Vibration-Rotation bands	Number of lines
$^{12}\text{C}^{32}\text{S}$	$v \leq 20$ (a)	73	[0-1, 1-2, 2-3, 3-4] (c) [0-2] (d)	130
$^{12}\text{C}^{33}\text{S}$	$v = 0, 1$ (b)	8	[0-1] (c)	9
$^{12}\text{C}^{34}\text{S}$	$v \leq 7$ (a)	29	[0-1, 1-2] (c) [0-2] (d)	58
$^{12}\text{C}^{36}\text{S}$	$v = 0$ (b)	5		
$^{13}\text{C}^{32}\text{S}$	$v \leq 3$ (a)	17	[0-1, 1-2] (c)	17
$^{13}\text{C}^{33}\text{S}$	$v = 0$ (b)	3		
$^{13}\text{C}^{34}\text{S}$	$v = 0$ (b)	4		

- a) This work
b) Ref [14]
c) Ref [12]
d) Ref [13]

take into account the most rare isotopes (such as $^{12}\text{C}^{36}\text{S}$ or $^{13}\text{C}^{34}\text{S}$) for which only the $v = 0$ rotational spectra are known.

In the case of carbon monosulfide, the available experimental data are summarized in Table II. The experimental uncertainty is about 0.004 cm^{-1} for ir spectra. For millimeter spectra, it depends on the frequency range, typically 0.02 MHz at 50 GHz and 0.2 MHz at 500 GHz. All these data are weighted in the least-squares procedure according to the reciprocal quadratic error on the measurements.

As pointed out by Tiemann (19), correlations between the U_{ij} , Δ_{ij}^A , and Δ_{ij}^B parameters through Eq. (1) induce some troubles for their direct determination, and it is more suitable to rewrite Eq. (1) in the linearized form

$$U_{ij} = U_{ij}^c + U_{ij}^A \left(1 - \frac{M_A^0}{M_A}\right) + U_{ij}^B \left(1 - \frac{M_B^0}{M_B}\right). \quad (2)$$

In this expression M_A^0 and M_B^0 are the atomic masses of the reference molecule (here $^{12}\text{C}^{32}\text{S}$) and U_{ij}^c , U_{ij}^A , and U_{ij}^B are related to U_{ij} , Δ_{ij}^A , and Δ_{ij}^B by the relations

$$\begin{aligned} U_{ij} &= U_{ij}^c + U_{ij}^A + U_{ij}^B, \\ \Delta_{ij}^{A,B} &= -\frac{M_{A,B}^0}{m_e U_{ij}} U_{ij}^{A,B}. \end{aligned} \quad (3)$$

RESULTS AND DISCUSSION

Several fits have been tried, with different numbers of parameters. The number of parameters included in the fit has an effect upon the accuracy of these parameters,

SPECTRUM OF CS IN HIGH VIBRATIONAL STATES

TABLE III
Molecular Parameters Determined in the Fit^a

i, j	U_{ij}^e	U_{ij}	$Y_{ij}^{c)}$ ($^{12}\text{C}^{32}\text{S}$)	Δ_{ij}^C	Δ_{ij}^S
1,0	3 796.1402(39)	2 212.(844)	1 285.1526(13) ^{d)}	11 700.(4300)	10 700.(7000)
2,0	-56.7296(60)		-6.50185 (63) ^{d)}		
3,0	0.0971(25)		0.00377(10) ^{d)}		
0,1	214 502.646(19)	214 537.30(33)	24 584.2833(22) ^{e)}	-2.586(25)	-2.525(64)
1,1	-4 572.712(54)		-177.4235(21) ^{e)}		
2,1	-2.314(42)		-0.03039(50) ^{e)}		
3,1	-0.067(11)		-0.000298(49) ^{e)}		
4,1	-0.02330(92)		-0.0000351(14) ^{e)}		
0,2	-3.0496 ^{b)}		-0.04006 ^{b,e)}		
1,2	-0.0090 ^{b)}		-0.00004 ^{b,e)}		

- a) Values in parentheses denote one standard deviation in unit of the last quoted digit
 b) Calculated values (see text)
 c) Calculated from $Y_{ij} = U_{ij} \cdot \mu^{i/2 + j}$ (see text)
 d) Values in cm^{-1}
 e) Values in MHz.

but has little weight upon the standard deviation of the spectra. Typical reduced standard deviations are 0.54 for the microwave spectra and 0.89 for the ir spectra, leading to an overall reduced standard deviation of 0.76, which is quite satisfactory.

In the final fit, we determine eight U_{ij} coefficients (U_{10} , U_{20} , U_{30} , U_{01} , U_{11} , U_{21} , U_{31} , U_{41}) and we fix the U_{02} and U_{12} coefficients to their calculated values, using the exactly satisfied relations (15)

$$U_{02} = -4U_{01}^3/U_{10}^2,$$

$$U_{12} = (192U_{20}U_{01}^3 + U_{11}^2U_{10}^2 - 120U_{11}U_{10}U_{01}^2)/6U_{10}^3. \quad (4)$$

Note that an attempt to determine the U_{02} coefficient in the fit has given a value in very good agreement with the theoretical one. Although the U_{41} coefficient is still well determined and gives a significant contribution to energy levels, it has been impossible to determine higher order coefficients such as U_{51} . It is clear that these coefficients must be considered as effective parameters and must be carefully examined before being related to higher-order Dunham potential coefficients.

Concerning the mass scaling coefficients, only the Δ_{01} coefficients can be well determined. The Δ_{10} coefficients are significant within more than one standard deviation, but not within three standard deviations. Moreover, the Δ_{10} values are

BOGEY, DEMUYNCK, AND DESTOMBES

surprisingly high, which is very different from the nearby molecule CO. More accurate ir data concerning a wider range of isotopic species would be necessary to investigate this point more precisely. An attempt to determine Δ_{11} coefficients has given no significant value (the parameters are determined only within one standard deviation) and has led to a decrease in the determination of the Δ_{01} parameters. All the parameters determined in the fit are presented in Table III.

Owing to the good accuracy of the microwave data, and to the great number of isotopic species investigated, the U_{01} parameter is well determined and leads to a precise value of the Born–Oppenheimer bond length. From the U_{ij} Dunham coefficients, one can also derive the a_0, a_1, a_2, a_3, a_4 Dunham potential coefficients. All these parameters are presented in Table IV.

These parameters are calculated using the isotopically invariant parameter U_{01} and are therefore different from those determined by Todd and Olson (12). Note that, in our calculations, the Δ_{10} parameters have been assumed to be undetermined and fixed to zero. The potential coefficients (and particularly a_0) could change significantly if the high values of Δ_{10} were confirmed by future ir experiments.

Different effects contribute to the correction terms $\Delta_{01}^{A,B}$, which can be expressed as (17, 21)

$$\Delta_{01}^{A,B} = (\Delta_{01}^{A,B})_{ad} + \frac{\mu \Delta Y_{01}^{(D)}}{m_e B_e} + \frac{(\mu g_J)_{B,A}}{m_p}, \quad (5)$$

where $(\Delta_{01}^{A,B})_{ad}$ is the adiabatic correction, $\Delta Y_{01}^{(D)}$ is the Dunham correction, which can be calculated from the Dunham potential coefficients (17)

$$\Delta Y_{01}^{(D)} = \left(\frac{B_e^3}{4\omega_e^2} \right) (30 + 28a_1 + 21a_1^2 + 21a_1^3 - 18a_2 - 46a_1a_2 + 30a_3),$$

m_e and m_p are the masses of the electron and the proton, $(\mu g_J)_{A,B}$ is the isotopically independent value of μg_J referred to the nucleus A or B as origin, and can be calculated knowing g_J and the dipole moment from (17)

$$(\mu g_J)_{A,B} = \mu g_J + 2C_{B,A} m_p \frac{M_{B,A}}{M_A + M_B},$$

where $C_{A,B}$ are the formal charges defined by $|C_A| = |C_B| = |D/er_e|$ and the appropriate signs. The dipole moment is taken from Ref. (22), and the g_J values for different isotopic species are given in Ref. (16).

Thus, from Eq. (5), one can derive the adiabatic part of the correction from the Born–Oppenheimer approximation. All these contributions are presented in Table IV, first column and can be compared with recent results of Tiemann *et al.* (21) (second column).

To facilitate comparison with this work, we have adopted the same notations as in Ref. (21):

$$\Delta_{01}^{Dunham} = \frac{\mu}{m_e B_e} \Delta Y_{01}^{(D)},$$

$$(\Delta_{01}^{non\ ad.})_{A,B} = \frac{1}{m_p} (\mu g_J)_{B,A}.$$

SPECTRUM OF CS IN HIGH VIBRATIONAL STATES

TABLE IV
Derived Molecular Parameters

	This work ^{a)}	Other works
B_0 (°) ^{b)}		
r_e (Å)	1.5348192 (12) ^{c)}	1.5348224 (23) [21]
α_0 (cm ⁻¹)	503 433.8 (13)	503 515.1 (24) [12]
a_1	-2.884430 (25)	-2.88583 (54) [12]
a_2	5.11503 (18)	5.1241 (42) [12]
a_3	-7.1060 (14)	-7.086 (68) [12]
a_4	8.539 (41)	8.1 (13) [12]
$\left. \begin{matrix} \Delta_{01} \\ \Delta_{01} \end{matrix} \right\} C$	-2.586 (25)	-2.596 (49) [21]
$\left. \begin{matrix} \Delta_{01} \\ \Delta_{01} \end{matrix} \right\} S$	-2.525 (64)	-2.223 (98) [21]
Dunham ^{d)}		
Δ_{01}	-0.01065 (12)	-0.0148 [21]
$\left. \begin{matrix} \text{non ad.} \\ \Delta_{01} \end{matrix} \right\} C$ ^{d)}	-2.4798 (60)	-2.4758 [21]
$\left. \begin{matrix} \text{non ad.} \\ \Delta_{01} \end{matrix} \right\} S$ ^{d)}	-1.9486 (60)	-1.9446 [21]
$\left. \begin{matrix} \text{ad.} \\ \Delta_{01} \end{matrix} \right\} C$	-0.096 (30)	-0.105 (55) [21]
$\left. \begin{matrix} \text{ad.} \\ \Delta_{01} \end{matrix} \right\} S$	-0.566 (70)	-0.264 (110) [21]

a) Values in parentheses denote one standard deviation in unit of the last quoted digit

b) Calculated with the conversion factor 505 379 MHz. Å². a.m.u.

c) Uncertainty only from uncertainty on ν_{01}

d) Same notations as in Ref. [21] (For definition see text)

The calculations of Tiemann *et al.* (21) have been achieved using our previously published measurements (10, 14), and it is not surprising to find a good agreement between their results and ours. One must point out that the only significant deviation is on the $(\Delta_{01})_S$ parameter (and is of course transferred on the $(\Delta_{01}^{ad})_S$ parameter). It can be related to the fact that we have increased the number of data concerning different sulfur isotopes, by introducing ir data and MW data on ¹²C³⁴S in vibrational excited states.

ACKNOWLEDGMENT

We wish to thank Professor E. Tiemann for communicating his results before publication.

RECEIVED: March 4, 1982

REFERENCES

1. W. W. CLARK, III, AND F. C. DE LUCIA, *J. Chem. Phys.* **74**, 3139-3147 (1981).
2. W. LOW AND Y. RAMBERG, *Bull. Res. Council. Isr. Sect. A* **5**, 40-45 (1955).

BOGEY, DEMUYNCK, AND DESTOMBES

3. T. A. DIXON AND R. C. WOODS, *Phys. Rev. Lett.* **34**, 61-63 (1975).
4. R. C. WOODS, T. A. DIXON, R. J. SAYKALLY, AND P. G. SZANTO, *Phys. Rev. Lett.* **35**, 1269-1272 (1975).
5. R. J. SAYKALLY, T. A. DIXON, T. G. ANDERSON, P. G. SZANTO, AND R. C. WOODS, *Astrophys. J.* **205**, L101-L103 (1976).
6. R. C. WOODS, R. J. SAYKALLY, T. A. DIXON, T. G. ANDERSON, R. L. ELLOWORTH, AND P. G. SZANTO, 31th Symposium Molecular Spectroscopy, Ohio State University, 1976.
7. Y. ENDO, S. SAITO, AND E. HIROTA, *J. Chem. Phys.* **75**, 4379-4384 (1981).
8. K. V. L. N. SASTRY, P. HELMINGER, A. CHARO, E. HERBST, AND F. C. DE LUCIA, *Astrophys. J.* **251**, 119-122 (1981).
9. F. C. DE LUCIA AND P. A. HELMINGER, *J. Chem. Phys.* **67**, 4262-4267 (1977).
10. R. BUSTREEL, C. DEMUYNCK-MARLIERE, J. L. DESTOMBES, AND G. JOURNAL, *Chem. Phys. Lett.* **67**, 178-182 (1979).
11. M. BOGEY, C. DEMUYNCK, AND J. L. DESTOMBES, *Mol. Phys.* **43**, 1043-1050 (1981).
12. T. R. TODD AND W. M. B. OLSON, *J. Mol. Spectrosc.* **74**, 190-202 (1979).
13. T. R. TODD, *J. Mol. Spectrosc.* **66**, 162-167 (1977).
14. M. BOGEY, C. DEMUYNCK, AND J. L. DESTOMBES, *Chem. Phys. Lett.* **81**, 256-260 (1981).
15. J. K. G. WATSON, *J. Mol. Spectrosc.* **80**, 411-421 (1980).
16. J. MC GURK, H. L. TIGELAAR, S. L. ROCK, C. L. NORRIS, AND W. H. FLYGARE, *J. Chem. Phys.* **58**, 1420-1424 (1973).
17. J. K. G. WATSON, *J. Mol. Spectrosc.* **45**, 99-113 (1973).
18. J. L. DUNHAM, *Phys. Rev.* **41**, 721-731 (1932).
19. E. TIEMANN, *J. Mol. Spectrosc.* **91**, 60-71 (1982).
20. R. M. DALE, M. HERMAN, J. W. C. JOHNS, A. R. W. MC KELLAR, S. NAGLER, AND I. K. M. STRATHY, *Canad. J. Phys.* **57**, 677-686 (1979).
21. E. TIEMANN, H. ARNST, W. U. STIEDA, T. TÖRRING, AND J. HOEFT, *Chem. Phys.* **67**, 133-138 (1982).
22. G. WINNEWISSER AND R. L. COOK, *J. Mol. Spectrosc.* **28**, 266-268 (1968).

Article n° 7

"Structure à l'équilibre de CO^+ d'après son spectre millimétrique. Corrections à l'approximation de Born Oppenheimer".

Paru dans : Journal of Chemical Physics (79, 4704, 1983).

Résumé :

Des transitions microonde de CO^+ ont été observées pour plusieurs substitutions isotopiques, dans différents états de vibration : $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$ ($v = 0,1,2,3,4$), $^{12}\text{C}^{18}\text{O}^+$ ($v = 0,1$), $^{13}\text{C}^{16}\text{O}^+$ ($v = 0,1$) et $^{13}\text{C}^{18}\text{O}^+$ ($v = 0$). Toutes les fréquences mesurées sont traitées simultanément, ce qui conduit à une détermination précise des constantes moléculaires et de la structure à l'équilibre. La dépendance vibrationnelle de la structure hyperfine associée à ^{13}C est mise en évidence, et les paramètres "de masse" Δ_{01}^{C} et Δ_{01}^{O} sont déterminés.

Equilibrium structure of CO^+ from its millimeter wave spectrum. Breakdown of the Born–Oppenheimer approximation^{a)}

M. Bogey, C. Demuyne, and J. L. Destombes

Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne, Associé au C.N.R.S., Université de Lille I, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

(Received 4 April 1983; accepted 25 April 1983)

Microwave transitions of CO^+ have been observed for several isotopic substitutions, in different vibrational states: $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+(v=0,1,2,3,4)$, $^{12}\text{C}^{18}\text{O}^+(v=0,1)$, $^{13}\text{C}^{16}\text{O}^+(v=0,1)$, and $^{13}\text{C}^{18}\text{O}^+(v=0)$. All measured frequencies are fitted together in a one step procedure, leading to a precise determination of molecular constants and equilibrium structure. The vibrational dependence of the ^{13}C hyperfine structure is pointed out, and the Δ_{01}^{C} and Δ_{01}^{O} mass scaling coefficients are determined.

I. INTRODUCTION

The vibrational and isotopic dependence of the molecular constants for a diatomic molecule in a $^1\Sigma$ state has been the subject of a number of studies.^{1,2} Watson³ has given a general expression which can be used for charged as well as for neutral species in a $^1\Sigma$ state. This formalism leads to a precise description of the vibration-rotation levels of the molecule,⁴ and is particularly suitable to interpret the very accurate data obtained from microwave spectroscopy.⁵ These results have been recently extended to open-shell molecules, and a number of molecules in $^2\Sigma$ or $^3\Sigma$ state have been studied by this way.⁶⁻⁸

In this paper, we present a detailed analysis of ro-vibrational levels of a charged molecule in a $^2\Sigma$ state, i. e., CO^+ . CO^+ has been the first terrestrial ion observed by microwave spectroscopy,⁹ and its millimeter^{10,11} and submillimeter wave¹² spectrum has been extensively measured in the ground vibrational state. Recently, we reported the first observation of rotational transitions in excited vibrational states.¹³ We have now extended our measurements to higher vibrational states and other isotopic species: $v \leq 4$ for $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$, $v=0, 1$ for $^{12}\text{C}^{18}\text{O}^+$ and $^{13}\text{C}^{16}\text{O}^+$, and $v=0$ for $^{13}\text{C}^{18}\text{O}^+$. These data are fitted together according to Watson's formula³ extended to open-shell molecules.⁶ This procedure allows us to determine a set of molecular constants which reproduces the measured spectrum within the experimental error. The vibrational dependence of the ^{13}C hyperfine structure is taken into account, and the Δ_{01}^{C} , Δ_{01}^{O} mass scaling coefficients, which describe the breakdown of the Born–Oppenheimer approximation, are significantly determined.

II. EXPERIMENTAL

The molecular ions are created and observed in a liquid nitrogen cooled glow discharge, excited by an rf oscillator, which has been described previously.^{13,14} Harmonic generation from 50–80 GHz phase locked

klystrons is used as source of millimeter radiation, which is fed through the cell (internal diameter = 6 cm, length = 1m) by quasi-optical techniques. Detection is achieved with a liquid helium cooled InSb detector. Source modulation is used, and the signal is processed by a lock-in amplifier followed by an homemade microprocessor system which ensures multichannel averaging, baseline suppression, signal smoothing, and frequency measurement.

The best CO^+ signals are obtained with a discharge in pure CO at a pressure in the 5–20 mTorr range, and a rf power density of about 0.15 W/cm³. According to Gudeman's observations in a dc glow discharge,¹⁵ an increase of the signal was expected when adding argon as carrier gas. Note that, in the rf discharge, it always leads to a reduction of the signal.

Carbon and oxygen isotopic species are obtained from 90% enriched carbon monoxide (Commissariat à l'Energie Atomique, France). The $^{13}\text{C}^{18}\text{O}^+$ species is produced by gas phase ion–molecule reaction in equimolar mixture of $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ and $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$. An attempt to produce this species by heterogeneous reaction between C^{18}O^+ and ^{13}C , deposited on the walls in previous experiments on $^{13}\text{C}^{16}\text{O}^+$, has failed.

In order to reduce Zeeman splitting and broadening, the earth magnetic field is canceled. Owing to the rf excitation of the discharge, no Doppler shift is expected. The shift induced by Stark effect in a rapidly varying field has been found negligible,¹³ and this is confirmed by the close agreement between our measurements and those of Sastry *et al.*,¹¹ for which the Doppler shift inherent in the dc discharge has been canceled. The $v=0$, $N=0-1$ transition frequencies of $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$, $^{12}\text{C}^{18}\text{O}^+$, and $^{13}\text{C}^{16}\text{O}^+$ have been compared with the results of Piltch *et al.*,¹⁰ where the Doppler shift was not corrected. In fact, no systematic shift can be pointed out; however, a large discrepancy of 2.7 MHz has been found for the $F=1-0$, $F_2=1-1$ line of $^{13}\text{C}^{16}\text{O}^+$.

Intensity comparison between the lines in the different vibrational states shows a ratio:

^{a)}This work was partially supported by Centre National de la Recherche Scientifique (A. T. P. n° 9. 82. 11).

$$\frac{I(v=1)}{I(v=0)} \approx \frac{1}{5} \quad \text{and} \quad \frac{I(v>1)}{I(v-1)} \approx \frac{1}{3},$$

indicating that CO⁺ vibrational excitation is much higher than for the neutral species studied in the same apparatus at room temperature.^{8,16}

III. ANALYSIS

The spectrum is analyzed using the well-known effective Hamiltonian¹⁷ developed on the Hund's case b basis. For ¹³CO⁺, the nuclear spin of ¹³C gives rise to an hyperfine structure which is larger than the fine structure, so that the most suitable coupling basis is Hund's case b_{FS} where I+S=F₂ and N+F₂=F.¹⁰ The matrix element can be derived by standard way and are given in different papers.^{6,10} As usually, the off-diagonal matrix elements in N will be neglected in the calculation.

The vibrational and isotopic dependence of the Dunham coefficients has been carefully analyzed,¹⁻³ and in his most recent results, Watson³ has included an extension to charged molecule spectra, by introducing a "charge-modified" reduced mass defined by

$$\mu_c = \frac{M_A \cdot M_B}{(M_A + M_B - C m_e)},$$

where M_A, M_B are the atomic masses, m_e the electron mass, and C the charge number of the molecule. In these conditions, the Dunham coefficients can be written as

$$Y_{ij} = \mu_c^{-i(2+j)} U_{ij} \left[1 + \frac{m_e}{M_A} \Delta_{ij}^A + \frac{m_e}{M_B} \Delta_{ij}^B + \sigma \left(\frac{m_e^2}{M_i^2} \right) \right], \quad (1)$$

where Δ_{ij}^A, Δ_{ij}^B are the mass scaling coefficients, which are dimensionless and isotopically invariant. The last term in the brackets is very small and will be neglected in the calculations.

The vibrational and isotopic dependence of fine and hyperfine structure constants has been discussed by several authors.^{6,18} Following the notation of Childs *et al.*,¹⁸ the spin rotation constant can be expressed as

$$\gamma = \sum_{i,j} \gamma_{ij} (v+1/2)^i [N(N+1)]^j,$$

where γ_{ij} has the same isotopic dependence as the Y_{i(j+1)} Dunham coefficients.

The hyperfine constants b_F (Fermi contact interaction) and t (spin-dipolar interaction) are the same for ¹³C¹⁶O⁺ and ¹³C¹⁸O⁺, and can be expanded as a series in powers of (v+1/2), truncated to first order in this work.

The 42 measured lines presented in Table I are fitted together in a least squares procedure, where they are weighted according to the reciprocal quadratic error on the measurements. In order to avoid correlations between the U_{ij}, Δ_{ij}^C, Δ_{ij}^O parameters, Eq. (1) is written in the linearized form^{7,8,18}

$$Y_{ij} = \mu_c^{-i(2+j)} \left[U_{ij}^e + U_{ij}^A \left(1 - \frac{M_A^0}{M_A} \right) + U_{ij}^B \left(1 - \frac{M_B^0}{M_B} \right) \right],$$

where: M_A⁰, M_B⁰ are the atomic masses of the reference molecule ¹²C¹⁶O⁺, and U_{ij}^e, U_{ij}^A, U_{ij}^B are related to U_{ij},

TABLE I. List of the frequencies used in the fit.

	V	N → N'	J → J'	F _m (MHz)	F _m - F _c (kHz)	
¹² C ¹⁶ O ⁺	0	0-1	1/2-3/2	118 101. 812(50)	-11	
			1/2-1/2	117 692. 360(30)	25	
		1-2	1/2-3/2	235 789. 641(30) ^a	35	
			3/2-5/2	236 062. 553(20) ^a	-13	
			3/2-3/2	235 380. 046(150) ^a	-73	
		2-3	3/2-5/2	353 741. 262(100) ^a	-17	
			5/2-7/2	354 014. 247(60) ^a	-23	
		3-4	5/2-7/2	471 679. 213(120) ^a	-83	
			7/2-9/2	471 952. 343(100) ^a	55	
		8-9	15/2-17/2	1 061 005. 90(100) ^b	650	
	1	0-1	1/2-3/2	116 960. 305(80)	3	
			1/2-1/2	116 553. 376(80)	71	
		1-2	1/2-3/2	233 509. 032(70)	-23	
			3/2-5/2	233 780. 342(80)	-45	
2	0-1	1/2-3/2	115 814. 790(80)	78		
		1/2-1/2	115 411. 284(80)	-9		
	1-2	1/2-3/2	231 221. 423(180)	-30		
		3/2-5/2	231 490. 470(100)	71		
3	0-1	1/2-3/2	114 665. 212(120)	159		
4	0-1	1/2-3/2	113 511. 230(100)	-95		
¹² C ¹⁸ O ⁺	0	0-1	1/2-3/2	112 478. 502(40)	54	
			1/2-1/2	112 088. 491(40)	8	
		1-2	1/2-3/2	224 562. 753(60)	-50	
			3/2-5/2	224 822. 772(90)	-8	
			3/2-3/2	224 172. 862(180)	24	
	1	0-1	1/2-3/2	111 417. 700(60)	-62	
		1-2	1/2-3/2	222 443. 650(140)	-71	
			3/2-5/2	222 702. 180(70)	8	
¹³ C ¹⁶ O ⁺	0	0-1	0-0	112 753. 480(40)	22	
			1-1	112 902. 557(40)	39	
			1-1	112 695. 175(80)	-8	
			1-1	112 465. 938(120)	-45	
		1-2	0-0	225 504. 854(70)	-42	
			1-1	225 444. 385(200)	-96	
			1-1	225 594. 850(180)	-100	
			1-1	225 678. 183(160)	-79	
	1	0-1	0-0	111 687. 554(70)	0	
			1-1	111 835. 716(100)	-14	
		1-2	1-1	223 545. 426(80)	-29	
	¹³ C ¹⁸ O ⁺	0	0-1	0-0	107 137. 965(60)	-10
				1-1	107 278. 209(60)	37
				1-1	107 081. 520(80)	22

^aReference 11.

^bReference 12.

Δ_{ij}^A, Δ_{ij}^B by the relations

$$U_{ij} = U_{ij}^e + U_{ij}^A + U_{ij}^B,$$

$$\Delta_{ij}^{A,B} = - \frac{M_{A,B}^0}{m_e U_{ij}} U_{ij}^{A,B}.$$

IV. RESULTS AND DISCUSSION

The measured spectrum is reproduced with a reduced standard deviation of 0.7 for f = 30 degrees of freedom, by using the parameters presented in Tables II and III. The correlation matrix has been carefully examined, and no main correlation has been observed between these parameters.

TABLE II. CO⁺ rotational and fine structure constants.^a

Isotopically invariant parameters	Deduced ¹³ C ¹⁶ O ⁺ parameters ^b
$U_{01}^c = 406\,358.4535(710)$ MHz amu	$Y_{01} = 59\,267.5205(103)$
$U_{01} = 406\,378.23(113)$ MHz amu	$B_2^{B_0} = 59\,270.405(163)$
$U_{11} = -10\,206.179(350)$ MHz(amu) ^{3/2}	$Y_{11} = -568.492(20)$
$U_{21} = -43.562(334)$ MHz(amu) ²	$Y_{21} = -0.9267(71)$
$U_{02} = -8.9154(97)$ MHz(amu) ²	$Y_{02} = -0.189\,65(21)$
$(\mu_c \gamma_{00}) = 1875.555(293)^d$ MHz amu	$\gamma_{00} = 273.550(43)$
$(\mu_c^{3/2} \gamma_{10}) = -16.80(163)^d$ MHz(amu) ^{2/2}	$\gamma_{10} = -0.936(91)$
$(\mu_c \gamma_{20}) = -17.04(147)^d$ MHz(amu) ²	$\gamma_{20} = -0.362(31)$
$\Delta_{01}^e = -0.269(36)^e$	
$\Delta_{01}^0 = -1.060(28)^e$	

^aValues in parentheses denote one standard deviation in unit of the last quoted digit.

^bConstants in MHz.

^cFor definition, see the text.

^d μ_c charge-modified reduced mass (see the text) calculated with the atomic masses of Ref. 19.

^eDimensionless parameters.

Concerning the Born-Oppenheimer approximation breakdown, only the Δ_{01} coefficients can be significantly determined. An attempt to determine the Δ_{11} coefficients has not improved the standard deviation, and led to undetermined values of these parameters. In the same manner, it has been impossible to significantly determine the mass scaling coefficients associated with the spin rotation constant γ_{00} .

The variation of the Fermi-contact term b_F with v can be fairly well determined, and the difference $b_F(v=0) - b_F(v=1)$ is significant within two standard deviations. The spin-dipolar interaction term t is much smaller, and it has been impossible to determine its variation with v .

If the ¹³C ¹⁶O⁺ $N=0-1$ measured frequencies of Ref. 10 are used in the fit in place of those of this work, it leads to a much greater reduced standard deviation (1.9 instead of 0.7) the $F=1-0$, $F_2=1-1$ line appearing to be errored ($f_m - f_c = 1.6$ MHz, much larger than experimental uncertainty). Thus, the uncertainty on b_F in Ref. 10 is due not only to the weak dependence on b_F of the line frequencies, but mainly to the mismeasured lines.

The molecular constants B_V and γ_V can be deduced from Table I, and compared with recent results of Coxon *et al.*,²⁰ who summarized different set of optical data, and derived molecular parameters. A reasonable agreement is found for the rotational constants B_2 (1.5 σ) and B_1 (4 σ). However, a strong departure appears for the γ_V values: the absolute value and even the sign of γ_{01} (noted γ_α^x in Ref. 20) do not agree with the evolution found in this work, and also in Ref. 21 for the CN iso-electronic molecule. This disagreement can probably be ascribed to an insufficient accuracy in measurements of Woods.²²

The U_{01} parameter is related to the Born-Oppenheimer bond length by the relation: $U_{01}(\gamma_e^{B_0})^2 = K = 505\,379$ MHz \AA^2 amu. It leads to: $\gamma_e^{B_0} = 1.115\,175\,9(15)$ (where the

error quoted does not take account of the absolute error due to the uncertainty in the physical constants). This value significantly differs from the previous estimation (where the missing electron was assumed to be localized near the carbon atom),²³ and is more meaningful in the framework of Watson's theory.³

Other parameters such as U_{10} , U_{03} and the Dunham potential expansion coefficients a_0 , a_1 can also be deduced from Table I:

$$\bullet U_{10} = 2U_{01}^{3/2}(-U_{02})^{-1/2} = 5788.1(32) \text{ cm}^{-1} (\text{amu})^{1/2}.$$

This value can be compared with the value deduced from experimental data²⁴:

$$(U_{10})_{\text{exp}} \approx \mu_c^{1/2} \omega_e = 5797.90(3) \text{ cm}^{-1} (\text{amu})^{1/2}.$$

If the mass scaling coefficients Δ_{10}^C and Δ_{10}^O are assumed to be of the order of unity, as usually, the discrepancy between these two values cannot be ascribed to their contribution, which can be evaluated to 0.5 cm^{-1} . This difference can be interpreted by noting that the U_{01} and U_{02} parameters determined in this work are only effective parameters, since the Dunham expansion is truncated to relatively low order, and/or by accidentally large mass scaling coefficients:

$$\bullet a_0 = -\frac{U_{01}^2}{U_{02}} = 617\,873(676) \text{ cm}^{-1},$$

$$\bullet a_1 = \frac{U_{11}U_{10}}{6U_{01}^2} - 1 = \frac{U_{11}}{3}(-U_{01}U_{02})^{-1/2} - 1 = -2.7873(10)$$

(the error quoted for a_0 and a_1 are related only to the uncertainty in U_{01} , U_{02} , and U_{11} determination. It does not take into account the fact that these parameters are only effective, as pointed out above)

$$\bullet U_{03} = \frac{U_{02}^2}{U_{01}}(3 + a_1) = 4.16(3) \times 10^{-5} \text{ MHz (amu)}^3.$$

The contribution of this term to the highest N -value line frequency in Table I ($N=8$) is of the order of 50 kHz, and then completely negligible according to the experimental accuracy.

The set of parameters determined in this work is the first determination of isotopic invariant parameters for a molecular ion. When accurate IR data are available, it will be very interesting to add them to the microwave data in order to determine a more complete and more significant set of molecular constants. Especially, it will clarify the problem of U_{10} , Δ_{10}^C , and Δ_{10}^O determination which has been pointed out above.

The mass-scaling coefficients Δ_{01}^C and Δ_{01}^O differ significantly from those determined for the neutral mole-

TABLE III. ¹³CO⁺ hyperfine constants.^a

$b_F(v=0)$	1525.8(12) MHz
$b_F(v=1)$	1515.2(46) MHz
t	50.087(58) MHz

^aValues in parentheses denote one standard deviation in unit of the last quoted digit.

cule CO.⁴ This is not surprising, since these two molecules do not correspond to the same number of valence electrons. It would be more meaningful to compare the mass-scaling coefficients in isoelectronic molecules, such as CO⁺/CN for the carbon atom, or CO⁺/BO for the oxygen, as done by Tiemann *et al.*²⁵ for the ten valence electron diatomic molecules.

¹R. M. Herman and A. Asgharian, *J. Mol. Spectrosc.* **19**, 305 (1966).

²P. R. Bunker, *J. Mol. Spectrosc.* **68**, 367 (1977).

³J. K. G. Watson, *J. Mol. Spectrosc.* **80**, 411 (1980).

⁴R. M. Dale, M. Herman, J. W. C. Johns, A. R. W. McKellar, S. Nagler, and I. K. M. Strathy, *Can. J. Phys.* **57**, 677 (1979).

⁵A. C. Lefloch and J. Rostas, *J. Mol. Spectrosc.* **92**, 276 (1982).

⁶Ch. Ryzlewicz, H. U. Schutze-Pahlmann, J. Hoelt, and T. Törring, *Chem. Phys.* **71**, 389 (1982).

⁷E. Tiemann, *J. Mol. Spectrosc.* **91**, 60 (1982).

⁸M. Bogey, C. Demuyck, and J. L. Destombes, *Chem. Phys.* **66**, 99 (1982).

⁹T. A. Dixon and R. C. Woods, *Phys. Rev. Lett.* **34**, 61 (1975).

¹⁰N. D. Piltch, P. G. Szanto, T. G. Anderson, C. S. Gudeman, T. A. Dixon, and R. C. Woods, *J. Chem. Phys.* **76**, 3385

(1982).

¹¹K. V. L. N. Sastry, P. Helminger, E. Herbst, and F. C. De Lucia, *Astrophys. J.* **250**, L91 (1981).

¹²F. C. van den Heuvel, W. L. Meerts, and A. Dymanus, *Chem. Phys. Lett.* **92**, 215 (1982).

¹³M. Bogey, C. Demuyck, and J. L. Destombes, *Mol. Phys.* **46**, 679 (1982).

¹⁴M. Bogey, C. Demuyck, and J. L. Destombes, *Mol. Phys.* **43**, 1043 (1981).

¹⁵C. S. Gudeman, Ph.D. thesis, University of Wisconsin, 1982.

¹⁶M. Bogey, C. Demuyck, and J. L. Destombes, *J. Mol. Spectrosc.* **95**, 35 (1982).

¹⁷M. Mizushima, *The Theory of Rotating Diatomic Molecules* (Wiley, New York, 1975), pp. 225-245.

¹⁸W. J. Childs, D. R. Cok, G. L. Goodman, and L. S. Goodman, *J. Chem. Phys.* **75**, 501 (1981).

¹⁹A. H. Wapstra and K. Bos, *At. Data Nucl. Data Tables A* **9**, 265 (1971).

²⁰J. A. Coxon and S. C. Foster, *J. Mol. Spectrosc.* **93**, 117 (1982).

²¹T. A. Dixon and R. C. Woods, *J. Chem. Phys.* **67**, 3956 (1977).

²²L. H. Woods, *Phys. Rev.* **63**, 431 (1943).

²³P. R. Certain and R. C. Woods, *J. Chem. Phys.* **52**, 5837 (1973).

²⁴K. N. Rao, *Astrophys. J.* **111**, 50 (1950).

²⁵E. Tiemann, H. Arnst, W. U. Stieda, T. Törring, and J. Hoelt, *Chem. Phys.* **67**, 133 (1982).

Article n° 8

"Spectre de dédoublement Λ du radical libre CH dans une décharge lumineuse radio-fréquence".

Paru dans : Chemical Physics Letters (100, 105, 1983).

Résumé :

Des transitions de dédoublement Λ de $\text{CH X } ^2\Pi$ ont été observées au sein d'une décharge radio-fréquence dans divers mélanges de gaz. On analyse simultanément les fréquences ainsi mesurées, les raies observées en radioastronomie et des résultats récents obtenus par double résonance microonde optique. On en tire un ensemble de paramètres moléculaires, la structure hyperfine et de dédoublement Λ étant analysée en détail. Les fréquences de transitions présentant un intérêt pour la radioastronomie sont prédites avec une grande précision.

A DOUBLING SPECTRUM OF THE CH FREE RADICAL IN A RF GLOW DISCHARGE [☆]

M. BOGEY, C. DEMUYNCK and J.L. DESTOMBES

Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne Associé au CNRS, Université de Lille I, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

Received 16 June 1983

A doubling transitions of CH X²Π have been observed in a rf discharge in various gas mixtures. The measured frequencies are fitted together with the astrophysical lines and with recent MODR measurements. A set of molecular parameters is derived, and the hyperfine and Λ doubling structure is carefully analyzed. The frequencies of some transitions of astrophysical interest are predicted with high accuracy.

1. Introduction

Although CH was one of the first molecules observed in the interstellar medium by means of its optical spectrum [1–3], it was only in 1974 that, after many attempts, its microwave spectrum was detected by radioastronomers [4–6]. This discovery was based only on ab initio or semi-empirical calculations, because laboratory observation of its microwave spectrum had failed [7,8], and also because predictions from the optical spectrum were quite uncertain and even contradictory [9–11]. The weakly masering transitions near 3.3 GHz have now been extensively studied, and CH has been found to be widespread in the Galaxy [12].

Knowledge of the $J = 1/2$ hyperfine transitions alone was insufficient to determine the level structure of the CH free radical, and a key step has been the detection of the far infrared LMR spectrum by Evenson et al. [13]. The subsequent analysis [14–16] gives good predictions of the fine and hyperfine energy levels, allowing a new laboratory search to be carried out: recently, in work parallel to our own research, the MODR spectrum of low J transitions has been reported by Brazier and Brown [17].

In this paper, we present measurements of the $\Delta F = 0$ hyperfine transitions corresponding to relatively

high J values, in both F_1 and F_2 levels. Together with the lines observed in the MODR experiment, they lead to a good determination of the CH molecular parameters and give an unambiguous scheme of the energy levels. Some unobserved lines of astrophysical interest are also predicted with high precision.

2. Experimental

The microwave spectrometer used in this study has been described [18,19]. It consists mainly of a Pyrex cell ($L = 120$ cm, i.d. = 6 cm) which can be cooled to liquid nitrogen temperature. An electrodeless discharge is excited inside the cell by means of a rf oscillator.

Extensive search in a variety of gas mixtures has been done both at room or liquid-nitrogen temperature. First observations of weak lines corresponding to the $F_2, J = 13/2$ transitions, near 66 GHz, has been made in an approximately equimolar mixture of CH₄ and CF₄, cooled at liquid-nitrogen temperature. Later, a gain of ≈ 5 has been obtained by using CH₄ + O₂, CH₄ + CO or CO + H₂ mixtures. Attempts to observe the lines in pure CH₄ or C₂H₂ + O₂ mixtures have failed. In all these cases, line intensities have been found to be relatively insensitive to the experimental conditions (pressure, rf power, temperature, ...).

Fig. 1 presents a typical recording of the $F_2, J = 13/2, F = 6 \rightarrow 6$ transition observed in a CH₄ + CO mixture (10–45 mTorr respectively) with an averaging

[☆] This work was partially supported by Centre National de la Recherche Scientifique (ATP No. 9-82-11).

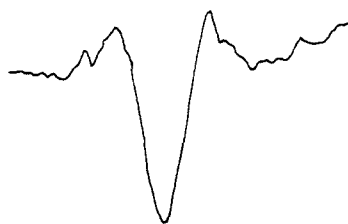


Fig. 1. $J = 13/2, F = 6 \rightarrow 6$ Λ doubling transition of CH $X^2\Pi$ in F_2 state at 66400.098 MHz. The lock-in time constant is 3 ms and the signal is averaged 512 times. The width of the region shown is 2 MHz.

duration of 8 min, base-line suppression and 25 points smoothing. The corresponding absorption coefficient is $\approx (2-5) \times 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$.

3. Analysis and discussion

The Λ doubling, which gives rise to the microwave spectrum of light hydrides in $^2\Pi$ states, such as OH and CH, is due to interactions between the $X^2\Pi$ state and other vibro-electronic states. As the high resolution of microwave spectroscopy needs a very precise description of the fine and hyperfine structure of the energy levels, a number of models have been developed, leading to a successful description of the OH spectrum [20-23]. As pointed out by Coxon et al. [23], most of these models are nearly equivalent, and the different sets of effective parameters are closely related to each other. Coxon et al. suggested Brown's hamiltonian [22] be chosen in future.

The hamiltonian matrix is then expressed with 22 adjustable parameters, which are:

7 fine structure parameters: $A, A_D, \gamma, B, D, H, L$;

8 " Λ doubling" parameters: $q, q_D, q_H, q_L, p, p_D, p_L, p_H$;

7 hyperfine structure parameters: $a, b_F, c, d, C_I, C'_I, D_d$.

The definition and physical significance of these parameters have been discussed in detail by Coxon et al. [23]. This matrix is diagonalized to obtain energy levels, and application of selection rules leads to transition frequency calculations. The calculated frequencies are compared to measured frequencies in a least-squares procedure, where they are weighted according to the reciprocal quadratic error in the measurements.

The experimental data are presented in table 1. They consist of 10 $\Delta F = 0$ main lines measured in this work ($11/2 < J < 17/2$ in both F_1 and F_2 levels), 14 lower J -value lines ($J = 5/2, 7/2$) measured by Brazier and Brown [17], and the 3 "interstellar" lines corresponding to $J = 1/2$ [6]. With these experimental data, only a restricted set of parameters can be determined:

- As the highest J value involved in the fit is $J = 17/2$, the high-order terms L, q_L and p_L cannot be significantly determined and have been fixed to zero.

- The determination of most fine structure parameters is impossible from the Λ doubling spectrum only. For OH, which is an intermediate coupling case, Brown et al. [22] fixed A, B, D, H to values determined from optical data, and determined an effective value of γ (with A_D fixed to zero) in the pair of strongly correlated parameters γ and A_D . In the case of CH, where the ratio $\lambda = A/B$ is very near 2 (Hund's case b limit), the fit is very sensitive to the exact value of this ratio (particularly, the $J = 1/2$ lines have to be assigned to the F_2 level for $\lambda < 2$ and the F_1 level for $\lambda > 2$), but it is impossible to determine A and B separately. Preliminary values of A, B, D, H are available from optical data [25] and, as A is only poorly determined, we have chosen to fix B, D, H and to fit A . None of the parameters A_D and γ can be determined significantly in the fit, and they have been fixed arbitrarily to zero.

- Finally, a set of 13 adjustable parameters has been found necessary to give good fit to the experimental data. It includes the spin-orbit constant A , six Λ doubling parameters (p, p_D, p_H, q, q_D, q_H) and six hyperfine structure parameters (a, b_F, c, d, C'_I, D_d). With the complete set of parameters presented in table 2, the measured spectrum is calculated within the experimental error (reduced standard deviation: $\sigma = 0.4$), as shown in table 1.

This work provides the first accurate values of p, q and related centrifugal distortion: from the astrophysical lines [6], only the linear combination $(q + p/2)$ can be deduced, and the parameter q is only poorly determined from optical data [9,10,26]. Values from ab initio calculations [7] were also not far from the true value, but not accurate enough to lead to a good prediction of Λ doubling transition frequencies.

With the set of constants determined here, one can reproduce very accurately the hyperfine and Λ dou-

Table 1
Measured and calculated frequencies

F ₁ levels				F ₂ levels				
<i>J</i>	<i>F</i> → <i>F'</i> ^{a)}	<i>F_m</i> (MHz)	<i>F_m</i> - <i>F_c</i> (kHz)	Ref.	<i>F</i> → <i>F'</i> ^{a)}	<i>F_m</i> (MHz)	<i>F_m</i> - <i>F_c</i> (kHz)	Ref.
1/2					1e → 1f	3335.481(2)	0.04	[6]
					1e → 0f	3263.794(3)	0.02	[6]
					0e → 1f	3349.193(3)	0.02	[6]
5/2	2f → 2e	4847.84(20)	9	[17]	2e → 2f	14756.81(15)	61	[17]
	3f → 3e	4870.12(20)	-10	[17]	3e → 3f	14778.97(20)	-72	[17]
					3e → 2f	14713.78(15)	-27	[17]
					2e → 3f	14821.88(15)	-104	[17]
7/2	3f → 3e	11287.05(15)	37	[17]	3e → 3f	24420.65(10)	-33	[17]
	4f → 4e	11265.21(15)	195	[17]	4e → 4f	24442.56(10)	-52	[17]
	3f → 4e	11250.79(50)	6	[17]	3e → 4f	24482.10(20)	202	[17]
	4f → 3e	11301.22(20)	-24	[17]	4e → 3f	24381.57(40)	172	[17]
11/2					5e → 5f	50299.750(20)	2	b)
					6e → 6f	50321.276(20)	-0.5	b)
13/2	6f → 6e	43872.591(30)	-7	b)	6e → 6f	66400.098(30)	-3	b)
	7f → 7e	43851.026(30)	-5	b)	7e → 7f	66421.466(30)	2	b)
15/2	7f → 7e	59008.076(20)	4	b)				
	8f → 8e	58986.633(20)	0.8	b)				
17/2	8f → 8e	76168.632(50)	-8					
	9f → 9e	76147.336(30)	0.4					
		<i>F_c</i> (MHz) ^{c)}				<i>F_c</i> (MHz) ^{c)}		
3/2	1f → 1e	724.898(36)		b)	1e → 1f	7325.316(36)		b)
	2f → 2e	701.782(36)		b)	2e → 2f	7348.529(36)		b)
	1f → 2e	704.201(120)		b)	1e → 2f	7398.603(68)		b)
	2f → 1e	722.478(110)		b)	2e → 1f	7275.242(67)		b)
5/2	2f → 3e	4879.292(86)		b)				
	3f → 2f	4838.669(92)		b)				
9/2	4f → 4e	19955.011(18)		b)	4e → 4f	36285.527(9)		b)
	5f → 5e	19933.187(18)		b)	5e → 5f	36307.234(9)		b)
	4f → 5e	19916.074(74)		b)	4e → 5f	36334.308(34)		b)
	5f → 4e	19972.125(68)		b)	5e → 4f	36248.453(35)		b)
11/2	5f → 5e	30834.160(16)		b)				
	6f → 6e	30812.470(16)		b)				
	5f → 6e	30793.480(68)		b)	5e → 6f	50356.880(35)		b)
	6f → 5e	30853.150(64)		b)	6e → 5f	50264.144(35)		b)

a) e and f denote the parities of the states, according to ref. [24].

b) This work.

c) Predicted frequencies. Numbers in parentheses denote one standard deviation, in units of the last quoted digit.



Table 2
Molecular constants determined in the fit a,b)

A	844109(21)
B c)	425951
D c)	43.74
H c)	2.87×10^{-3}
q	1159.2182(34)
qD	-0.457154(90)
qH	$0.96(1) \times 10^{-4}$
$q + p/2$	1661.08787(32)
$qD + pD/2$	-0.594472(92)
$qH + pH/2$	$1.15(2) \times 10^{-4}$
a	54.188(96)
bF	-57.71(11)
c	56.98(15)
d	43.4812(17)
C_J^f	-0.0209(10)
D_d	-0.01605(26)

a) Constants in MHz.

b) Values in parentheses denote one standard deviation in units of the last quoted digit.

c) Constrained to the value from optical data [25].

bling structure: a diagram of the energy levels is given in fig. 2. This diagram shows the "overturning" of the hyperfine structure in the $J = 3/2, F_1$ level, already observed for the $^2\Pi_{3/2}$ state of OH, between $J = 5/2$ and $J = 7/2$ [22,27]. Then, one can predict with very good accuracy the frequencies of some unobserved lines, which are presented in table 1. These results definitively rule out the tentative identification of the comet line at 600 MHz, by Coutrez et al. [28]. Our predicted frequencies can be compared with the recent calculations of Brown and Evenson [16]. Their predictions, based on analysis of the astrophysical lines and LMR data, are in rather good agreement with ours, but less precise, for low J values. For higher J values ($J = 9/2$ and $11/2$), they disagree with our predictions by much more than 3σ . Nevertheless, the LMR spectrum provides valuable information about the rotational structure, and a complete determination of the energy-level scheme will need analysis of both microwave and LMR data.

Acknowledgement

We wish to thank Dr. J.M. Brown for communicating his LMR results before publication and for helpful correspondence.

References

- [1] P. Swings and L. Rosenfeld, *Astrophys. J.* 86 (1937) 483.
- [2] A. McKellar, *Publ. Astron. Soc. Pac.* 52 (1940) 307.
- [3] W.S. Adams, *Astrophys. J.* 93 (1941) 11.
- [4] O.E.H. Rydbeck, J. Elder and W.M. Irvine, *Nature* 246 (1973) 466.
- [5] B.E. Turner and B. Zuckerman, *Astrophys. J.* 187 (1974) L59.
- [6] O.E.H. Rydbeck, J. Elder, W.M. Irvine, A. Sume and Å. Hjalmarson, *Astron. Astrophys.* 34 (1974) 479.
- [7] R.E. Hammersley and W.G. Richards, *Nature* 251 (1974) 597.
- [8] D.H. Levy and J. Hinze, *Astrophys. J.* 200 (1975) 236.
- [9] A.E. Douglas and G.A. Elliott, *Can. J. Phys.* 43 (1965) 496.
- [10] W.M. Goss, *Astrophys. J.* 145 (1966) 707.
- [11] K.M. Baird and H. Bredohl, *Astrophys. J.* 169 (1971) L83.
- [12] O.E.H. Rydbeck, E. Kollberg, Å. Hjalmarson, A. Sume, J. Elder and W.M. Irvine, *Astrophys. J. Suppl. Ser.* 31 (1976) 333.

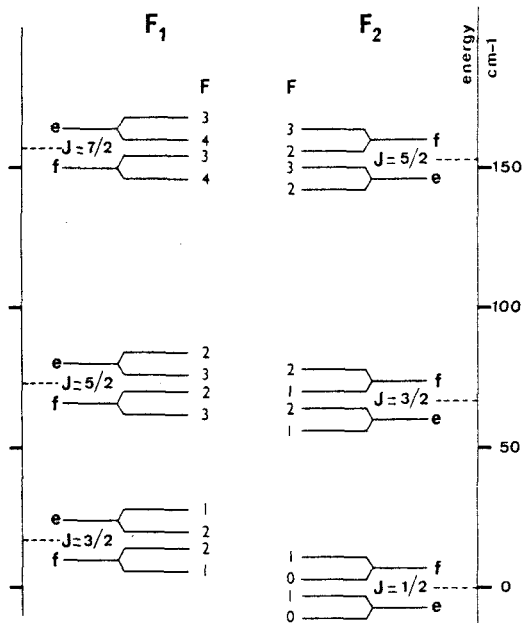


Fig. 2. Diagram of the lower energy levels of CH. The relative positions of the rotational levels are drawn accurately, but the A doubling and hyperfine splitting are not to scale. Note the change in the order of hyperfine levels in the $J = 3/2, F_1$ level.

- [13] K.M. Evenson, H.E. Radford and M.M. Moran, *Appl. Phys. Letters* 18 (1971) 426.
- [14] J.T. Hougen, J.A. Mucha, D.A. Jennings and K.M. Evenson, *J. Mol. Spectry.* 72 (1978) 463.
- [15] J.M. Brown, private communication (1982).
- [16] J.M. Brown and K.M. Evenson, *Astrophys. J.* 268 (1983) L51.
- [17] C.R. Brazier and J.M. Brown, *J. Chem. Phys.* 78 (1983) 1608.
- [18] R. Bustreel, C. Demuyck-Marliere, J.L. Destombes and G. Journel, *Chem. Phys. Letters* 67 (1979) 178.
- [19] M. Bogey, C. Demuyck and J.L. Destombes, *Mol. Phys.* 46 (1982) 679.
- [20] W.L. Meerts and A. Dymanus, *Can. J. Phys.* 53 (1975) 2123.
- [21] J.L. Destombes, C. Marliere and F. Rohart, *J. Mol. Spectry.* 67 (1977) 93.
- [22] J.M. Brown, M. Kaise, C.M.L. Kerr and D.J. Milton, *Mol. Phys.* 36 (1978) 553.
- [23] J.A. Coxon, K.V.L.N. Sastry, J.A. Austin and D.H. Levy, *Can. J. Phys.* 57 (1979) 619.
- [24] J.M. Brown, J.T. Hougen, K.P. Huber, J.W.C. Johns, I. Kopp, H. Lefebvre-Brion, A.J. Merer, D.A. Ramsay, J. Rostas and R.N. Zare, *J. Mol. Spectry.* 55 (1975) 500.
- [25] I. Botterud, A. Lofthus and L. Veseth, *Physica Scripta* 8 (1973) 218.
- [26] L. Gerö, *Z. Physik* 118 (1941) 27.
- [27] J.L. Destombes, C. Marliere, A. Baudry and J. Brillet, *Astron. Astrophys.* 60 (1977) 55.
- [28] R. Coutrez, J. Hunaerts and A. Koeckelenbergh, *Proc. Inst. Radio Eng.* 46 (1959) 274.

Article n° 9

"Détection de ^{13}CN dans trois sources galactiques".

Paru dans : Astronomy and Astrophysics (136, L 17, 1984).

Résumé :

Nous rendons compte ici de la détection du radical isotopiquement substitué ^{13}CN dans Sagittaire B2, Orion A et IRC + 10216. On en a déduit les densités de colonne de ^{13}CN , et elles sont comparées aux résultats d'observations antérieures de CN dans les mêmes sources. On a déterminé et discuté les valeurs des rapports isotopiques $^{12}\text{CN}/^{13}\text{CN}$, qui sont en bon accord avec d'autres déterminations.

Letter to the Editor

Detection of ^{13}CN in three galactic sources

M. Gerin^{1,2}, F. Combes¹, P. Encrenaz¹, R. Linke³, J. L. Destombes⁴, and C. Demuyck⁴

¹ Observatoire de Meudon, F-92190 Meudon, France

² École Normale Supérieure, Paris V^e, France

³ Crawford Hill Laboratory, Bell Laboratories, Holmdel, New Jersey, USA

⁴ Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne, Université des Sciences et Techniques de Lille, F-59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

Received April 5, accepted May 8, 1984

ABSTRACT :

We report here the detection of the isotopic radical ^{13}CN in Sagittarius B2, Orion A and IRC+10216. ^{13}CN column densities are derived and compared with previous observations of CN in the same sources. Isotopic ratios $^{12}\text{CN}/^{13}\text{CN}$ are obtained and discussed, in agreement with other determinations.

Key words: Molecules, Interstellar chemistry, Molecular clouds.

I INTRODUCTION

Soon after the detection of CN radio-lines (Turner and Gammon 1975), the importance of the detection of the rare isotopic radical ^{13}CN has been pointed out. But due to the complicate structure of this species, the frequencies of the rotational transitions were unknown. Recently the frequencies of the $N=1\rightarrow 0$ and $N=2\rightarrow 1$ rotational transitions of ^{13}CN were measured in laboratory and compared with theoretical calculations (Destombes et al. 1984). Due to the access of an excellent set of predicted frequencies and line intensities, given in table 1, we searched for ^{13}CN in Sagittarius B2, Orion A and IRC+10216. The observations were made with the 7m antenna of the Bell telephone laboratories. The spectra were taken with a battery of 256 filters, 1MHz wide each, which gave a velocity resolution of 2.75 Km/s at 108.8 GHz. The cooled SIS receiver had a very low noise temperature (110°K SSB); the noise level (1σ) is about 20 mK in Orion A and IRC+10216, and 80 mK in Sagittarius B2. Despite the weakness of the lines, the major component of ^{13}CN (at 108.78 GHz) is clearly detected in all three sources, and also the second one (at 108.65 GHz), except in Sagittarius B2.

II DATA REDUCTION

1) Calculation of line parameters

The raw spectra are displayed in figure 1. The major component at 108.78 GHz is clearly prominent. We reduced the

Send offprint requests to: M. Gerin

TABLE 1 : ^{13}CN transitions for $N=1\rightarrow 0$

Transition	Frequency (MHz)	Relative Intensity	
$F_1=0 ; F_2=1\rightarrow 0$			
$F_1=0 ; F_2=1\rightarrow 0$			
2->1	108,651.297	0.131	*
1->1	108,636.923	0.079	*
0->1	108,631.121	0.027	*
$F_1=1 ; F_2=2\rightarrow 1$			
$F_1=1 ; F_2=2\rightarrow 1$			
1->0	108,786.982	0.048	*
2->1	108,782.374	0.107	*
3->2	108,780.201	0.200	*
1->1	108,793.753	0.036	*
2->2	108,796.400	0.036	*
$F_1=1 ; F_2=1\rightarrow 1$			
$F_1=1 ; F_2=1\rightarrow 1$			
1->0	108,638.212	0.027	*
2->1	108,643.590	0.033	*
1->1	108,645.064	0.046	*
0->1	108,657.646	0.099	*
2->2	108,657.646	0.099	*
1->2	108,658.948	0.032	*
$F_1=1 ; F_2=1\rightarrow 0$			
$F_1=1 ; F_2=1\rightarrow 0$			
1->1	108,412.862	0.028	
1->2	108,426.889	0.048	

Relative intensities are calculated assuming an unity intensity for the line without hyperfine structure. Stars indicate the transitions included in our spectra.

spectra in two parts, one containing all components near 108.78 GHz, and the other the components around 108.65 GHz, in order to get an insight in the consistency of the line parameters, and in the optical depth. We assumed gaussian line shape with the same linewidth for the lines in each part separately, with relative intensities and spacings as given in table 1. The best fit gives us the peak temperature and linewidth for each group of lines. We then compare the line parameters obtained for each group. In all cases, the linewidths are the same, and the relative intensities of the main lines of each group very close to the predicted ratios, which confirms the detection of ^{13}CN and suggest small optical thickness for the lines.

LETTER

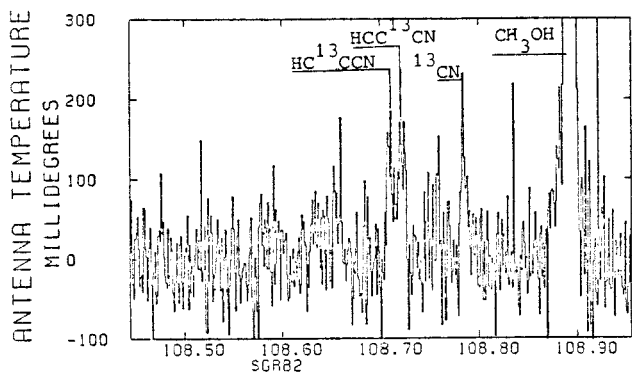


Fig. 1 a

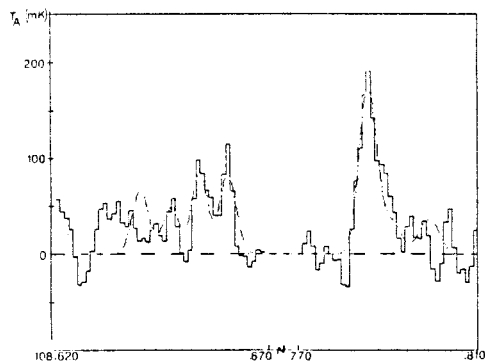
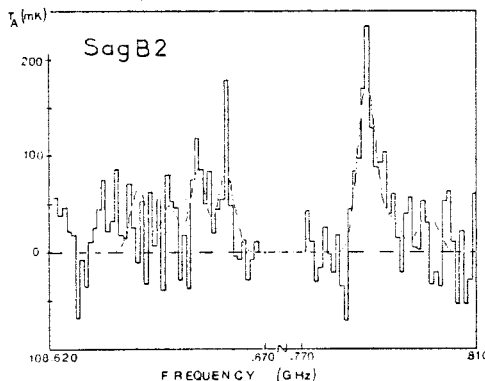


Fig. 2a: Comparison between observed and synthetic spectra in the frequency ranges 108.620 - 108.670 GHz and 108.770 - 108.810 GHz for Sagittarius B2. Top: Raw spectrum in the two frequency ranges; Bottom: Same figure for the smoothed spectrum.

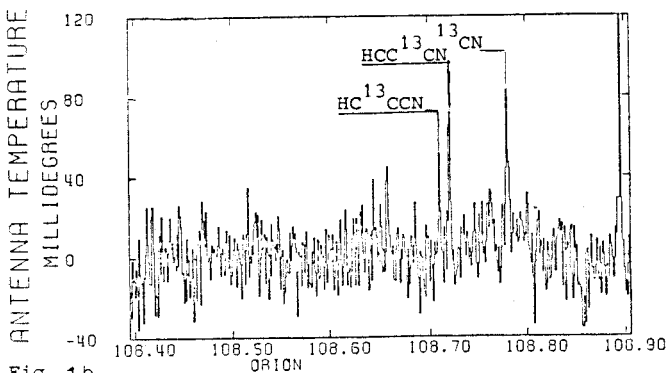


Fig. 1 b

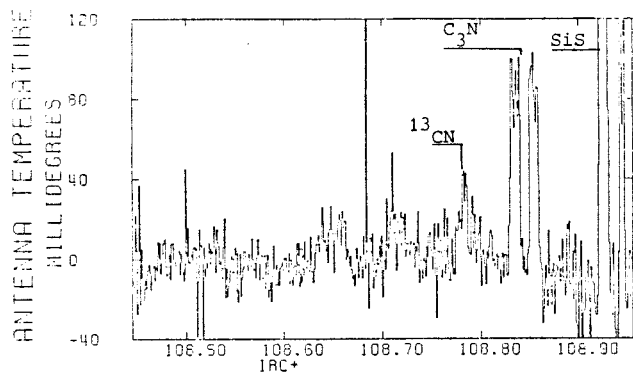


Fig. 1 c

Figure 1: Raw spectra as taken by the Bell laboratories antenna.
a) Sagittarius B2, b) Orion A,
c) IRC+10216

To increase the signal to noise ratio and improve the fits, we smoothed with a triangular weighting function the spectra of IRC+10216 and Sagittarius B2, where lines are sufficiently broad. The resulting fits with the observed and smoothed spectra are shown in figure 2. The calculated line parameters are given in table 2.

2) Calculation of column densities

We now compare our ^{13}CN observations with previous CN observations in the same sources (Allen and Knapp 1978). These

authors deduce CN densities with the hypothesis of optically thin emission. This hypothesis seems only marginally true for Sagittarius B2 where the ^{13}CN emission arises at a different velocity and with a different linewidth. In Orion A and IRC+10216 the line widths are essentially the same when the different velocity resolution are taken into account. In IRC+10216 this is expected since the widths are only determined by the expansion velocity of the circumstellar shell.

To obtain the column density, we calculate the emission for a uniform cloud of kinetic temperature T_k using a large velocity gradient (LVG) model. The collision rates $\text{CN}-\text{H}_2$ are assumed identical to those of $\text{CO}-\text{H}_2$ and taken from Green and Thaddeus (1976). We also neglect in a first approximation the hyperfine structure, which is justified since the observed intensity ratio between the hyperfine components is always close to the theoretical value. Results are presented in table 2.

Sagittarius B2

^{13}CN emission is surprisingly intense in Sagittarius B2, whereas CN emission is not very high. It appears at a different velocity: 52 Km/s instead of 90 Km/s We assume a kinetic temperature of 20°K and a

M. Gerin et al.: Detection of ^{13}CN in three galactic sources

TABLE 2 : Observed line parameters for interstellar CN and ^{13}CN

Source	Position	Molecule	V_{LSR} (Km/s)	T_A^* (°K)	Δv (Km/s)	$\int g T_A^* dv$ (°K Km/s)	N_{-2} (cm^{-2})
SagB2	17h 44mn 11s -28° 22' 30"	CN	89.6	0.45	18.4	24.8	$5.5 \cdot 10^{14}$
		^{13}CN	53.	0.13	12.0	7.8	$5.8 \cdot 10^{14}$
Orion A	5h 32mn 47s -5° 24' 29"	CN	9.3	4.25	3.5	44.6	$8.0 \cdot 10^{14}$
		^{13}CN	9.0	0.08	<4.5	1.8	$2.3 \cdot 10^{13}$
I+10216	9h 45mn 15s 13° 30' 45"	CN	-23.11	0.89	27.7	73.9	$(1-5) \cdot 10^{15}$
		^{13}CN	-25.0	0.026	21.4	2.78	$(1-5) \cdot 10^{14}$

Parameters for CN are taken from Allen and Knapp (1978). T_A^* is the peak antenna temperature of the strongest component.

molecular density of 10^5 cm^{-3} in this region (see eg. Lafont 1981). With the line parameters of Allen and Knapp (1978) we obtain a total CN column density of $5.5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, slightly larger than the LTE optically thin value of $3.4 \cdot 10^{14}$. With the same conditions we find for ^{13}CN a total column density of $5.8 \cdot 10^{13}$ giving a $^{12}\text{CN}/^{13}\text{CN}$ isotopic ratio of 9.5. But this value is not very precise for two reasons. First the signal to noise ratio is not very high, and second CN and ^{13}CN emission could arise from different parts of the cloud where density and perhaps kinetic temperature are different, because of different central velocities. The larger linewidth in CN relative to ^{13}CN and the hyperfine ratios in the CN lines suggest however that CN is slightly optically thick in Sagittarius B2, confirming what is found in our model.

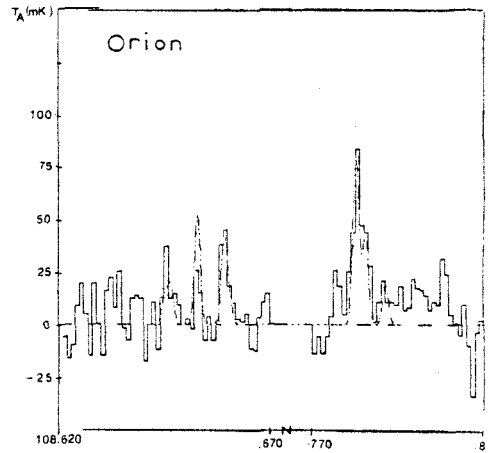


Fig. 2b: same as fig. 2a for Orion A

Orion A

Recent observations of this source with the Onsala antenna (Johansson et al. 1984) present a summary of physical conditions for a lot of molecules. The kinetic temperature of the "ridge" where CN and ^{13}CN have been detected is about $60 \pm 3 \text{ K}$ and the density on the order of 10^5 cm^{-3} . Using these values we derive CN and ^{13}CN densities (see table 2). We tried also other values ($T_K = 70 \text{ K}$ and $n = 3 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-3}$) and found that column densities were not too sensitive to these parameters. We deduce a CN column density of $8 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ in agreement with the value of Allen and Knapp (1978). The emission is optically thin in both lines CN and ^{13}CN and the ratio of their column densities is 35. The bigger value for the ratio of their peak temperature (53) is easily understood: due to the crude velocity resolution, the ^{13}CN lines appear broader and fainter, the column density is correct but not the peak temperature. This $^{12}\text{CN}/^{13}\text{CN}$ value is consistent with the determination of the $^{12}\text{C}/^{13}\text{C} = 40$ ratio in this region (Johansson et al 1984), particularly with the value of $(\text{HCN}/\text{H}^{13}\text{CN}) = 40$, since CN is converted in HCN as the density increases.

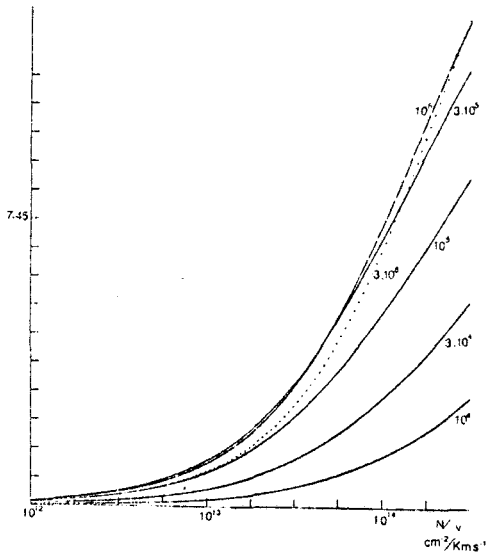


Figure 3: Predicted LVG curves of antenna temperature (°K) versus column density, for different molecular densities. $T_K = 20 \text{ K}$.

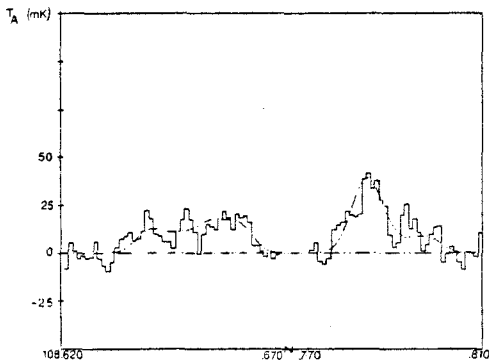
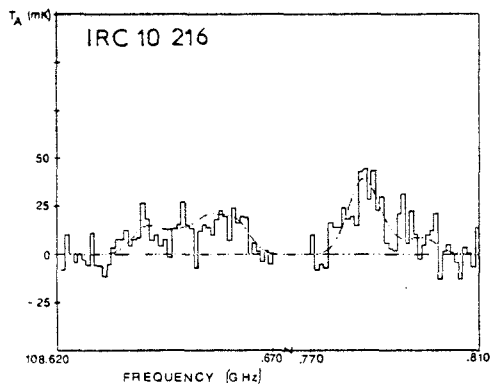


Figure 2c: same as figure 2a for IRC+10216

IRC+10216

CN was detected in this source by Turner and Gammon (1975) and Allen and Knapp (1978). The line is very broad, indicating that CN is present in the outer envelope. Recent observations of the $N=2 \rightarrow 1$ rotational transition (Wootten et al. 1982), with better spatial resolution confirmed this idea. They proposed that CN is formed by the photodissociation of HCN in the outer envelope of the circumstellar shell.

CN column densities are very difficult to obtain since the excitation mechanism is very complicated in this source. For example Allen and Knapp (1978) derive a column density of $1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ under the LTE hypothesis and for optically thin emission. But CN is also partially radiatively excited and another treatment is required. Using a model of IR pumping, Lafont et al. (1982) deduce from the same observations a total CN column density of $5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ but with great uncertainty. The true value is probably between these two extrema. However we compare CN and ^{13}CN abundances using integrated emission for both sources assuming that CN and ^{13}CN emission come from the same region. We must correct for beam dilution since the extend of the CN envelope is about $70''$ (Wootten et al. 1982), significantly smaller than our beam at this frequency: $1.8'$. The isotopic ratio is then estimated to be $^{12}\text{CN}/^{13}\text{CN} = 10$. This value is close to the

ratio ($\text{HCN}/\text{H}^{13}\text{CN}$)=13 calculated by Kwan and Hill (1977), and to the estimate of the ratio ($\text{HC}_3\text{N}/\text{H}^{13}\text{CCCN}$)=20 by Olofsson et al. (1982). This last value is quoted as a lower limit since HC_3N is partially optically thick; however this ratio is much lower than the value ($^{12}\text{CS}/^{13}\text{CS}$)=40 deduced by Wannier and Linke (1978), and the calculation of 50 derived for $^{12}\text{CO}/^{13}\text{CO}$ by N.Q. Rieu et al. (1984).

III CONCLUSION

We have detected the new interstellar molecule ^{13}CN in three galactic sources: Sagittarius B2, Orion A and IRC +10216. ^{13}CN is optically thin in all sources and we can easily deduce the column density from the spectra. When compared to CN, ^{13}CN is less abundant by a factor from 10 to 50 depending on the sources. We derive isotopic ratios $^{12}\text{CN}/^{13}\text{CN}$ in agreement with previous determinations. However, for the complex source Sagittarius B2 this value is quite uncertain since CN and ^{13}CN emission do not arise from the same part of the cloud (there is a velocity difference of 35 Km/s).

^{13}CN is a very interesting new interstellar species since CN emission is quite often optically thin, or not much saturated. The pair (CN, ^{13}CN) can be a new tool to determine isotopic ratios in many other galactic sources. Excitation requirements for both species are quite specific. A density greater than 10^4 cm^{-3} is needed for collisional excitation, and CN is converted into HCN for densities greater than 10^6 cm^{-3} . CN and ^{13}CN emission will therefore appear only from moderately dense regions ($10^4 - 10^6 \text{ cm}^{-3}$).

Acknowledgements We are grateful to N.Q. Rieu and Truong Bach for providing the LVG program. The comments of an anonymous referee were greatly appreciated.

REFERENCES :

- Allen M., Knapp G.R.; 1978, ApJ 225, 843
 Destombes et al; 1984, Private communication
 Green S., Thaddeus P.; 1976, ApJ 205, 766
 Johansson L.E.B., Andersson C., Ellder J., Friberg P., Hjalmarsen A., Höglund B., Irvine W.M., Olofsson H., Rydbeck G.; 1984, AA 130, 227
 Kwan J., Hill F.; 1977, ApJ 215, 781
 Lafont S.; 1981, Thesis
 Lafont S., Lucas R., Omont A.; 1982, AA 106, 201
 N.Q. Rieu, Bujarrabal V., Olofsson O., Johansson L.E.B., Turner B.E.; 1984, AA accepted.
 Olofsson H., Johansson L.E.B., Hjalmarsen A., Nguyen-Q-Rieu; 1982, AA 107, 128
 Turner B.E., Gammon R.H.; 1975, ApJ 198, 71
 Wannier P.G., Linke R.A.; 1978, ApJ 225, 130
 Wootten A., Lichten S.M., Raghvendra Sahai, Wannier P.G.; 1982, ApJ 257, 151

Article n° 10

"Spectre millimétrique de HCS^+ ".

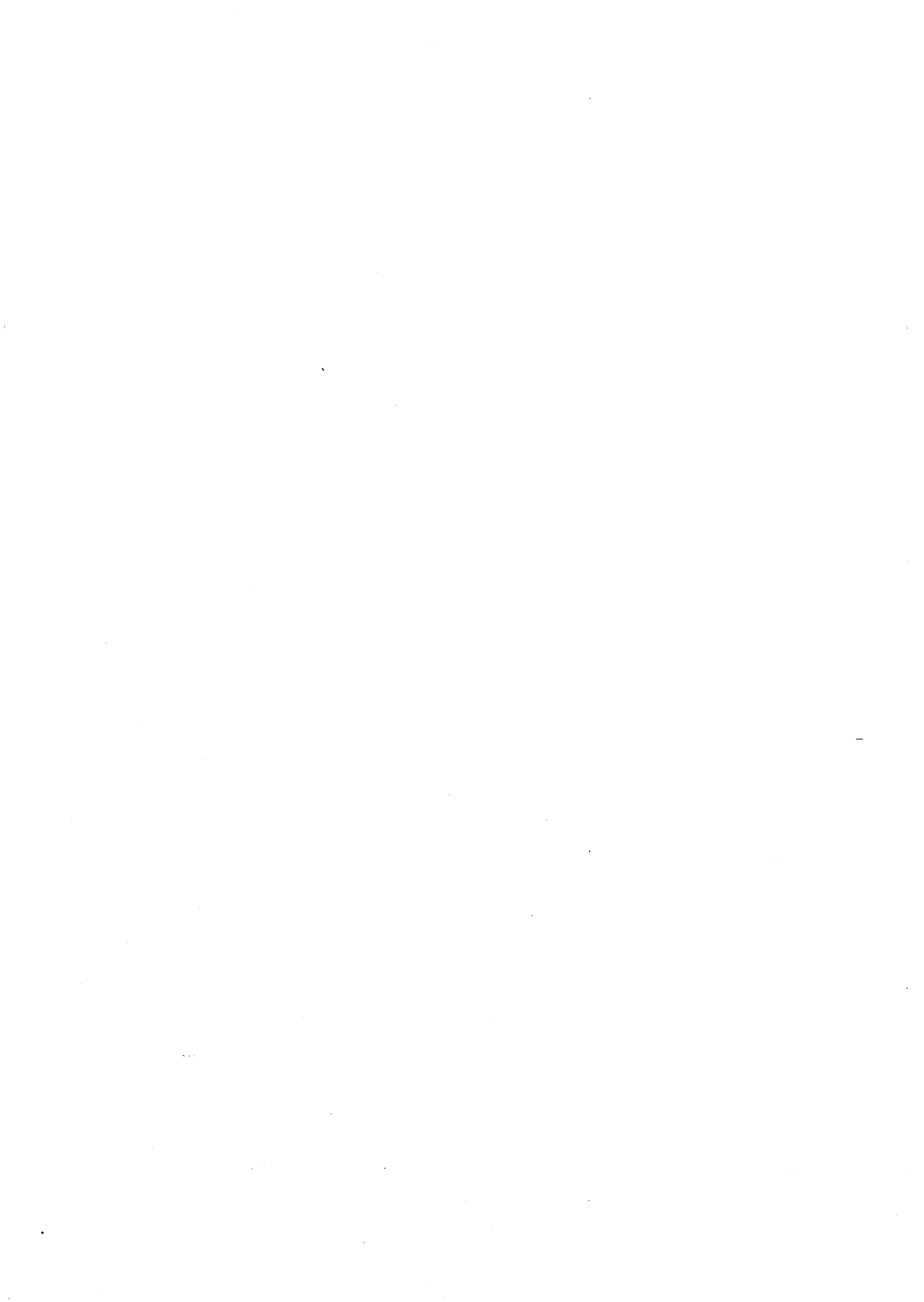
Paru dans : Journal of Molecular Spectroscopy (107, 407, 1984).

Résumé :

Au cours d'une recherche (infructueuse) du spectre millimétrique de CS^+ , nous avons réexaminé le spectre de rotation de HCS^+ . Nous avons observé les ions dans une décharge radio-fréquence refroidie, les meilleurs résultats étant obtenus dans un mélange $\text{H}_2\text{S} : \text{CO} = 20 : 30$ m Torr.

Cinq transitions de rotation ont été observées dans la gamme de fréquence 128-300 GHz. Ces mesures ont permis d'améliorer la précision sur les paramètres moléculaires et de confirmer sans équivoque la détection de cet ion dans le milieu interstellaire.





NOTES

Millimeter Wave Spectrum of HCS⁺

During a (unsuccessful) search for the CS⁺ millimeter wave spectrum, we have revisited the rotational spectrum of HCS⁺, a molecular ion first detected in the interstellar medium by Thaddeus *et al.* (1). The $J = 2 \leftarrow 1$ transition was subsequently observed in a laboratory glow discharge by Gudeman *et al.* (2).

The millimeter wave spectrometer used in our study has been described elsewhere (3). Molecular ions were created and observed in a cooled RF discharge (1 m × 50 mm). The best results were obtained in the mixture H₂S:CO = 20:30 mTorr at room temperature. A high power density ($\cong 0.15$ W/cm³) is needed for optimizing the HCS⁺ signal, much more than for HCO⁺ in the same apparatus ($\cong 0.03$ W/cm³). An alternative, but less effective, way is to deposit first solid sulfur by a discharge in pure H₂S, and then to use a discharge in a mixture of CO and H₂.

Five rotational transitions have been observed in the 128- to 300-GHz frequency range. Their frequencies are reported in Table I, together with the $J = 2 \leftarrow 1$ line from Ref. (2), and are compared with the interstellar measurements (1). They have been fitted in a least-squares procedure according to the well-known expression giving the rotational frequencies of a nonrigid rotator. The B_{000} and D_{000} values derived are given in Table II. The accuracy of these parameters is improved by more than an order of magnitude over the determination obtained from the interstellar measurements, but clearly the molecule observed in the laboratory is the same as the molecule observed in the interstellar medium. The observation of such five consecutive transitions gives a strong confirmation of the identification proposed by both Thaddeus *et al.* (1) and Gudeman *et al.* (2). This conclusion was not obvious, since discharges in H₂S-CO mixtures give rise to a number of unknown lines and then to a possibility of fortuitous coincidences. For example, in two cases we have found unknown lines at less than 2 MHz from the HCS⁺ lines, and in one case, at less than 0.6 MHz, a value of the same order of magnitude as the uncertainty of the interstellar measurements.

¹ This work was partially supported by Centre National de la Recherche Scientifique (ATP n° 983-12).

TABLE I
Observed rotational spectrum of HCS⁺ (MHz)

$J' \leftarrow J''$	Laboratory measurements		Interstellar measurements
	f_m	$f_m - f_c$	
2 ← 1	85 347.900 (30) ^{a)}	0.015	85 347.90 (38)
3 ← 2	128 020.530 (50) ^{b)}	- 0.002	128 020.67 (30)
4 ← 3	170 691.620 (50) ^{b)}	- 0.004	
5 ← 4	213 360.550 (80) ^{b, c)}	- 0.093	213 360.53 (58)
6 ← 5	256 027.120 (80) ^{b)}	0.050	256 027.8 (1)
7 ← 6	298 690.390 (80) ^{b)}	0.048	

a) from ref. 2 - b) this work - c) overlapped line

0022-2852/84 \$3.00

Copyright © 1984 by Academic Press, Inc.

All rights of reproduction in any form reserved.

NOTES

TABLE II
Molecular constants of HCS⁺

	B_{000} (MHz)	D_{000} (KHz)
Interstellar	21 337.15 (60)	21.4 (15)
This work	21 337.144 (4)	21.59 (6)

REFERENCES

1. P. THADDEUS, M. GUELIN AND R. A. LINKE, *Astrophys. J. Lett.* **246**, L41-46 (1981).
2. C. S. GUDEMAN, N. N. HAESE, N. D. PILTCH, AND R. C. WOODS, *Astrophys. J. Lett.* **246**, L47-49 (1981).
3. R. BUSTREEL, C. DEMUYNCK-MARLIERE, J. L. DESTOMBES, AND G. JOURNEL, *Chem. Phys. Lett.* **67**, 178-182 (1979).
4. M. BOGEY, C. DEMUYNCK, AND J. L. DESTOMBES, *Mol. Phys.* **46**, 679-681 (1982).

M. BOGEY
C. DEMUYNCK
J. L. DESTOMBES
B. LEMOINE

*Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne,
L.S.H. associé au CNRS,
Université de Lille I,
59655 Villeneuve D'Ascq Cedex, France
Received April 12, 1984*

Article n° 11

"Le spectre millimétrique du radical $^{13}\text{C}^{14}\text{N}$ dans son état fondamental".

Paru dans : Canadian Journal of Physics (62, 1248, 1984).

Résumé :

Nous avons observé les transitions $N = 0 \rightarrow 1$ et $N = 1 \rightarrow 2$ de $^{13}\text{C}^{14}\text{N}$ au sein d'une décharge radio-fréquence dans un mélange $\text{CO} + \text{N}_2 + \text{He}$ refroidi à la température de l'azote liquide. Les 41 fréquences mesurées ont été utilisées pour déterminer les constantes de rotation et de structure fine, ainsi que la structure hyperfine liée à la présence des noyaux ^{13}C et ^{14}N . Les intensités relatives des raies ont également été calculées en vue d'une recherche dans le milieu interstellaire.

The millimetre wave spectrum of the $^{13}\text{C}^{14}\text{N}$ radical in its ground state¹

M. BOGEY, C. DEMUYNCK, AND J. L. DESTOMBES

Laboratoire de spectroscopie Hertzienne Associé au CNRS, Université de Lille 1, 59655 Villeneuve D'Ascq, Cédex, France

Received May 31, 1984

The $N = 0 \rightarrow 1$ and $N = 1 \rightarrow 2$ transitions of $^{13}\text{C}^{14}\text{N}$ have been observed in a rf glow discharge in a $\text{CO} + \text{N}_2 + \text{He}$ mixture cooled at liquid nitrogen temperature. The 41 measured frequencies have been used to determine the rotational and fine structure constants as well as the hyperfine structure due to the ^{13}C and ^{14}N nuclei. Relative line intensities have also been calculated with a view to interstellar detection.

Nous avons observé les transitions $N = 0 \rightarrow 1$ et $N = 1 \rightarrow 2$ de $^{13}\text{C}^{14}\text{N}$ au sein d'une décharge radio fréquence dans un mélange $\text{CO} + \text{N}_2 + \text{He}$ refroidi à la température de l'azote liquide. Les 41 fréquences mesurées ont été utilisées pour déterminer les constantes de rotation et de structure fine, ainsi que la structure hyperfine liée à la présence des noyaux ^{13}C et ^{14}N . Les intensités relatives des raies ont également été calculées en vue d'une recherche dans le milieu interstellaire.

Can. J. Phys. 62, 1248 (1984)

Introduction

The $^{12}\text{C}^{14}\text{N}$ radical in its vibrational and electronic ground state was first detected in an interstellar medium (1, 2). Subsequent observation of the $N = 0 \rightarrow 1$ transitions in a dc glow discharge by Dixon and Woods (3) provided accurate rest frequencies and precise fine and hyperfine molecular constants. Recently, by using a more efficient chemical reaction, Skatrud *et al.* (4) were able to observe the $^{12}\text{C}^{14}\text{N}$ millimetre wave spectrum up to $v = 3$, leading to the determination of the vibrational dependence of the molecular parameters.

Since the $^{12}\text{C}^{14}\text{N}$ interstellar lines are generally optically thin, this molecule could be a good tool for studying the $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ isotopic ratio in interstellar sources, provided the complicated hyperfine spectrum of $^{13}\text{C}^{14}\text{N}$ could be analyzed in the laboratory. This possibility led us to start the study of the $^{13}\text{C}^{14}\text{N}$ millimetre wave spectrum, and we measured 41 lines for the $N = 0 \rightarrow 1$ and $N = 1 \rightarrow 2$ transitions in the vibrational ground state. This allowed us to determine rotational, fine structure, and hyperfine structure constants for both ^{13}C and ^{14}N nuclei. These measurements have been used for detecting $^{13}\text{C}^{14}\text{N}$ in three galactic sources and for determining the $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ isotopic ratio in these sources (5).

Experimental

The millimetre wave power is obtained by harmonic generation from phase-locked klystrons. The radiation is focused through the cell into a helium-cooled InSb detector by quasi-optical techniques. Source modulation is used and the phase sensitive detection at $2f = 25$ kHz is followed by multichannel averaging.

¹This work was partially supported by Centre National de la Recherche Scientifique (ATP No. 983-12) and by Etablissement Public Régional Nord-Pas-de-Calais.

Additional signal processing, including base line suppression, signal smoothing, and automatic frequency measurement, is achieved by a homemade micro-processor system that insures symmetrical up-down frequency sweep. The sweep time is 1 s and the lock-in time constant is 3 ms.

As described previously (6, 7), transient species are produced by a discharge excited inside a pyrex cell ($d = 6$ cm; $L = 1$ m) by a 50 MHz oscillator delivering a maximum power of 1 kW. Zeeman broadening of the lines is reduced by cancelling the earth's magnetic field.

In previous work on the CN millimetre wave spectrum, the molecule was produced by dc discharges in various gas mixtures. In their pioneering work, Dixon and Woods (3) used 2:1 mixtures of $(\text{CN})_2:\text{N}_2$ at room temperature. The same mixture cooled at -78°C was used by Davies and Hamilton (8) in their ir work. Much higher CN concentrations were obtained by Skatrud *et al.* (4) by using $\text{CH}_4 + \text{N}_2$ at liquid-nitrogen or room temperature. Very recently, CN has been produced by electron impact on CH_3CN in a supersonic jet source used in a microwave optical double resonance (MODR) experiment (9).

In this work, CN has been efficiently produced by a rf discharge in various mixtures. The optimum results for each type of mixture are summarized in Table 1. The best results are obtained in a hydrogen-free mixture of $\text{CO}:\text{N}_2:\text{He}$ at liquid-nitrogen temperature, which gives an increase of at least five over the other gas mixtures. From comparison between CN signals and absorption of known molecules, a concentration of about 10^{12} cm^{-3} can be derived, using the value of 1.45 D for the dipole moment (10).

Visible emission from the CN radical has been previously observed in CO ir lasers. Taieb and Legay (11)

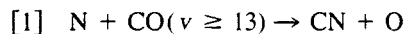
BOGEY ET AL.

TABLE I. CN absorption signal obtained in various gas mixtures (arbitrary units)^a

CH ₄	CO	N ₂	He	Temperature (K)	S (au)
20		100		100	2
20		20	120	100	4
20		100		300	3
	130	8		100	2
	13	13	150	300	2
	13	13	150	100	14

^aPressures in 10⁻³ Torr (1 Torr = 133.322 Pa) at the entrance of the cell.

have suggested a formation process via the exothermic reaction



In our experiment, we have indeed observed the millimetre wave spectrum of CO in highly excited vibrational states. Addition of helium strongly increases the population of these vibrational states, since it has been possible to observe the $J = 1 \rightarrow 2$ rotational transition of CO up to $\nu = 24$. Similarly, addition of helium to CO:N₂ mixtures increases the CN signal by a factor as large as 7 (see Table 1). These observations are then consistent with reaction [1]. However, it is worth mentioning that vibrational excitation of diatomic molecules can be a major process leading to their dissociation (12, 13). Thus, a process involving carbon atoms or molecules cannot be ruled out under our discharge conditions.

Analysis

The ground electronic state of CN is ²Σ. In the ¹³C¹⁴N case, each rotational level is split into a multiplet by the fine structure (spin-rotation interaction) and the hyperfine structure due to the nuclear spin of the ¹³C ($I_1 = 1/2$) and ¹⁴N ($I_2 = 1$) nuclei. The hyperfine structure due to the ¹³C nucleus (mainly Fermi-contact interaction) is larger than the fine structure, as expected from analysis of the hyperfine structure in the

$$|\langle F' || \mu || F \rangle|^2 = (2F + 1)(2F' + 1)(2F_2 + 1)(2F_2' + 1) \begin{Bmatrix} F_1 & N + 1 & F_2' \\ 1 & F_2 & N \end{Bmatrix}^2 \begin{Bmatrix} I_2 & F_2' & F' \\ 1 & F & F_2 \end{Bmatrix}^2 \times |\langle N + 1 || \mu || N \rangle|^2 \delta_{F_1, F_1'}$$

In order to compare the line intensities within a given rotational transition, it is sufficient to calculate the quantities

$$S = (2F + 1)(2F' + 1)(2F_2 + 1)(2F_2' + 1) \begin{Bmatrix} F_1 & N + 1 & F_2' \\ 1 & F_2 & N \end{Bmatrix}^2 \begin{Bmatrix} I_2 & F_2' & F' \\ 1 & F & F_2 \end{Bmatrix}^2$$

These values are presented in Table 3. In this calculation, the slight mixing due to off-diagonal matrix elements in F_1 and (or) F_2 has been neglected.

isoelectronic molecular ion ¹³CO⁺ (7, 14) and confirmed by electron spin resonance (ESR) experiments (15). On the contrary, the ¹⁴N hyperfine interaction, similar to the ¹²CN case (3, 4) is much smaller. The most appropriate coupling scheme is then $S + I_1 = F_1; N + F_1 = F_2; F_2 + I_2 = F$, which is a combination of Hund's case b_{BS} used for ¹³CO⁺ and b_{BJ} used for ¹²CN.

The effective Hamiltonian which describes the energy levels is now well established (16). It takes into account the rotational energy, including centrifugal distortion effects, the spin-rotation interaction, the Fermi-contact term and the spin-dipolar interaction arising from ¹³C and ¹⁴N nuclei, and the quadrupolar interaction from the ¹⁴N nucleus. The nuclear spin-rotation contributions can be ignored here, as they are too small to be determined in view of the experimental accuracy.

The expression of rotational energy is straightforward. For fine and hyperfine structure, the calculations are easily performed when irreducible tensor formalism is used (17, 18). The general form of the different terms is given in Table 2. Note that, depending on the coupling scheme, two different expressions for the spin-dipolar interaction can be used (3, 19).

The matrix elements are then easily expressed with the Wigner symbols (see Table 2). Neglecting the off-diagonal matrix elements in N , which give very small contributions, N and F are good quantum numbers. With $S = I_1 = 1/2$ and $I_2 = 1$, F_1 and F_2 take the values $F_1 = 0; F_2 = N$ and $F_1 = 1; F_2 = N, N \pm 1$. The Hamiltonian matrix can then be decomposed in 4×4 sub-blocks diagonal in N and F . The energy levels are obtained by direct diagonalization of these 4×4 matrices, and the transition frequencies are derived by applying the selection rules $\Delta F_1 = 0; \Delta F_2 = 0, \pm 1; \Delta F = 0, \pm 1$.

To facilitate line identification, and with the view of search in interstellar medium, the relative intensities have been calculated. The intensity is proportional to the square of the dipole moment reduced matrix element:

Results and discussion

The calculated frequencies are fitted to the measured frequencies in a least squares procedure, where they are

TABLE 2. Hyperfine structure matrix elements $\langle \Lambda S I_1 F_1' I_2 F_2' F M_F | X_{\text{hfs}} | \Lambda S I_1 F_1 I_2 F_2 F M_F \rangle$

Spin-rotation interaction	$\gamma T^{(1)}(N) \cdot T^{(1)}(S)$	$(-1)^{N+S+I_1+F_1+F_1'+F_2+I_2+1} \gamma [N(N+1)(2N+1)(2S+1)(2F_1+1)(2F_1'+1)]^{1/2}$ $\times \left\{ \begin{matrix} I_1 & S & F_1' \\ 1 & F_1 & S \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} F_2 & F_1' & N \\ 1 & N & F_1 \end{matrix} \right\} \delta_{F_2, F_2'}$
¹³ C Fermi-contact term	$b_N T^{(1)}(I_1) \cdot T^{(1)}(S)$	$(-1)^{S+I_1+F_1} b_N [S(S+1)(2I_1+1)(2I_1+1)]^{1/2} \left\{ \begin{matrix} F_1 & I_1 & S \\ 1 & S & I_1 \end{matrix} \right\} \delta_{F_1, F_1'} \delta_{F_2, F_2'}$
¹³ C spin-dipolar interaction	$i_c \sqrt{6} v^{(2)}(I_1, S) \cdot C^{(2)}(\omega)$	$(-1)^{F_1+F_2} i_c (2N+1)[30(2F_1+1)(2F_1'+1)S(S+1)(2S+1)I_1(I_1+1)(2I_1+1)]^{1/2}$ $\times \begin{pmatrix} N & 2 & N \\ -\Lambda & 0 & \Lambda \end{pmatrix} \left\{ \begin{matrix} F_2 & F_1' & N \\ 2 & N & F_1 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} S & S & 1 \\ I_1 & I_1 & 1 \end{matrix} \right\} \delta_{F_2, F_2'}$
¹⁴ N Fermi-contact term	$b_{14N} T^{(1)}(I_2) \cdot T^{(1)}(S)$	$(-1)^{N+S+I_1 I_2+2F_1+F_2+F_3+F} b_{14N} [S(S+1)(2S+1)(2I_2+1)(2F_1+1)]^{1/2}$ $\times \begin{pmatrix} N & 2 & N \\ -\Lambda & 0 & \Lambda \end{pmatrix} \left\{ \begin{matrix} F_2 & F_1' & N \\ 2 & N & F_1 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} S & S & 1 \\ F_1' & F_1 & 2 \end{matrix} \right\} \delta_{F_2, F_2'}$
¹⁴ N spin-dipolar interaction	$-\sqrt{10} i_N T^{(1)}(I_2) T^{(1)}[S, C^{(2)}(\omega)]$	$(-1)^{N+S+I_1+I_2+F_1+F_2+F} i_N (2N+1)[30S(S+1)(2S+1)I_2(I_2+1)(2I_2+1)(2F_1+1)(2F_1'+1)]^{1/2}$ $\times (2F_1'+1)(2F_2+1)(2F_2'+1) \left\{ \begin{matrix} I_1 & S & F_1' \\ 1 & F_1 & S \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} N & F_1' & F_2' \\ 1 & F_2 & F_1 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} F & I_2 & F_2' \\ 1 & F_2 & I_2 \end{matrix} \right\}$
¹⁴ N quadrupolar interaction	$\frac{\sqrt{3}}{2} \frac{eqQ}{2I_2(2I_2-1)} C^{(2)}(\omega) \cdot T^{(2)}(I_2, I_2)$	$(-1)^{I_2+F_1+2F_2+F} \frac{eqQ}{4} (2N+1) \left[\frac{(I_2+1)(2I_2+1)(2I_2+3)}{I_2(2I_2-1)} \right]^{1/2} [(2F_2+1)(2F_2'+1)]^{1/2}$ $\times (2F_2+1)(2F_2'+1) \begin{pmatrix} N & 2 & N \\ -\Lambda & 0 & \Lambda \end{pmatrix} \left\{ \begin{matrix} I_1 & S & F_1' \\ F_1' & F_1 & 1 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} I_1 & S & F_1' \\ 1 & F_1 & S \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} F & I_2 & F_2' \\ 1 & F_2 & I_2 \end{matrix} \right\}$ $\times \begin{pmatrix} N & 2 & N \\ -\Lambda & 0 & \Lambda \end{pmatrix} \left\{ \begin{matrix} F_1 & N & F_2' \\ 2 & F_2 & N \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} F & I_2 & F_2' \\ 2 & F_2 & I_2 \end{matrix} \right\}$

*Matrix elements diagonal in $\Lambda, N, S, I_1, I_2, F, M_F$.

BOGEY ET AL.

TABLE 3. Measured and calculated frequencies of $^{13}\text{C}^{14}\text{N}$

N	F_1	$F_2 \rightarrow F'_2$	$F \rightarrow F'$	Measured frequencies ^a	$f_m - f_c^b$	Relative intensities ^d
0	0	0 → 1	1 → 2	108 651.297 (50)	11	1.66
			1 → 1	108 636.923 (50)	0	1
			1 → 0	108 631.121 (50)	-17	0.33
0	1	1 → 2	0 → 1	108 786.982 (50)	-9	0.56
			1 → 2	108 782.374 (50)	-1	1.25
			2 → 3	108 780.201 (50)	-12	2.33
			1 → 1	108 793.753 (50)	0	0.42
			2 → 2	108 796.400 (50)	-3	0.42
0	1	1 → 1	0 → 1	108 638.212 (50)	3	0.33
			1 → 2	108 643.590 (50)	-10	0.42
			1 → 1	108 645.064 (100)	93	0.25
			2 → 2	108 657.646 (50)	19	1.25
			1 → 0	108 645.064 ^c	675	0.33
			2 → 1	108 658.948 (50)	-50	0.42
0	1	1 → 0	1 → 1	108 412.862 (50)	-12	0.33
			2 → 1	108 426.889 (50)	-12	0.56
1	0	1 → 2	0 → 1	217 296.605 (80)	-14	0.33
			1 → 2	217 301.175 (80)	-15	0.75
			2 → 3	217 303.191 (80)	-6	1.40
			1 → 1	217 290.823 (80)	-11	0.25
			2 → 2	217 286.804 (80)	-23	0.25
1	1	2 → 3	1 → 2	217 469.155 (80)	-19	0.84
			2 → 3	217 467.150 ^c	-247	1.24
			3 → 4	217 467.150 (120)	93	1.80
			2 → 2	217 480.559 (80)	6	0.16
			3 → 3	217 483.606 (80)	19	0.16
1	1	1 → 2	0 → 1	217 443.722 ^c	-211	0.25
			1 → 2	217 436.353 (80)	-39	0.57
			2 → 3	217 428.586 (80)	-37	1.05
			1 → 1	217 443.722 ^c	371	0.19
			2 → 2	217 437.818 (80)	55	0.19
1	1	2 → 2	1 → 1	217 294.470 (80)	-98	0.11
			2 → 2	217 298.937 (80)	-50	0.17
			3 → 3	217 306.117 (80)	80	0.31
1	1	0 → 1	1 → 2	217 304.927 (80)	2	0.56
			1 → 1	217 277.680 (80)	-12	0.33
			1 → 0	217 264.639 (80)	-13	0.11
1	1	1 → 1	1 → 2	217 072.801 (80)	-27	0.10
			2 → 2	217 074.239 (80)	40	0.31
			1 → 0	217 032.603 (80)	47	0.08
			2 → 1	217 046.988 (80)	22	0.10

^aFrequencies in MHz.

^bIn kHz.

^cOverlapped lines not included in the fit.

^dFor definition, see text.

weighted according to the reciprocal quadratic error on the measurements. The measurements are presented in Table 3, together with the difference ($f_m - f_c$). The spectrum is calculated with a reduced standard deviation $\sigma = 0.64$ for $f = 29$ degrees of freedom. The

derived parameters are given in Table 4; no large correlation has been observed between them.

The rotational and fine structure constants can be compared with the recent values derived from optical data (20) (see Table 4). As expected, a good agreement

TABLE 4. Molecular constants of $^{13}\text{C}^{14}\text{N}$ in the $X^2\Sigma, v = 0$ state^{a,b}

Constant		This work	
Rotational	B	54 343.1412 (60)	54 342.78 (150) ^c
Centrifugal distortion	D	0.17666 (87)	0.176458 (90) ^c
Spin-rotation	γ	208.501 (15)	213.75 (150) ^c
^{13}C Fermi-contact	b_{FC}	566.67 (12)	588.1 (3) ^d
^{13}C spin-dipolar	t_c	56.764 (18)	45. (3) ^d
^{14}N Fermi-contact	b_{FN}	-13.869 (16)	-12.6 (3) ^d
^{14}N spin-dipolar	t_{N}	20.098 (22)	15.4 (3) ^d
^{14}N quadrupole	eqQ	-1.316 (42)	

^aValue in parentheses denotes 1 standard deviation in unit of the last quoted digit.

^bConstants in MHz.

^cReference 20.

^dReference 15.

TABLE 5. Comparison of hyperfine constants for $^{12}\text{C}^{14}\text{N}$, $^{13}\text{C}^{14}\text{N}$, and $^{13}\text{C}^{16}\text{O}^+$

	b_{FC}	t_c	b_{FN}	t_{N}	eqQ
$^{12}\text{C}^{14}\text{N}^a$	—	—	-13.857 (31)	20.130 (15)	-1.270 (39)
$^{13}\text{C}^{14}\text{N}^b$	566.67 (12)	56.764 (18)	-13.869 (16)	20.098 (22)	-1.316 (42)
$^{13}\text{C}^{16}\text{O}^+$	1525.8 (12)	50.087 (58)	—	—	—

^aReference 4.

^bThis work.

^cReference 7.

is found for the rotational constant B and the centrifugal distortion constant D . The lack of accuracy for D is explained by the fact that only the three lowest rotational levels are involved in our measurements. For the spin-rotation constant γ , an improvement of two orders of magnitude is obtained on the accuracy, and the two values are consistent only within three standard deviations.

Rather close agreement is found between our hyperfine constants and the values derived from ESR experiments (15). As observed in the case of the isoelectronic molecule $^{13}\text{CO}^+$, the isotropic constant is about 4% greater in the matrix than in the gas phase, and the spin-dipolar term is almost the same within the experimental uncertainty. This new determination first improves the accuracy on the hyperfine constants and then definitively confirms the signs of these constants as determined in ESR work.

As shown in Table 5, the hyperfine constants for the ^{14}N nucleus are identical to those determined for the $^{12}\text{C}^{14}\text{N}$ molecule. This is not surprising since, within the Born-Oppenheimer approximation, the charge distribution is the same for $^{12}\text{C}^{14}\text{N}$ and $^{13}\text{C}^{14}\text{N}$. In the same table, the hyperfine constants for the ^{13}C nucleus are compared with those determined for $^{13}\text{CO}^+$ (7). The spin-dipolar constant is the same order of magnitude in both cases, whereas the Fermi-contact term is much higher for $^{13}\text{CO}^+$ than for ^{13}CN . The rather large value of the ^{13}C Fermi-contact term (compared with the same

term for ^{14}N) suggests that, in both cases, the unpaired electron is mainly localized on the carbon atom, its s character being stronger for $^{13}\text{CO}^+$ than for ^{13}CN .

Conclusion

In this work, we have observed and analyzed the hyperfine structure of the $N = 0 \rightarrow 1$ and $N = 1 \rightarrow 2$ transitions of ^{13}CN . These results have been used to detect this species in three galactic sources (Sagittarius B2, Orion A, and IRC +10216) and to derive the $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ ratio in these sources (5).

The hyperfine constants of the radical in the gas phase are compared with those obtained by the ESR method for the matrix isolated radical, and the close agreement shown in Table 4 gives good confidence in the ESR results on the isoelectronic molecule BO (21).

The equilibrium structure of the parent molecule $^{12}\text{C}^{14}\text{N}$ has been reanalyzed recently (4). Work is now in progress to observe the rotational spectrum of $^{13}\text{C}^{14}\text{N}$ in excited vibrational states, in order to study the breakdown of the Born-Oppenheimer approximation and the vibrational dependence of the hyperfine structure, as previously done for the isoelectronic molecule CO^+ (7).

1. K. B. JEFFERTS, A. A. PENZIAS, and R. W. WILSON. *Astrophys. J.* **161**, L87 (1970).
2. A. A. PENZIAS, R. W. WILSON, and K. B. JEFFERTS. *Phys. Rev. Lett.* **32**, 701 (1974).

BOGEY ET AL.

3. T. A. DIXON and R. C. WOODS. *J. Chem. Phys.* **67**, 3956 (1977).
4. D. D. SKATRUD, F. C. DE LUCIA, G. A. BLAKE, and K. V. L. N. SASTRY. *J. Mol. Spectrosc.* **99**, 35 (1983).
5. M. GERIN, F. COMBES, P. ENCRENAZ, R. LINKE, JL. DESTOMBES, and C. DEMUYNCK. *Astron. Astrophys.* **136**, L17 (1984).
6. R. BUSTREEL, C. DEMUYNCK-MARLIERE, JL. DESTOMBES, and G. JOURNEL. *Chem. Phys. Lett.* **67**, 178 (1979).
7. M. BOGEY, C. DEMUYNCK, and JL. DESTOMBES. *J. Chem. Phys.* **79**, 4704 (1983).
8. P. B. DAVIES and P. A. HAMILTON. *J. Chem. Phys.* **76**, 2127 (1982).
9. M. A. JOHNSON, M. L. ALEXANDER, I. HERTEL, and W. C. LINEBERGER. *Chem. Phys. Lett.* **105**, 374 (1984).
10. R. THOMSON and F. W. DALBY. *Can. J. Phys.* **46**, 2815 (1968).
11. G. TAIEB and F. LEGAY. *Can. J. Phys.* **48**, 1956 (1970).
12. J. W. RICH and R. C. BERGMAN. *Chem. Phys.* **44**, 53 (1979).
13. C. GORSE, M. CACCIATORE, and M. CAPITELLI. *Chem. Phys.* **85**, 165 (1984).
14. N. D. PILTCH, P. G. SZANTO, T. G. ANDERSON, C. S. GUDEMAN, T. A. DIXON, and R. C. WOODS. *J. Chem. Phys.* **76**, 3385 (1982).
15. W. C. EASLEY and W. WELTNER. *J. Chem. Phys.* **52**, 197 (1970).
16. A. CARRINGTON, D. H. LEVY, and T. A. MILLER. *Mol. Phys.* **13**, 401 (1967).
17. A. R. EDMONDS. *Angular momentum in quantum mechanics*. Princeton University Press, Princeton, NJ, 1957.
18. M. MIZUSHIMA. *The theory of rotating diatomic molecules*. Wiley, New York, NY, 1975.
19. A. CARRINGTON, D. R. J. MILVERTON, and P. J. SARRE. *Mol. Phys.* **35**, 1505 (1978).
20. G. HOSINSKY, L. KLYNNING, and B. LINDGREN. *Phys. Scr.* **25**, 291 (1982).
21. L. B. KNIGHT, JR., M. B. WISE, E. R. DAVIDSON, and L. E. MCMURCHIE. *J. Chem. Phys.* **76**, 126 (1982).

Article n° 12

"Mesure au laboratoire de la raie submillimétrique $1_{10}-1_{11}$ de H_2D^+ ".

Paru dans : Astronomy and Astrophysics (137, L 15, 1984).

Résumé : La raie $1_{10}-1_{11}$ de H_2D^+ , à 372421, 34 (20) MHz, a été observée au laboratoire au sein d'une décharge électrique dans un mélange de $H_2 + D_2 + Ar$. La fréquence de la raie est en bon accord avec les résultats des calculs ab initio et avec la prévision tirée du spectre infra-rouge.

Letter to the Editor

Laboratory measurement of the $1_{10}-1_{11}$ submillimeter line of H_2D^+

M. Bogey, C. Demuyck, M. Denis, J. L. Destombes, and B. Lemoine

Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne, Associé au C.N.R.S., Université de Lille I,
F-59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

Received June 5, accepted June 22, 1984

Summary : The $1_{10} - 1_{11}$ line of H_2D^+ , at 372 421.34(20) MHz, has been observed in the laboratory by discharging a mixture of $H_2 + D_2 + Ar$. The line frequency is in good agreement with ab initio calculations and with the prediction derived from the infrared spectrum.

Key Words : Molecular ion, laboratory spectrum, submillimeter spectroscopy.

The H_3^+ molecular ion is of major importance in the gas phase ion-molecule reactions governing the interstellar chemistry. As it is a homonuclear symmetric molecule, it has no permanent electric dipole and then no rotational spectrum. Direct detection of this species in the interstellar medium will need use of the I.R. rovibrational spectrum observed by OKA /1/ in a pioneering work. However, ab initio calculations have predicted a dipole moment $\mu_A = 0.6$ Debye for the monodeuterated species H_2D^+ and have provided a good estimation of the rotational constants /2-4/. As extensive H/D isotopic fractionation is known to occur in the molecular clouds, H_2D^+ is thought to be an important interstellar species which can be detectable by millimeter or submillimeter radioastronomy /5/. SHY et al. /6/ have observed the I.R. spectrum of this molecule by a Doppler tuned ion beam technique. More recently, its absorption spectrum has been directly observed by using tunable sources /7,8/.

In this letter, we report the laboratory detection of the $1_{10} - 1_{11}$ H_2D^+ rotational transition which seemed to us the most appropriate transition to be searched for, in view of its strong peak absorption intensity and the accuracy of the frequency prediction. The line frequency was predicted at 372 342 MHz by isotopic substitution in the equilateral-triangle structure derived from OKA's results /1/. This frequency is in good agreement with ab-initio calculations and very close to the value $f = 372\ 383(106)$ MHz calculated by AMANO /7/ from the analysis of the ν_1 vibration band. The HD_2^+ spectrum was calculated by the same method and no line was predicted in the 300 - 450 GHz frequency range.

We used a negative glow discharge lengthened by a longitudinal magnetic field, of the type developed by DE LUCIA et al. /9/. As it has been observed on several molecular ions (HOC^+ , HCO^+ , HN_2^+ , CO^+), this discharge gives signals several orders of magnitude greater than the non magnetized glow discharges. Moreover, it is an ion-sensitive technique, and line behaviour versus the magnetic field can be efficiently used to discriminate signals originating from ionic species among spurious signals due to neutral molecules.

Send offprint requests to: J. L. Destombes

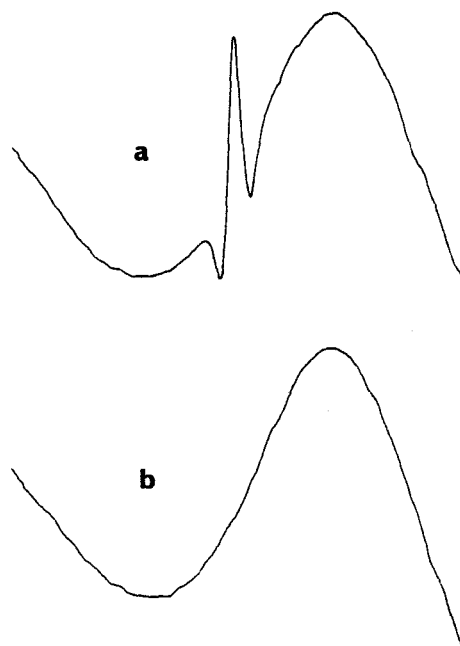


Figure 1 :

a) The observed $1_{10} - 1_{11}$ rotational transition of H_2D^+ at 372 421.34 MHz. Experimental conditions : discharge current : 4 mA - Total pressure : 8 mtorr - Lock-in time constant : 100 msec.

Magnetic field = 400 G.
b) Same experimental conditions but without magnetic field. The width of the region shown is 16 MHz.

The submillimeter source was a C.S.F. backward wave oscillator (TH4218D) working in the 330-406 GHz frequency range. Its free running stability is very good, and we used slow frequency scans with typical speed of 0.5 MHz/s. This source was frequency-modulated by applying a square wave voltage to the line of the backward wave oscillator. Phase sensitive detection at $2f = 25$ KHz provides a second derivative line shape which is directly displayed on a chart recorder. In order to achieve frequency measurement, a part of the submillimeter power is extracted by quasi-optical techniques, and mixed with the 7th harmonic of a phase locked Varian Klystron using a Custom Microwave multiplier.

We have investigated a frequency range of ± 500 MHz around the calculated frequency, and we have observed only a single line, at $f = 372\,421.34(20)$ MHz, in a $\text{Ar} + \text{H}_2 + \text{D}_2$ mixture cooled at liquid nitrogen temperature. The best results have been obtained with traces of H_2 and D_2 (approximately $1.5 \cdot 10^{-4}$ Torr H_2 and $5 \cdot 10^{-5}$ Torr D_2) in a large excess of Ar, at a total pressure of $8 \cdot 10^{-3}$ Torr. The discharge current was 4 mA, for a discharge voltage of 2000 V. The applied magnetic field was 400 G.

Figure 1 shows a typical recording obtained in these experimental conditions ; it emphasizes the role of the magnetic field and then the ionic character of the molecule observed. Moreover, as the frequency of the line is independent of the magnetic field, this line comes from a closed-shell molecule.

The positive identification of this ion as H_2D^+ is mainly based on chemical considerations. Both H_2 and D_2 gases in convenient proportions are necessary to obtain a signal. Ar H^+ and Ar D^+ can be ruled out in view of their B values /10/.

As traces of compound are often sufficient to observe strong ion signals, we simulated weak leaks. When traces of air are added to the mixture, the line always decreases, and completely disappears for an air pressure of $5 \cdot 10^{-5}$ Torr or more. As carbon deposit due to previous experiments can remain in some remote parts of the apparatus, we also added CO, which is usually used as a carbon source in a discharge, and we observed the same behaviour as with air.

In conjunction with the good agreement between the measured frequency and the predicted or calculated /7/ one, these observations lead with little doubt to the

conclusion that the line we have observed is the $1_{0-1_{11}}$ line of H_2D^+ .

Acknowledgments : This work was partially supported by the "Centre National de la Recherche Scientifique" (A.T.P. n°938-12) and by the "Etablissement Public Régional Nord - Pas-de-Calais". It has been made possible by the loan of the backward oscillator of the "Centre Commun de Mesures de L'Université de Lille".

We are grateful to P. ROSSELS for his invaluable technical assistance and to Dr. T. AMANO for communicating his results before publication.

References

/1/ OKA, T. : 1980, Phys.Rev.Lett. 45, 531
 /2/ CARNEY, G.D., PORTER, R.N. : 1974, J.Chem.Phys. 60 4251
 /3/ CARNEY, G.D. : 1980, Chem.Phys. 54, 103.
 /4/ TENNYSON, J., SUTCLIFFE, B.T. : 1984, Mol.Phys. 51 887
 /5/ ANGERHOFFER, P., CHURCHWELL, E., PORTER, R.N. : 1978, Astrophys.Lett. 19, 137.
 /6/ SHY, J.T., FARLEY, J.W., WING, W.H. : 1981, Phys. Rev. A24, 1146.
 /7/ AMANO, T. : 1984, Private Communication.
 AMANO, T. : 1984, 39th Symposium on Molecular Spectroscopy, Columbus, paper TE3.
 /8/ FOSTER, S.C., Mc KELLAR, A.R.W. : 1984, 39th Symposium on Molecular Spectroscopy, Columbus, paper TE2.
 /9/ DE LUCIA, F.C., HERBST, E., PLUMMER, G.M., BLAKE, G.A. : 1983, J.Chem.Phys. 78, 2312.
 /10/ BOWMAN, W.C., PLUMMER, G.M., HERBST, E., DE LUCIA, F.C. : 1983, J.Chem.Phys. 79, 2093.

Article n° 13

"Détection au laboratoire du dioxyde de carbone protoné par spectroscopie submillimétrique".

Paru dans : Astronomy and Astrophysics (138, L 11, 1984).

Résumé : Six raies correspondant aux composantes $K = 0$ et $K = 2$ des transitions $J = 15 \rightarrow 16$ et $J = 16 \rightarrow 17$ de HCO_2^+ ont été observées au laboratoire au sein d'une décharge électrique dans un mélange de $\text{H}_2 + \text{CO}_2 + \text{Ar}$.

En analysant simultanément les fréquences de ces transitions et celles des raies observées en radioastronomie et attribuées à HCO_2^+ ou HOCN , on détermine les paramètres B et C ainsi que les constantes de distorsion centrifuge. Ceci permet de confirmer définitivement l'attribution de ces raies détectées par radioastronomie au dioxyde de carbone protoné.

Letter to the Editor

Laboratory detection of the protonated carbon dioxide by submillimeter wave spectroscopy

M. Bogey, C. Demuynck, and J. L. Destombes

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

Received June 19, accepted July 17, 1984

SUMMARY : Six lines corresponding to the $K = 0$ and $K = 2$ components of the $J = 15 \rightarrow 16$ and $16 \rightarrow 17$ transitions of HCO_2^+ have been observed in the laboratory by discharging a mixture of $\text{H}_2 + \text{CO}_2 + \text{Ar}$. These lines have been fitted together with the astrophysical lines attributed to HCO_2^+ or HOCN , and the B and C constants as well as centrifugal distortion constants have been determined. This gives a definitive confirmation of the attribution of these astrophysical lines to the protonated carbon dioxide.

KEY WORDS : Molecular ion, laboratory spectrum, submillimeter spectroscopy.

Protonated species are known to be abundant in the interstellar medium, and some of them have been observed for a long time (HCO^+ , HCS^+ , HN_2^+), or are suspected to be present in appreciable abundance (HCNH^+ , HOCO^+ , H_3O^+ , H_3^+). Furthermore it has been proposed to determine the abundance of non polar molecules by detecting their protonated form (1).

In 1981, THADDEUS et al. (2) detected 3 harmonically related lines which were interpreted as $K = 0$ components of 3 successive rotational transitions of a nearly linear molecule. By comparing the deduced B value with ab-initio calculations for a number of plausible molecules, they concluded that the only 2 candidate molecules for these lines were isoelectronic molecules, the protonated carbon dioxide HOCO^+ and the cyanic acid HOCN . Any attempt to identify this molecule has failed up to now and, clearly, the most conclusive way to work out this problem was to observe one or the other species in the laboratory.

In this letter, we report the observation of six lines of HOCO^+ in the 350-380 GHz range. These lines have been identified as the $K = 0$ and $K = 2$ components of the $J = 15 \rightarrow 16$ and $J = 16 \rightarrow 17$ transitions, and fit very nicely with the astrophysical lines, which then can be identified as the $4_{04} \rightarrow 3_{03}$, $5_{05} \rightarrow 4_{04}$ and $6_{06} \rightarrow 5_{05}$ lines of HOCO^+ .

The spectrum has been observed with the same experimental device as for H_2D^+ (3). The submillimeter source is a free running C.S.F. backward oscillator (TH4218D) working in the 330-460 GHz frequency range. The source frequency is modulated at 12.5 kHz by applying a square wave voltage to the line of the backward wave oscillator, and phase sensitive detection at 25 kHz provided a second derivative line shape.

The frequencies have been measured by displaying the beat obtained by mixing a part of the submillimeter power with harmonics from phase-locked klystrons. The

accuracy of the measurements has been checked by measuring known lines, and is estimated to about 300 kHz.

The ions are created in a negative glow discharge lengthened by a longitudinal magnetic field (4). This technique is specific to ions and it is then very easy to discriminate ions from neutral species in this type of discharge. The spectrum is observed by discharging a mixture of H_2 , CO_2 and Argon. The best pressure conditions are $P(\text{CO}_2) = 2 \cdot 10^{-5}$ Torr, $P(\text{H}_2) = 10^{-4}$ Torr and $P(\text{Ar}) = 6 \cdot 10^{-3}$ Torr. The optimum discharge current is $I = 4$ mA for a D.C. voltage of 2 400 V, and the magnetic field is 250 G. Cooling of the cell by flowing cold N_2 gas is necessary to observe the HOCO^+ lines and, in these conditions, it is difficult to stabilize the CO_2 pressure, because of CO_2 condensation in the coolest part of the cell. In fact, it is likely that the best conditions are realized only in a limited part of the cell. This could account for the weakness of the HOCO^+ signals, which are about 50 times weaker than H_2D^+ .

In view of the strong enhancement of the signal when the magnetic field is increased, the lines are clearly assigned to a closed-shell molecular ion. Both H_2 and CO_2 gases are necessary, and when CO is substituted to CO_2 the signal disappears, whatever the proportions are. Simulation of weak leaks by adding traces of air also leads to a decrease of the signal.

We chose to search for the $K = 0$ and $K = 2$ components because they form a characteristic group of lines predicted to lie within a few tens MHz. Uncertainty on the isolated $K = 1$ components was much higher, in the range of 1 GHz. The measured frequencies are presented in table I together with the astrophysical lines (2). They correspond to the $K = 0$ and $K = 2$ components of the two successive rotational transitions $J = 15 \rightarrow 16$ and $J = 16 \rightarrow 17$ of a nearly prolate, slightly asymmetric top ($\kappa = 0.9996$). They have been fitted together with the astrophysical lines and lead to the determination of the B and C rotational constants and of two centrifugal distortion constants.

These constants are given in Table II where they are compared with the results of ab-initio calculations (5-7). In this the molecular constants of the isoelectronic molecule HNCO are also presented. As HCO_2^+ is a nearly symmetric top, it has been necessary to fix the A rotational constant to a ab-initio value. However, as important discrepancies appeared between different calculations, according as the O - C - O backbone is assumed linear (5) or slightly bent (6, 7), several sets of calculations were performed, with different values for A in the range 700-900 GHz, without significant variations in the fit quality.

Send offprint requests to: J. L. Destombes

Table 1 : Measured frequencies of HOCO⁺ a)

	f_m	$f_m - f_c$
$4_{04} \rightarrow 3_{03}$	85530.68(15) b)	- 0.37
$5_{05} \rightarrow 4_{04}$	106913.36(19) b)	0.35
$6_{06} \rightarrow 5_{05}$	128294.89(41) b)	0.46
$16_{016} \rightarrow 15_{015}$	342055.24(30)	0.09
$16_{214} \rightarrow 15_{213}$	341969.10(30)	- 0.14
$16_{215} \rightarrow 16_{214}$	341952.26(30)	0.25
$17_{017} \rightarrow 16_{016}$	363423.43(30)	- 0.08
$17_{215} \rightarrow 16_{214}$	363336.70(30)	0.13
$17_{216} \rightarrow 16_{215}$	363315.66(30)	- 0.23

a) Frequencies in Mhz

b) Astrophysical Lines (2)

Since the measured lines are insensitive to the A value, the validity of the ab-initio calculations can be checked only by comparison of the B and C values. The most recent ab-initio calculations (7) and the experimentally deduced parameters are in very good agreement as shown on table II. The corresponding structure has a slightly bent O - C - O backbone (175°), which is then more likely than the linear structure given by GREEN et al (5). The structure given by SEEGER et al (6), which is more bent (171.6°), appears to be less reliable. As expected, the centrifugal distortion constants are very similar to those of the isoelectronic molecule HNC0 (8).

The K = 1 components which are of astrophysical interest can be now predicted with a good accuracy, of the order of 50 Mhz. As soon as the carcinotron is available, they will be searched for, together with the μ_p type spectrum, which is predicted to be fairly strong. Nevertheless, the preliminary results presented here give a confirmation of the identification of the astrophysical lines observed by THADDEUS et al (2), which was up to now based only on ab-initio calculations (7). The observation of HCO₂⁺ lines is then an indirect detection of carbon dioxide in interstellar medium. This is the second example of a non polar molecule detected through its protonated form. (1).

ACKNOWLEDGMENTS : This work was partially supported by the "Centre National de la Recherche Scientifique" (A.T.P. n° 9.83.12) and by the "Etablissement Public Régional Nord - Pas de Calais". It has been made possible by the loan of the backward oscillator from the "Centre Commun de Mesures de l'Université de Lille".

We are very grateful to M. DENIS for valuable experimental assistance.

Table 2 : Molecular parameters of HOCO⁺ and HNC0 a)

	HOCO ⁺ This work b)	HOCO ⁺ ab initio c)	HOCO ⁺ ab initio d)	HOCO ⁺ ab initio e)	HNC0 experimental f)
A	759695 9)	706000.	927007.	759695.	918504.4(154)
B	10771.0 (10)	10820.	10105.	10720.	11071.00825(61)
C	10612.0 (10)	10660.	9996.	10571.	10910.57553(61)
D _J	3.441(50)10 ⁻³				3.4863(29)10 ⁻³
D _{JK}	0.9187(57)				0.93170(65)

a) Constants in Mhz.

b) Values in parentheses denote one standard deviation in unit of the last quoted digit.

c) Ref. (5).

d) Calculated from ref. (6) (Optimized geometric parameters : RMP2/4.31G).

e) C.I.S.D. calculations of Ref. (7).

f) Ref. (8).

g) Fixed to the value from Ref. (7).

REFERENCES

- (1) HERBST, E., GREEN, S., THADDEUS, P. and KLEMPERER, W. : 1977, *Astrophys. J.* **215**, 503.
- (2) THADDEUS, P., GUELIN, M. and LINKE, R.A. : 1981, *Astrophys. J.* **246**, L41.
- (3) BOGEY, M., DEMUYNCK, C., DENIS, M., DESTOMBES, J.L. and LEMOINE, B. : 1984, *Astron. Astrophys.* submitted.
- (4) DE LUCIA, F.C., HERBST, E., PLUMMER, G.M. and BLACKIE, G.A. : 1983, *J. Chem. Phys.* **78**, 2312.
- (5) GREEN, S., SCHOR, H., SIEGBAHN, P. and THADDEUS, P. : 1976, *Chem. Phys.* **17**, 479.
- (6) SEEGER, U., SEEGER, R., POPLE, J.A. and VON R. SCHLEYER, P. : 1978, *Chem. Phys. Lett.* **55**, 399.
- (7) DE FREES, D.J., LOEW, G.H. and Mc LEAN, A.D. : 1982, *Astrophys. J.* **254**, 405.
- (8) YAMADA, K. : 1980, *J. Mol. Spectrosc.* **79**, 323.

Article n° 14

"Spectroscopie en onde millimétrique et submillimétrique du radical éthyne deutéré" .

Paru dans : Astronomy and Astrophysics (144, L 15, 1985).

Résumé :

Le spectre millimétrique et submillimétrique du radical CCD a été observé au laboratoire dans une décharge lumineuse. Les constantes de rotation, de structure fine et hyperfine ont été déterminées, ce qui a permis de prévoir avec précision les fréquences des composantes non observées.

Astron. Astrophys. 144, L15-L16 (1985)

*Letter to the Editor***Millimeter and submillimeter wave spectroscopy of the deuterated ethynyl radical**

M. Bogey, C. Demuynck, and J. L. Destombes

Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne, Associé au CNRS, Université de Lille1, F-59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

Received December 14, 1984; accepted January 17, 1985

Summary : The millimeter and submillimeter spectrum of the CCD radical has been observed in a laboratory glow discharge. Rotational, fine and hyperfine structure constants are determined and are used to accurately predict the frequencies of the unobserved components.

Key Words : Radical - Laboratory spectrum - Submillimeter wave spectroscopy.

The ethynyl radical is a very reactive intermediate, first studied in argon matrix (COCHRAN et al. 1964, MILLIGAN et al. 1967, GRAHAM et al. 1974, JACOX 1975). In 1974, TUCKER, KUTNER and THADDEUS (1974) observed some unidentified lines in the interstellar medium. Using hyperfine structure constants deduced from the matrix studies, they were able to identify these lines as hyperfine components of the $N = 0 \rightarrow 1$ transition of the ethynyl radical, giving then the first evidence for free CCH. Since that time, more data on the gas-phase spectra of this radical have been obtained in the laboratory (SASTRY et al. 1981, CARRICK et al. 1982, GOTTLIEB et al. 1983 and references therein, SAYKALLY et al. 1984) as well as in the interstellar medium (TUCKER and KUTNER 1978, BAUDRY et al. 1980, ZIURYYS et al. 1982), leading to an accurate determination of the molecular parameters for the $X^2\Sigma$ state.

CCH is now widely observed in the interstellar medium and is a relatively abundant molecule. As D/H fractionation is an important process at the low temperature of the interstellar medium, observation of the deuterated ethynyl could provide some insight into its chemical formation.

Moreover, CCH is a linear open-shell molecule, and the determination of its structure from isotopic substitution studies can lead to a useful confrontation between measurements and ab initio calculations on this simple system belonging to the serie of isoelectronic molecules CN, CO^+ , CCH ...

In this letter, we report the measurement of millimeter and submillimeter wave lines of the deuterated ethynyl, in the 72-360 GHz frequency range. Rotational, fine and magnetic hyperfine structure constants are accurately determined. The nuclear quadrupole coupling of the deuterium nucleus being much smaller than the magnetic hyperfine interaction, the D-quadrupole is only marginally determined. All these constants are used to predict the unobserved transitions.

The millimeter wave power is obtained by harmonic generation from phase-locked klystrons. We used Schottky barrier diodes mounted in a commercial Custom

Microwave multiplier. The signals are processed by phase-sensitive detection followed by multichannel averaging. Data acquisition, frequency sweeping and line frequency calculation are done by a microprocessor system (BOGEY et al. 1984-a). In the 300-400 GHz frequency range, we used a free running CSF backward wave oscillator (TH4218D), and frequency measurement was achieved by beating the B.W.O. oscillator with the convenient harmonic of a phase-locked klystron. In all cases, the detector was an InSb bolometer cooled at liquid helium temperature.

As for the other short-lived species previously studied (CO^+ , CN), the CCD radical is produced and observed inside a R.F. discharge (BOGEY et al. 1983, 1984-b). The absorption cell ($L = 1m$; i.d. = 5 cm) is cooled at liquid nitrogen temperature. It must be pointed out that liquid nitrogen bubbling induces variations of the transmitted microwave power in the low frequency range ($f < 80$ GHz), preventing the observation of the $N = 0 \rightarrow 1$ transitions with a good signal to noise ratio.

Several mixtures of gases have been tried. The best results have been obtained by discharging a mixture of CO (≈ 5 mTorr), CD_4 (20 mTorr) and He (100 mTorr), with a power density of about $0.03 W/cm^3$. On the most intense lines, a signal to noise ratio of about 5 can be obtained in a single sweep, with a lock-in time constant of 3 ms. A discharge in a mixture of CO, D_2 and He gives signals lower by a factor of about 3.

The energy levels of an open-shell diatomic molecule are described by a now well established hamiltonian (BROWN et al. 1979). As in the case of CN, the hyperfine structure is smaller than the fine structure, and the most suitable basis corresponds to the $b\beta_j$ coupling scheme : $\vec{J} = \vec{N} + \vec{S}$; $\vec{F} = \vec{J} + \vec{I}$.

The matrix elements in this basis are easily calculated by standard means (DIXON and WOODS 1977). When the matrix elements off diagonal in J arising from hyperfine interactions are taken into account, the energy levels are obtained by diagonalizing 2×2 subblocks. Moreover, the relative intensities of the hyperfine components within a rotational transition are expressed as :

$$I(J, J', F, F') = \frac{(2J+1)(2J'+1)(2F+1)(2F'+1)}{(2I+1)(2S+1)} \begin{Bmatrix} S & N+1 & J' \\ I & J & N \end{Bmatrix}^2 \begin{Bmatrix} I & J' & F' \\ I & F & J \end{Bmatrix}^2$$

The observed transition frequencies are presented in Table I. Owing to the loss of sensitivity in the

Send offprint requests to: J. L. Destombes

Table 1 : Measured and calculated transitions of CCD^{ab}

N	J→J'	F→F'	I ^(c)	F _m in MHz	F _c in MHz
0	1/2→3/2	3/2→5/2	.33	72107.70(3)	72107.70(3)
		1/2→3/2	.12		72112.40(8)
		3/2→3/2	.10		72101.67(7)
		1/2→1/2	.10		72109.08(5)
		3/2→1/2	.012		72098.34(12)
1/2→1/2	1/2→3/2	1/2→3/2	.10		72198.47(10)
		3/2→3/2	.12		72187.73(7)
		1/2→1/2	.012		72200.41(14)
		3/2→1/2	.10		72189.67(13)
		5/2→7/2	.27	144241.91(3)	144241.95(3)
1/2→3/2	3/2→5/2	3/2→5/2	.27	144243.06(3)	144243.10(4)
		1/2→3/2	.032	144237.11(3)	144237.07(5)
		3/2→3/2	.032	144239.71(3)	144239.71(6)
		3/2→5/2	.17	144296.72(3)	144296.75(5)
		1/2→3/2	.062	144297.66(3)	144297.65(6)
3/2→3/2	3/2→5/2	3/2→5/2	.05	144299.21(3)	144299.59(11)
		1/2→1/2	.05		144299.13(5)
		5/2→5/2	.028		144376.79(11)
		3/2→3/2	.012		144385.66(12)
		5/2→5/2	.032	144237.11(3)	144237.07(5)
2	5/2→7/2	5/2→7/2	.24	216372.90(3)	216372.90(3)
		5/2→7/2	.30	216373.06(4)	216373.40(4)
		3/2→5/2	.016	216368.43(4)	216373.40(4)
		5/2→5/2	.016		216370.01(6)
		5/2→7/2	.18		216428.32(4)
3/2→5/2	5/2→7/2	5/2→7/2	.11	216428.36(4)	216428.51(4)
		1/2→3/2	.07		216428.97(4)
		5/2→5/2	.021		216431.36(10)
		3/2→3/2	.021		216430.45(7)
		7/2→7/2	.012		216563.16(16)
3	7/2→9/2	7/2→9/2	.22	288499.00(5)	288498.97(6)
		5/2→7/2	.32	288499.25(6)	288499.25(6)
		7/2→9/2	.31	288554.59(5)	288554.59(6)
		5/2→7/2	.10	288554.68(6)	288554.94(6)
		7/2→7/2	.012		288557.71(10)
4	9/2→11/2	9/2→11/2	.21	360618.53(13)	360618.53(13)
		9/2→11/2	.31	360618.34(15)	360618.71(13)
		7/2→9/2	.32	360674.17(15)	360674.25(13)
		9/2→11/2	.11	360674.30(13)	360674.30(13)
		5/2→7/2	.11		360674.47(13)

- a) Numbers in parentheses denote, in unit of the last quoted digit, the estimated uncertainty on measured frequencies, and the variance on calculated frequencies
b) For shortness, the weakest transitions ($I < 10^{-2}$) have been omitted
c) For definition, see text.

Table 2 : Molecular constants of CCD (in MHz)^a

B	= 36068.0310(96)
D	= 0.06764(40)
γ	= -55.880(46)
b _f	= 7.159(85)
t ^f	= 0.712(73)
eQq	= 0.23(11)

- a) Numbers in parentheses denote one standard deviation in unit of the last quoted digit.

low frequency range, it has not been possible to observe more than one component for the $N = 0 \rightarrow 1$ transition which is of astrophysical interest. Nevertheless, the measured frequencies, fitted in a least squares procedure, have led to a good determination of the molecular constants, as shown in Table 2. With these parameters, the unobserved transitions can be calculated with good confidence. They are presented in Table 1 with their variance (of the order of 100 kHz or less) and the associated relative intensities.

Even for the lowest N values, the hyperfine splitting is often very small, and some hyperfine components are unresolved. However, since it is not necessarily true in the interstellar medium, the detail of hyperfine components and relative intensities are given, in order to facilitate radioastronomical identification.

Acknowledgments : This work was partially supported by the "Centre National de la Recherche Scientifique" (ATP n°938-12) and by the "Etablissement Public Régional Nord - Pas-de-Calais". It has been made possible by the loan of the backward oscillator from the "Centre Commun de Mesures de l'Université de Lille I" and by the support of the DEMIRM (Observatoire de Meudon) for the development of Schottky barrier diode multipliers.

References

- BAUDRY A., COMBES F., PERAULT M., DICKMAN R. : 1980, *Astron. Astrophys.* **85**, 244.
BOGEY M., DEMUYNCK C., DESTOMBES J.L. : 1983, *J.Chem. Phys.* **79**, 4704.
BOGEY M., DEMUYNCK C., DESTOMBES J.L., LAPAUW J.M. : 1984 - a) - In preparation.
BOGEY M., DEMUYNCK C., DESTOMBES J.L. : 1984 - b) - *Can J. Phys.*, in press.
BROWN J.M., COLBOURN E.A., WATSON J.K.G., WAYNE F.D. : 1979, *J.Mol.Spectrosc.* **74**, 294.
CARRICK P.G., PFEIFFER J., CURL R.F. Jr, KOESTER E., TITTEL F.K., KASPER J.V.V. : 1982, *J.Chem.Phys.* **76**, 3336.
COCHRAN E.L., ADRIAN F.J., BOWERS V.A. : 1964, *J.Chem. Phys.* **40**, 213.
DIXON T.A., WOODS R.C. : 1977, *J.Chem.Phys.* **67**, 3956.
GOTTLIEB C.A., GOTTLIEB E.W., THADDEUS P. : 1983, *Astro phys.J.* **264**, 740.
GRAHAM W.R.M., DISMUKE K.I., WELTNER W. Jr : 1974, *J. Chem.Phys.* **60**, 3817.
JACOX M.E., 1975, *Chem.Phys.* **7**, 424.
MILLIGAN D.E., JACOX M.E., ABOUAF-MARGUIN L. : 1967, *J. Chem.Phys.* **46**, 4562.
SASTRY K.V.L.N., HELMINGER P., CHARO A., HERBST E., DE LUCIA F.C. : 1981, *Astrophys.J. (Letters)* **251**, L119.
SAYKALLY R.J., VESETH L., EVENSON K.M. : 1984, *J.Chem. Phys.* **80**, 2247.
TUCKER K.D., KUTNER M.L., THADDEUS P. : 1974, *Astrophys J. (Letters)* **193**, L115.
TUCKER K.D., KUTNER M.L. : 1978, *Astrophys.J.* **222**, 859.
ZIURYS L.M., SAYKALLY R.J., PLAMBECK R.L., ERICKSON N.R. : 1982, *Astrophys.J.* **254**, 94.

Article n° 15

"Détection de CCD interstellaire".

Paru dans : Astronomy and Astrophysics (147, L 25, 1985).

Résumé :

La première détection de CCD interstellaire a été effectuée par l'intermédiaire de la raie $N = 3-2$, $J = 7/2 - 5/2$ à 216, 3732 GHz, dans la direction de la nébuleuse Kleinman-Low. Nous avons trouvé un rapport d'abondances CCD/CCH de $4,5 \cdot 10^{-2}$, ce qui indique, pour cette molécule, un enrichissement en deutérium analogue à celui trouvé pour HNC, mais supérieur d'un ordre de grandeur à celui trouvé pour HCN. Des résultats négatifs dans les directions de DR 21 (OH), NGC 2264, L 134 N, TMC1, ρ Oph B2 et IRC + 10216 excluent que l'enrichissement en deutérium dans ces sources soit plus fort pour CCD que pour les autres molécules deutérées. Les prévisions des schémas réactionnels ion-molécule habituellement développés sont cohérents avec la détection de la raie de CCD et avec les résultats négatifs.

Letter to the Editor

Detection of interstellar CCD

F. Combes¹, F. Boulanger^{1*}, P. J. Encrenaz¹, M. Gerin¹, M. Bogey², C. Demuyne², and J. L. Destombes²

¹ Observatoire de Meudon, F-92190 Meudon, France and Ecole Normale Supérieure, F-75005 Paris, France

² Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne de Lille I, F-59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

Received April 2, accepted April 23, 1985

Summary:

The first detection of interstellar CCD has been obtained in the $N=3-2$, $J=7/2-5/2$ line at 216.3732 GHz towards the Kleinman-Low nebula. We found an abundance ratio CCD/CCH of $4.5 \cdot 10^{-2}$, indicating in this molecule a deuterium enhancement similar to that found for HNC, but an order of magnitude higher than for HCN. Negative results towards DR21(OH), NGC2264, L134N, TMC1, ρ OphB2 and IRC 10216 rule out a stronger D enhancement for CCD than for other deuterated molecules in these sources. Predictions of currently developed ion-molecule reaction schemes are consistent with the CCD line detected and negative results.

Key Words: Interstellar Medium-Molecules-Orion-Deuterium

I-Introduction:

The CCH ethynyl radical, first observed in the $N=1-0$ line by Tucker et al (1974), is now widely observed in the interstellar medium, and is a relatively abundant molecule (Tucker and Kutner 1978, Baudry et al 1980, Wootten et al 1980). Recently Zimys et al (1982) detected the $N=3-2$ line in the Kleinman-Low nebula. Since D/H fractionation is an important process at the low temperatures of the interstellar medium, many searches of deuterated interstellar molecules have been carried out. The compilation of Turner and Zuckerman (1978) shows that the fractionation ratio varies by several orders of magnitude from one source to the other, and also from one molecule to the other. For the CCH/CCD case, the derivation of the abundance of the deuterated molecule would be much easier, since both molecules are optically thin. The frequencies of the CCD transitions have been recently measured in the laboratory (Bogey et al 1985). Here we report observations of the $N=3-2$, $J=7/2-5/2$ CCD line towards several molecular clouds.

II- Observations:

The observations were made with the 5m telescope of the Millimeter Wave Observatory (MWO) in Fort Davis(1), Texas, during 1985 March 16-24. The half-power beamwidth of the telescope is $1.38'$ at the CCD $N=3-2$ 216.373 GHz frequency. Three filter banks were used depending on the sources observed: 128×62.5 KHz giving a velocity resolution of 0.09 Km/s, 256×250 Km/s (0.35 Km/s), and 256×1 MHz (1.38 Km/s). The receiver had an SSB temperature of 850K, and outside the atmosphere, the system temperature was in average 2000K at zenith. The pointing accuracy was checked on Venus, and found to be $20''$. The observational mode was position switching. The velocity of the center of the filterbank was changed regularly by a few channels to check the reality of the lines. Only linear baselines have been removed in the reduction. The temperature scale was established with a synchronous chopper wheel method (Davis and van den Bout 1973). Intensities are expressed in terms

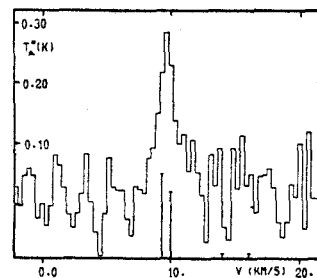
Send offprint requests to: F. Combes

* Now at Goddard Institute for Space Studies, 2880 Broadway New York, NY 10025, USA

of antenna temperatures T_A^* corrected for atmospheric opacity. The radiation temperature of the line TR can then be derived by $TR = T_A^* / \eta_{fss}$, where η_{fss} is the forward beam efficiency for an extended source ($\eta_{fss} = 0.85$). TR is the actual mean radiation temperature of the source only if the source is infinitely extended with respect to the main beam. The absolute calibration was checked on Venus. We measured $T_A^* = 63K$, and since Venus diameter was during our observations between $50''$ and $55''$, that implies a temperature for Venus of 442K.

Since no observation of CCH (3-2) was previously reported in DR21(OH), we observed and detected this line at 262.006 GHz, to compare with the CCD (3-2). The observations were made with the NRAO 12m telescope at Kitt Peak(2) on March 26, 1985. The beam is $28''$ at this frequency, and the velocity resolution 1.14 Km/s with 1MHz filterbank. The observations are summarized in Table 1. The Orion CCD spectrum is shown in fig.1, and the DR21(OH) CCH spectrum in fig.2. Since our CCD detection rests on one line only ($N=3-2$), additional transitions (in particular $N=1-0$ and $2-1$) should be observed for further confirmation.

Figure 1: Orion CCD spectrum.



III- Results:

Orion- We only detected CCD at the position $3'N 1'E$ of the Kleinman-Low nebula (KL), which is the $N=1-0$ CCH emission peak observed by Tucker and Kutner (1978). The observed line is a blend of hyperfine components $F=9/2-7/2$, $7/2-5/2$, $5/2-3/2$, $J=7/2-5/2$, $N=3-2$. The CCH(3-2) lines have also been detected at this position by Zimys et al (1982). These last observations enable us to derive the fractionation ratio CCD/CCH, assuming the same rotational temperature ($T_{rot} = 9K$) and the same dipole moment for the two molecules. The observations are made with the same telescope, but not with the same resolution, due to the different frequencies (262 and 216 GHz). This is not a problem however, since no large gradients of antenna temperature are seen in the CCH map of Tucker and Kutner (1978). These observations indicate that the $N=1-0$ lines are optically thin, but on the other hand, the relative strengths

(1) The Millimeter Wave Observatory is operated by the Electrical Engineering Research Laboratory, the University of Texas at Austin, with support from the National Aeronautics and Space Administration, the National Science Foundation, and Mac Donald Observatory.

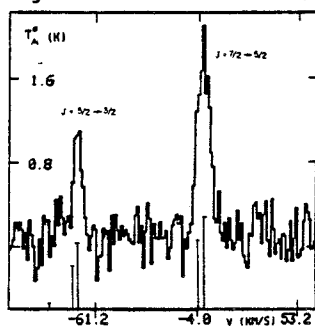
(2) The NRAO is operated by Associated Universities, Inc., under contract with the US National Science Foundation.

of the hyperfine components of the N=3-2 CCH transitions differ slightly from the predicted values (Ziurys et al 1982). However the uncertainty in the line strengths do not allow any definite statement. We will thus assume that the CCH N=3-2 line is optically thin. The column density of the molecule in the N+1 level is given by:

$$nL(\text{cm}^{-2}) = \frac{3k(2N+3)TR\Delta V/2}{8\pi^3\mu_0^2(N+1)R_{\text{hf}}\nu}$$

where μ_0 is the dipole moment of the molecule. (=0.8 Debye, Hillier et al 1975), ν the frequency of the transition, and R_{hf} the relative intensity of the hyperfine or set of hyperfine transitions considered. For the line we observed $R_{\text{hf}} = 0.54$ (Bogey et al 1985). The integrated emission of the main component detected by Ziurys et al (1982) is 7.8 K.Km/s ($J=7/2-5/2$, $F=4-3$), and its hyperfine ratio $R_{\text{hf}} = .32$. We thus obtain: $N(\text{CCD})/N(\text{CCH}) = 4.5 (+0.9) 10^{-2}$ and $N(\text{CCD}) = 1.7 10^{13} \text{ cm}^{-2}$. This fractionation ratio compares very well with the HNC, $N(\text{DNC})/N(\text{HNC}) = 0.06$ measured in KL by Turner and Zuckerman (1978) but it is one order of magnitude larger than their value of $4 10^{-3}$ for HCN.

Figure 2: CCH(3-2) in DR21(OH).



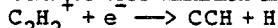
DR21(OH)- The hyperfine ratios obtained from the CCH spectrum towards DR21(OH) (fig.2) are also compatible, within the noise errors, with predicted ratios and optical thinness. This CCH spectrum allows us to determine an upper limit of the rotational temperature in DR21(OH), assuming no important spatial variation in the source, by comparing the N=1-0 and 3-2 observations with the Kitt

Peak telescope. We found $T_{\text{rot}} = 15\text{K}$, substantially higher than in Orion ($\approx 9\text{K}$), and deduced the total column density $N(\text{CCH}) = 3.3 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. With this extreme value of T_{rot} , the ratio CCD/CCH towards DR21(OH) is <0.03 . We have reported in Table 1 only the less restrictive upper limit of 0.06 (assuming $T_{\text{rot}} = 9\text{K}$).

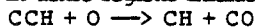
Other sources - The upper limits reported in Table 1, derived with the assumption of $T_{\text{rot}} = 9\text{K}$, indicate the absence of strong enhancement of deuterium in CCD.

IV-Discussion:

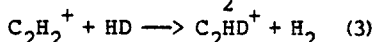
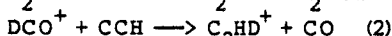
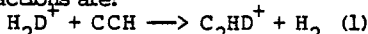
CCD is an interesting deuterated molecule, since in contrast to the other deuterated species as N_2D^+ , DCO^+ , DNC , DCN ... the radiative transfer problem is straightforward, the CCH molecule being always optically thin. The column density ratio CCD/CCH is then non ambiguously derived, and it is possible to obtain the D/H ratio. The essential formation process for CCH^+ is the dissociative recombination of the precursor C_2H_2^+ :



(cf. Watson 1974). The most effective destruction reaction is, in dense regions shielded from radiation sources:



The results of the chemical models (cf. Viala 1985) indicate that the larger concentration of CCH is found at the frontier of clouds, at low optical depth and low density ($\tau_v < 1$ and $n_{\text{H}_2} = 10^4 \text{ cm}^{-3}$). This could be the reason why the CCH column density does not peak at the KL nebula center. For the deuterated molecule, the principal formation reactions are:



followed by the dissociative recombination with an electron: $\text{C}_2\text{HD}^+ + e \rightarrow \text{CCD} + \text{H}$ which can also give, with presumably equal rates $\text{CCH} + \text{D}$.

TABLE 1

Source	CCD (N = 3-2)		CCH (N = 1-0)		CCD/CCH (4)		
	TR(K) ΔV (1)	V_{LSR}	TR(K) ΔV	V_{LSR}			
KL(3N1E)	0.27	1.7	9.9	3.2 ³	2.2	9.6	0.045
DR21(OH)	<.15	-	-	1.3 ³	3.6	-4.1	<0.06
TMC1	<.4	-	-	1.8 ²	0.7	6.1	<0.11
NGC2264	<.48	-	-	<.5 ²	-	-	-
L134N	<.27	-	-	0.6 ²	0.3	2.6	<0.22
ρ OphB2	<.27	-	-	-	-	-	-
IRC10216	<.14	-	-	.31 ³	30.	-33.	<0.22

(1) Upper limits are at 3σ . (3) cf. Tucker et al (1974)
 (2) cf. Wootten et al (1980). (4) assuming $T_{\text{rot}} = 9\text{K}$.

The time necessary to obtain the ratio $\text{CCD}/\text{CCH} = 0.045$ that we observe in Orion is, by reaction (1) and (2):

$$t_1 = \text{CCD}/\text{CCH} / \alpha 1 n(\text{H}_2\text{D}^+) \sim 10^5 \text{ years}$$

$$t_2 = \text{CCD}/\text{CCH} / \alpha 2 n(\text{DCO}^+) \sim 10^5 \text{ years}$$

with the densities of H_2D^+ and DCO^+ estimated from the model of Viala (1985) and the observations (Phillips et al 1985), αi are the ion-molecule reaction rates ($\sim 10^{-9} \text{ cm}^3/\text{s}$). The reaction (3) is competing with the recombination of C_2H_2^+ , of time scale t_3 . The time necessary to obtain the observed ratio CCD/CCH with reaction (3), t_3 , can be estimated relatively to t_e :

$$t_3/t_e = \text{CCD}/\text{CCH} \alpha e n_e / \alpha 3 n(\text{HD}) < 1$$

while the time scale $t_e \sim 3 10^3$ years.

In summary, the fast formation reaction (3) is rapid enough to prevail and bring the equilibrium ratio of $\text{CCD}/\text{CCH} = 0.045$ that we found in Orion. Therefore, we assume that statistical equilibrium is reached:

$$\text{D}/\text{H} = \text{CCD}/\text{CCH} e^{-E_c(\text{C}_2\text{H}_2^+) / kT}$$

where $E_c(\text{C}_2\text{H}_2^+)$ is the energy liberated in (3), i.e. the difference of binding energies between C_2HD^+ and C_2H_2^+ (unknown), minus that between HD and H_2 (known to be 40K). Assuming an interstellar D/H ratio of $2 10^{-5}$, and deriving the kinetic temperature T from CO observations, we found $E_c(\text{C}_2\text{H}_2^+) = 540\text{K}$. Once this quantity is known with sufficient accuracy, the CCD/CCH ratio becomes a direct indicator of the D/H fractional abundance, if observed in several sources of known temperatures.

Acknowledgements: We thank Yves Viala for useful discussions and for running his chemical models with parameters fitted to our problem.

References:

Baudry A., Combes F., Perault M., Dickman R. (1980) *A&A* **85**, 244
 Bogey M., Demuynck C., Destombes J.L (1985) *A&A* **144**, L15
 Davis J.H., vanden Bout P.A. (1973) *Ap. J. Letters* **15**, 43
 Hillier I.H., Kendrick J., Guest M.F (1975) *Mol. Phys.* **30**, 1133
 Phillips T.G., Blake G.A., Keene J., Woods R.C., Churchwell E. (1985) *Ap. J.* preprint
 Tucker K.D., Kutner M.L., Thaddeus P (1974) *Ap J.* **193**, L115
 Tucker K.D., Kutner M.L. (1978) *Ap. J.* **222**, 859
 Turner B.E., Zuckerman B. (1978) *Ap. J.* **225**, L75
 Viala Y. (1985) *A&A Suppl.* in press
 Watson W.D. (1974) *Ap. J.* **188**, 35
 Wootten A.H., Bozyan E.P., Garrett D.B., Loren R.B., Snell R.L. (1980) *Ap. J.* **239**, 844
 Ziurys L., Saykally R., Plambeck R., Erickson N. (1982) *ApJ.* **254**, 94

Article n° 16

"Mesure au laboratoire du spectre submillimétrique de H_3O^+ ".

Paru dans : Astronomy and Astrophysics (148, L 11, 1985).

Résumé :

Trois raies de rotation-inversion de l'ion H_3O^+ ont été observées dans la gamme de fréquence 360-396 GHz, dans une décharge lumineuse confinée par un champ magnétique axial. Les fréquences mesurées sont en excellent accord avec les prévisions récentes déduites du spectre infra-rouge. Ces résultats fournissent les données de base nécessaires à une recherche dans le milieu interstellaire par radioastronomie submillimétrique.

Letter to the Editor

Laboratory measurement of the submillimeter wave spectrum of H_3O^+

M. Bogey, C. Demuyne, M. Denis, and J. L. Destombes

Université de Lille 1, Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne, associé au C.N.R.S., F-59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

Received May 7, accepted May 23, 1985

Summary : Three rotation-inversion lines of the H_3O^+ ion have been observed in the 360-396 GHz frequency range by using a magnetically confined glow discharge. The measured frequencies are in very good agreement with recent predictions derived from the infrared spectrum. They provide the basic data necessary for astrophysical search by submillimeter radioastronomy.

Key words : Millimeter lines, Spectroscopy, Molecular data.

In an effort to understand the chemical formation of complex interstellar molecules, sophisticated chemical networks have been developed during the last few years (GRAEDEL et al. 1984), with the main goal of determining whether or not gas phase chemistry can account for the number of chemical species observed in the interstellar medium. Among the reactive intermediate molecules involved in the chemical evolution of the interstellar clouds, some species play a key role although they have not been observationally detected. This was the case of H_3^+ which has been detected only recently through its deuterated form H_2D^+ (PHILLIPS et al. 1985).

The H_3O^+ hydroxonium ion is another example of such a situation. This ion is formed in the first stages of the interstellar chemistry and it is thought to be the key ion of OH and H_2O chemistry (DALGARNO and BLACK 1976, WATSON 1978, SMITH and ADAMS 1981, GRAEDEL et al. 1982). In a pseudo time-dependent chemical modelling of dense clouds, LEUNG et al. (1984) have predicted a rather high abundance of this ion. In their low metal abundance model which seems to lead to a better agreement with observed molecular abundance, they have calculated a H_3O^+ fractional abundance ranging from 10^{-8} to 10^{-11} when the H_2 density increases from 10^3 cm^{-3} to 10^6 cm^{-3} respectively.

H_3O^+ is then a highly potential interstellar molecular ion, the detection of which could improve our knowledge of the interstellar chemistry to a great extent.

Although H_3O^+ has been the subject of extensive theoretical and experimental study, it is only in 1977 that it has been spectroscopically characterized in the gas phase (SCHWARTZ 1977). The high resolution spectroscopy of this ion is still more recent : the ν_3 IR band was first observed by BEGEMAN et al. (1983) by using velocity modulation technique. The $1^- - 0^+$ band of the ν_2 bending mode, first detected by HAESE and OKA (1984) has been investigated by LEMOINE and DESTOMBES (1984), and DAVIES et al. (1984) who also extended the analysis to the $1^+ - 0^-$ band (DAVIES et al. 1985). Very recently, LIU et al. (1985) and LIU and OKA (1985) reported the analy-

sis of the $1^+ - 0^-$ and $1^- - 1^+$ bands, which allowed them to predict with a good accuracy the inversion splitting and the frequencies of the $0^- - 0^+$ millimeter lines which are of prime astrophysical interest, since the energy levels involved lie at about $90 \text{ cm}^{-1} = 130 \text{ K}$ (BUNKER 1985).

In this letter, we report the detection of the $K = 0, 1, 2$ components of the $J = 2^- \rightarrow 3^+$ transitions occurring in the 300-400 GHz frequency range. A scheme of the involved energy levels is given on figure 1.

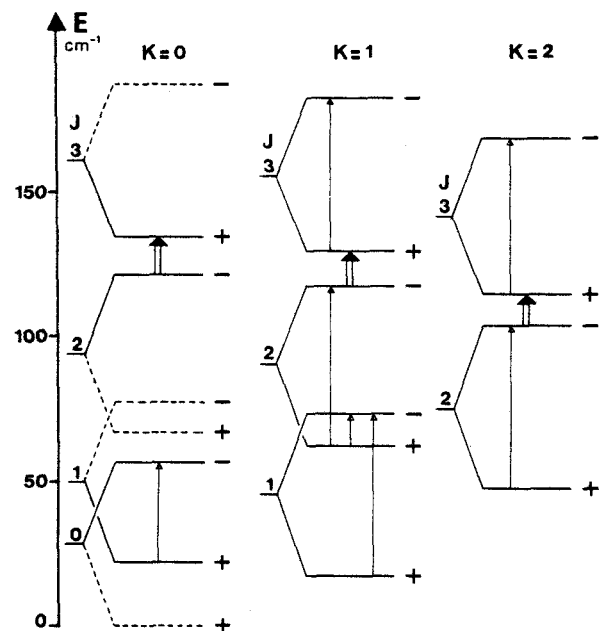


Figure 1 : Energy level diagram showing allowed submillimeter transitions (single arrow) and observed transitions (double arrow). Level with 0 statistical weight are represented by dashed lines.

The submillimeter source used in this study is a phase-locked CSF carcinotron (TH4218D) operating in the 340-406 GHz frequency range. Detection is achieved by an InSb bolometer cooled at LHe temperature.

Phase lock of the carcinotron is achieved in a two step procedure involving a phase-locked millimeter wave klystron used as an intermediate frequency standard. The frequency of this klystron is harmonically mixed with the frequency of the carcinotron by using a Custom Microwave harmonic generator equipped with a Schottky diode. The + 520 MHz beat is used to phase

Send offprint requests to: J. L. Destombes

lock the carcinotron through an home made phase-lock stabilizer which will be described elsewhere. Frequency modulation ($f = 12.5$ kHz) is applied to the carcinotron by modulating the 520 MHz reference frequency generated by an ADRET 6315 synthesizer. The signals are processed by a phase sensitive detection tuned at $2f = 25$ kHz, which provides a second derivative line shape.

Wide frequency scans are achieved by programming step by step the 5 MHz referenced synthesizer (ADRET 6100 B) which is used as a frequency standard for the phase-locked millimeterwave klystron.

To improve the S/N ratio, the phase sensitive detection can be followed by multichannel averaging. In that case, a dedicated microprocessor system is used to drive the repetitive frequency scan, to sample, digitize and store the spectroscopic repetitive waveform and to execute on the stored data some automatic data processings such as smoothing, base line suppression and frequency calculation (BOGEY et al. 1985).

The ions are created in a magnetically confined glow discharge (DE LUCIA et al. 1983), as previously used to observe H_2D^+ (BOGEY et al. 1984a) and HCO_2^+ (BOGEY et al. 1984b). The spectrum is best observed by discharging a mixture of H_2O ($p = 10^{-4}$ torr), H_2 ($p = 4 \cdot 10^{-4}$ torr) and Ar ($p = 15 \cdot 10^{-3}$ torr) at room temperature. The best discharge conditions are : $I = 4$ mA, $HV = 2000$ v and the optimum magnetic field is $B = 150$ G.

In the first step of the search, a frequency range of ± 1.5 GHz was scanned around the $J = 2^- \rightarrow 3^+$ ($K = 0$ and 1) frequency predictions given by LIU and OKA (1985). Only two lines were observed, each of them well within the uncertainties predicted by these authors. In order to ascertain that these lines were due to H_3O^+ , a number of tests have been done :

- . opening the HV circuit leads to an immediate disappearance of the lines with no measurable time constant ;

- . the lines exhibit a very characteristic behaviour versus magnetic field intensity, as emphasized on figure 2 : the peak absorption of the line is roughly proportional to the intensity of the field if $B \lesssim 150$ G. Increasing further the field leads to a decrease of the line, a feature already observed on the H_2D^+ and HN_2^+ ions. By applying to the cell a transverse localized magnetic field (DE LUCIA et al. 1983) it is also easy to show that the line intensity is proportional to the length of the negative glow. All these behaviours are characteristic of an ionic species ;

- . both H_2 and H_2O in convenient proportions are necessary. As observed by LIU and OKA (1985), mixtures of H_2 and O_2 give similar results ;

- . cooling of the cell at liquid nitrogen temperature leads to the disappearance of the lines, as was observed on the IR H_3O^+ lines in a similar experiment (LEMOINE and DESTOMBES 1984) ;

- . as will be seen below, it is possible to derive an accurate prediction of the $J = 2^- \rightarrow 3^+$ ($K = 2$) transition from the measured $K = 0$ and 1 ones, by using only one constant taken from the IR, namely $D_K^- - D_K^+$. The $K = 2$ line has been observed at less than 2 MHz from the predicted frequency, which leads to the definite confirmation that the observed ion is H_3O^+ .

The three measured frequencies are presented in Table I.

From the standard expression of the energy levels of a symmetric top (GORDY and COOK 1984) written for the $K = 0$ component of the $J \rightarrow J' = 2^- \rightarrow 3^+$ transition :

$$\begin{aligned} \nu_{JJ', (K)} &= \nu_{23}^-(0) = \nu(2^-, 0 \rightarrow 3^+, 0) \\ &= 12B^- - 144D_{J^+} - 6B^- + 36D_{J^-} - \nu_i \end{aligned}$$

It is possible to derive a value of the inversion splitting ν_i by using the measured $\nu_{23}^-(0)$ frequency (table I) and the molecular constants derived from the IR spectrum by LIU and OKA (1985) and by DAVIES et al. (1985).

$(J, K)^- \rightarrow (J, K)^+$	measured frequency	predicted frequency (LIU and OKA, 1985)
2,0 \rightarrow 3,0	396272.412 (60)	396086 (300) a)
2,1 \rightarrow 3,1	388458.641 (80)	388351 (300) a)
2,2 \rightarrow 3,2	364797.427 (100)	364937 (500) a)

TABLE I : Measured frequencies of H_3O^+

a) Numbers in the parenthesis are the uncertainties of the prediction (one standard deviation) from LIU and OKA (1985)

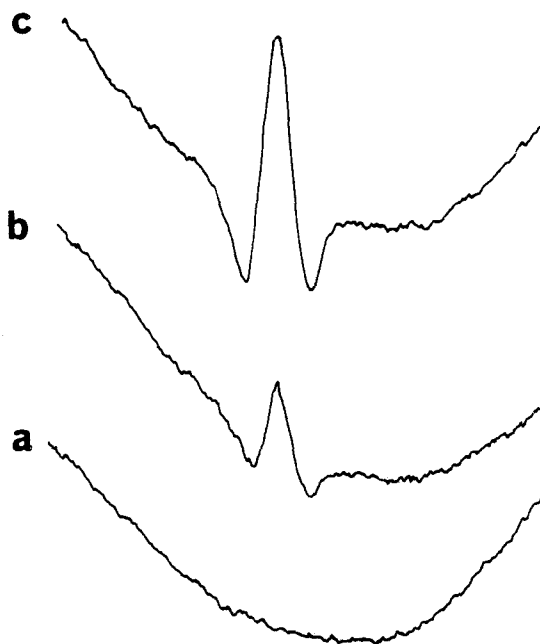


Figure 2 : Evolution of the $\nu_{23}(0)$ line versus magnetic field : a) $B = 0$ G ; b) $B = 75$ G ; c) $B = 150$ G. The discharge current has been kept constant at $I = 4$ mA. Lock-in time constant = 100 msec. Total pressure = 15 mtorr.

The two results are given in Table II, where they are compared to previous values and to results of ab initio calculations (SPIRKO and BUNKER 1982, BUNKER et al. 1983, BOTSCHWINA et al. 1983).

It is also easy to show that :

$$\begin{aligned} \nu_{23}(1) &= \nu_{23}(0) + [(C^+ - B^+) - (C^- - B^-) - 12D_{JK}^+ - 6D_{JK}^- + D_K^- - D_K^+] \\ &= \nu_{23}(0) + \alpha \end{aligned}$$

which leads to the value α (smm) = $-7813.771(100)$ MHz = 0.2606393 cm^{-1} , in good agreement with the infrared value α (IR) = -0.257904 cm^{-1} (LIU and OKA 1985).

In the same way the frequency of the last line can be written as

$$\begin{aligned} \nu_{23}(2) &= \nu_{23}(0) + 4\alpha + 12(D_K^- - D_K^+) \\ &= 4\nu_{23}(1) - 3\nu_{23}(0) + 12(D_K^- - D_K^+) \end{aligned}$$

from which an accurate value $D_K^- - D_K^+$ can be derived,

M. Bogey et al.: Laboratory measurement of the submillimeter wave spectrum of H₃O⁺

$D_K^- - D_K^+ = -18.325(40) \text{ MHz} = -6.113(13) \cdot 10^{-4}$, a value in excellent agreement with the LIU and OKA value :
 $(D_K^- - D_K^+)_{\text{IR}} = -6.04(27) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$.

All these numerical results give a further confirmation that the ion we have observed is indeed H₃O⁺. As only four transitions have frequencies below 1000 GHz, the determination of an accurate set of molecular parameters will need a global fit of infrared and submillimeter data.

ν_i	Reference
55.3402	This work + IR results from LIU and OKA (1985)
55.3616	This work + IR results from DAVIES et al. (1985)
55.3462(55)	LIU and OKA (1985)
47.5	BUNKER et al. (1984)
72.	Ab initio calculation from BUNKER et al. (1983)
46.	Ab initio calculation from BOTSCHWINA et al. (1983)
28.2	Ab initio calculation from SPIRKO and BUNKER (1982)

TABLE II : Inversion splitting of the H₃O⁺ ground state, in cm⁻¹.

Acknowledgments : This work was partially supported by the "Centre National de la Recherche Scientifique" (ATP 938-12) and by the "Etablissement Public Régional Nord - Pas-de-Calais". It has been made possible by the loan of the carcinotron from the "Centre Commun de Mesures de l'Université de Lille I". We are very grateful to T. OKA and P. DAVIES for sending us preprints on their works and to P.R. BUNKER for providing us unpublished predictions of the H₃O⁺ energy levels. We are also greatly indebted to P. ROSSEELS for developing the phase lock system for the carcinotron and for his technical assistance.

References

BEGEMAN M.H., GUDEMAN C.S., PFAFF J. and SAYKALLY R.J. : Phys. Rev. Lett. 51, 554 (1983).
 BOGEY M., DEMUYNCK C., DENIS M., DESTOMBES J.L. and LEMOINE B. : 1984a, Astron. Astrophys. 137, L15.
 BOGEY M., DEMUYNCK C. and DESTOMBES J.L. : 1984 b, Astron. Astrophys. 138, L11.
 BOGEY M., DEMUYNCK C., DESTOMBES J.L. and LAPAUW J.M. : 1985, to be published.
 BOTSCHWINA P., ROSMUS P. and REINSCH E.A. : 1983, Chem. Phys. Lett. 102, 299.
 BUNKER P.R., KRAEMER W.P. and SPIRKO V. : 1983, J. Mol. Spectrosc. 101, 180.
 BUNKER P.R., AMANO T. and SPIRKO V. : 1984, J. Mol. Spectrosc. 107, 208.
 BUNKER P.R. : 1985, private communication.
 DALGARNO A. and BLACK J.H. : 1976, Rep. Progr. Phys. 39, 573.
 DAVIES P.B., HAMILTON P.A. and JOHNSON S.A. : 1984, Astron. Astrophys. 141, L9.
 DAVIES P.B., HAMILTON P.A. and JOHNSON S.A. : 1985, J. Opt. Soc. Amer., to be published.
 DE LUCIA F.C., HERBST E., PLUMMER G.M. and BLAKE G.A. : 1983, J. Chem. Phys. 78, 2312.
 GORDY W. and COOK R.L. : 1984, Microwave Molecular Spectra, J. Wiley and Sons Ed.
 GRAEDEL R.E., LANGER W.D. and FRERKING M.A. : 1982, ApJ. Suppl. Ser. 48, 321.
 HAESE M.N. and OKA T. : 1984, J. Chem. Phys. 80, 572.
 LEMOINE B. and DESTOMBES J.L. : 1984, Chem. Phys. Lett. 111, 284.
 LEUNG C.M., HERBST E. and HUEBNER W.F. : 1984, ApJ Suppl. Ser. 56, 231.
 LIU D.J. and OKA T. : 1985, Phys. Rev. Lett. 54, 1786.
 LIU D.J., HAESE M.N. and OKA T. : 1985, to be published.
 PHILLIPS T.G., BLAKE G.A., KEENE J., WOODS R.C. and CHURCHWELL E. : 1985, to be published.
 SMITH D. and ADAMS N.G., 1981, Int. Rev. Phys. Chem. 1, 271.
 SCHWARZ H.A. : 1977, J. Chem. Phys. 67, 5525.
 SPIRKO V. and BUNKER P.R. : 1982, J. Mol. Spectrosc. 95, 226.
 WATSON W.D. : 1978, Ann. Rev. Astron. Astrophys. 16, 585.

Article n° 17

"Spectre millimétrique et submillimétrique de HCNH^+ ".

Paru dans : Journal of Chemical Physics (83, 3703, 1985).

Résumé :

Trois transitions de rotation de HCNH^+ ont été observées au sein d'une décharge luminescente confinée par un champ magnétique axial. Les fréquences mesurées, qui sont en bon accord avec les prévisions tirées des spectres infra-rouge, permettent de déterminer les constantes B et D de rotation et de distorsion centrifuge. Elles fournissent également les données nécessaires à une recherche radioastronomique, cet ion jouant probablement un rôle important dans la chimie des nuages interstellaires.

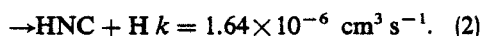
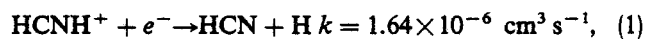
Millimeter and submillimeter wave spectrum of HCNH^+

M. Bogey, C. Demuyne, and J. L. Destombes

Université de Lille 1, Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne, associé au C.N.R.S., F 59655 Villeneuve d'Ascq Cédex, France

(Received 2 July 1985; accepted 23 July 1985)

Though much less stable than HCN in laboratory conditions, the isomer HNC has been detected in several interstellar sources with an abundance comparable with that of HCN. This is a strong support for a production mechanism involving dissociative recombination of the protonated molecule HCNH^+ :¹



In view of its importance in astrochemistry, the HCNH^+ ion has been the subject of a number of *ab initio* calculations, in order to provide accurate rotational frequencies allowing the lines to be searched in interstellar medium and/or laboratory.²⁻⁴

First spectroscopic evidence of this ion is very recent and has been obtained in the IR range by using the highly sensitive velocity or current modulation techniques.⁵⁻⁷ With these results, rotational frequencies of astrophysical interest

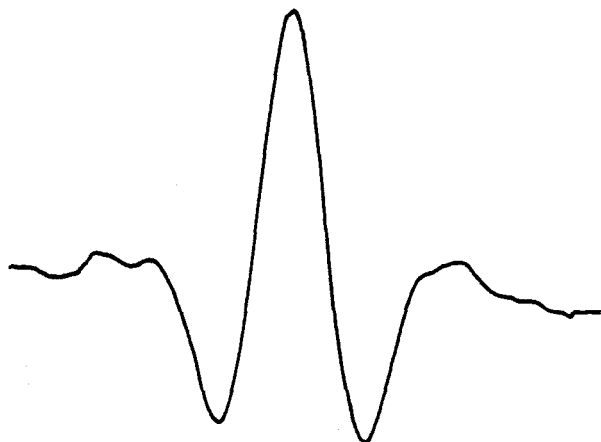


FIG. 1. Observation of the $J' \leftarrow J = 5 \leftarrow 4$ transition of HCNH^+ at 370 533.422 MHz. Discharge in a mixture of CH_4 ($p = 1.5$ mTorr) and N_2 ($p = 18$ mTorr) with $I = 5$ mA, $HV = 2400$ V, and $B = 220$ G. Averaging duration = 2 mn.

can be predicted with an accuracy of some MHz. However, owing to the small calculated dipole moment (of the order of 0.3 D or less^{3,4,8}) and to the relatively low abundance expected from recent chemical models (fractional abundance $\sim 10^{-12}\text{H}_2$,¹), long averaging time will be necessary for the astrophysical identification and then, it is desirable to have very accurate frequencies.

In this letter, we report the observation of three rotational transitions we have ascribed with high confidence to HCNH^+ , after several tests.

The initial search has been made in the submillimeter range by using a phase locked carcinotron (CSF TH 4218D) allowing digital averaging to be used.⁹ First observations have been made in a magnetically confined discharge¹⁰ through a mixture of HCN ($p = 8 \times 10^{-4}$ Torr), H_2 ($p = 6 \times 10^{-3}$ Torr), and Ar ($p = 15 \times 10^{-3}$ Torr) cooled at 220 K. The discharge conditions are typical of those needed to observe molecular ions: $I = 2$ mA, $HV = 2200$ V. Magnetic field is necessary to observe the signal and its optimum value is 200 G. Higher field leads to a decrease of the signal, as previously observed on some other molecular ions.⁹ A discharge in the positive column regime gives no observable signal.

Careful observations around the predictions from IR have been carried out in a frequency range of ± 30 MHz corresponding to about five standard deviations of the IR prediction. No other line has been found. In the same dis-

TABLE I. Experimental spectrum of HCNH^+ .

$J' \leftarrow J$	Measured frequency (MHz)	$f_m - f_c$ (MHz)
2 1	148 221.422 (120)	-0.040
3 2	222 329.401 (180)	+0.098
5 4	370 533.422 (80)	-0.002

charge conditions, observation of the $J = 4 \leftarrow 3$ of HNC has been also carried out. In the positive column regime very strong signals are observed, but in the negative glow regime, only a very weak line can be observed. At constant current ($I = 2$ mA), the HNC signal has been found to depend on the magnetic field in the same way as the ion signal, as expected if the HNC is produced by reaction (2).

Subsequently, it has been found that an improvement of about 5 can be obtained at LN_2 temperature by discharging a mixture of CH_4 ($p = 1.5 \times 10^{-3}$ Torr) and N_2 ($p = 18 \times 10^{-3}$ Torr) without buffer gas (Fig. 1). The conditions are still those of a magnetically confined discharge ($I = 5$ mA, $HV = 2400$ V, $B = 220$ G) and it has been verified that the signal is proportional to the length of the negative glow, as observed on molecular ions.¹⁰ Production of HCNH^+ ions in mixtures of CH_4 and N_2 has been recently reported in relation with the chemistry of the Titan atmosphere.¹¹

By using the submillimeter frequency together with the accurate D value taken from IR,⁷ accurate predictions of lower J transitions have been made. Two of them have been found within 150 kHz of the predicted frequencies. The $J = 4 \leftarrow 3$ line at 296 433.7 MHz has not been observed, owing to the drop in sensitivity in this frequency range where millimeter wave power is obtained by harmonic generation. The three measured transitions are given in Table I. From these three frequencies, the rotational and centrifugal distortion constants have been derived. They are given in Table II, where they are compared with the results obtained by Altman *et al.*⁵ They are in excellent agreement with the IR values and especially with the mean value deduced from the ν_1 and ν_2 measurements.

As a further test, note that a weaker line (by a factor of about 5) has been observed at 369 894.653(80) MHz by discharging a mixture of CH_4 ($p = 8 \times 10^{-4}$ Torr), D_2 ($p = 1.5 \times 10^{-3}$ Torr), and N_2 ($p = 21 \times 10^{-3}$ Torr) in the same discharge conditions as described above. This frequency lies 5 MHz from the DCNH^+ , $J = 6 \leftarrow 5$, line frequency predicted by using the molecular constants obtained by

TABLE II. Molecular parameters of HCNH^+ , in MHz.

	This work	From analysis of the ν_1 band	IR results* From analysis of the ν_2 band	Mean value of ν_1 and ν_2 constants
B_0	37 055.7509 (296)	37 055.067 (1109)	37 056.356 (540)	37 055.712 (869)
D_0	0.048 170 (625)	0.0478 (12)	0.0485 (6)	0.0482 (10)

*Reference 7.

Letters to Editor

Amano,⁶ but it has not been possible to observe the lower J value transitions.

In spite of the weakness of the signals, the different tests we have presented seem sufficiently conclusive to prompt radioastronomers to carry out new interstellar searches.

This work was partially supported by the "Centre National de la Recherche Scientifique" (A.T.P. 938-12) and by the "Etablissement Public Régional Nord-Pas-de-Calais." It has been made possible by the loan of the carcinotron from the "Centre Commun de Mesures de l'Université de Lille I." We are very grateful to T. Amano and T. Oka for sending us IR results before publication. We are also greatly indebted to J. Legrand for preparing HCN and DCN samples and to M. Denis and P. Gosselin for experimental assistance.

¹C. M. Leung, E. Herbst, and W. F. Huebner, *Astrophys. J. Suppl. Ser.* **56**, 231 (1984).
²T. L. Allen, J. D. Goddard, and H. F. Schaefer, *J. Chem. Phys.* **73**, 3255 (1980), and references therein.
³N. N. Haese and R. C. Woods, *Chem. Phys. Lett.* **61**, 396 (1979).
⁴P. S. Dardi and C. E. Dykstra, *Astrophys. J.* **240**, L171 (1980).
⁵R. S. Altman, M. W. Crofton, and T. Oka, *J. Chem. Phys.* **80**, 3911 (1984).
⁶T. Amano, *J. Chem. Phys.* **81**, 3350 (1984).
⁷R. S. Altman, M. W. Crofton, and T. Oka, *J. Chem. Phys.* **81**, 4255 (1984).
⁸T. J. Lee and H. F. Schaefer, *J. Chem. Phys.* **80**, 2977 (1984).
⁹M. Bogey, C. Demuynck, and J. L. Destombes, *Astron. Astrophys. Lett.* (in press).
¹⁰F. C. De Lucia, E. Herbst, G. M. Plummer, and G. A. Blake, *J. Chem. Phys.* **78**, 2312 (1983).
¹¹C. V. Speller, M. Fitaire, and A. M. Pointu, *J. Phys. (Paris) Lett.* **43**, L499 (1982).

Article n° 18

"Spectre millimétrique et submillimétrique de l'ion isoformyle deutéré DOC^+ ".

Paru dans : Journal of Molecular Spectroscopy (115, 229, 1986).

Résumé :

Quatre transitions de rotation de DOC^+ ont été mesurées au sein d'une décharge luminescente confinée par un champ magnétique. Les mesures de fréquence ont permis de déterminer les constantes B et D. L'introduction de la constante de rotation d'une espèce deutérée permet d'améliorer notablement la structure à l'équilibre déterminée par la méthode des substitutions à partir des différentes substitutions ^{13}C et ^{18}O de HOC^+ . En particulier, le désaccord entre cette détermination expérimentale de la longueur de liaison O-H et les calculs ab-initio, attribué à un mode de vibration très bas, est fortement atténué.

Millimeter and Submillimeter Wave Spectrum of the Deuterated Isoformyl Ion DOC^+

By analogy with the high interstellar value of the $(\text{HNC})/(\text{HCN})$ ratio, it has been expected that HOC^+ should also be present in molecular clouds, in view of the HCO^+ abundance in these clouds. Quantum mechanical calculations have indeed shown that this ion is stable to intramolecular rearrangement with a barrier to isomerization in the range 35-40 kcal/mole (1-3).

A number of molecular structure calculations (1, 2, 4) finally led to the detection of this ion in the laboratory (5-6) and tentatively in the interstellar medium (7).

From the observation of the isotopic variants H^{18}OC^+ and HO^{13}C^+ , a preliminary determination of the r_e structure of this ion has also been obtained (5). Comparison with theory shows that the C-O distance is in good agreement with ab initio calculations, but that the O-H one is too short (5). This discrepancy has been ascribed to a very-low-frequency bending mode, a feature already observed in molecules such as HNC (5), CsOH, and RbOH (8). Kraemer and Bunker's calculations (3) have shown that the isoformyl ion is not quasilinear, a possibility which has been envisaged by Gudeman and Woods (5), but that the bending potential is actually very shallow.

Owing to these problems, the prediction of the still nonobserved spectrum of DOC^+ was difficult, and several significantly different values of B_0 have been recently published: 37 900(9), 38 232(30)(10), 38 100(20) MHz (3). However, an experimental determination of the DOC^+ B_0 value was desirable, since it would provide the hydrogen atom coordinate by using Kraitchman's equation, which gives more consistent results than the center of mass condition used in (5).

To save time, the DOC^+ spectrum has been first searched and successfully observed in the submillimeter wave range by using a phase-locked carcinotron (C.S.F. TH 4218D) operating in the 340- to 406-GHz frequency range. This system allows scanning of the large frequency range for the preliminary search of lines as well as signal averaging when high sensitivity is needed (11). Lower frequency transitions have been studied by using harmonic generation from phase-locked klystrons as millimeter wave sources.

The ions are produced in a magnetically confined glow discharge (12) cooled at liquid nitrogen temperature, which has been previously used to study H_2D^+ (13), HCO_2^+ (14), and H_3O^+ (11). The optimum gas mixture composition is rather critical ($\text{D}_2:\text{CO}:\text{Ar} = 1:5:150$ at a total pressure of 7 mTorr) and is identical to the optimum conditions needed to observe HOC^+ in the same apparatus. The current must be kept very low ($I \approx 1$ mA), with a high voltage of only 1.3 kV. A magnetic field of 250 G is necessary to observe the lines, confirming that they are due to an ion. With these experimental conditions, a S/N ratio of 20 can be obtained on the $J = 4 \rightarrow 5$ line, with a lock-in time constant of 3 msec. The four measured frequencies are reported in Table I. From these frequencies, the rotational and centrifugal distortion constants in the ground state have been derived:

$$B_0 = 38193.1966(15) \text{ MHz} \quad D_0 = 93.710(49) \text{ kHz.}$$

TABLE I

Millimeter and Submillimeter Wave Transitions of DOC^+ (Frequencies in MHz)

J	F_m	$F_m - F_c$
1 \rightarrow 2	152 769.793(20)	0.005
2 \rightarrow 3	229 149.049(30)	-0.010
3 \rightarrow 4	305 521.581(50)	-0.002
4 \rightarrow 5	381 885.116(50)	0.005

0022-2852/86 \$3.00

Copyright © 1986 by Academic Press, Inc.

All rights of reproduction in any form reserved.

NOTES

TABLE II

Theoretical and Experimental Structures of HOC^+ and HNC (in Å)

	r(X-Y)	r(H-X)	Reference
HOC^+			
$r_s(\text{expt})^{\text{a, b}}$	1.1595	0.9641	
$r_s(\text{expt})^{\text{c}}$	1.1595	0.9342	(5)
C.I.	1.159	0.976	(4)
C.I.(corr.)	1.155	0.987	(9)
MP3/6-311G***	1.155	0.988	(2)
CISD+Q/DZ+P	1.1747	0.9961	(16)
C.I.-SDQ	1.1584	0.9910	(3)
C.I.-SDQ-Core	1.158	0.991	(17)
HNC			
$r_s(\text{expt})^{\text{b}}$	1.171	0.987	(18)
$r_s(\text{expt})^{\text{c}}$	1.1717	0.9731	(5)
C.I.(corr.)	1.167	0.996	(9)
S.D.Q.	1.1719	0.9979	(5)

a) This work.

b) Calculated using a complete substitution method.

c) Calculated using the center of mass condition.

These new data, together with the results of Gudeman and Woods (5), have provided a complete substitution structure. The results are given in Table II, where they are compared with the structure determined by using the center of mass condition (5) and with ab initio calculations.

From this comparison, it appears that the O-H bond length shortening is much less dramatic than previously claimed (5) (0.026 instead of 0.056 Å). However, this shortening is still two times greater than in the iso-electronic molecule HNC (Table II), a feature which could be ascribed to the difference in the bending mode frequency for these two molecules [$\nu_2 \approx 378 \text{ cm}^{-1}$ for HOC^+ (3) compared to $\nu_2 \approx 477 \text{ cm}^{-1}$ for HNC (15)].

Actually, observation of vibrational satellites is needed to obtain the true equilibrium structure with good accuracy.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was partially supported by the Centre National de la Recherche Scientifique (ATP 938-12) and by the Etablissement Public Régional, Nord-Pas-de-Calais. It has been made possible by the loan of the carcinotron from the Centre Commun de Mesures de l'Université de Lille I. We are grateful to M. Denis and P. Rosseels for experimental assistance.

REFERENCES

1. P. J. BRUNA, S. D. PEYERIMHOFF, AND R. J. BUENKER, *Chem. Phys.* **10**, 323-334 (1975).
2. R. H. NOBES AND L. RADOM, *Chem. Phys.* **60**, 1-10 (1981).
3. W. P. KRAEMER AND P. R. BUNKER, *J. Mol. Spectrosc.* **101**, 379-394 (1983).

NOTES

4. E. HERBST, J. M. NORBECK, P. R. CERTAIN, AND W. KLEMPERER, *Astrophys. J.* **207**, 110-112 (1976).
5. C. S. GUDEMAN AND R. C. WOODS, *Phys. Rev. Lett.* **48**, 1344-1348 (1982).
6. G. A. BLAKE, P. HELMINGER, E. HERBST, AND F. C. DE LUCIA, *Astrophys. J.* **264**, L69-L70 (1983).
7. R. C. WOODS, C. S. GUDEMAN, R. L. DICKMAN, P. F. GOLDSMITH, G. R. HUGUENIN, W. M. IRVINE, Å HJALMARSON, L. Å NYMAN, AND H. OLOFSSON, *Astrophys. J.* **270**, 583-588 (1983).
8. D. R. LIDE AND C. MATSUMURA, *J. Chem. Phys.* **50**, 3080-3086 (1969).
9. W. P. KRAEMER, P. HENNING, AND G. H. F. DIECKSEN, in "Les spectres des molécules simples au laboratoire et en astrophysique," 21st International Colloquium on Astrophysics, pp. 87-98, 1977.
10. C. S. GUDEMAN, PhD thesis, University of Wisconsin, 1982.
11. M. BOGEY, C. DEMUYNCK, M. DENIS, AND J. L. DESTOMBES, *Astron. Astrophys.* **148**, L11-L13 (1985).
12. F. C. DE LUCIA, E. HERBST, G. M. PLUMMER, AND G. A. BLAKE, *J. Chem. Phys.* **78**, 2312-2316 (1983).
13. M. BOGEY, C. DEMUYNCK, M. DENIS, J. L. DESTOMBES, AND B. LEMOINE, *Astron. Astrophys.* **137**, L15-L16 (1984).
14. M. BOGEY, C. DEMUYNCK, AND J. L. DESTOMBES, *Astron. Astrophys.* **138**, L11-L12 (1984).
15. R. A. CRESWELL AND A. G. ROBIETTE, *Mol. Phys.* **36**, 869-876 (1978).
16. D. J. DE FREES, G. H. LOEW, AND A. D. MC LEAN, *Astrophys. J.* **257**, 376-382 (1982).
17. D. A. DIXON, A. KOMORNICKI, AND W. P. KRAEMER, *J. Chem. Phys.* **81**, 3603-3611 (1984).
18. R. A. CRESWELL, E. F. PEARSON, M. WINNEWISSER, AND G. WINNEWISSER, *Z. Naturforsch* **31a**, 221-224 (1976).

M. BOGEY
C. DEMUYNCK
J. L. DESTOMBES

Université de Lille I
Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne
associé au CNRS
59655 VILLENEUVE D'ASCQ, Cedex, France
Received May 24, 1985

Article n° 19

"Le spectre submillimétrique du dioxyde de carbone protoné et deutéré".

Paru dans : Journal of Chemical Physics (84, 10, 1986).

Résumé :

Le spectre submillimétrique du dioxyde de carbone protoné a été étudié dans la gamme de fréquence 340-406 GHz, en utilisant un carcinotron submillimétrique stabilisé en phase. Pour produire les ions, on a utilisé une décharge lumineuse confinée par un champ magnétique dans un mélange de CO_2 , H_2/D_2 et Ar. Les raies de rotation étudiées correspondent à $15 \leq J \leq 18$, $K_a \leq 5$ pour HCO_2^+ et $16 \leq J \leq 19$, $K_a \leq 6$ pour DCO_2^+ . De l'analyse des spectres, on a tiré des constantes moléculaires précises qui permettent de prévoir les fréquences de transitions d'intérêt astrophysique.

The submillimeter wave spectrum of the protonated and deuterated carbon dioxide

Marcel Bogey, Claire Demuynek, and Jean-Luc Destombes

Université de Lille I, Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne, associé au C.N.R.S., 59655, Villeneuve d'Ascq Cedex, France

(Received 29 July 1985; accepted 20 September 1985)

The submillimeter wave spectrum of the protonated carbon dioxide has been investigated in the 340–406 GHz frequency range by using a phase locked submillimeter carcinotron. A magnetically confined glow discharge in a mixture of CO_2 , H_2/D_2 , and Ar has been used to produce the molecular ions. The rotational lines investigated are characterized by $15 < J < 18$, $K_a < 5$ for HCO_2^+ and $16 < J < 19$, $K_a < 6$ for DCO_2^+ . From the analysis of the spectra, accurate molecular constants have been derived, leading to the prediction of transitions of astrophysical interest.

INTRODUCTION

Owing to the high cosmic abundance of hydrogen, protonated molecules are thought to play an important role in the synthesis of interstellar molecules. Some of them have been observed for a long time (HCO^+ , HCS^+ , HN_2^+) or are suspected to be present in appreciable abundance (H_3^+ , HCNH^+ , H_3O^+ , HCO_2^+).¹ Protonated forms are also potentially useful tools for investigating the abundance of non-polar molecules.² For the time being, only two molecules have been detected by this indirect method: HN_2^+ which is the second molecular ion detected in the interstellar medium³ and HCO_2^+ whose definite presence has been demonstrated only recently. The discovery of this ion followed the henceforth classical story of the detection of "nonterrestrial" molecules: in 1981, Thaddeus *et al.*⁴ detected three harmonically related lines which were interpreted as $K = 0$ components of three successive rotational transitions of a nearly linear molecule. By comparing the determined rotational constant with results of *ab initio* calculations for a number of plausible molecules, they concluded that the only two candidate molecules were isoelectronic molecules, the protonated carbon dioxide HOCO^+ and the cyanic acid HOCN . After several attempts, the submillimeter wave spectrum of the HOCO^+ ion has been finally observed,⁵ leading to the conclusion that the three interstellar lines were indeed due to HCO_2^+ . Later, detection of the ν_1 band of HOCO^+ by infrared spectroscopy has provided an independent confirmation of this detection.⁶

For a long time, the HCO_2^+ molecular ion has been the subject of *ab initio* calculations in order to determine its molecular structure, with the view of predicting its rotational spectrum for astrophysical purposes. Being isoelectronic to HNCO , HN_3 , and HCNO it was expected to have a similar structure, e.g., a linear or nearly linear backbone with the hydrogen slightly off axis. However, C protonated forms with C_{2v} symmetry have been also postulated by some authors.⁷

Theoretical investigations of the equilibrium structure have clearly shown that the most stable isomer was the O protonated form.^{8–11} The C protonated form is about 90 kcal/mol less stable with only a small barrier to isomerization.^{9,11}

The most recent calculations seem to also show that the backbone O–C–O is slightly bent by about 173° .^{10,11} Accurate determination of the equilibrium structure of a polyatomic molecule can be obtained in principle from the analysis of its rotational spectrum. However, as the huge amount of data necessary (molecular constants of several isotopic substitutions in all the normal modes of the molecule) will not be available before a moment, if ever, the substitution structure (r_s structure) seems more suitable for the comparison with the results of *ab initio* calculations. Even this less accurate structure needs the analysis of the spectra of at least five isotopic substitutions for a four atoms molecule such as protonated carbon dioxide.

In this paper, we present the measurement and the analysis of the rotational spectra of the HCO_2^+ and DCO_2^+ ions, which represents a first step towards this goal. Moreover, this analysis provides the basic data needed to search for extraterrestrial DCO_2^+ .

EXPERIMENTAL PROCEDURE

The experiments have been carried out with the same spectrometer as for H_2D^+ (Ref. 12) and the first laboratory observation of HCO_2^+ .⁵ The submillimeter source is a CSF backward wave oscillator (TH 4218D) working in the 330–406 GHz frequency range. An important sensitivity improvement has been achieved by adding the phase stabilization of this BWO to the apparatus previously used, as described in Ref. 13.

The problem of phase stabilization of submillimeter BWO has been recently explored and the principle is now well known.^{14,15}

Figure 1 shows a block diagram of the phase-lock device. A part of the submillimeter power (F) is extracted with a beam splitter and mixed with the N th harmonic of the emission (FK) of a phase-locked varian klystron (50–80 GHz range) using a Custom Microwave multiplier equipped with a Schottky-barrier diode. After amplification the resulting IF signal at 520 MHz is sent to a frequency divider ($\div 32$). The output of the divider is then compared in a phase discriminator with a reference signal at 16.5 MHz ($RF = IF/32$) delivered by a 6100B Adret frequency synthesizer. After filtering and amplification, the error signal is

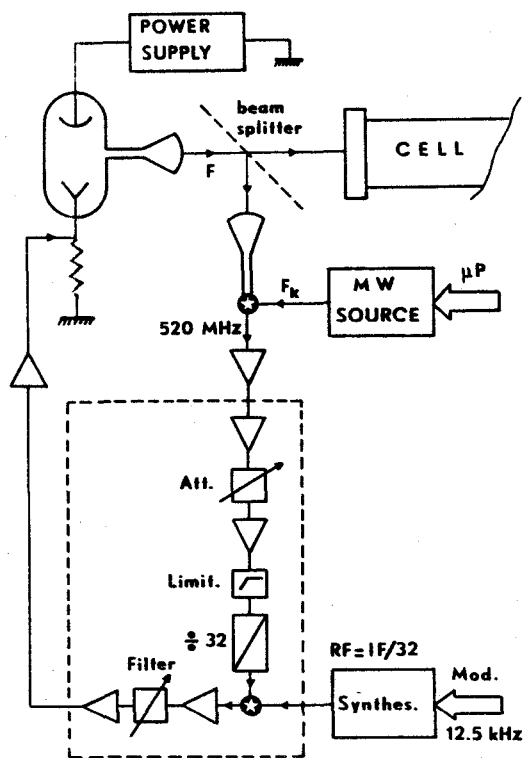


FIG. 1. Block diagram of the phase-lock device of the carcinotron.

applied through an adaptor to the line of the BWO. The submillimeter frequency is therefore given by $F = N \cdot FK \pm 32 RF$ according to the choice done between the high and low frequency beats through a frequency discriminator.

This phase synchronizer is aperiodic and allows the intermediate frequency to be chosen between 300 and 600 MHz.

The BWO frequency can be driven either by sweeping FK , RF being constant or by sweeping RF , FK being constant. This last method is the most efficient to vary rapidly the submillimeter frequency on a small range (± 3 MHz with a rate of 100 kHz) or to sweep a large frequency range at a lower rate (± 30 MHz at 100 Hz); in this case the sweeping range is limited only by the bandwidth of the preamplifier.

These two possibilities of driving the BWO frequency have been simultaneously used in our experiment: FK is swept slowly with a triangular wave (1–10 Hz) and a 12.5 kHz square-wave signal is applied to the Adret frequency synthesizer in order to modulate the reference frequency.

The detection of the submillimeter power is achieved with a liquid helium cooled InSb detector. After synchronous detection at 25 kHz the signal is processed by a dedicated microprocessor system, which ensures in addition to the control of the frequency scans, multichannel averaging, base line suppression, numerical smoothing, and line center frequency measurement.

The ions are produced in a negative glow discharge lengthened by a longitudinal magnetic field¹⁶ which can be varied up to 300 G. The coil can be cooled with liquid nitrogen. This type of discharge increases the positive ions density

and gives absorption signals several orders of magnitude greater than in a normal positive column. Moreover, observation of signal variation versus the magnetic field enables discrimination of signals originating from molecular ions among absorptions from neutral species.

The spectra are observed by discharging mixtures of $\text{H}_2(\text{D}_2)$, CO_2 and argon as buffer gas. The optimum pressure conditions are: $P(\text{H}_2 \text{ or } \text{D}_2) = 6$ mTorr and $P(\text{CO}_2) = 1.5$ mTorr, with a total gas pressure of 15 mTorr. In these conditions the discharge current is 4 mA for a dc voltage of 2500 V and a magnetic field of 250 G.

The temperature of the cell is kept at 220 K by flowing ethyl alcohol cooled with liquid nitrogen through a cooling jacket around the cell.

Figure 2 shows a typical recording obtained after averaging of 100 scans and a 25 points numerical smoothing.

RESULTS

Protonated carbon dioxide is a very slightly asymmetric prolate rotor. Owing to the large value of the rotational constant A , only two different types of transitions can be observed in the frequency range of our submillimeter wave source: a -type R branch transitions and b -type P or R branch transitions.

The *ab initio* values of the a and b components of the dipole moment⁸ are roughly in the same ratio as those measured for the isoelectronic molecule HNCO^{17} and, as a consequence, the b -type spectrum would be intense enough to be detected. However, the frequencies of these lines cannot be accurately predicted with our results and have not been searched for.

The a -type ${}^9R_{K_a}$ branches occur at intervals approximately equal to $(B + C)$ and four branches characterized by $15 < J < 18$ can be observed for HCO_2^+ in the frequency range covered by our spectrometer.

Our previous measurements on HCO_2^+ ($K_a = 0$ and 2 for $J = 15$ and 16 transitions),⁵ together with the three astrophysical lines,⁴ gave us an approximate determination of B and C rotational constants and of D_J and D_{JK} centrifugal distortion constants. By using these values, the other unknown low K_a transitions can be predicted with sufficient

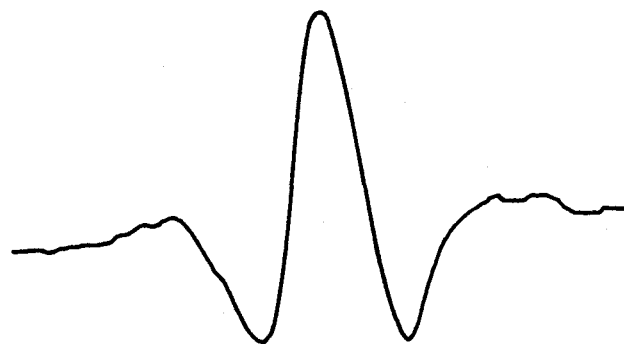


FIG. 2. Observed $17(0,17) \leftarrow 16(0,16)$ rotational transition of HCO_2^+ . The lock-in time constant was 3 ms and the signal was averaged 100 times. The width of the region shown is 10 MHz.

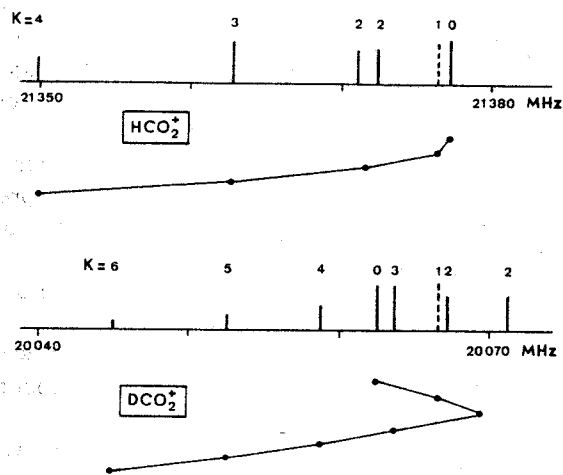


FIG. 3. Reduced K_a Fortrat diagram for the $J = 18 \leftarrow 17$ a -type R branch transitions of HCO_2^+ and DCO_2^+ . In case of the $K_a = 1$ and 2 doublets, the average position is plotted.

accuracy to allow their search with a phase-locked BWO to be carried out.

The large value of A causes the rotational level energies to increase rapidly with K_a and, consequently, their populations and line intensities to fall off sharply. Therefore, only the transitions with $K_a \leq 5$ have been observed.

For each $J \rightarrow J + 1$ transition, the K_a components are widely split by a large centrifugal distortion effect and shifted towards the low frequencies with increasing K_a . This effect is displayed on the reduced Fortrat diagram of Fig. 3.

The measured frequencies are given in Table I. They are the mean values of several up and down frequency sweeps, and the largest deviations have been taken as standard errors.

For DCO_2^+ , the experiments were initiated with free running BWO. The frequency range to be scanned was estimated by taking the rotational constants from recent *ab initio* calculations¹¹ and the main centrifugal distortion constants from DNCO.¹⁸ Some weak lines were found 500 MHz below the predicted frequencies for the $J = 20 \leftarrow 19$ components, and were then measured with the phase-locked system. A number of components were finally measured for $16 < J < 19$. Their assignment could not be grounded on intensity considerations because, since the $K = 3$ doublets were experimentally unresolved, the intensities of the $K = 0, 2,$ and 3 components were expected to be nearly equal. As the frequencies within a K_a subbranch can be expressed as a function of the effective parameters B_{eff} and D_{eff} as

$$F = 2 B_{\text{eff}}(J + 1) - 4 D_{\text{eff}}(J + 1)^3, \quad (1)$$

a graphical method has been used to order all the measured frequencies: $F/J + 1$ has been plotted vs $(J + 1)^2$, and the components belonging to the same K_a subbranch were located on straight lines. The frequencies were then fitted separately for each K_a subbranch in order to determine the effective parameters B_{eff} and D_{eff} . They are presented in Table II, together with those obtained for HCO_2^+ . In Fig. 4, the B_{eff} values are plotted vs K_a^2 . For a normal semirigid molecule,

TABLE I. Observed and calculated rotational transitions of HCO_2^+ in the ground vibrational state (in MHz).

$J'(K'_a, K'_c) - J''(K''_a, K''_c)$	Observed ^a	Obs-Calc
4(0,4)-3(0,3)	85 530.680(150) ^{b,c}	-0.825
5(0,5)-4(0,4)	106 913.360(190) ^{b,c}	-0.196
6(0,6)-5(0,5)	128 294.890(410) ^{b,c}	-0.166
16(0,16)-15(0,15)	342 055.619(50)	0.047
16(1,15)-15(1,14)	343 352.642(50)	0.035
16(1,16)-15(1,15)	340 725.533(50)	-0.031
16(2,14)-15(2,13)	341 969.882(50)	-0.045
16(2,15)-15(2,14)	341 952.695(50)	-0.021
16(3,13)-15(3,12)	341 813.852(50) ^d	0.002
16(3,14)-15(3,13)	341 813.852(50) ^d	0.022
16(4,12)-15(4,11)	341 612.601(70)	-0.009
16(5,11)-15(5,10)	341 339.421(150)	-0.168
17(0,17)-16(0,16)	363 423.788(50)	0.034
17(1,16)-16(1,15)	364 803.517(50)	-0.061
17(1,17)-16(1,16)	362 012.573(50)	0.031
17(2,15)-16(2,14)	363 337.189(50)	0.009
17(2,16)-16(2,15)	363 316.543(50)	0.015
17(3,14)-16(3,13)	363 169.696(50) ^d	0.034
17(3,15)-16(3,14)	363 169.696(50) ^d	0.061
17(4,13)-16(4,12)	362 955.709(70)	0.010
18(0,18)-17(0,17)	384 790.068(50)	0.003
18(1,17)-17(1,16)	386 252.953(60)	-0.038
18(1,18)-17(1,17)	383 297.966(50)	-0.032
18(2,16)-17(2,15)	384 703.374(50)	0.008
18(2,17)-17(2,16)	384 678.869(50)	0.026
18(3,15)-17(3,14)	384 524.015(50) ^d	-0.086
18(3,16)-17(3,15)	384 524.015(50) ^d	-0.050
18(4,14)-17(4,13)	384 297.403(70)	0.014
19(0,19)-18(0,18)	406 154.381(50)	-0.014
19(1,19)-18(1,18)	404 581.815(60)	-0.029
19(2,17)-18(2,16)	406 068.468(50)	0.047
19(2,18)-18(2,17)	406 039.586(50)	0.013
19(3,16)-18(3,15)	405 877.049(60) ^d	-0.037
19(3,17)-18(3,16)	405 877.049(60) ^d	0.010
19(4,15)-18(4,14)	405 637.591(70)	-0.006
19(5,14)-18(5,13)	405 313.305(150)	0.137

^a The numbers in parentheses are the estimated uncertainties in units of the last digits.

^b Astrophysical measurements, Ref. 4.

^c Not included in the fit.

^d Only one value was fitted to the center of the doublet (see the text) but the obs-calc values were calculated after the fit for each component.

TABLE II. Effective rotational parameters from $^aR_{K_a}$ branches of HCO_2^+ and DCO_2^+ in the ground vibrational state.

K_a	HCO_2^+		DCO_2^+	
	B_{eff} (MHz)	D_{eff} (kHz)	B_{eff} (MHz)	D_{eff} (kHz)
0	10 691.590 85(61) ^b	4.595(1)	10 036.3447(16)	7.916(2)
1 u^a	10 731.732 4(96)	3.834(17)	10 099.8226(67)	4.447(10)
1 F^a	10 649.584 4(45)	3.732(7)	9 972.1487(27)	4.145(4)
2 u^a	10 687.892 4(20)	2.604(3)	10 035.0118(27)	-0.871(4)
2 F^a	10 687.898 5(21)	3.665(3)	10 035.0527(27)	3.891(4)
3	10 683.411 2(59)	3.375(9)	10 033.4053(53)	2.506(7)
4	10 677.150 5(16)	3.431(3)	10 031.1022(37)	2.781(5)
5			10 028.0703(22)	2.881(3)
6			10 024.3150(66)	2.950(9)

^a The rotational and distortion constants for the upper and lower components of the K doublets are listed.

^b The numbers in parentheses denote one standard deviation in unit of the last quoted digits.

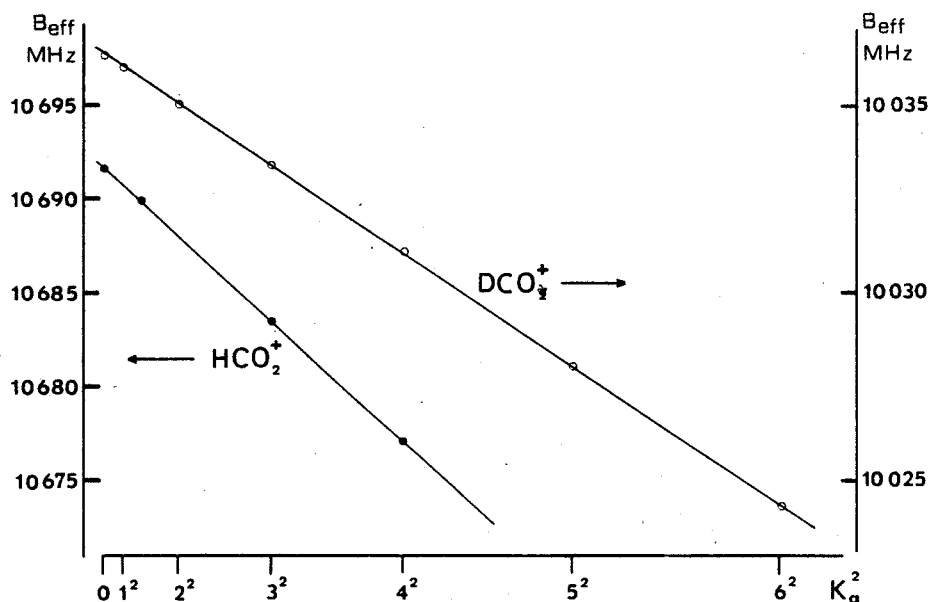


FIG. 4. Dependence of the effective rotational constant B_{eff} on the quantum number K_a for HCO_2^+ and DCO_2^+ .

this effective parameter should show an almost linear dependence on K_a^2 . By trying the different possible values of K_a for each subbranch, all lines were finally identified. Figure 4 shows also that no strong accidental resonance due to centrifugal distortion coupling occurs in HCO_2^+ and DCO_2^+ , as is the case in HNCO .¹⁹ Moreover, the D_{eff} values obtained for HCO_2^+ and DCO_2^+ have the same order of magnitude as those observed for HNCO ¹⁹ and DNCO (as determined by using the results given in Ref. 18) and show the same variations with K_a .

The reduced Fortrat diagram of Fig. 3 shows that for the deuterated compound, the lines form a bandhead towards high frequency, which explains the difficulties encountered in the identification. This feature has been also observed in DNCO .¹⁷

Table III presents all the DCO_2^+ frequencies measured in the same conditions as for HCO_2^+ .

ANALYSIS

For slight asymmetric molecules with large values of A , high rotational energies, and important centrifugal distortion effects, high-order terms have to be included in the Hamiltonian to fit the lines arising from high K_a rotational levels. However, as only one type of transition with $\Delta K_a = 0$ has been observed, some low-order distortion constants such as D_K and H_K cannot be determined.

The basic Hamiltonian used in the analysis is Watson's S -reduced Hamiltonian.²⁰ As it contains only terms up to the sixth order, some higher order diagonal distortion terms have to be added.

In order to carefully analyze this model, lines corresponding to increasing K_a values were successively included in the fit to determine successive higher and higher centrifugal distortion constants. The basic idea was to introduce new parameters only if they were corrections to well determined lower order constants, and to fix to zero those which were poorly determined (≈ 3 times the standard error).

Finally, the Hamiltonian which has been used has the following form:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & [A - \frac{1}{2}(B + C)]\hat{P}_z^2 + \frac{1}{2}(B + C)\hat{P}^2 + \frac{1}{4}(B - C) \\ & \times (\hat{P}_+^2 + \hat{P}_-^2) - D_J\hat{P}^4 - D_{JK}\hat{P}^2\hat{P}_z^2 + d_1\hat{P}^2 \\ & \times (\hat{P}_+^2 + \hat{P}_-^2) + d_2(\hat{P}_+^4 + \hat{P}_-^4) + H_{KJ}\hat{P}^2\hat{P}_z^4 \\ & + h_2\hat{P}^2(\hat{P}_+^4 + \hat{P}_-^4) - L_{KJ}\hat{P}^2\hat{P}_z^6 + S_{KJ}\hat{P}^2\hat{P}_z^8, \end{aligned}$$

where the ladder operators are given by $\hat{P}_{\pm} = \hat{P}_x \pm i\hat{P}_y$ and where \hat{P} , \hat{P}_x , \hat{P}_y , and \hat{P}_z are the operators for the total angular momentum and its components, respectively. The rotational coefficients A , B , and C are Watson's reduced constants in the I' axis representation. D_J , D_{JK} , d_1 , and d_2 are quartic centrifugal distortion constants, while H_{KJ} and h_2 are the only sextic distortion constants used in this Hamiltonian. The L_{KJ} and S_{KJ} coefficients are, respectively, eighth and tenth order constants.

The parameters have been determined in a least-squares procedure, where the observed frequencies are weighted according to the reciprocal quadratic error on their measurements.

As for the two species the $K_a = 3$ doublets could not be resolved, the measured frequency has been compared in the fit to the calculated center frequency of the doublet. However, in Tables I and III the obs - calc values for these lines are calculated for each component.

To fit the HCO_2^+ spectrum up to $K_a = 5$ within the experimental accuracy (see Table I) all the constants except the h_2 sextic term were needed, and are given in Table IV. The determined A value must be considered only as effective because it includes some undetermined centrifugal distortion contributions, which are probably large if we refer to HNCO .¹⁸ Amano and Tanaka⁶ have recently obtained a more precise value for A from infrared measurements, but

TABLE III. Observed and calculated rotational transitions of DCO₂⁺ in the ground vibrational state (in MHz).

$J'(K'_a, K'_c) - J''(K''_a, K''_c)$	Observed ^a	Obs-Calc
17(0,17)-16(0,16)	341 080.151(50) ^b	1.003
17(1,16)-16(1,15)	343 306.529(50)	-0.052
17(1,17)-16(1,16)	338 971.582(50)	-0.035
17(2,15)-16(2,14)	341 207.506(50)	0.003
17(2,16)-16(2,15)	341 115.345(50)	0.056
17(3,14)-16(3,13)	341 086.506(50) ^c	-0.211
17(3,15)-16(3,14)	341 086.506(50) ^c	0.136
17(4,13)-16(4,12)	341 002.799(70)	0.066
17(5,12)-16(5,11)	340 897.778(80)	-0.140
18(0,18)-17(0,17)	361 123.769(50) ^b	1.036
18(1,17)-17(1,16)	363 489.886(50)	0.011
18(1,18)-17(1,17)	358 900.685(50)	0.023
18(2,16)-17(2,15)	361 280.776(50)	0.044
18(2,17)-17(2,16)	361 171.103(50)	-0.017
18(3,15)-17(3,14)	361 144.170(50) ^c	-0.221
18(3,16)-17(3,15)	361 144.170(50) ^c	0.244
18(4,14)-17(4,13)	361 054.839(70)	0.126
18(5,13)-17(5,12)	360 943.310(70)	-0.119
18(6,12)-17(6,11)	360 806.532(100)	0.042
19(0,19)-18(0,18)	381 163.928(50) ^b	1.011
19(1,18)-18(1,17)	383 671.296(50)	0.056
19(1,19)-18(1,18)	378 827.916(70)	-0.006
19(2,17)-18(2,16)	381 354.340(50)	-0.007
19(2,18)-18(2,17)	381 225.245(50)	-0.014
19(3,16)-18(3,15)	381 200.694(50) ^c	-0.305
19(3,17)-18(3,16)	381 200.694(50) ^c	0.307
19(4,15)-18(4,14)	381 105.601(70)	0.110
19(5,14)-18(5,13)	380 987.599(80)	-0.089
19(6,13)-18(6,12)	380 842.996(130)	0.033
20(0,20)-19(0,19)	401 200.483(50) ^b	0.969
20(1,19)-19(1,18)	403 850.545(50)	-0.024
20(1,20)-19(1,19)	398 753.306(50)	0.007
20(2,18)-19(2,17)	401 428.349(50)	-0.021
20(2,19)-19(2,18)	401 277.605(50)	-0.003
20(3,17)-19(3,16)	401 256.004(50) ^c	-0.482
20(3,18)-19(3,17)	401 256.004(50) ^c	0.315
20(4,16)-19(4,15)	401 155.085(70)	0.084
20(5,15)-19(5,14)	401 030.623(70)	0.000
20(6,14)-19(6,13)	400 878.205(120)	0.119

^a The numbers in parentheses are the estimated uncertainties in unit of the last digits.

^b Not included in the fit.

^c Only one value was fitted to the center of the doublet (see the text), but the obs-calc values were calculated after the fit for each component.

still without determining D_K and H_K . Fixing A to their value in our fit, and varying D_K did not lead to D_K determination, and increased the standard deviation. Although much less accurate, the A value determined from the submillimeter data agree with the infrared result within one standard deviation. More precise results would be obtained by fitting together these different types of data.

The three astrophysical measurements for HCO₂⁺ were not included in the fit because they were only poorly measured. For the $J = 4 \leftarrow 3$ line, the difference $f_m - f_c$ is especially large (0.8 MHz) and greater than the announced uncertainty on the radioastronomical measurement. It corresponds to an error of 3 km/s on the source velocity, and new investigations on this line could be of interest.

For DCO₂⁺, it has been more difficult to find a set of parameters which reproduce the spectrum within the experi-

TABLE IV. Spectroscopic constants for the ground vibrational state of HCO₂⁺ and DCO₂⁺ using extended Watson's S -reduced Hamiltonian in the I' -axis representation.

	HCO ₂ ⁺	DCO ₂ ⁺
A (MHz)	788 629(3070) ^a	433 038(178)
B (MHz)	10 773.7221(89)	10 163.9589(91)
C (MHz)	10 609.4435(87)	9 908.6414(92)
D_J (kHz)	3.5029(33)	3.0999(36)
D_{JK} (kHz)	935.0(18)	319.87(12)
d_1 (kHz)	-0.0426(70)	-0.1294(63)
d_2 (kHz)	-0.0145(22)	-0.0738(67)
H_{KJ} (Hz)	3 786(314)	-364.4(40)
h_2 (Hz)	0 ^b	0.057(12)
L_{KJ} (Hz)	79(19)	0 ^b
S_{KJ} (Hz)	1.79(38)	0 ^b
κ	-0.9996	-0.9988
Number of lines used in the fit	29	31
Standard deviation (kHz)	44.5	61.6

^a The numbers in parentheses denote one standard deviation in unit of the last quoted digits.

^b These constants were poorly determined and were, therefore, set equal to zero.

mental accuracy. The best results have been obtained without the higher order terms L_{KJ} and S_{KJ} for $K_a < 6$, but were not completely satisfactory (standard deviation of 220 kHz). Nevertheless, this result shows that the centrifugal distortion development converges more rapidly for the deuterated species than for the parent molecule, as expected from analysis of HNCO/DNCO behavior.

In order to obtain a better standard deviation, each K_a subbranch was successively excluded from the fit. The best result (61.6 kHz) was obtained by excluding the $K_a = 0$ lines. With the corresponding set of molecular parameters, which is given in Table IV, these frequencies were predicted 1 MHz below the measured frequencies. This shift cannot be ascribed to experimental errors, since all the lines were measured with the same equipment, and during the same experimental run. The effect of deuterium nuclear spin can also be ruled out, as the hyperfine structure is very small and could only induce an unresolved multiplet pattern.

Owing to the limited set of available data, no explanation has been found to these discrepancies, and more information, especially from other types of spectra (IR and/or μ_b -type rotational transitions) are highly desirable to elucidate this problem.

Finally, Table V gives some predicted frequencies of HCO₂⁺ and DCO₂⁺ for lower J values and for $K_a = 0$ and 1 which are of potential astrophysical interest. These predictions have been calculated with the parameters determined in the least-squares procedure and also with the B_{eff} and D_{eff} values given in Table II.

TABLE V. Frequency prediction for some transitions of astrophysical interest for HCO₂⁺ and DCO₂⁺.

$J'(K'_a, K'_c) \rightarrow J''(K''_a, K''_c)$	HCO ₂ ⁺		DCO ₂ ⁺	
	With the constants of Table IV	With the effective parameters of Table II	With the constants of Table IV	With the effective parameters of Table II
4(0,4)–3(0,3)	85 531.505	85 531.550	80 288.452	80 288.731
4(1,3)–3(1,2)	85 852.809	85 852.878	80 797.416	80 797.442
4(1,4)–3(1,3)	85 195.716	85 195.720	79 776.213	79 776.128
5(0,5)–4(0,4)	106 913.556	106 913.611	100 359.140	100 359.489
5(1,4)–4(1,3)	107 315.325	107 315.407	100 995.972	100 996.002
5(1,5)–4(1,4)	106 493.974	106 493.978	99 719.515	99 719.414
6(0,6)–5(0,5)	128 295.056	128 295.120	120 428.879	120 429.297
6(1,5)–5(1,4)	128 777.382	128 777.476	121 193.996	121 194.029
6(1,6)–5(1,5)	127 791.784	127 791.788	119 662.316	119 662.203
7(0,7)–6(0,6)	149 675.896	149 675.968	140 497.478	140 498.102
7(1,6)–6(1,5)	150 238.890	150 238.993	141 391.381	141 391.415
7(1,7)–6(1,6)	149 089.056	149 089.061	139 604.517	139 604.395
8(0,8)–7(0,7)	171 055.965	171 056.043	160 564.749	160 565.303
8(1,7)–7(1,6)	171 699.756	171 699.866	161 588.021	161 588.054
8(1,8)–7(1,7)	170 385.702	170 385.707	159 546.018	159 545.890
9(0,9)–8(0,8)	192 435.154	192 435.236	180 630.500	180 631.121
9(1,8)–8(1,7)	193 159.890	193 160.003	181 783.808	181 783.839
9(1,9)–8(1,8)	191 681.631	191 681.637	179 486.719	179 486.590
10(0,10)–9(0,9)	213 813.352	213 813.437	200 694.544	200 695.230
10(1,9)–9(1,8)	214 619.199	214 619.312	201 978.637	201 978.664
10(1,10)–9(1,9)	212 976.755	212 976.760	199 426.520	199 426.394

ACKNOWLEDGMENTS

This work was partially supported by the Centre National de la Recherche Scientifique (ATP no. 938.12) and by the Etablissement Public Régional Nord-Pas de Calais. It has been made possible by the loan of the backward wave oscillator of the Centre Commun de Mesures de l'Université de Lille. We are grateful to P. Rosseels for the realization of the BWO phase-locked system and to M. Denis for experimental assistance. We wish to thank Dr. T. Amano for communicating his results before publication and Professor B. Van Eijck for helpful discussions.

¹C. M. Leung, E. Herbst, and W. F. Huebner, *Astrophys. J. Suppl. Ser.* **56**, 231 (1984).

²E. Herbst, S. Green, P. Thaddeus, and W. Klemperer, *Astrophys. J.* **215**, 503 (1977).

³B. E. Turner, *Astrophys. J.* **193**, L83 (1974).

⁴P. Thaddeus, M. Guélin, and R. A. Linke, *Astrophys. J.* **246**, L41 (1981).

⁵M. Bogey, C. Demuynck, and J. L. Destombes, *Astron. Astrophys.* **138**, L11 (1984).

⁶T. Amano and K. Tanaka, *J. Chem. Phys.* **82**, 1045 (1985).

⁷H. Pritchard, J. C. J. Thynne, and A. G. Harrison, *Can. J. Chem.* **46**, 2141 (1968).

⁸S. Green, H. Schor, P. Siegbahn, and P. Thaddeus, *Chem. Phys.* **17**, 479 (1976).

⁹U. Seeger, R. Seeger, J. A. Pople, and P. Von R. Schleyer, *Chem. Phys. Lett.* **55**, 399 (1978).

¹⁰D. J. De Frees, G. H. Loew, and A. D. Mc Lean, *Astrophys. J.* **254**, 405 (1982).

¹¹M. J. Frisch, H. F. Schaefer, and J. S. Binkley (to be published).

¹²M. Bogey, C. Demuynck, M. Denis, J. L. Destombes, and B. Lemoine, *Astron. Astrophys.* **137**, L15 (1984).

¹³M. Bogey, C. Demuynck, M. Denis, and J. L. Destombes, *Astron. Astrophys.* **148**, L11 (1985).

¹⁴P. Goy, C. Fabre, M. Gross, and S. Haroche, *J. Phys. B* **13**, L83 (1980).

¹⁵E. Bava, A. Godone, and G. D. Rovera, *Infrared Phys.* **23**, 157 (1983).

¹⁶F. C. De Lucia, E. Herbst, G. M. Plummer, and G. A. Blake, *J. Chem. Phys.* **78**, 2312 (1983).

¹⁷W. H. Hocking, M. C. L. Gerry, and G. Winnewisser, *Can. J. Phys.* **53**, 1869 (1975).

¹⁸K. Yamada, *J. Mol. Spectrosc.* **79**, 323 (1980).

¹⁹K. Yamada, *J. Mol. Spectrosc.* **81**, 139 (1980).

²⁰J. K. G. Watson, in *Vibrational Spectra and Structure*, edited by J. R. Durig (Elsevier, Amsterdam, 1977), Vol. 6, pp. 2–89.

Article n° 20

"Système à microprocesseur pour le contrôle et l'acquisition de données dans un spectromètre millimétrique".

A paraître dans : Journal of Physics E - (Scientific Instruments) -

Résumé :

On décrit un spectromètre millimétrique contrôlé par un système à microprocesseur dédié. Ce système, construit autour d'un microprocesseur Intel 8085 A, assure l'acquisition, la numérisation et le stockage de signaux spectroscopiques périodiques et exécute sur les données stockées différents traitements automatiques du signal tels que lissage, suppression de la ligne de base et calcul de fréquence. Des résultats nouveaux concernant le spectre millimétrique de CO dans des états de vibration très élevés ($v \leq 40$) et le spectre de rotation de C_3O sont présentés afin d'illustrer les avantages de ce système pour l'étude d'espèces transitoires.

Microprocessor system for control and data acquisition
in a millimeter wave spectrometer

M. BOGEY, C. DEMUYNCK, J.L. DESTOMBES
and J.M. LAPAUW

Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne
Associé au C.N.R.S.
Université de LILLE I
59655 VILLENEUVE D'ASCQ CEDEX - FRANCE

Short title : Microprocessor control of a millimeter
wave spectrometer

PACS number : 06.50. Dc - 33.20 . Bx -
52.80. Pi -

ABSTRACT

A description of a millimeter wave spectrometer controlled by a dedicated microprocessor system is given. This system, built around an Intel 8085 A microprocessor, samples, digitizes and stores the spectroscopic repetitive waveform and executes on the stored data some automatic data processings such as smoothing, base line suppression and frequency calculation. New results on the millimeter wave spectrum of CO in very high vibrational states ($v \leq 40$) and on the rotational spectrum of C₃O are briefly given as an illustration of the use of this system for the study of transient species.

INTRODUCTION.

Millimeter and submillimeter wave spectroscopy of transient molecules, free radicals and molecular ions is a field in rapid expansion. This is partly due to the use of new efficient methods of in-situ production, but also to the development of spectrometers with high sensitivity and resolution.

The need of high sensitivity has prompted the experimentalist to use millimeter wave sources phase locked to a digitally programmable source, and to use digital averaging of a number of frequency scans. This is generally done by means of a commercial microcomputer system which controls the whole spectrometer and provides further useful advantages for data processing and reduction (Winnewisser 1971, Winnewisser and Winnewisser 1974, Woods and Dixon 1974, Endo et al 1981, Schäfer and Winnewisser 1983).

In this paper, we describe an alternative low cost method based on a dedicated microprocessor system which insures data acquisition and processing under the direction of a specialized signal processing software. It samples, digitizes and stores the spectroscopic repetitive waveform to improve the S/N ratio. It executes on the stored data some automatic data processings, such as smoothing, base-line suppression and frequency calculation.

When more important data processing is needed, the spectroscopic data can also be transferred to an external computer.

The use of this system in the spectroscopic characterization of a CO plasma is illustrated by new results on the rotational spectrum of CO in very high vibrational states ($v \leq 40$) and by extension of the millimeter wave spectrum of the recently discovered C_3O molecule (Brown et al. 1983).

I. MILLIMETER WAVE SPECTROMETER.

Fig. 1 gives a block diagram of the millimeter wave spectrometer. The millimeter wave power is obtained by harmonic generation using a commercial multiplier (Custom Microwave) equipped with a Schottky barrier diode. Detection is achieved by an InSb detector (Advanced Kinetics).

The harmonic generator is driven by phase locked klystrons : an ADRET synthesizer (6100 B) generates a frequency F_A in the range 100 to 110 MHz, which is used to phase lock a solid state oscillator (Autolock AL 500 XE) operating in the 4.8 to 5.3 GHz frequency range. Frequency scan is obtained by sweeping the interpolator of the synthesizer under the control of the microprocessor system. The frequency F_S of the solid state source is then harmonically mixed with the frequency F_K of the klystron (50 to 80 GHz) and the + 30 MHz beat is used to phase lock the klystron through a phase-lock stabilizer (SCHOMANDL FDS 30). A frequency modulation ($f = 12.5$ kHz) is applied to the klystron by modulating the 10 MHz f_i reference frequency of the FDS 30 synchriminator. The frequency of the millimeter wave output is then given by :

$$F = N(nF_S + 3 f_i)$$

with $F_S = 48 F_A$

where N is the harmonic rank generated by the multiplier (typically $2 \leq N \leq 7$) and n is the harmonic rank between solid state source and klystron frequencies ($10 \leq n \leq 16$).

The power level which is of the order of 100 mW in the fundamental range of the klystrons, can be below 1 μ W for the highest frequencies generated by multiplication.

Variations of the millimeter wave power with frequency lead to a base line which severely limits the sensitivity. In order to increase the Signal/Baseline ratio necessary to observe very weak lines, a bidirectionnal square wave modulation is used (Nagourney 1978). However to avoid the loss of sensitivity due to low frequency spurious signals often observed in plasmas, it is advantageous to sweep the source frequency at a rate in the 1 to 10 Hz range. The signal is then processed by a phase sensitive detection (time constant < 3 ms) followed by multichannel averaging.

Tests of sensitivity of the whole system have been carried out on OSC isotopic forms. For example the $J = 8 \leftarrow 7$ line of $^{18}\text{O}^{13}\text{C}$ S in ν_2 state at 91161.2 MHz (absorption coefficient $\alpha = 4.4 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$) has been observed

with a S/N ratio of 3 after an averaging of 2 mn. However, as the system is mainly devoted to the study of unstable molecules, the software description given below will be illustrated by the observation in an electric discharge of the $J = 23 \rightarrow 22$ C_3O line at 221 262.996 MHz.

II. MICROPROCESSOR SYSTEM HARDWARE.

The hardware is built around the INTEL 8085 A microprocessor and INTEL family peripheral components. The hardware configuration is shown in fig. 2. It includes :

- a keyboard and a display unit : an interactive keyboard is used to run or stop programs and to enter parameters in the different sequences of the data acquisition process. Six "7 LED segments" are available for displaying parameter values or mnemonics of the running program.

- a parallel bus driver and a System bus : as the 8085 is not able to drive many TTL loads, it is necessary to provide a parallel bus buffer which drives a system bus where all boards can be connected.

- 8 kbytes RAM for waveform and data storage

- 12 kbytes EPROM for resident software in machine language

- a sample - hold circuit and a 8 bit analog to digital converter which digitize the spectroscopic waveform after several stages of amplification.

- a 8 bit microprocessor compatible digital to analog converter which displays the waveform storage on the oscilloscope Y channel.

- a 10 bit microprocessor compatible, digital to analog converter which provides the sweep signal to the oscilloscope X channel and after amplification, the command signal for the interpolation oscillator of the synthesizer.

- a parallel interface and a frequency counter for the measurement of the different frequencies (F_a, f_i) needed by the microprocessor to calculate the line center frequency.

- a serial input - output data line to send and receive the serial bit strings which encode data characters to and from typewriter (Digital LA 34) as shown in fig. 2.

- a 16 bit output parallel interface board used to transfer data to an external computer when more important processing is required.

III. MICROPROCESSOR SYSTEM SOFTWARE

All programs used in the microprocessor system have been developed on an Intellect Microcomputer development system and object code files have been transferred to an universal programmer (Intel IUP 200) to store programs and data into EPROM devices. These EPROM are set up on the 12 kbytes EPROM board of the microprocessor system.

When the RESET key is pressed a boot straps allow the monitor program to be run. This monitor called "CODE" initializes the different peripheral circuits. Each key is dedicated to one program and when a key is pressed the display shows the mnemonics of the program to be executed (ACCL, LISS, FTOP,...). When the running program is terminated the microprocessor comes back in the monitor CODE and expects a new command. If the user wants to stop a running program, he can press on the RST 7.5 INTERRUPT key which transfers control to the monitor CODE.

The programming flowchart shows the different run phases of the data acquisition process (fig. 3 and fig. 4).

A - Spectroscopic waveform acquisition and digitizing.

The spectroscopic waveform is obtained by symmetrical positive and negative sweep. The sampling rate can be selected from 40 μ s to 1 ms by frequency step. A 8 bit digitizer assigns to each frequency step a digital value corresponding to one of 256 possible levels. The microprocessor system memory then stores this digital value as an element in an array of 256, 512 or 1024 elements. "SINGLE SWEEP" in fig. 4 shows an example with twice 512 elements.

The data acquisition process is initiated by the basic signal averager "ACCL". This program executes the sum on two bytes (65 536 levels) of 256 symmetrical sweeps and automatically displays the most significant byte result. A typical "ACCL" result after 256 symmetrical sweeps (total duration 256 s) is shown in fig. 4.

Two programs can be used to subtract the base line from stored waveform. Each procedure has its own set of particular properties and one or the other can be chosen according to the experimental data. "TOSDF" is a simple determination and subtraction of the average slope of the base line. "LIBASE" uses a low pass digital filter with a variable cut off frequency. This cutoff frequency is the lowest around the line center. The result of such a base line subtraction is shown in fig. 4, "LIBASE".

If the S/N ratio is not good enough after this first run phase, then the user can press the "ACCL" key again to continue the basic averaging, else he can press the "CALE" key described in § B.

B - Waveform processing.

"CALE" is a simple procedure which moves the 8 most significant bits of the stored waveform to the most significant byte of the system memory. This is shown in fig. 3, "CALE". The "LISS" program smooths the spectroscopic waveform according to the well known method of SAVITZKY and GOLAY (Savitzky and Golay 1964, Enke and Nieman 1976). Smoothed data do not contain any additional information and this treatment does not alter the line center frequency. Smoothing reduces the noise content of the measured signal and makes the data more convenient for the next FTOP procedure.

C - Frequency measurement.

"FTOP" procedure displays on an oscilloscope the signal stored as shown on fig. 4 "LISSAGE". With the keyboard the user can input the markers which limit the frequency range where the line center will be searched for. With these markers, doublets or multiplets can be separated. Then the procedure determines the 8 points on the line profile corresponding to the four specified fractions, $1/2$, $3/4$, $7/8$, $15/16$ of the amplitude of the line (Winnewisser and Winnewisser 1974). For each of these points it measures and stores the corresponding frequencies F_A and f_i which are necessary to calculate the source frequencies in the next "TTYF" program.

The "TTYF" interactive program prints on the type writer some general informations (date, molecule name, experimental conditions) already stored in the microprocessor system memory by a previous program and accepts from the type-writer special specifications about line identification and harmonic ranks used. With the previous measurements of F_A and f_i obtained in the "FTOP" procedure, the frequencies corresponding to the line center and to half maximum are calculated for the positive and negative sweeps. These frequencies are determined with twelve significant digits using the formula given above (§ I). The reproducibility in the line position depends on the S/N ratio, but is typically ± 10 kHz in the 100 to 250 GHz frequency range.

The total time necessary for base line suppression smoothing and frequency calculation is of the order of 120 s.

A number of duty programs are also used in the microprocessor system. "ZERO" and "SCOP" are respectively used to reset or display all or part of the system memory. "TABLI" allows the waveforms stored in the system memory to be output to a X,Y recorder. "OUT HP" can transfer data stored in the system memory to a computer. The recordings presented in fig. 4 have been obtained by using the printer of a HP 86 A computer, the waveforms being previously transferred from system memory to computer memory.

Additional information on hardware and all the software are available from the author (JL) upon request.

IV. APPLICATION TO THE SPECTROSCOPIC STUDY OF A CO PLASMA.

Discharge in pure CO or CO + He mixtures are currently used in millimeter wave spectroscopy as sources of Carbon atom to produce radicals and molecular ions such as CH (Bogey et al 1983 a), CN (Bogey et al 1984 b), CO^+ (Bogey et al 1983 b), HCS^+ (Gudeman et al 1981). It is then of interest to spectroscopically characterize the molecular species appearing in a CO or CO + He discharge. Previous works have led to the detection of millimeter wave spectrum of the $COa^3\Pi$ metastable electronic state (Saykally et al to be published).

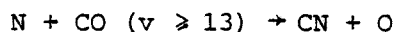
The discharge system used in this work has been described elsewhere (Bogey et al. 1983 b) and mainly consists in a pyrex absorption cell ($L = 1m$;

i.d = 5 cm) where an electrodeless discharge is excited by means of a RF oscillator ($f = 50$ MHz, $P_{\max} = 1$ kW). The maximum power density is 0.2 W cm^{-3} and the electron density is in the range 1 to $8 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$, depending on the nature of the gases.

A - Highly excited vibrational states of CO.

The study of the CN radical produced by a RF discharge in $\text{CO} + \text{N}_2 + \text{He}$ had shown that there was a considerable vibrational excitation in this type of discharge (Bogey et al. 1984). By using a LN_2 cooled mixture of CO and He, it has been possible to investigate the rotational spectrum of CO in very high vibrational levels up to $v = 40$. The best condition were $p_{\text{CO}} = 80$ mtorr, $p_{\text{He}} = 200$ mtorr. The measured frequencies are given in Table I first column. The second column gives the frequencies calculated with the most accurate molecular constants available up to now (Guelachvili et al. 1983). We note a discrepancy increasing with v , up to 7.4 MHz for the highest v value. This discrepancy is much higher than the experimental uncertainty and one can expect a significant improvement of some Dunham coefficients by a global fit including the IR results and the millimeter wave measurements presented here. Such work is in progress.

The high vibrational excitation of CO can be responsible of the formation of CN when N_2 is added to the discharge, via the exothermic reaction (Taieb and Legay 1970) :



However processes involving C or C_2 cannot be ruled out since it is known that vibrational excitation of diatomic molecules can be a major process leading to their dissociation (Gorse et al 1984, De Benedictis et al. 1983).

B - The millimeterwave spectrum of the C_3O molecule.

Mass spectroscopic investigation of a plasma of a CO laser showed that relatively complex molecular species can be formed in $\text{CO} + \text{He}$ mixtures

(Volchenok et al 1977). The search for the CCO millimeter wave spectrum by using the frequencies reported by YAMADA et al (to be published) failed, indicating that CCO concentration was lower than 10^9 cm^{-3} . However, we succeeded in the detection of the C_3O tricarbon monoxide produced by discharging a mixture of CO and He ($p_{\text{CO}} = 20 \text{ mtorr}$, $p_{\text{He}} = 20 \text{ mtorr}$) in a cell cooled at LN_2 temperature. From the intensity of the signal, the C_3O density has been estimated to be about $10^9 - 10^{10} \text{ cm}^{-3}$.

The tricarbon monoxide is an unstable molecule only recently observed in the pyrolytic decomposition of Meldrum's acid derivatives, by means of its mass spectrum and microwave spectrum. The C_3O millimeter wave spectrum has been extended in the 120 - 260 GHz frequency range. The measured frequencies are given in Table II, in addition to the lines measured by BROWN et al (Brown et al. 1983). The overall fit of these data leads to the determination of the molecular constants $B = 4\,810.88403 (40) \text{ MHz}$ and $D = 0.7740 (10) \text{ kHz}$. Comparison of these values with the parameters determined by BROWN et al (1983) clearly indicates that the observed spectra are related to the same molecule. The plainness of the precursor used here and the comparison of B and D with *ab initio* calculations (Brown and Rice 1984) lead to a strong additional confirmation that this molecule is indeed C_3O^* . In view of the postulated astrochemical processes (Matthews et al 1984, Herbst et al 1984), it is also significant that this molecule can be produced in hydrogen free mixtures. Investigation of the ^{13}C isotopic species, when the spectra are available, will allow a detailed analysis of the chemical reaction involved in the discharge.

CONCLUSION

Most of the lines presented above could not have been detected by using only phase sensitive detection. Indeed, low frequency plasma instabilities lead to base line fluctuations often greater than the signal searched for. This prevents the use of high time constants needed to obtain the adequate sensitivity. In this view, the fast scanning and digital averaging allowed by

* After this paper has been submitted Tang et al (Tang et al 1985) published the millimeter wave spectrum of C_3O up to 183 GHz. Their results are in good agreement with those presented here.

the device described in this work is a main advantage in the search for very short lived molecules.

A significant improvement in the frequency measurement accuracy is also obtained by the statistical treatment of a number of measurements which is made possible by the speed of data collection and process.

Digital averaging and data processing also significantly improve the performances of the spectrometer, especially in the high frequency range where the low power available causes a drop of sensitivity by several orders of magnitude. The much wider frequency coverage so obtained is actually a considerable bonus when studying light free radicals characterized by widespread rotational spectra.

REFERENCES

- BOGEY M, DEMUYNCK C. and DESTOMBES J.L. 1983 a Λ doubling spectrum of the CH free radical in a RF glow discharge
Chem. Phys. Lett. 100, 105
- BOGEY M, DEMUYNCK C. and DESTOMBES J.L. 1983 b Equilibrium structure of CO^+ from its millimeter wave spectrum. Breakdown of the Born-Oppenheimer approximation.
J. Chem. Phys. 79, 4704
- BOGEY M., DEMUYNCK C. and DESTOMBES J.L. 1984 The millimeter wave spectrum of the $^{13}\text{C}^{14}\text{N}$ radical in its ground state
Can. J. Phys. 62, 1248
- BROWN R.D., EASTWOOD F.W., ELMES PS and GODFREY P.D. 1983 Tricarbon monoxide
J. Am. Chem. Soc. 105, 6496
- BROWN R.D. and RICE EHN 1984 Tricarbon monoxide. A theoretical study
J. Am. Chem. Soc. 106, 6475
- DE BENEDICTIS, CAPITELLI M., CRAMAROSSA F., D'AGOSTINO R., GORSE C. and BRECHIGNAC P. 1983 Vibrational kinetics in liquid nitrogen cooled 5 % CO-He Radio-frequency discharges
Opt. Commun. 47, 107
- ENDO Y, SAITO S and HIROTA E. 1981 Microwave spectra of the HSO and DSO radicals
J. Chem. Phys. 75, 4379
- ENKE C.G. and NIEMAN T.A. 1976 Signal to noise ratio enhancement by least squares polynomial smoothing.
Anal. Chem. 48, 705 A
- GORSE C., CACCIATORE M. and CAPITELLI M. 1984 Kinetic processes in non equilibrium carbon monoxide discharges. I Vibrational kinetics and dissociation rates
Chem. Phys. 85, 165

GUDEMAN G.S., HAESE N.N, PILTCH N.D. and WOODS R.C. 1981 The observation of the $J = 1 - 2$ transition of HCS^+ in a laboratory glow discharge.

Astrophys. J. 246, L 47

GUELACHVILI G., DE VILLENEUVE D., FARRENQ R., URBAN W. and VERGES J. 1983 Dunham coefficients for seven isotopic species of CO

J. Mol. Spectrosc. 98, 64

HERBST E., SMITH D. and ADAMS N.G. 1984 Ion molecule synthesis of C_3O

Astron. Astrophys. 138, L 13

MATTHEWS H.E., IRVINE W.M., FRIBERG P., BROWN R.D. and GODFREY P.D. 1984 A new interstellar molecule : tricarbon monoxide

Nature 310, L125

SAVITZKY A. and GOLAY M.J.E. 1964 Smoothing and differentiation of data by simplified least squares procedures

Anal. Chem. 36, 1627

SAYKALLY R.J., DIXON T.A., ANDERSON T.G., SZANTO P.G. and WOODS R.C. The microwave pure rotational spectrum of the metastable $a^3\pi$ state of Carbon monoxide. To be published.

SCHAFFER E. and WINNEWISSER M. 1983 A broadband submillimeter wave spectrometer system with on-line microcomputer data analysis

Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 87, 327

TAIEB G. and LEGAY F. 1970 Mechanism of a CO-N_2 laser.II. Study by electronic spectroscopy

Can. J. Phys. 48, 1956

TANG T.B., INOKUCHI H., SAITO S., YAMADA C. and HIROTA E. 1985 CCCO : generation by dc glow discharge in carbon suboxide and microwave spectrum

Chem. Phys. Lett. 116, 83.

VOLCHENOK V.I., EGOROV N.P., KOMAROV V.N., KUPRIYANOV S.E., OCHKIN V.N., SOBOLEV N.N and TRUVACHEEV E.A. 1977 Chemical composition of the plasma in a CO laser at room temperature.

Sov. Phys. Tech. Phys. 21, 1500

WINNEWISSER M. 1971 On-line-Datenerfassung und Datenverarbeitung in der Millimeterwellen und Submillimeterwellen-Spektroskopie

Z.f. angew. Physik 30, 359

WINNEWISSER M. and WINNEWISSER B.P. 1974 The millimeter wave spectrum of DCNO : an example of current measurements in the frequency range from 60 to 350 GHz

Z. Naturforsch. 29 a, 633

WOODS R.C. and DIXON T.A. 1974 A computer controlled microwave spectrometer system

Rev. Sci. Instrum. 45, 1122

YAMADA C., SAITO S., KANAMORI H. and HIROTA E. Millimeter wave spectrum of the CCO radical. To be published.

- TABLE CAPTIONS -

TABLE I - Measured and calculated frequencies of the $J = 2 \leftarrow 1$ rotational transition of CO in excited vibrational states v .

a) experimental uncertainty = 20 kHz.

TABLE II - $J+1 \leftarrow J$ rotational transitions of C_2O .

a) frequencies taken from ref. 6.

TABLE I

v	Measured (a) Frequencies (Mhz)	Calculated Frequencies (Mhz)
5	220045.186	220045.136
6	217947.200	217947.181
7	215849.481	215849.489
8	213752.110	213752.089
9	211655.079	211655.010
10	209558.294	209558.280
11	207461.885	207461.922
12	205365.959	205365.959
13	203270.388	203270.408
14	201175.207	201175.277
15	199080.491	199080.569
16	196986.232	196986.275
17	194892.291	194892.374
18	192798.701	192798.832
19	190705.430	190705.597
20	188612.384	188612.600
21	186519.487	186519.749
22	184426.564	184426.931
23	182333.544	182334.006
24	180240.217	180240.803
25	178146.430	178147.120
26	176051.741	176052.722
27	173956.159	173957.333
28	171859.303	171860.637
29	169760.696	169762.273
30	167659.982	167661.830
31	165556.731	165558.848
32	163450.371	163452.807
33	161340.368	161343.131
39	148561.575	148567.786
40	146403.144	146410.577



TABLE II.

J	Measured Frequencies (MHz)	Measured-Calculated (MHz)
0	9621.762 (20) ^{a)}	- 0.003
1	19243.531 (20) ^{a)}	0.020
2	28865.227 (20) ^{a)}	0.006
3	38486.862 (20) ^{a)}	- 0.012
4	48108.504 (20) ^{a)}	0.051
5	57729.962 (20) ^{a)}	0.023
12	125076.174 (20)	- 0.005
13	134696.258 (20)	0.005
14	144316.065 (20)	- 0.001
17	173173.755 (20)	- 0.004
18	182792.347 (20)	0.001
19	192410.558 (20)	- 0.021
20	202028.414 (20)	- 0.027
21	211645.900 (20)	- 0.012
22	221262.996 (20)	0.021
25	250111.533 (20)	0.010
26	259726.770 (20)	0.006



- FIGURE CAPTIONS -

Figure 1 : Spectrometer block diagram

Figure 2 : Hardware configuration of the microprocessor system.

Figure 3 : Programming flowchart.

Figure 4 : Different steps of the data acquisition and reduction process on the rotational transition $J = 23 \leftarrow 22$ of the C_3O molecule ; ; $F = 221\ 262.996$ MHz; lock-in time constant = 3 ms ; 256 sweeps averaged ; duration of one sweep = 1 s.

Fig 1

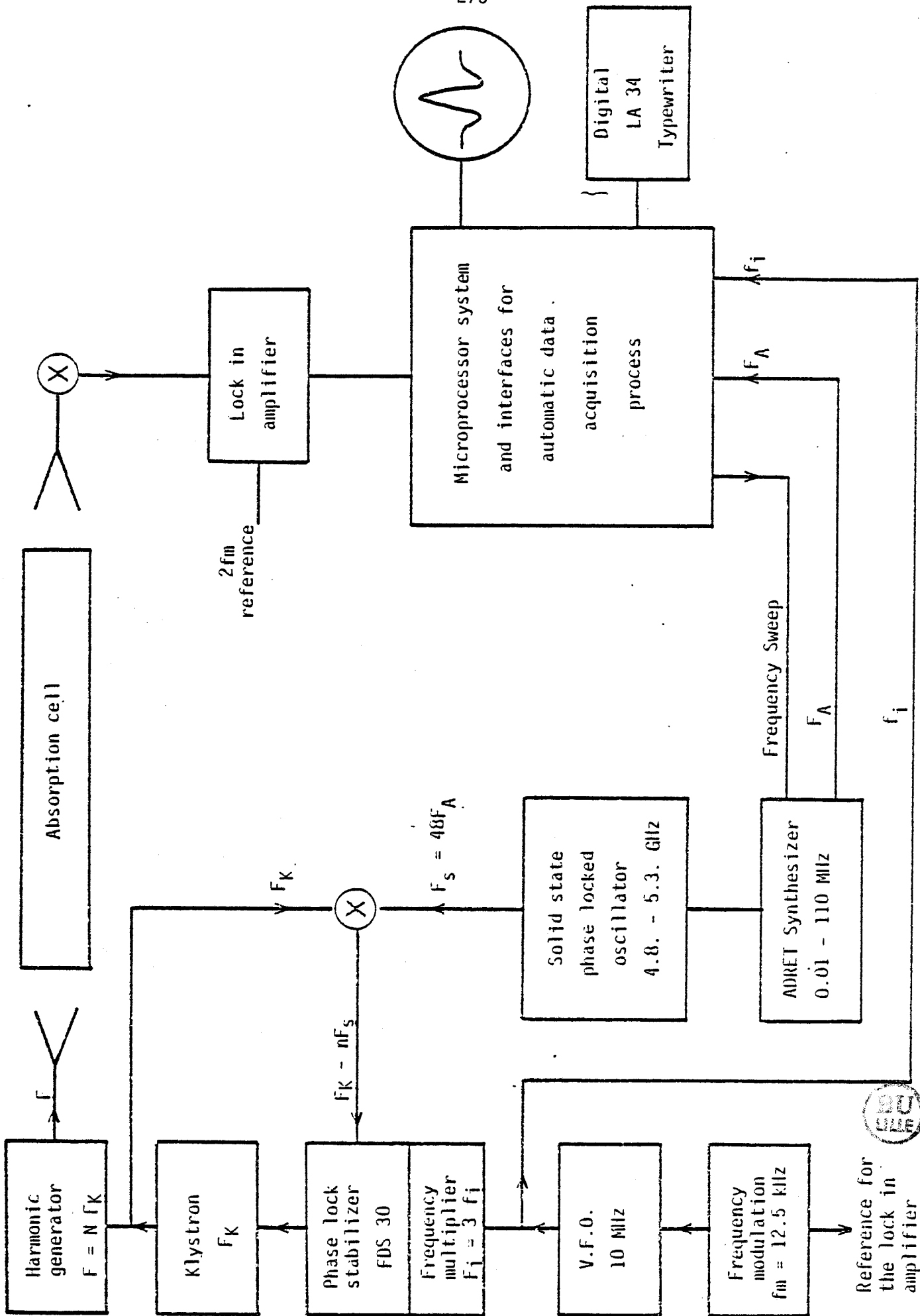


Fig 2

Digital LA 34
Typewriter

to external
Computer

V.F.O.
(f_i)

ADRET synthesizer
(F_A)

Keyboard and six
LED displays
8279

8085 A μ P

Address
Data
Control

Parallel bidirectional
Bus driver
- 8212 - 8216

Soft ware
12 K bytes
EPROM - 2732

Parallel interface
and frequency counter
8255 and 8253

Parallel interface
16 bits out put

Serial interface
- 8251

System bus
6 bits address
8 bits data
12 bits control

Digital to analog
converter and
Amplifier
AD558 and AD567

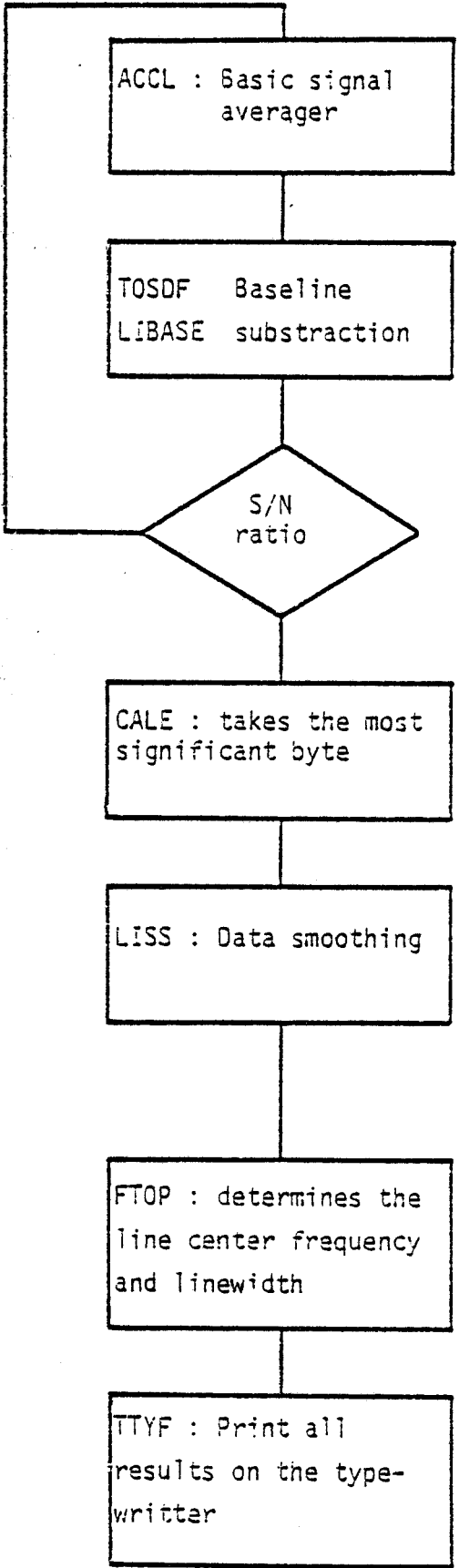
Data storage
8K bytes
R.A.M. - 8416

Amplification, Sampling
and
ADC - AD7574

SCOP X SCOP Y

ADRET synthesizer
Frequency sweep input

From lock in
amplifier



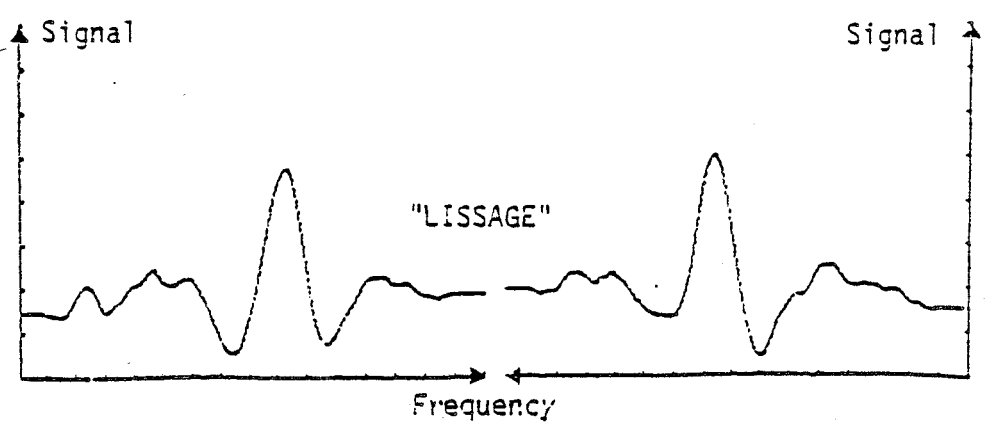
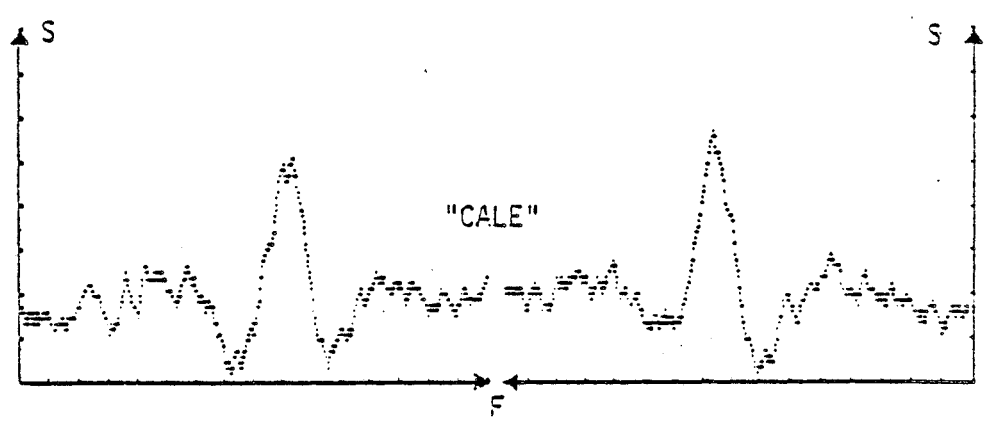
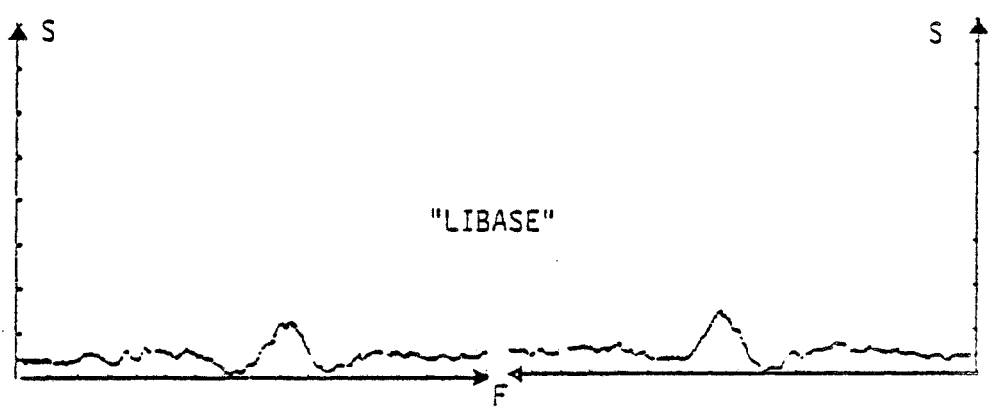
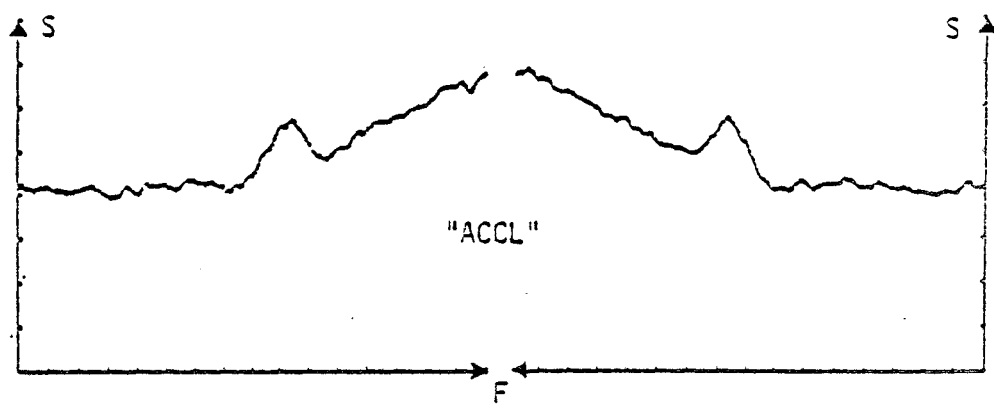
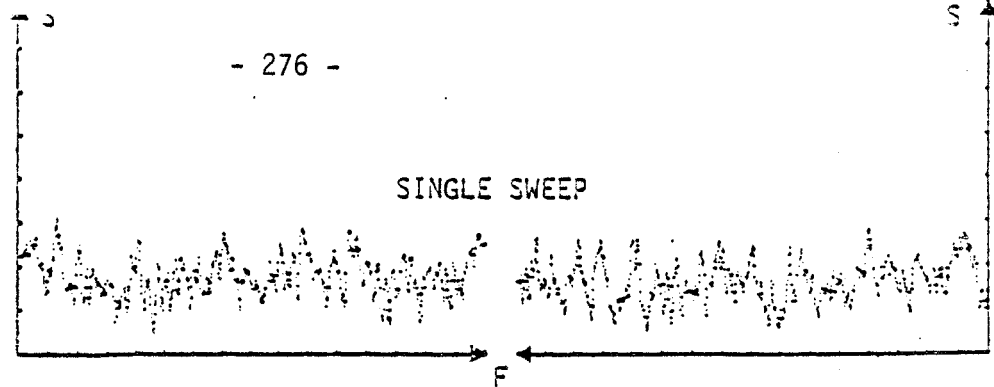
I - Acquisition and digitizing of the spectroscopic waveform.

II - Waveform processing

III - Frequency measurement



py 4



Article n° 21

"Le spectre millimétrique de ^{13}CN dans les états vibrationnels excités $v \leq 9$ ".

Paru dans : Chemical Physics (102, 141, 1986).

Résumé :

Le spectre millimétrique de ^{13}CN dans les états de vibration $v \leq 9$ a été étudié en utilisant une décharge radio-fréquence dans des mélanges $^{13}\text{CO} + \text{N}_2 + \text{He}$ refroidis à la température de l'azote liquide. Les résultats expérimentaux sont traités simultanément avec des mesures antérieures sur ^{12}CN pour analyser la dépendance vibrationnelle et isotopique des constantes moléculaires. Le coefficient de masse Δ_{01}^{C} , qui rend compte des corrections à l'approximation de Born-Oppenheimer, est également déterminé.

Chemical Physics 102 (1986) 141-146
North-Holland, Amsterdam

THE MILLIMETER WAVE SPECTRUM OF ^{13}CN IN THE EXCITED VIBRATIONAL STATES $v \leq 9$

M. BOGEY, C. DEMUYNCK and J.L. DESTOMBES

*Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne, associé au CNRS, Université de Lille I,
59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France*

Received 4 June 1985; in final form 31 October 1985

The millimeter wave spectrum of ^{13}CN in the vibrational states $v \leq 9$ has been investigated by using a r.f. discharge in $^{13}\text{CO} + \text{N}_2 + \text{He}$ mixtures cooled at liquid-nitrogen temperature. The experimental data are used together with previous measurements on ^{12}CN to obtain the vibrational and isotopic dependence of the molecular constants. The Δ_{01}^{C} mass-scaling coefficient, which account for the breakdown of the Born-Oppenheimer approximation, is also determined.

1. Introduction

The detailed study of the vibrational and isotopic dependence of molecular constants provides a valuable check of the validity of models used for calculating the energy levels of a diatomic molecule. In case of $^1\Sigma$ diatomic molecules, the most general theory has been developed by Watson [1], for neutral as well as for ionic species. This theory takes into account very small deviations from the Born-Oppenheimer approximation and it has been successfully used to interpret high-resolution measurements on a number of molecules in infrared or millimeter wave range, such as: halogen hydrides [2,3], CO [4-6], CS [7], GeS [8] and other ten-valence-electron molecules [9], LiCl, CuCl, CuBr, AgCl and GaBr [10], LiH [11], and protonated rare gases [12,13]. This formalism has been empirically extended to open-shell molecules [14], allowing the investigation of free radicals [15,16] and the molecular ion CO^+ [17].

The CN radical belongs to the same family of isoelectronic molecules as CO^+ . Some millimeter wave transitions of ^{12}CN were first detected by radioastronomy [18,19], and a more complete spectrum was observed in the laboratory by Dixon and Woods [20]. Their measurements, limited to the $v=0$ and 1, $N=0 \rightarrow 1$ transitions, were ex-

tended to higher N and v values by Skatrud et al. [21].

Recently, we observed the $v=0$ millimeter wave spectrum of the ^{13}CN isotopic form [22], subsequently detected in interstellar medium [23].

In this paper, we present an extension of our measurements to higher vibrational states. We have fitted our measurements together with those of Skatrud et al. [21] in order to determine the vibrational dependence of the molecular parameters, including hyperfine structure constants. The breakdown of the Born-Oppenheimer approximation is taken into account by introducing the mass-scaling coefficient Δ_{01}^{C} , but, due to the lack of data concerning the ^{15}N isotope, the true Born-Oppenheimer bond length cannot be determined. From the set of determined molecular parameters, some mass-invariant parameters such as U_{10} , U_{20} or U_{03} , which cannot be directly derived from the experimental data, as well as the coefficients a_0 , a_1 , a_2 and a_3 of the Dunham potential development, are calculated.

2. Experimental

The ^{13}CN radicals are produced and observed in a r.f. discharge in a hydrogen-free mixture of

M. Bogey et al. / mm wave spectrum of ^{13}CN , $v \leq 9$

Table 1
Measured rotational frequencies (MHz) for ^{13}CN , $v \geq 1$

v	N	F_1	F_2	F	f_m	$f_m - f_c$	
1	0	0	0-1	1-2	107671.372(50)	-0.004	
				1-1	107657.242(50)	-0.006	
		1	1-2	0-1	107805.904(50)	0.053	
				1-2	107801.288(50)	0.011	
				2-3	107798.826(50)	0.022	
				1-1	107812.237(50)	0.017	
	1	0	1-2	2-2	107814.436(50)	-0.029	
				0-1	107658.894(50)	0.039	
				2-2	107677.876(50)	0.002	
				0-1	215336.937(80)	-0.004	
				1-2	215341.457(80)	0.017	
		1	2-3	2-3	215343.375(80)	0.018	
				1-1	215331.234(80)	0.020	
				2-2	215327.322(80)	0.002	
				1-2	215507.644(80)	0.030	
				2-2	215518.537(80)	-0.020	
	1	2-3	1-2	3-3	215521.415(80)	-0.069	
				0-1	215482.819(80)	-0.022	
				1-2	215475.438(80)	0.032	
				2-3	215467.322(80)	0.004	
				1-1	215334.941(80)	-0.036	
		0-1	1-2	2-2	215339.399(80)	0.047	
				3-3	215346.503(80)	0.111	
				1-2	215345.200(80)	0.002	
				1-1	215318.278(80)	-0.027	
				1-0	215305.333(80)	-0.024	
	2	0	1	1-2	1-2	106817.069(50)	-0.006
					2-3	106814.341(50)	0.020
					0-1	213371.464(80)	0.025
					1-2	213375.865(80)	-0.011
					2-3	213377.699(80)	-0.014
		1	0	1-2	1-1	213365.818(80)	0.022
					2-2	213361.944(80)	-0.053
					1-2	213539.989(80)	0.008
					2-2	213550.475(80)	-0.013
					3-3	213553.277(80)	-0.013
1	2-3	1-2	0-1	213515.655(80)	0.015		
			1-1	213514.387(80)	-0.104		
			1-2	213508.222(80)	-0.093		
			2-3	213499.930(80)	-0.024		
			1-1	213369.416(80)	-0.037		
	0-1	1-2	2-2	213373.718(80)	-0.067		
			1-0	213340.188(80)	-0.034		
			1-1	213353.069(80)	-0.002		
			1-2	213379.601(80)	-0.042		
			2-2	213152.542(80)	-0.085		
3	0	1	1-2	1-2	105829.663(50)	0.049	
				2-3	105826.624(50)	0.046	
				0-1	211399.852(80)	-0.050	
	1	0	1-2	1-2	211404.224(80)	-0.053	
				2-3	211406.008(80)	-0.030	
				1-2	211566.002(80)	0.014	
1	2-3	1-2	2-3	211563.762(200)	0.173		

Table 1 (continued)

v	N	F_1	F_2	F	f_m	$f_m - f_c$
4	0	1	1-2	1-2	211534.813(80)	-0.038
				2-3	211526.191(80)	-0.021
				2-2	211409.124(80)	0.066
				0-1	211381.723(80)	-0.078
				1-2	211407.981(80)	-0.070
				1-2	104838.750(50)	0.039
	1	0	1-2	1-2	209426.434(80)	-0.021
				2-3	209428.120(80)	-0.024
				2-3	209585.269(80)	-0.056
				3-4	209582.901(200)	0.062
				1-2	209545.719(80)	-0.060
				0-1	209430.361(80)	0.130
5	1	0	1-2	0-1	207437.931(120)	-0.043
				1-1	207432.603(120)	-0.057
				2-2	207429.251(120)	0.035
				1-2	207597.592(120)	-0.035
				3-4	207595.099(250)	0.044
				1-2	207574.451(120)	-0.070
	1	2-3	1-2	1-1	207572.327(120)	-0.074
				1-2	207567.374(120)	-0.106
				2-3	207558.185(120)	-0.097
				2-2	207564.616(120)	-0.023
				0-1	205447.189(120)	-0.024
				1-2	205451.351(120)	-0.042
6	1	0	1-2	2-3	205452.967(120)	0.002
				1-2	205602.522(120)	0.045
				3-4	205599.832(250)	0.014
				1-2	205572.704(120)	-0.076
				2-3	205563.250(120)	-0.047
				0-1	205429.808(120)	-0.062
	1	2-3	1-2	1-2	205455.098(250)	-0.049
				0-1	203449.703(120)	0.032
				1-2	203453.741(120)	-0.036
				2-3	203455.311(120)	0.003
				3-4	203599.438(120)	0.036
				3-4	203596.738(120)	0.080
7	1	0	1-2	1-1	203574.123(120)	0.044
				1-2	203570.096(120)	-0.025
				2-3	203560.489(120)	0.139
				1-2	203457.501(120)	-0.006
				0-1	201445.237(120)	0.081
				1-2	201449.143(120)	-0.034
	1	2-3	1-2	2-3	201450.677(120)	-0.004
				3-4	201585.191(120)	0.143
				1-2	201587.962(120)	0.084
				2-3	201549.032(120)	0.106
				0-1	201452.963(120)	0.074
				1-2	199433.494(120)	0.038
8	1	0	1-2	1-2	199437.317(120)	-0.058
				2-3	199438.863(120)	0.001
				2-3	199565.433(120)	-0.021
				1-2	199567.222(120)	-0.101
				0-1	199441.085(120)	-0.024
				1-2	199441.085(120)	-0.024



Table 2
Measured rotational frequencies (MHz) for ^{12}CN , $v \geq 4$

v	N	J	F	f_m	$f_m - f_c$
4	0	1/2-3/2	3/2-5/2	109286.061(80)	0.045
			3/2-3/2	109301.404(120)	0.002
			1/2-1/2	109295.353(120)	0.000
5	1	3/2-5/2	3/2-3/2	109002.025(100)	-0.007
			3/2-3/2	216362.644(100)	0.033
			5/2-5/2	216366.385(100)	0.016
7	1	3/2-5/2	5/2-7/2	212087.862(100)	-0.099
			1/2-3/2	212089.877(100)	-0.156

$^{13}\text{CO}:\text{N}_2:\text{He}$ at liquid-nitrogen temperature. The spectrometer, the r.f. discharge and the experimental conditions have been described elsewhere [7,16,17,22] and will not be detailed here. Fine and hyperfine lines have been observed for the $N=0 \rightarrow 1$ and $N=1 \rightarrow 2$ transitions up to $v=4$. For $v \geq 5$, only $N=1 \rightarrow 2$ lines have been measured. For completeness, some lines of CN in $v=4,5$ and 7 states have also been measured. All experimental results are presented in tables 1 and 2.

3. Analysis

The ground state of CN is $^2\Sigma$, and the effective hamiltonian which accounts for rotational, fine structure and hyperfine structure energies is now well established [24]. In case of ^{13}CN , both nuclei have a nuclear spin: $I_1 = 1/2$ for ^{13}C and $I_2 = 1$ for ^{14}N . The fine structure and the hyperfine structure due to ^{13}C are of the same order of magnitude, whereas the hyperfine structure related to ^{14}N is smaller. The most appropriate coupling scheme is then a combination of Hund's cases $b_{\beta S}$ used for $^{13}\text{CO}^+$ [25] and $b_{\beta J}$ used for ^{12}CN [20,21]. The matrix elements in this coupling scheme are given in table 2 of ref. [22].

The vibrational and isotopic dependence of the rovibrational energy is expressed by using the well-known expression of the Dunham coefficients [1,26]:

$$E_{N,v} = \sum_{i,j} U_{ij} \mu^{-(i/2+j)} (v+1/2)^i [N(N+1)]^j \\ = \sum_{i,j} Y_{ij} (v+1/2)^i [N(N+1)]^j,$$

with

$$U_{ij} = U_{ij}^{\text{BO}} \left[1 + \frac{m_e}{M_C} \Delta_{ij}^C + \frac{m_e}{M_N} \Delta_{ij}^N \right], \quad (1)$$

where M_C and M_N are the atomic masses of the atoms C and N, m_e the electron mass, μ the reduced molecular mass, and U_{ij}^{BO} , Δ_{ij}^C , Δ_{ij}^N are mass-invariant parameters. The mass-scaling coefficients Δ_{ij} are expected to be of the order of unity, and usually, only the Δ_{01} coefficients are determinable from the millimeter spectrum. In our case, Δ_{01}^N is clearly undeterminable and is set to zero in all the calculations. The fine and hyperfine structure is described, for each vibrational state, by the spin rotation constant γ , the Fermi-contact terms b_{FC} for ^{13}C and b_{FN} for ^{14}N , the dipole-dipole terms t_C and t_N , and the electric quadrupolar moment eQq of the ^{14}N nucleus. The nuclear spin rotation terms have been found to be too small to be considered here. The vibrational and mass dependence of these parameters can be taken into account by developing each constant as a Dunham-type double series in powers of $(v+1/2)$ and $N(N+1)$ [14]:

$$X_{v,N} = \sum_{k,l} X_{kl} (v+1/2)^k [N(N+1)]^l, \quad (2)$$

with the isotopic ratio, for two different isotopic forms labelled i and j :

$$X_{kl}^{(i)} / X_{kl}^{(j)} = \theta (\mu^{(i)} / \mu^{(j)})^{-(k+2l+\lambda)/2} \quad (3)$$

In this expression, $\lambda = 2$ and $\theta = 1$ if X refers to the spin rotation constant. For hyperfine structure constants, $\lambda = 0$ and θ is the ratio of the nuclear

dipole moments (for magnetic hyperfine structure) or quadrupolar moments (for the quadrupolar parameters eQq).

4. Results and discussion

The theoretical expressions of the energy levels have been fitted to the experimental data in a least-squares procedure, where the data are weighted according to the reciprocal quadratic errors on the measurements. 219 lines (76 for ^{12}CN and 143 for ^{13}CN) have been included in the fit, and the overall reduced standard deviation is: $\sigma^2 = 0.40$. The energy levels have been expressed in terms of isotopically invariant parameters, according to the expressions (1), (2) and (3). The Δ_{ij} coefficients have been set to zero, except Δ_{01}^C , and as usually [15,16], expression (1) has been used in a linearized form for U_{01} :

$$U_{01} = U_{01}^c + U_{01}^C(1 - M_C^0/M_C) + U_{01}^N(1 - M_N^0/M_N). \quad (4)$$

In this expression, M_C^0 , M_N^0 and M_C , M_N are respectively the atomic masses in the reference molecule ^{12}CN and in ^{13}CN . U_{01}^c , U_{01}^C and U_{01}^N are related to the usual parameters U_{01}^{BO} , Δ_{01}^C and Δ_{01}^N by the relations:

$$U_{01}^{\text{BO}} = U_{01}^c + U_{01}^C + U_{01}^N, \\ \Delta_{01}^C = -(M_C^0/m_e)U_{01}^C/U_{01}^{\text{BO}}, \\ \Delta_{01}^N = -(M_N^0/m_e)U_{01}^N/U_{01}^{\text{BO}}.$$

Since Δ_{01}^N has been fixed to zero, because of the lack of data concerning ^{15}N isotopic species, the true value of U_{01}^{BO} cannot be determined, and the Born-Oppenheimer bond length is not available. 24 isotopically invariant parameters have been determined. They are presented in table 3. From these parameters, one can derive the coefficients a_0 , a_1 , a_2 , a_3 of the Dunham potential as well as the parameters U_{10} , U_{20} and U_{03} [26], which are also isotopically invariant. Note that, in these calculations, U_{01}^{BO} , which is not available, is approximated to $U_{01}^c + U_{01}^C$. The relative error related to this approximation can be roughly estimated to be of the order of U_{01}^C/U_{01}^c , since U_{01}^N is expected

Table 3
CN isotopically invariant parameters ^{a)}

U_{01}^c ^{b)}	368048.140(30)	C	$b_{F_{90}}$	569.77(11)
Δ_{01}^C ^{c)}	-0.908(11)		$\mu^{1/2}b_{F_{10}}$	-15.99(13)
U_{11}	-8555.24(12)		t_{00}	56.919(22)
U_{21}	-32.33(15)		$\mu^{1/2}t_{10}$	-0.817(56)
U_{31}	-0.848(64)		μt_{20}	0.0812(21)
U_{41}	-0.0843(91)			
U_{02}	-8.016(10)	N	$b_{F_{90}}$	-14.266(12)
U_{12}	-0.054(18)		$\mu^{1/2}b_{F_{10}}$	2.127(19)
$\mu\gamma_{00}$	1412.77(11)		t_{00}	20.064(11)
$\mu^{3/2}\gamma_{10}$	-35.68(63)		$\mu^{1/2}t_{10}$	0.242(16)
$\mu^2\gamma_{20}$	-5.72(87)		eQq_{00}	-1.350(26)
$\mu^{5/2}\gamma_{30}$	0.93(41)		$\mu^{1/2}eQq_{10}$	0.320(31)
$\mu^3\gamma_{40}$	-0.701(62)			

^{a)} Constants in MHz.

^{b)} For definition see text.

^{c)} Dimensionless parameter.

to be of the same order of magnitude as U_{01}^C . This error remains small compared with the uncertainty due to the poor determination of other parameters, such as U_{02} . The calculated parameters are presented in table 4.

By using the relations (1), (2) and (3), it is possible to calculate two separate sets of parameters for ^{12}CN and ^{13}CN , which are more suitable for comparison with other works. They are given in table 5. The calculated values of $Y_{10} \approx \omega_e$ and $Y_{20} \approx -\omega_e x_e$, although poorly determined, are in fairly good agreement with experimental values [27,28], giving a good confidence in the consistency of the determined parameters.

Previous results of Skatrud et al. [21] are also given in table 5 for comparison with this work. Only the Dunham coefficients can be compared, since, in ref. [21], fine and hyperfine structure parameters have been introduced for each vibrational state, rather than the series in $(v + 1/2)$

Table 4
Calculated isotopically invariant parameters for CN

U_{10}	5261.2(33) $\text{cm}^{-1} \text{amu}^{1/2}$
U_{20}	87.2(15) $\text{cm}^{-1} \text{amu}$
U_{03}	5.931(34) 10^{-5}MHz amu^3
a_0	563677 (700) cm^{-1}
a_1	-2.6603(11)
a_2	4.111(73)
a_3	-4.56(48)

Table 5
Molecular parameters for ^{12}CN and ^{13}CN ^{a)}

	^{12}CN this work	^{12}CN ref. [21]	^{13}CN		^{12}CN	^{13}CN		
Y_{01}	56954.0607(46)	56954.0231(53)	54587.6479(65)	^{13}C	$b_{F_{00}}$	569.77(11)		
Y_{11}	-520.7899(73)	-520.7118(57)	-488.6693(68)		$b_{F_{10}}$	-6.159(52)		
Y_{21}	-0.7741(35)	-0.8230(13)	-0.7111(32)		t_{00}	56.919(22)		
Y_{31}	-0.00798(60)	-	-0.00718(54)		t_{10}	-0.314(22)		
Y_{41}	-0.000312(34)	-	-0.000275(28)		t_{20}	0.0120(32)		
Y_{02}	-0.19197(25)	-0.19137(21)	-0.17634(23)		$b_{F_{00}}$	-14.266(12)	-14.266(12)	
Y_{12}	-0.00051(17)	-0.00061(18)	0.00046(16)		$b_{F_{10}}$	0.8366(75)	0.8191(74)	
Y_{00}	218.621(18)		209.537(17)		N	t_{00}	20.064(11)	20.064(11)
Y_{10}	-2.172(38)		-2.038(36)			t_{10}	0.0953(64)	0.0933(63)
Y_{20}	-0.137(21)		-0.126(19)			eQq_{00}	-1.350(26)	-1.350(26)
Y_{30}	0.0088(39)		0.0079(35)			eQq_{10}	0.126(12)	0.123(12)
Y_{40}	-0.00260(23)		-0.00229(20)			Y_{10} ^{b)}	2069.6(13)	2026.2(13)
				r_e ^{c)}		1.17180758(5)	1.17180571(7)	

^{a)} In MHz when no other indication.

^{b)} In cm^{-1} , calculated from U_{10} given in table 4.

^{c)} In Å. The uncertainty is calculated by taking into account only the uncertainty on Y_{01} .

powers used in this work. Moreover, the Dunham development has been truncated to second order in ref. [21], so that it is not surprising that the two sets of data differ slightly. The parameters presented in table 5 are not directly determined in the fit, they are derived from those given in table 3. Their standard deviations have been roughly estimated, and probably overestimated, so that a comparison with the standard deviations from ref. [21] is not significant. From constants given in table 5, one can calculate the $v = 0$ parameters for ^{13}CN . They are in good agreement with the previously determined set of parameters [22].

The determination of a more complete set of isotopically invariant parameters, including Δ_{01}^{N} , needs extensive experimental data concerning $^{12}\text{C}^{15}\text{N}$, which are highly desirable.

Acknowledgement

This work was partially supported by Etablissement Public Régional Nord-Pas-de-Calais. We gratefully acknowledge the support of the DEMIRM (Observatoire de Meudon) for the development of Schottky barrier diode multipliers.

References

- [1] J.K.G. Watson, J. Mol. Spectry. 80 (1980) 411.
- [2] G. Guelachvili, P. Niay and P. Bernage, J. Mol. Spectry. 85 (1981) 253.
- [3] G. Guelachvili, P. Niay and P. Bernage, J. Mol. Spectry. 85 (1981) 271.
- [4] A.H.M. Ross, R.S. Eng and H. Kildal, Opt. Commun. 12 (1974) 433.
- [5] R.M. Dale, M. Herman, J.W.C. Johns, A.R.W. McKellar, S. Nagler and I.K.M. Strathy, Can. J. Phys. 57 (1979) 677.
- [6] G. Guelachvili, D. de Villeneuve, R. Farrenq, W. Urban and J. Verges, J. Mol. Spectry. 98 (1983) 64.
- [7] M. Bogey, C. Demuyneck and J.L. Destombes, J. Mol. Spectry. 95 (1982) 35.
- [8] A.C. le Floch and J. Masson, J. Mol. Spectry. 103 (1984) 408.
- [9] E. Tiemann, H. Arnst, W.U. Stieda, T. Törring and J. Hoefl, Chem. Phys. 67 (1982) 133.
- [10] A.C. le Floch and J. Rostas, J. Mol. Spectry. 92 (1982) 276.
- [11] G.M. Plummer, E. Herbst and F.C. de Lucia, J. Chem. Phys. 81 (1984) 4893.
- [12] J.W.C. Jones, J. Mol. Spectry. 106 (1984) 124.
- [13] H.E. Warner, W.T. Conner and R.C. Woods, J. Chem. Phys. 81 (1984) 5413.
- [14] C. Ryzlewicz, H.U. Schutze-Pahlmann, J. Hoefl and T. Törring, Chem. Phys. 71 (1982) 389.
- [15] E. Tiemann, J. Mol. Spectry. 91 (1982) 60.
- [16] M. Bogey, C. Demuyneck and J.L. Destombes, Chem. Phys. 66 (1982) 99.

M. Bogey et al. / mm wave spectrum of ^{13}CN , $v \leq 9$

- [17] M. Bogey, C. Demuynck and J.L. Destombes, *J. Chem. Phys.* 79 (1983) 4704.
- [18] K.B. Jefferts, A.A. Penzias and R.W. Wilson, *Astrophys. J. Letters* 161 (1970) 87.
- [19] A.A. Penzias, R.W. Wilson and K.B. Jefferts, *Phys. Rev. Letters* 32 (1974) 701.
- [20] T.A. Dixon and R.C. Woods, *J. Chem. Phys.* 67 (1977) 3956.
- [21] D.D. Skatrud, F.C. de Lucia, G.A. Blake and K.V.L.N. Sastry, *J. Mol. Spectry.* 99 (1983) 35.
- [22] M. Bogey, C. Demuynck and J.L. Destombes, *Can J. Phys.* 62 (1984) 1248.
- [23] M. Gerin, F. Combes, P. Encrenaz, R. Linke, J.L. Destombes and C. Demuynck, *Astron. Astroph.* 136 (1984) L17.
- [24] J.M. Brown, E.A. Colbourn, J.K.G. Watson and F.D. Wayne, *J. Mol. Spectry.* 74 (1979) 294.
- [25] N.D. Piltch, P.G. Szanto, T.G. Anderson, C.S. Gudeman, T.A. Dixon and R.C. Woods, *J. Chem. Phys.* 76 (1982) 3385.
- [26] J.L. Dunham, *Phys. Rev.* 41 (1932) 721.
- [27] D. Cerny, R. Bacis, G. Guelachvili and F. Roux, *J. Mol. Spectry.* 73 (1978) 154.
- [28] G. Hosinsky, L. Klynning and B. Lindgren, *Physica Scripta* 25 (1982) 291.

Article n° 22

"Analyse de la distorsion centrifuge dans le spectre de rotation du cyclopropénylidène $\text{HC}\ddot{\text{C}}\text{CH}$ ".

Paru dans : Chemical Physics Letters (125, 383, 1986).

Résumé :

On a obtenu à partir du spectre millimétrique du cyclopropénylidène C_3H_2 une analyse détaillée de la distorsion centrifuge. C_3H_2 , une molécule cyclique réactive récemment découverte par THADDEUS et collaborateurs, est produite de façon efficace par une très faible décharge électrique dans l'allène C_3H_4 . Le taux de production élevé, de l'ordre de 1 %, s'explique par la longue durée de vie de la molécule, estimée à environ 300 ms à 30 m Torr.

CENTRIFUGAL DISTORTION ANALYSIS OF THE ROTATIONAL SPECTRUM OF CYCLOPROPENYLIDENE $\text{HC}\overset{\curvearrowright}{\text{C}}\text{CH}$

M. BOGEY, C. DEMUYNCK and J.L. DESTOMBES

Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne, associé au CNRS, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

Received 20 January 1986

A detailed centrifugal distortion analysis of the rotational spectrum of cyclopropenylidene C_3H_2 has been deduced from its millimeter wave spectrum. C_3H_2 , a ring molecule recently discovered by Thaddeus and co-workers, has been efficiently produced by a very weak rf discharge in allene, C_3H_4 . Fractional abundance as high as one percent has been obtained, which is explained by the long lifetime of the molecule, measured to be about 300 ms at 30 mTorr.

1. Introduction

Until recently, cyclopropenylidene, C_3H_2 , was an elusive three-membered molecule expected to be very reactive. Ab initio calculations have shown that it is the most stable species with formula C_3H_2 and that it has a closed-shell singlet ground state. Geometrical structures and estimates of vibrational frequencies are also available (see refs. [1,2], and references therein).

Definite experimental evidence on this molecule is recent and was first obtained by the matrix-isolation technique [3,4]. Existence of this ring molecule in the gas phase has been demonstrated still more recently by Thaddeus, Vrtilik and Gottlieb in beautiful work taking into account ab initio calculations, laboratory detection and radio-astronomical observations [5,6].

This molecule has a strong rotational spectrum due to its large dipole moment ($\approx 3.4 \text{ D}$ [2]), and is now known in a number of interstellar sources, including molecular clouds as well as circumstellar envelopes [7]. C_3H_2 appears to be an efficient diagnostic tool for the investigation of the interstellar medium.

In this paper, we present a complete centrifugal distortion analysis of the rotational spectrum of this molecule obtained by fitting 153 transitions measured in the millimeter and submillimeter wave ranges. For this study, relatively large concentrations of C_3H_2 have been produced by discharging allene C_3H_4 in an

rf discharge, which gives signals two orders of magnitude more intense than those obtained in the previously used C_2H_2 discharge [6].

2. Experimental

The millimeter wave spectrometer has been described [8]. The millimeter and submillimeter wave power is obtained by harmonic generation from phase-locked klystrons by using Schottky barrier diodes mounted in a commercial multiplier. The whole spectrometer is controlled by a dedicated microprocessor system which also ensures data acquisition and processing.

The reactive molecules are produced in the absorption cell ($L = 1200 \text{ mm}$, diameter = 50 mm) by an in situ electric discharge excited by an rf oscillator [9]. When allene C_3H_4 is discharged, a strong decrease of the pressure (measured at the entrance of the cell) is observed. The best conditions are obtained in pure allene with an initial pressure of 80 mTorr, which decreases to 20 mTorr when the discharge is on (power density $\approx 18 \text{ mW cm}^{-3}$). Brown deposits immediately appear but are without effects on the millimeter wave transmission nor on the stability of the discharge. Under these conditions, the $5_{0,5}-4_{1,4}$ line at 184327.934 MHz is observed directly on a CRO with a signal-to-noise ratio of about 100 with a lock-in time constant of 10 ms.

Table 1
Molecular species searched for in the allene discharge

	Fractional abundance
HCCCH	10^{-2}
HCCH ₂ CH	$< 10^{-6}$
CH ₃ CCH	2×10^{-2}
C ₃ H	$< 5 \times 10^{-6}$
C ₄ H	$< 5 \times 10^{-5}$

From video observations of the strongest lines, it has been possible to derive a C₃H₂ fractional abundance of about 10^{-2} , by assuming a dipole moment of 3.4 D [2]. This surprisingly high abundance is explained by the relatively long half-life of the molecule, which has been measured to be about 300 ms at a pressure of 30 mTorr. The C₃H₂ molecule then appears to be less reactive than expected.

We have searched for other known molecules eventually produced in the discharge. The results are summarized in table 1. In particular, cyclopropene, C₃H₄, has not been found. Only methylacetylene CH₃CCH is observed with an abundance of the same order of magnitude as C₃H₂. Cyclopropenylidene then appears to be an efficient chemical sink for products of a discharge in allene.

3. Results and analysis

In order to find and to assign the millimeter wave spectrum of C₃H₂, a prediction has been made with the rotational and quartic centrifugal distortion constants deduced from the results of Thaddeus and co-workers [6]. The most intense lines have then been measured and used to refine the molecular constants. 153 transitions have been measured in the 118–411 GHz frequency range. They cover a wide range of J ($J \leq 35$) and K_a ($K_a \leq 27$) values in order to provide an accurate determination of the centrifugal distortion parameters. Table 2 contains all the experimental frequencies. As cyclopropenylidene belongs to the symmetry point group C_{2v}, only b -type transitions can be observed since the symmetry axis corresponds to the axis of the intermediate moment of inertia. The two hydrogens being equivalent, intensities of rotational lines are determined by nuclear-spin statistics which separate rotational levels into ortho and para levels with statistical weights of 3:1.

The rotational spectrum has been analyzed using Watson's S -reduced Hamiltonian in I' axis representation [10]. To reproduce the experimental spectrum within the experimental error, it has been necessary to take into account all the quartic and sextic centrifugal distortion constants and to introduce some higher-order diagonal distortion terms, namely the

Table 2
The experimental spectrum of cyclopropenylidene (kHz)

J	K_a	K_c	J'	K_a	K_c	Observed frequency	Calculated frequency	Obs. - calc.
8	6	3	8	5	4	118382.174(20)	118382.171	0.003
17	14	3	17	13	4	119077.949(20)	119077.954	-0.005
9	7	3	9	6	4	119959.163(20)	119959.175	-0.012
21	16	5	21	15	6	121791.957(20)	121791.954	0.003
2	2	1	1	1	0	122023.482(20)	122023.503	-0.021
12	11	1	12	10	2	122642.058(20)	122642.047	0.011
10	8	3	10	7	4	122668.503(20)	122668.491	0.012
20	15	5	20	14	6	123879.216(20)	123879.228	-0.012
22	17	5	22	16	6	124528.888(20)	124528.873	0.015
20	16	4	20	15	5	125076.446(20)	125076.457	-0.011
19	14	5	19	13	6	129904.589(20)	129904.590	-0.001
10	10	1	10	9	2	130924.250(20)	130924.245	0.005
15	13	2	15	12	3	131444.599(20)	131444.596	0.003
12	10	3	12	9	4	132381.515(20)	132381.512	0.003
23	18	5	23	17	6	132481.568(20)	132481.552	0.015

Table 2 (continued)

J	K_a	K_c	J'	K_a	K_c	Observed frequency	Calculated frequency	Obs. - calc.
12	8	4	12	7	5	133675.079(20)	133675.060	0.019
18	15	3	18	14	4	137243.878(20)	137243.876	0.002
18	13	5	18	12	6	138548.221(20)	138548.212	0.009
12	11	2	12	10	3	138566.055(20)	138566.052	0.003
16	13	4	16	12	5	162562.513(20)	162562.554	-0.041
25	20	5	25	19	6	162874.252(20)	162874.231	0.020
14	13	2	14	12	3	164391.465(20)	164391.456	0.009
28	22	6	28	21	7	165176.294(20)	165176.273	0.021
15	10	5	15	9	6	165492.391(20)	165492.378	0.013
5	5	0	5	2	3	165884.284(80)	165884.258	0.026
27	20	7	27	19	8	167134.630(20)	167134.576	0.054
21	15	6	21	14	7	169424.718(20)	169424.724	-0.006
17	15	2	17	14	3	169483.646(20)	169483.651	-0.005
31	24	7	31	23	8	169546.654(40)	169546.611	0.043
17	14	4	17	13	5	169748.773(20)	169748.787	-0.014
16	14	3	16	13	4	170229.482(20)	170229.476	0.006
14	9	5	14	8	6	171617.071(30)	171617.060	0.011
13	13	0	13	12	1	172314.030(20)	172314.001	0.028
13	13	1	13	12	2	173186.951(20)	173186.912	0.039
15	14	1	15	13	2	174100.976(20)	174100.977	-0.001
33	25	8	33	24	9	174690.832(50)	174690.861	-0.029
13	8	5	13	7	6	176039.531(20)	176039.520	0.011
5	3	3	4	4	0	177395.468(120)	177395.459	0.009
32	24	8	32	23	9	177413.211(100)	177413.204	0.006
20	17	3	20	16	4	177436.348(20)	177436.352	-0.004
26	19	7	26	18	8	177645.831(30)	177645.832	-0.001
6	6	0	6	3	3	177754.508(80)	177754.495	0.013
34	26	8	34	25	9	177792.301(50)	177792.313	-0.012
15	14	2	15	13	3	178197.398(20)	178197.399	-0.001
15	11	5	15	10	6	178426.066(20)	178426.064	0.002
18	15	4	18	14	5	178543.316(20)	178543.306	0.009
16	12	5	16	11	6	178569.558(20)	178569.576	-0.018
14	10	5	14	9	6	178952.041(20)	178952.044	-0.003
12	7	5	12	6	6	179105.811(20)	179105.796	0.015
17	13	5	17	12	6	179682.002(20)	179682.024	-0.022
13	9	5	13	8	6	179867.006(20)	179866.996	0.009
20	14	6	20	13	7	180279.516(20)	180279.522	-0.006
12	8	5	12	7	6	180938.024(20)	180938.038	-0.014
11	6	5	11	5	6	181196.922(20)	181196.922	0.000
23	19	4	23	18	5	181786.979(20)	181786.984	-0.005
11	7	5	11	6	6	181995.810(20)	181995.804	0.006
18	14	5	18	13	6	182045.875(20)	182045.899	-0.024
10	5	5	10	4	6	182622.910(20)	182622.901	0.009
17	15	3	17	14	4	182770.880(20)	182770.888	-0.008
10	6	5	10	5	6	182936.042(20)	182936.023	0.019
26	21	5	26	20	6	183338.773(20)	183338.786	-0.013



Table 2 (continued)

J	K_a	K_c	J'	K_a	K_c	Observed frequency	Calculated frequency	Obs. - calc.
29	23	6	29	22	7	183464.869(30)	183464.855	0.014
9	4	5	9	3	6	183601.776(20)	183601.769	0.007
4	1	3	3	2	2	183623.622(20)	183623.619	0.003
9	5	5	9	4	6	183709.794(20)	183709.765	0.029
32	25	7	32	24	8	183993.055(50)	183993.054	0.001
8	3	5	8	2	6	184276.268(20)	184276.277	-0.009
8	4	5	8	3	6	184307.984(20)	184307.950	0.034
5	0	5	4	1	4	184327.934(20)	184327.942	-0.008
5	1	5	4	0	4	184329.985(20)	184329.998	-0.013
7	2	5	7	1	6	184738.130(20)	184738.111	0.019
7	3	5	7	2	6	184745.527(20)	184745.566	-0.039
6	1	5	6	0	6	185047.698(20)	185047.754	-0.056
6	2	5	6	1	6	185049.024(20)	185049.015	0.009
31	23	8	31	22	9	185126.066(20)	185126.078	-0.012
4	2	3	3	1	2	185617.510(20)	185617.478	0.032
19	15	5	19	14	6	185891.212(20)	185891.225	-0.013
35	27	8	35	26	9	186964.477(50)	186964.568	-0.091
14	14	0	14	13	1	187118.237(20)	187118.239	-0.002
18	16	2	18	15	3	187499.640(20)	187499.622	0.018
14	14	1	14	13	2	187589.020(20)	187589.009	0.011
3	3	1	2	2	0	193488.758(20)	193488.775	-0.017
7	7	0	7	4	3	194645.051(100)	194645.090	-0.039
18	16	3	18	15	4	196083.755(20)	196083.760	-0.005
30	22	8	30	21	9	196472.035(80)	196472.015	0.020
21	18	3	21	17	4	197215.611(20)	197215.615	-0.004
18	12	6	18	11	7	197512.295(20)	197512.282	0.013
21	17	5	21	16	6	198525.779(20)	198525.773	0.006
20	17	4	20	16	5	200362.725(20)	200362.714	0.011
15	15	0	15	14	1	201783.140(20)	201783.153	-0.013
15	15	1	15	14	2	202032.489(20)	202032.491	-0.002
24	17	7	24	16	8	202093.595(20)	202093.603	-0.008
35	26	9	35	25	10	202894.654(60)	202894.711	-0.057
33	26	7	33	25	8	203034.961(80)	203034.974	-0.013
24	20	4	24	19	5	203102.564(30)	203102.589	-0.025
17	11	6	17	10	7	203340.626(20)	203340.626	0.000
19	17	2	19	16	3	204611.028(30)	204611.039	-0.011
4	2	2	3	3	1	204788.926(30)	204788.894	0.032
17	16	1	17	15	2	205313.470(20)	205313.471	-0.001
27	22	5	27	21	6	205387.990(20)	205387.987	0.003
17	16	2	17	15	3	206686.948(20)	206686.955	-0.007
20	15	6	20	14	7	206744.224(20)	206744.232	-0.008
19	14	6	19	13	7	206879.581(20)	206879.586	-0.005
22	18	5	22	17	6	207318.462(20)	207318.468	-0.006
16	10	6	16	9	7	207609.734(20)	207609.725	0.009
21	16	6	21	15	7	207644.919(20)	207644.931	-0.012
18	13	6	18	12	7	207753.464(20)	207753.490	-0.026



Table 2 (continued)

J	K_a	K_c	J'	K_a	K_c	Observed frequency	Calculated frequency	Obs. - calc.
21	19	3	21	18	4	238572.986(60)	238573.019	-0.033
19	12	7	19	11	8	238976.748(20)	238976.766	-0.018
23	20	4	23	19	5	240245.969(40)	240245.995	-0.026
19	13	7	19	12	8	241250.040(30)	241250.058	-0.018
18	11	7	18	10	8	242076.807(30)	242076.820	-0.013
18	12	7	18	11	8	243204.340(20)	243204.362	-0.022
17	10	7	17	9	8	244461.198(20)	244461.200	-0.002
17	11	7	17	10	8	244988.078(20)	244988.114	-0.036
18	18	1	18	17	2	245358.580(30)	245358.626	-0.046
28	22	7	28	21	8	245627.243(50)	245627.253	-0.010
16	9	7	16	8	8	246326.853(50)	246326.850	0.003
16	10	7	16	9	8	246557.769(20)	246557.781	-0.012
15	8	7	15	7	8	247807.193(20)	247807.188	0.005
15	9	7	15	8	8	247901.483(20)	247901.472	0.011
14	7	7	14	6	8	248991.700(20)	248991.671	0.029
14	8	7	14	7	8	249027.195(20)	249027.200	-0.005
29	24	5	29	23	6	249045.831(80)	249045.859	-0.028
5	2	3	4	3	2	249054.368(20)	249054.383	-0.015
20	19	1	20	18	2	249888.758(60)	249888.827	-0.069
13	6	7	13	5	8	249941.555(20)	249941.529	0.026
13	7	7	13	6	8	249953.727(20)	249953.730	-0.003
20	19	2	20	18	3	250116.834(50)	250116.853	-0.019
12	5	7	12	4	8	250700.606(20)	250700.618	-0.012
12	6	7	12	5	8	250704.357(20)	250704.371	-0.014
5	3	2	4	4	1	260479.746(20)	260479.726	0.020
26	19	8	26	18	9	262387.197(30)	262387.143	0.054
30	23	8	30	22	9	262567.100(60)	262567.047	0.053
21	20	1	21	19	2	264467.138(30)	264467.098	0.040
4	4	1	3	3	0	265759.438(30)	265759.447	-0.009
23	15	8	23	14	9	266190.313(30)	266190.288	0.025
25	22	3	25	21	4	266639.231(30)	266639.222	0.009
24	17	8	24	16	9	266867.115(30)	266867.111	0.004
22	14	8	22	13	9	270127.641(30)	270127.642	-0.001
22	15	8	22	14	9	271795.226(30)	271795.216	0.010
21	13	8	21	12	9	273235.958(50)	273235.959	-0.001
21	14	8	21	13	9	274071.906(50)	274071.911	-0.005
20	20	1	20	19	2	274144.163(120)	274144.078	0.084
20	12	8	20	11	9	275734.555(80)	275734.572	-0.017
20	13	8	20	12	9	276133.083(50)	276133.077	0.005
21	12	9	21	11	10	310861.584(80)	310861.558	0.025
20	12	9	20	11	10	312488.672(80)	312488.657	0.015
6	4	3	5	3	2	326152.758(100)	326152.807	-0.049
22	13	10	22	12	11	345373.745(80)	345373.716	0.029
21	11	10	21	10	11	346732.212(100)	346732.149	0.063
8	4	5	7	3	4	386218.136(80)	386218.135	0.001
6	6	1	5	5	0	410296.084(100)	410296.074	0.010



Table 3
Molecular constants of cyclopropenylidene

A (MHz)	35092.6121	(18) ^{a)}
B (MHz)	32212.7811	(18)
C (MHz)	16749.1067	(18)
D_J (MHz)	0.020307	(37)
D_{JK} (MHz)	0.1720642	(25)
D_K (MHz)	-0.0448652	(41)
d_1 (MHz)	-0.0163698	(14)
d_2 (MHz)	-0.01070597	(70)
H_J (Hz)	0 ^{b)}	
H_{JK} (Hz)	3.2560	(22)
H_{KJ} (Hz)	-9.359	(16)
H_K (Hz)	7.288	(28)
h_1 (Hz)	0 ^{b)}	
h_2 (Hz)	0.16144	(68)
h_3 (Hz)	0 ^{b)}	
L_{JK} (Hz)	-0.000126	(19)
L_K (Hz)	0.000292	(38)
κ	0.6860	
number of lines used in the fit: 153		
standard deviation of the fit: 19.2 kHz		

a) The numbers in parentheses are standard errors in the last two digits.

b) These constants were poorly determined and were, therefore, set equal to zero.

octic constants L_{JK} and L_K . To determine this set of constants, all the measured lines are fitted together in a weighted least-squares procedure. The standard deviation of the fit is 19.2 kHz. The deduced parameters are given in table 3. They can be used to predict all the lines in the 0–500 GHz range corresponding to $J \leq 40$ with a standard deviation less than 100 kHz.

References

- [1] W.T. Hehre, J.A. Pople, W.A. Lathan, L. Radom, E. Wasserman and Z.R. Wasserman, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 4378.
- [2] T.J. Lee, A. Bunge and H.F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 137.
- [3] M.E. Jacox and D.E. Milligan, *Chem. Phys.* 4 (1974) 45.
- [4] H.P. Reisenauer, G. Maier, A. Riemann and R.W. Hoffmann, *Angew. Chem. Intern. Ed. Engl.* 23 (1984) 641.
- [5] J.M. Vrtilik, P. Thaddeus and C.A. Gottlieb, 166th AAS Meeting (1985) paper 14.07, p. 568.
- [6] P. Thaddeus, J.M. Vrtilik and C.A. Gottlieb, to be published.
- [7] H. Matthews and W.M. Irvine, *Astrophys. J.*, to be published.
- [8] M. Bogey, C. Demuyneck, J.L. Destombes and J.M. Lapauw, *J. Phys. E*, to be published.
- [9] R. Bustreel, C. Demuyneck, J.L. Destombes and G. Journal, *Chem. Phys. Letters* 67 (1979) 178.
- [10] J.K.G. Watson, in: *Vibrational spectra and structure*, Vol. 6, ed. J.R. Durig (Elsevier, Amsterdam, 1977) pp. 2–89.



RESUME

La spectroscopie millimétrique d'ions moléculaires et de radicaux libres est fortement liée au développement de la radioastronomie moléculaire, depuis qu'on a été mis en évidence la présence de ces espèces dans le milieu interstellaire et leur rôle clé dans la synthèse des molécules plus complexes. On présente ici quelques aspects des apports de la spectroscopie millimétrique à notre connaissance du milieu interstellaire, concernant notamment l'identification des raies observées, la mise en évidence d'ions-clés de la chimie interstellaire, et l'étude du fractionnement isotopique.

Grâce à sa haute résolution, la spectroscopie millimétrique apporte également des éléments essentiels à l'étude des structures moléculaires. On examine ainsi de façon détaillée l'influence des termes correctifs à l'approximation de Born-Oppenheimer, et, dans le cas de molécules diatomiques à couches ouvertes, la structure fine et hyperfine des niveaux d'énergie.

On décrit ensuite le dispositif expérimental, qui comprend un spectromètre très sensible et automatisé fonctionnant dans la gamme 40-400 GHz, et différentes cellules à décharges électriques bien adaptées à la production des différents types d'espèces instables à observer : décharge R.F., colonne positive, et lumière négative.

Enfin, les résultats originaux sont rassemblés dans des articles parus dans différentes revues scientifiques. Ils concernent essentiellement l'observation et l'analyse de spectres d'espèces vibrationnellement excitées telles que CS ($v \leq 20$), CO ($v \leq 8$), CN ($v \leq 9$), CO^+ ($v \leq 4$), ainsi que la mise en évidence d'espèces extrêmement réactives, dont nous avons observé le spectre millimétrique pour la première fois au laboratoire, telles que CH, H_2D^+ , H_3O^+ , HCO_2^+ et HCNH^+ , toutes d'intérêt astrophysique.