

N° d'ordre : 1410

50376
1987
179

50376
1987
179

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE FLANDRES ARTOIS

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE 3ème CYCLE

par

Laurent MARTINACHE



SPECTROSCOPIE SUBMILLIMETRIQUE DU DIFLUOROMETHANE. APPLICATION A L'ANALYSE DU MECANISME LASER.

Soutenu le 22 Septembre 1987 devant la Commission d'Examen

Président :	M. JOURNEL	Professeur, Lille I
Rapporteur :	M. BOUCHER	Maître de conférences, Lille I
Examineurs :	M. DEMAISON	Directeur de recherche CNRS
	M. DEROCHE	Maître de conférences, Paris Sud
	M. SCHAMPS	Professeur, Lille I

A mes parents,

A Juliette

Le travail présenté dans cette thèse a été effectué au Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne, unité associée au CNRS n° 249, dirigé par Monsieur le Professeur MACKÉ.

Je remercie vivement Monsieur le professeur JOURNEL qui me fait l'honneur de présider le jury.

Monsieur DEROCHE a eu la gentillesse d'examiner ce travail. Sa collaboration amicale m'a été très précieuse. Je l'en remercie sincèrement.

Je ne saurais oublier Monsieur le Professeur SCHAMPS qui m'a fait l'amitié de se joindre au jury.

Monsieur Jean DEMAISON a suivi cette étude depuis son origine, orienté mes recherches et a permis à ce travail d'aboutir. Qu'il trouve ici l'expression de ma reconnaissance.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur le Professeur DREIZLER et Mme MERKE de l'université de KIEL, pour l'accueil qu'ils m'ont réservé.

Enfin, je voudrais remercier toute l'équipe au sein de laquelle a été réalisé ce travail : Daniel BOUCHER, Jean BURIE, Georges WLODARCZAK ainsi que mes anciens collègues de 3ème cycle : Eric MARIAGE, Robin BOCQUET.

L'équipe des techniciens du laboratoire et de l'U.F.R a pris une part importante au travail présenté. Mme PARSY s'est chargée de la frappe des formules de ce mémoire, Monsieur RAFFAUD a reproduit quelques-uns des schémas. Qu'ils en soient tous remerciés.

Introduction

A. Généralités sur les lasers optiquement pompés

- Particularités du laser à difluorométhane

B. Aspects théoriques

- I. Le Hamiltonien de rotation-vibration d'une toupie asymétrique.
- II. Approximations de l'oscillateur harmonique et du rotateur rigide.
 - 1. Etats propres du Hamiltonien à l'ordre zéro
 - 2. Expression du Hamiltonien développé aux ordres supérieurs
- III. Transformation du Hamiltonien.
 - Les Hamiltoniens rotationnels de WATSON et VAN EIJK-TYPKE
- IV. Les résonances.
 - 1. Généralités :
les résonances vibrationnelles et rovibrationnelles
 - 2. Cas de CH_2F_2
 - 3. La résonance de FERMI
 - 4. La résonance de CORIOLIS
 - 5. Règles de sélection
 - 6. Intensité d'une transition rotationnelle
Statistiques de spins nucléaires

C. Etudes antérieures

- I. Etudes infrarouges.
- II. Etudes microondes.
- III. Etudes de structure.

D. Aspects expérimentaux

I. Spectromètres utilisés.

1. Le spectromètre millimétrique superhétérodyne
2. Le spectromètre submillimétrique
3. Le spectromètre centimétrique
à transformée de FOURIER

II. Expérience de double résonance infrarouge-microonde intracavité.

1. Description des lasers infrarouge
et submillimétrique
2. Chaîne de traitement du signal
3. Résultats obtenus

E. Méthodes numériques

I. Introduction.

II. Conditions d'opération de la méthode des moindres carrés.

III. Rappel de la méthode des moindres carrés linéaires.

IV. Cas d'un modèle non linéaire.

V. Méthodes de test.

VI. Programmes de calcul utilisés.

F. Résultats et analyses

- I. $^{12}\text{CH}_2\text{F}_2$. Etat fondamental de vibration.
- II. $^{13}\text{CH}_2\text{F}_2$. Etat fondamental de vibration.
- III. $^{12}\text{CH}_2\text{F}_2$. Etat de vibration $\nu_4=1$.
- IV. $^{12}\text{CH}_2\text{F}_2$. Etat de vibration $\nu_4=2$.

V. $^{12}\text{CH}_2\text{F}_2$. Etat de vibration $v_7=1$.

VI. $^{12}\text{CH}_2\text{F}_2$. Etats de vibration $v_3=1$ et $v_9=1$.

VII. Analyse.

Conclusion

Annexes

Bibliographie

INTRODUCTION

Introduction

Le difluorométhane (CH_2F_2) est une molécule remarquable par le nombre et la puissance des émissions submillimétriques qu'elle engendre sous l'action d'un pompage optique par laser à CO_2 .

Depuis 1978, date du premier pompage optique de CH_2F_2 par DANIELEWICZ (78DANI), plus de cent émissions submillimétriques, dont certaines très puissantes, ont ainsi été recensées.

Le problème de l'identification de ces émissions submillimétriques abordé par PETERSEN (82PET) puis DANIELEWICZ (84DANI) présente ici un double intérêt :

- ce type d'étude exige une connaissance précise des niveaux d'énergie de rotation aussi bien dans l'état fondamental de vibration que dans les états susceptibles d'être peuplés par le rayonnement de pompe. Ces derniers sont connectés par plusieurs interactions intervibrationnelles faisant de la compréhension de cette région spectrale un problème spectroscopique complexe.

- dans le cas d'émissions intenses, la connaissance des niveaux d'énergie mis en jeu est un élément essentiel à une modélisation plus complète du processus de l'émission laser.

Récemment, BENICHOU et DEROCHE (84BEN), (86DER) ont entrepris l'identification systématique des émissions submillimétriques par analyse du spectre infrarouge haute-résolution enregistré par transformée de FOURIER aux alentours de 1100 cm^{-1} . Plus de soixante identifications ont ainsi été proposées. Toutefois, aucun jeu de paramètres ne peut actuellement rendre compte du spectre avec précision, par suite des intenses interactions intervibrationnelles connectant les états de vibration situés dans la bande d'émission du laser à CO_2 .

Le sens de notre démarche est de montrer la contribution que peut apporter la spectroscopie microonde à ce genre de

problème, connaissant :

- l'importance pour l'interprétation du spectre infrarouge de disposer d'un jeu de paramètres précis pour l'état fondamental de vibration,
- les progrès en sensibilité réalisés dans le domaine de la spectroscopie submillimétrique, permettant, désormais, une étude approfondie des états de vibration situés aux alentours de 1000 cm^{-1} .

Après avoir présenté le bilan des études antérieures à ce travail, nous rappelons l'aspect théorique du problème des interactions intervibrationnelles en insistant plus particulièrement sur le traitement de l'interaction de CORIOLIS dans les toupies asymétriques.

Nous décrivons ensuite les différents spectromètres utilisés ainsi qu'une expérience de double résonance infrarouge-microonde intracavité mise au point pour cette étude.

Précédant la présentation des résultats, nous décrivons et discutons les conditions d'utilisation des méthodes numériques employées.

Une analyse complète de la distorsion centrifuge a été menée pour les états fondamentaux de vibration des espèces isotopiques $^{12}\text{CH}_2\text{F}_2$ et $^{13}\text{CH}_2\text{F}_2$ ainsi que pour l'état de vibration le plus faible en énergie ($v_4=1$) de $^{12}\text{CH}_2\text{F}_2$. L'analyse de la tétrade $V_3-V_7-V_9-2V_4$ est abordée dans le but d'évaluer l'importance relative des interactions en présence et d'attribuer éventuellement certaines émissions submillimétriques à l'état de vibration $v_4=2$.

En annexe, nous avons inclu à ce mémoire deux publications concrétisant des travaux menés parallèlement à l'étude du difluorométhane et concernant l'analyse des spectres microondes du butyronitrile et de trois hétérocycles.

PARTIE A

A. Généralités sur les lasers optiquement pompés.

Mis au point en 1970 par CHANG et BRIDGES (70CHA), le laser optiquement pompé reste encore actuellement, au moins pour des fréquences supérieures à 1500 GHz, le seul type de source cohérente puissante disponible dans l'infrarouge lointain (LIR). La nécessité de disposer de telles sources est apparue ces dernières années dans des domaines aussi divers que la séparation isotopique par laser, les diagnostics de plasmas ou la détermination de la concentration d'éléments en milieu aqueux ou vivant.

Faisant l'objet d'une abondante littérature, ce type de laser a permis d'observer des centaines de raies dans la gamme 100-8000 GHz (85KNE), (86ING).

Pour la plupart de ces raies, la puissance disponible ne dépasse cependant pas quelques centièmes de la limite théorique, donnée ici dans le cas des émissions fortes : (76HOD1)

$$P_{LIR} = (F_{LIR} / 2 \cdot F_{IR}) \cdot P_P$$

P_{LIR} est la puissance émise par le laser pompé, P_P est la puissance du laser de pompe, F_{LIR} et F_{IR} sont respectivement les fréquences du rayonnement émis par la molécule pompée et du rayonnement infrarouge de pompe.

Des études théoriques sur l'efficacité du laser optiquement pompé (76DET), (76HOD2) conduisirent DANIELEWICZ à chercher une molécule susceptible de donner lieu à des émissions dont la puissance s'approcherait davantage du rendement maximal.

Examinant les caractéristiques de molécules ayant déjà produit des émissions puissantes (CH_3F , CH_3OH , $HCOOH$, $C_2H_2F_2$), il dégagait trois premières conditions essentielles à laquelle cette molécule devrait satisfaire :

- présence d'un moment dipolaire électrique permanent important (au moins 1 Debye),

- absorptions rovibrationnelles à moins de 60 MHz des raies d'émission du laser à CO_2 ,

- masse moléculaire pas trop élevée (moins de 75 uma) se traduisant par des transitions rotationnelles présentes dans l'infrarouge lointain (CH_3I avec une masse moléculaire de 142 uma est une exception à cette règle).

Le difluorométhane, (CH_2F_2) choisi par DANIELEWICZ, satisfait à ces trois conditions. Il s'agit en effet d'une toupie asymétrique ($K = -0.93$) possédant un dipole électrique permanent de 2.01 D dans l'état de vibration $\nu_9=1$ (77KAW). De plus, les premières études infrarouges (49STE), (73SUZ) ont montré qu'elle possédait une bande d'absorption centrée à 1090.1 cm^{-1} recouvrant en partie la branche R à $9.6 \mu\text{m}$ du laser à CO_2 . Enfin, les constantes de rotation de cette molécule de 52 uma permettent de prévoir des transitions intenses dans l'infrarouge lointain.

Ces trois conditions sont également vérifiées par CH_3F , HCOOH ou encore par $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2$ et c'est une autre particularité du difluorométhane qui est à l'origine du choix de DANIELEWICZ.

En effet, une des principales causes de la limitation en puissance des lasers LIR l'effet dit du "goulot d'étranglement" (bottleneck) dû à un faible taux de relaxation vibration-translation (V-T) qui conduit à une augmentation de la population des états vibrationnels excités, combiné à un taux de relaxation rotation-rotation élevé qui détruit l'inversion de population réalisée entre les niveaux rotationnels.

C'est à ce niveau que le difluorométhane se différencie des molécules précédemment citées. Son taux de relaxation V-T mesuré par GAMSS et RONN à l'aide de la technique de fluorescence induite par laser (75GAM) est de $43.9 \text{ ms}^{-1} \text{ Torr}^{-1}$ soit supérieur d'un ordre de grandeur au taux des molécules utilisées jusque là (pour CH_3F ce taux est de $0.59 \text{ ms}^{-1} \text{ Torr}^{-1}$). Ce taux élevé favorise une désexcitation des états vibrationnels excités par auto-collisions, permettant un pompage optique plus efficace et donc une plus grande émission

de puissance LIR.

En 1978, utilisant un résonateur Pérot-Fabry d'une longueur de 80 cm et de 10 cm de diamètre, ainsi qu'un laser accordable à gaz carbonique ($C^{18}O_2$), DANIELEWICZ et WEISS (78DANI) observent 12 raies LIR correspondant à 6 raies de la branche 9R du laser infrarouge. Ils en mesurent les longueurs d'onde avec une précision de 0.5 %. Le pouvoir de conversion observé avec un système non optimisé, confirme alors les qualités intrinsèques de cette molécule pour la production d'émissions LIR intenses.

L'année suivante, DANIELEWICZ (79DANI) rapporte, en plus de 10 nouvelles émissions, un rendement supérieur à 30 % du rendement théorique maximal sur les raies 9R32 et 9R34. Il améliore ainsi d'un facteur 3 le meilleur résultat enregistré jusqu'alors par TANAKA (77TAN) avec l'ammoniac.

Toujours en 1979, SCALABRIN et EVENSON présentent 25 nouvelles raies LIR produites par CH_2F_2 , ainsi que des mesures de longueur d'onde d'une précision de 0.1 % (79SCA). La cavité laser utilisée est un résonateur Pérot-Fabry d'une longueur de 1 m et d'un diamètre de 12.5 cm à couplage variable.

A l'aide du même résonateur, PETERSEN (80PET) mesure par hétérodynage toutes les raies connues en 1980 avec une précision de l'ordre de $5 \cdot 10^{-7}$ soit 500 kHz pour une raie à 1000 GHz. Deux émissions produites par la raie 9R6 du laser à CO_2 sont mesurées à moins de 50 MHz l'une de l'autre et ne pouvaient être discernées lors des mesures interférométriques.

Etudiant plus particulièrement les émissions à $117.7 \mu m$ et $184.3 \mu m$ de CH_2F_2 , JULIEN et LOURTIOZ (81JUL) obtiennent, en pompage continu, respectivement 65 et 150 mW de puissance LIR avec un rendement maximal de 27 % qui confirme les résultats de DANIELEWICZ. La puissance, la faible divergence de faisceau, ainsi que l'excellente stabilité à long terme observées sur ces deux raies, en font des candidates potentielles à des diagnostics de plasma haute-densité.

En 1982, PETERSEN et DUXBURY (82PET), effectuent le

premier pompage de CH_2F_2 en régime continu par un laser à C^{18}O_2 . Ils observent 39 nouvelles émissions dont ils mesurent les longueurs d'onde avec une précision d'environ $5 \cdot 10^{-3}$.

Dans un article de synthèse, DANIELEWICZ (84DANI) dresse la liste de toutes les émissions déjà observées. Utilisant l'identification proposée par KAWAGUCHI (77KAW) pour la raie d'absorption correspondant à la raie 9R40 du laser à CO_2 , il observe deux nouvelles raies de fréquence inférieure à 300 GHz.

MERKLE et HEPPNER en 1984, puis IOLI et MORETTI en 1985, utilisent des lasers CO_2 à haute pression, accordables sur 300 MHz autour de la fréquence centrale de la raie pour mettre en évidence un total de 11 nouvelles raies (84MER), (85IOL).

Enfin, deux nouvelles émissions sont observées par l'équipe de LACHAMBRE (85LAC) sur la raie 9R34 du laser à C^{18}O_2 portant à 102 le nombre total des émissions recensées à ce jour.

Pompage en régime continu de l'isotope $^{13}\text{CH}_2\text{F}_2$

C'est en 1985 que SCALABRIN et EVENSON (85SCA) présentent les premières émissions produites par l'isotope C^{13} du difluorométhane.

Ils recensent 67 émissions comprises entre 145 et 2200 GHz et en mesurent 57 par hétérodynage. Sans toutefois effectuer des mesures de puissance précises, ils estiment les puissances de ces émissions comparables à celles de $^{12}\text{CH}_2\text{F}_2$ (ils obtiennent avec cet isotope, des puissances de 3 à 4 fois supérieures à celles de CH_3OH).

L'annexe I regroupe l'ensemble des émissions recensées pour $^{12}\text{CH}_2\text{F}_2$ et $^{13}\text{CH}_2\text{F}_2$ pompés par les deux types de laser à CO_2 .

PARTIE B

B. Aspects théoriques

I. Le Hamiltonien de rotation-vibration d'une toupie asymétrique

L'expression classique la plus connue de ce Hamiltonien est celle de WILSON et HOWARD (36WIL). Adapté à la mécanique quantique par DARLING et DENNISON (40DAR), il a été reformulé plus tard par WATSON (68WAT) qui le présente sous la forme :

$$(B-1) \quad H = \frac{1}{2} \hbar^2 \sum_{\alpha, \beta} \mu_{\alpha\beta} (J_{\alpha} - \Pi_{\alpha})(J_{\beta} - \Pi_{\beta}) + \frac{1}{2} \sum_r P_r^2 + V(Q_r) + U$$

- * α et β représentent les axes x, y et z d'un trièdre de référence.
- * Q_r est la coordonnée normale s
- * P_r est le moment conjugué de Q_r : $P_r = -i \hbar \frac{\partial}{\partial Q_r}$
- * J_{α} est la composante du moment cinétique total sur l'axe α .
- * Π_{α} est la composante du moment cinétique de vibration sur l'axe α , elle est définie par :

$$\Pi_{\alpha} = \sum_{r,s} \zeta_{r,s}^{\alpha} q_r p_s \left(\frac{\omega_r}{\omega_s} \right)^{1/2}$$

où $\zeta_{r,s}^{\alpha}$ est la constante de CORIOLIS couplant Q_r et P_s par une rotation autour de l'axe α .

q_r et p_s sont des expressions sans dimension dérivées de Q_r et P_s :

$$q_r = \left(\frac{2\pi C \omega_r}{\hbar} \right)^{1/2} Q_r$$

$$p_s = \left(\frac{1}{2\pi C \omega_r \hbar} \right)^{1/2} P_s$$

ω_r est le nombre d'onde du mode normal de vibration r.

- * $\mu_{\alpha\beta}$ est un élément de matrice du tenseur μ qui vérifie :

$$(B-2) \quad (\mu^{-1})_{\alpha\beta} = I'_{\alpha\beta} = I_{\alpha\beta} - \sum_{r,s,t} \zeta_{r,t}^{\alpha} \zeta_{s,t}^{\beta} Q_r Q_s$$

- * $V(Q_r)$ représente l'énergie potentielle de vibration fonction des constantes de forces et des coordonnées normales.
- * U est un terme correctif à l'énergie potentielle de vibration qui dépend des masses atomiques et dont l'expression a été donnée par WATSON (68WAT) :

$$U = -\frac{1}{8} \hbar^2 \sum_{\alpha} \mu_{\alpha\alpha}$$

II. Approximations de l'oscillateur harmonique et du rotateur rigide

Le calcul des niveaux d'énergie de rotation-vibration passe par la résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps. Dans le cas du Hamiltonien de WATSON, il n'est pas possible de la résoudre exactement et certaines approximations sont nécessaires :

- l'approximation du rotateur rigide consiste à négliger le moment cinétique de vibration ainsi que la dépendance vibrationnelle du tenseur μ qui devient diagonal dans le repère principal d'inertie.

- l'approximation de l'oscillateur harmonique, en négligeant l'anharmonicité des vibrations, permet de considérer l'énergie vibrationnelle comme la somme des énergies de $3N-6$ oscillateurs harmoniques à une dimension (N est le nombre d'atomes constituant la molécule).

Dans le cadre de ces deux approximations, le Hamiltonien s'écrit :

$$(B-3) \quad H_{vr}^0 = \frac{2}{2} \left(\frac{J_x^2}{I_{xx}} + \frac{J_y^2}{I_{yy}} + \frac{J_z^2}{I_{zz}} \right) + \sum_{r=1}^{3N-6} P_r^2 + \frac{1}{2} \sum_{r=1}^{3N-6} \lambda_r Q_r^2$$

avec $\lambda = (2\pi C \omega_r)^2$

c'est à dire $H_{vr}^0 = H_{vr}^0 + H_{vr}^0$

H_{vr}^0 est le Hamiltonien du rotateur rigide,

H_{vr}^0 est le Hamiltonien somme des $3N-6$ oscillateurs harmoniques.

Les vecteurs propres de ce Hamiltonien vont constituer une base dans laquelle il sera possible de calculer les termes d'interaction rotation-vibration d'ordre supérieur par une méthode de perturbation.

II.1 Etats propres du Hamiltonien à l'ordre zéro.

- Hamiltonien vibrationnel

Il s'écrit
$$H_v^0 = \frac{1}{2} \sum_{r=1}^{3N-6} P_r^2 + \frac{1}{2} \sum_{r=1}^{3N-6} \lambda_r Q_r^2$$

Dans le cas de CH_2F_2 aucun des neuf modes de vibration n'est dégénéré et ses valeurs propres sont de la forme :

$$E_v^0 = \sum_{r=1}^{3N-6} \omega_r \left(v_r + \frac{1}{2} \right)$$

- Hamiltonien rotationnel

Il s'écrit
$$H_r^0 = \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{J_x^2}{I_{xx}} + \frac{J_y^2}{I_{yy}} + \frac{J_z^2}{I_{zz}} \right)$$

Les énergies rotationnelles sont obtenues par diagonalisation de H_r^0 dans la base des vecteurs propres communs aux observables P_x^2 , P_y^2 et P_z^2 .

Ces niveaux d'énergie sont caractérisés par trois nombres quantiques J , K_x et K_z . Parmi ceux-ci, seul J est un "bon" nombre quantique; K_x et K_z ne le devenant que dans les limites respectives de la toupie symétrique allongée (prolate) et aplatie (oblate). Le nombre quantique M associé à l'observable P_z (où Z est une direction fixe de l'espace) n'intervient dans le calcul des énergies que lors de la présence d'un champ extérieur, et nous n'en ferons plus mention dans la suite de cette étude.

Pour simplifier la diagonalisation, WANG (29WAN) imagine de choisir une base dont les vecteurs soient des représentations irréductibles à une dimension du groupe diédrique V des rotations conservant l'ellipsoïde d'inertie des toupies symétriques rigides. Le théorème de WIGNER indique que les éléments de matrice connectant des vecteurs de symétrie différente sont forcément nuls. La matrice Hamiltonienne se décompose ainsi en quatre sous-matrices appelées E^+ , E^- , O^+ et O^- .

Dans la représentation I^a ($x=b$, $y=c$, $z=a$) dont nous

discuterons l'utilisation dans la dernière partie, ces quatre sous-matrices sont caractérisées par la parité des nombres quantiques J , K_F , K_O selon la notation de MULLIKEN :

Notation de MULLIKEN

	J pair		J impair	
	K_F	K_O	K_F	K_O
E^+	e	e	e	o
E^-	e	o	e	e
O^+	o	e	o	o
O^-	o	o	o	e

II.2 Expression du Hamiltonien développé aux ordres supérieurs

Le Hamiltonien construit dans le cadre des approximations précédentes est trop éloigné de la réalité physique pour permettre un calcul correct des niveaux de rotation-vibration. Il est nécessaire de lui apporter certaines corrections qui pourront, dans la majorité des cas, être traitées par une méthode de perturbations dans la base formée par les vecteurs propres du hamiltonien de départ (oscillateurs harmoniques + rotateur rigide).

La première correction consiste à ne plus négliger la dépendance vibrationnelle du tenseur d'inertie (rotateur non rigide). Les expressions donnant les tenseurs d'inertie en fonction des coordonnées normales de vibration ont été calculées notamment par MEAL (56MEA), AMAT (58AMA) et OKA (61OKA). Elles relient le tenseur I' (équation B-2), le tenseur moment d'inertie I et le tenseur moment d'inertie à l'équilibre I^0 .

L'expression du tenseur μ développé jusqu'à l'ordre $\kappa^4 E_v$ (κ est la constante de Born-Oppenheimer et E_v représente l'ordre de grandeur de l'énergie de vibration) en fonction des coordonnées normales est donnée par OKA (67OKA) :

$$(B-4) \quad \mu_{\alpha\beta} = (I_{\alpha\alpha}^e \ I_{\beta\beta}^e)^{-1} \left[I_{\alpha\beta}^e - \sum_r a_r^{\alpha\beta} Q_r + 3 \sum_{\xi} \frac{(\sum_r a_r^{\alpha\xi} Q_r)(\sum_r a_r^{\beta\xi} Q_r)}{4 I_{\xi\xi}^e} + o(Q_r^3) \right]$$

les constantes $a_r^{\alpha\beta} = \left[\frac{\partial I_{\alpha\beta}}{\partial Q_r} \right]_e$

dépendent de la structure de la molécule, des différentes masses atomiques et du potentiel harmonique de vibration.

La seconde correction concerne l'énergie potentielle de vibration, où l'anharmonicité des vibrations est prise en compte par un développement suivant les puissances de la coordonnée normale réduite q :

$$(B-5) \quad V = h_c \left[\sum_r \frac{1}{2} \phi_r q_r^2 + \frac{1}{6} \sum_{r,s,t} \phi_{r,s,t} q_r q_s q_t + \frac{1}{24} \sum_{r,s,t,u} \phi_{r,s,t,u} q_r q_s q_t q_u + \dots \right]$$

où les $\phi_{r,s,t}$ sont les constantes de force cubiques et les $\phi_{r,s,t,u}$ sont les constantes de force quartiques.

Le Hamiltonien développé est présenté ici suivant la classification de MILLS (72MIL). Les différents termes sont regroupés selon leur ordre de grandeur et selon la puissance du moment cinétique (tableau 1).

Une notation, imaginée par WATSON, associe à un terme du Hamiltonien contenant les opérateurs $(q_r, p_r)^n J^m$ le symbole $H_{m,n}$. Pour certains termes, le sens physique est immédiat :

H_{02} et H_{20} représentent respectivement les Hamiltoniens du rotateur rigide et des oscillateurs harmoniques,

H_{30} et H_{40} l'anharmonicité vibrationnelle,

H_{12} et H_{22} les opérateurs de distorsion centrifuge,

H_{21} enfin, représente l'interaction de CORIOLIS.

Ordre de grandeur	Termes de H/hc classés suivant les puissances de J		
	J^0	J^1	J^2
$K^0 E_v$	$(H_{20}) \sum_r \frac{1}{2} \omega_r (p_r^2 + q_r^2)$	—	—
$K^1 E_v$	$(H_{30}) \frac{1}{6} \sum_{rst} \phi_{rst} q_r q_s q_t$	—	—
$K^2 E_v$	$(H_{40}) \frac{1}{24} \sum_{rstu} \phi_{rstu} q_r q_s q_t q_u + \sum_{\alpha} B_e^{\alpha} [\Pi_{\alpha}]$	$(H_{21}) - 2\Pi_{\alpha} J_{\alpha}$	$(H_{02}) + J_{\alpha}^2$
$K^3 E_v$	$(H_{50}) \frac{\hbar^2}{2hc} \sum_{\alpha\beta r} \mu_{\alpha\beta}^r q_r [\Pi_{\alpha} \Pi_{\beta}]^*$	$(H_{31}) - (\Pi_{\alpha} J_{\beta} + \Pi_{\beta} J_{\alpha})$	$(H_{12}) + J_{\alpha} J_{\beta}$
$K^4 E_v$	$(H_{60}) \frac{\hbar^2}{2hc} \sum_{\alpha\beta rs} \mu_{\alpha\beta}^{rs} q_r q_s [\Pi_{\alpha} \Pi_{\beta}]^{**}$	$(H_{41}) - (\Pi_{\alpha} J_{\beta} + \Pi_{\beta} J_{\alpha})$	$(H_{22}) + J_{\alpha} J_{\beta}$

* auquel il faut ajouter les termes anharmoniques quintiques

** auquel il faut ajouter les termes anharmoniques sextiques

Tableau 1



III. Transformation du Hamiltonien

La matrice du Hamiltonien développé, écrite dans la base des vecteurs propres du Hamiltonien à l'ordre zéro H^0_{vr} , est représentée schématiquement à la figure 1. Des éléments non diagonaux qui couplent des états de vibration différents en compliquent singulièrement la diagonalisation. Contournant cette difficulté, VAN VLECK (29VAN) considère les éléments non diagonaux comme petits devant les éléments diagonaux et décrit un traitement par approximations successives.

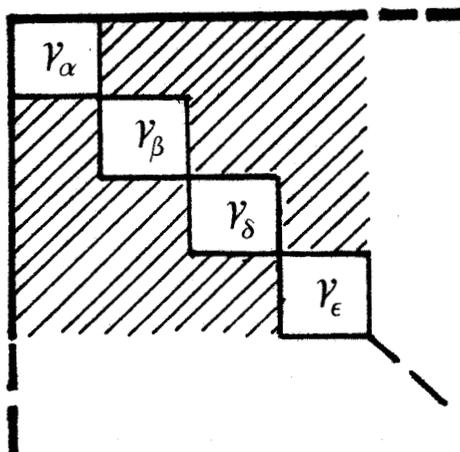
Sur cette hypothèse de départ, deux méthodes permettent le calcul des niveaux d'énergie de rotation dans un état vibrationnel donné :

- 1) Une méthode de perturbations stationnaires dont le principe consiste à transformer la base des vecteurs propres de H^0_{vr} sans modifier H_{vr} .

L'énergie de rotation-vibration est alors donnée au 2ème ordre en fonction de l'énergie à l'ordre zéro par la relation suivante :

$$\begin{aligned}
 E^{(2)}(v, J, K_p, K_o) &= E^{(0)}(v, J, K_p, K_o) \\
 (B-6) \quad &+ \langle v J K_p K_o | H_{vr} - H^0_{vr} | v J K_p K_o \rangle \\
 &+ \sum_{v' J' K' K'_o} \frac{|\langle v J K_p K_o | H_{vr} - H^0_{vr} | v' J' K' K'_o \rangle|^2}{E^0(v J K_p K_o) - E^0(v' J' K' K'_o)}
 \end{aligned}$$

Figure 1. Matrice Hamiltonienne non transformée.



2) L'autre méthode porte le nom de transformation de VAN VLECK. Elle fait subir au Hamiltonien $H_{\nu r}$ une série de transformations unitaires, destinées à réduire l'ordre de grandeur des termes non diagonaux jusqu'à l'ordre d'approximation choisi.

Le Hamiltonien de départ s'écrit $H = H_0 + \lambda H_1 + \lambda^2 H_2 + \dots$ définissant l'ordre de grandeur des termes de perturbation.

Il subit une première transformation :

$$H^{(1)} = U_1 H U_1^{-1}$$

où $U = \exp(iS_1)$, S_1 étant un opérateur hermitique.

$H^{(1)}$ peut s'écrire $H^{(1)} = H_0^{(1)} + \lambda H_1^{(1)} + \lambda^2 H_2^{(1)} + \dots$

Dans cette transformation, S_1 est choisi de telle manière que non seulement $H_0^{(1)}$ mais aussi $H_1^{(1)}$ soit diagonal dans la base des vecteurs propres de $H_0^{(1)}$. On peut réitérer l'opération avec un nouvel opérateur S_2 tel que $H_0^{(2)} + \lambda H_1^{(2)} + \lambda^2 H_2^{(2)}$ devienne diagonal etc...

La transformation de VAN VLECK permet ainsi de calculer le Hamiltonien rotationnel correspondant à chaque état vibrationnel de la molécule.

Dans le cas qui nous intéresse, deux transformations seulement sont nécessaires.

On retrouve, à l'issue de la première, le Hamiltonien bien connu de WILSON et HOWARD (36WIL) obtenu par un calcul au 2ème ordre de la théorie des perturbations stationnaires :

$$\begin{aligned} \langle v_r | H_{wh} | v_r \rangle &= A(v_r) P_z^2 + B(v_r) P_x^2 + C(v_r) P_y^2 \\ (B-7) \quad &+ \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} \tau_{\alpha\beta\gamma\delta} (v_r) P_\alpha P_\beta P_\gamma P_\delta + E(v_r) \end{aligned}$$

où les constantes de rotation dépendent de l'état de vibration :

$$B^\alpha(v_r) = B_e^\alpha - \sum_s \alpha_s (v_s + \frac{1}{2})$$

et où $E(V_r)$ est un terme purement vibrationnel.

La seconde transformation met en évidence des termes de distorsion centrifuge d'ordre six. Plus généralement, N transformations feraient apparaître des termes de distorsion centrifuge d'ordre $2N+2$. La convergence rapide du Hamiltonien ne rend possible la détermination de termes d'ordre supérieur à six que dans le cas de molécules légères (H_2O par ex.) et, dans notre cas, ils ne se justifient pas.

Les Hamiltoniens rotationnels de WATSON et VAN EIJCK - TYPKE

A la suite de plusieurs études (65DRE1), (65DRE2) qui concluaient à une indéterminabilité de certains paramètres de distorsion centrifuge du Hamiltonien de WILSON et HOWARD, WATSON (66WAT), (67WAT), (68WAT) développe un Hamiltonien de rotation réduit (réduction Asymétrique de WATSON) décrivant la distorsion centrifuge jusqu'au second ordre par un jeu de quinze paramètres. Son expression est donnée dans l'annexe II.

Utilisée avec succès lors de l'étude d'une grande variété de toupies asymétriques, la réduction A de WATSON se montre cependant inapte à rendre compte correctement du spectre de molécules proches de la toupie symétrique limite (HSSH par exemple). VAN EIJCK (74VAN) montre que le problème est causé par le non respect d'une des hypothèses de départ et propose une nouvelle réduction rotationnelle (dite réduction Symétrique) spécialement adaptée à ce cas de figure. TYPKE (76TYP) développe le Hamiltonien correspondant jusqu'aux termes sextiques de distorsion centrifuge (annexe II).

Signalons que la réduction de WATSON modifie les constantes de rotation en y incluant une partie de la distorsion centrifuge. Le Hamiltonien est ainsi devenu un Hamiltonien effectif dont les paramètres, bien qu'éloignés de la structure moléculaire, permettent, en l'absence de résonance, une bonne reproduction du spectre expérimental.

IV. Les résonances

IV.1 Généralités

Le traitement du Hamiltonien décrit dans le paragraphe précédent, conduit à la factorisation de la matrice Hamiltonienne en autant de sous-espaces de dégénérescence qu'il y a de modes de vibration. Il est basé sur l'hypothèse de départ que les termes non diagonaux qui couplent, avant la transformation, des états de vibration différents sont petits et peuvent être traités par un calcul de perturbations. Cette hypothèse n'est plus valable au voisinage d'une résonance. Cela apparaît clairement dans l'équation (B-6) où la correction au second ordre de l'énergie peut devenir très importante si

$$E^0(vJK_p K_o) - E^0(v'J'K'_p K'_o) \approx 0$$

et si

$$\langle vJK_p K_o | H_{vr} - H_{vr}^0 | v'J'K'_p K'_o \rangle \neq 0$$

c'est à dire d'une part, lorsque la différence des énergies vibrationnelles, accidentellement faible, devient de l'ordre de grandeur des éléments de matrice de couplage et d'autre part lorsqu'un opérateur permet le couplage entre les deux états rovibrationnels.

Cette dernière condition, en accord avec le théorème de WIGNER, signifie que le vecteur obtenu par action de l'opérateur de couplage sur le vecteur $|v'J'K'_p K'_o\rangle$ doit appartenir à la même représentation irréductible que le vecteur $|vJK_p K_o\rangle$.

Les différents types de résonances se classent en deux catégories :

- les résonances vibrationnelles

Elles sont causées par les termes anharmoniques du potentiel de vibration. Le potentiel anharmonique appartenant à la représentation A1 du groupe C_{2v} (voir tableau 2), la condition d'une résonance vibrationnelle entre deux états de vibration

est qu'ils appartiennent à la même représentation irréductible du groupe C_{2v} d'invariance de la molécule CH_2F_2 .

On distingue en général deux types de résonances vibrationnelles :

a) la résonance de FERMI

C'est une résonance du premier ordre due aux opérateurs contenant les constantes Φ_{r+s} de l'équation (B-5).

b) la résonance de DARLING et DENNISON

C'est une résonance du deuxième ordre due aux opérateurs contenant les constantes Φ_{r+s} et Φ_{r+s+u} de l'équation (B-5).

- les résonances vibrorotationnelles

Elles sont causées par les termes d'interaction rotation-vibration mis en évidence lors du développement du Hamiltonien. Elles sont appelées résonances de CORIOLIS. Il existe trois types d'interactions de CORIOLIS correspondant aux trois axes principaux d'inertie. Basée sur des considérations de symétrie, la règle de JAHN (39JAH), permet de connaître à priori quels modes de vibration interagiront selon la représentation irréductible à laquelle ils appartiennent.

Deux modes de vibration seront couplés par une interaction de CORIOLIS si la condition suivante est vérifiée :

$$\Gamma(v_r) \otimes \Gamma(v_s) \supset \Gamma(J_\alpha)$$

Γ désignant la représentation irréductible à laquelle appartiennent les modes de vibration ou la rotation autour de l'axe α .

Notons que toutes les interactions intervibrationnelles, dont nous n'avons recensé ici que les principales, ne possèdent pas de noms particuliers. Pour un examen plus détaillé de cette question, le lecteur consultera avec profit

l'article de revue de MILLS (72MIL).

IV.2 Cas de CH₂F₂

La figure 2 représente la géométrie de la molécule CH₂F₂. Son groupe de symétrie est le groupe C_{2v} dont la table de caractères est reproduite dans le tableau 2. Pour déterminer la symétrie de chacun des neuf modes de vibration et ainsi déterminer lesquels seront sujet à une résonance, la théorie des groupes est un outil efficace.

Tout mouvement de vibration de la molécule peut être décrit par quinze coordonnées représentant le déplacement de chacun des cinq atomes dans les trois dimensions de l'espace. Dans la base correspondante, il est facile d'associer une matrice carrée 15x15 à chaque opération de symétrie. L'association d'une matrice à chaque opération de symétrie du groupe C_{2v}, constitue une représentation de ce groupe ponctuel dans la base des déplacements atomiques. Les caractères de cette représentation sont les traces des matrices 15x15 c'est à dire

	E	C _{2v}	σ _{ab}	σ _{bc}
R _{15a}	15	-1	3	3

R_{15a} peut se décomposer en représentations irréductibles :

$$R_{15a} = 5A_1 + 2A_2 + 4B_1 + 4B_2$$

Pour obtenir la représentation associée aux mouvements internes de la molécule, il faut encore soustraire à cette décomposition les degrés de liberté qui concernent la translation de la molécule ainsi que sa rotation d'ensemble. Par la même méthode que précédemment, on en décompose les représentations :

- pour la translation : $T = A_1 + B_1 + B_2$

- pour la rotation d'ensemble : $R = A_2 + B_1 + B_2$

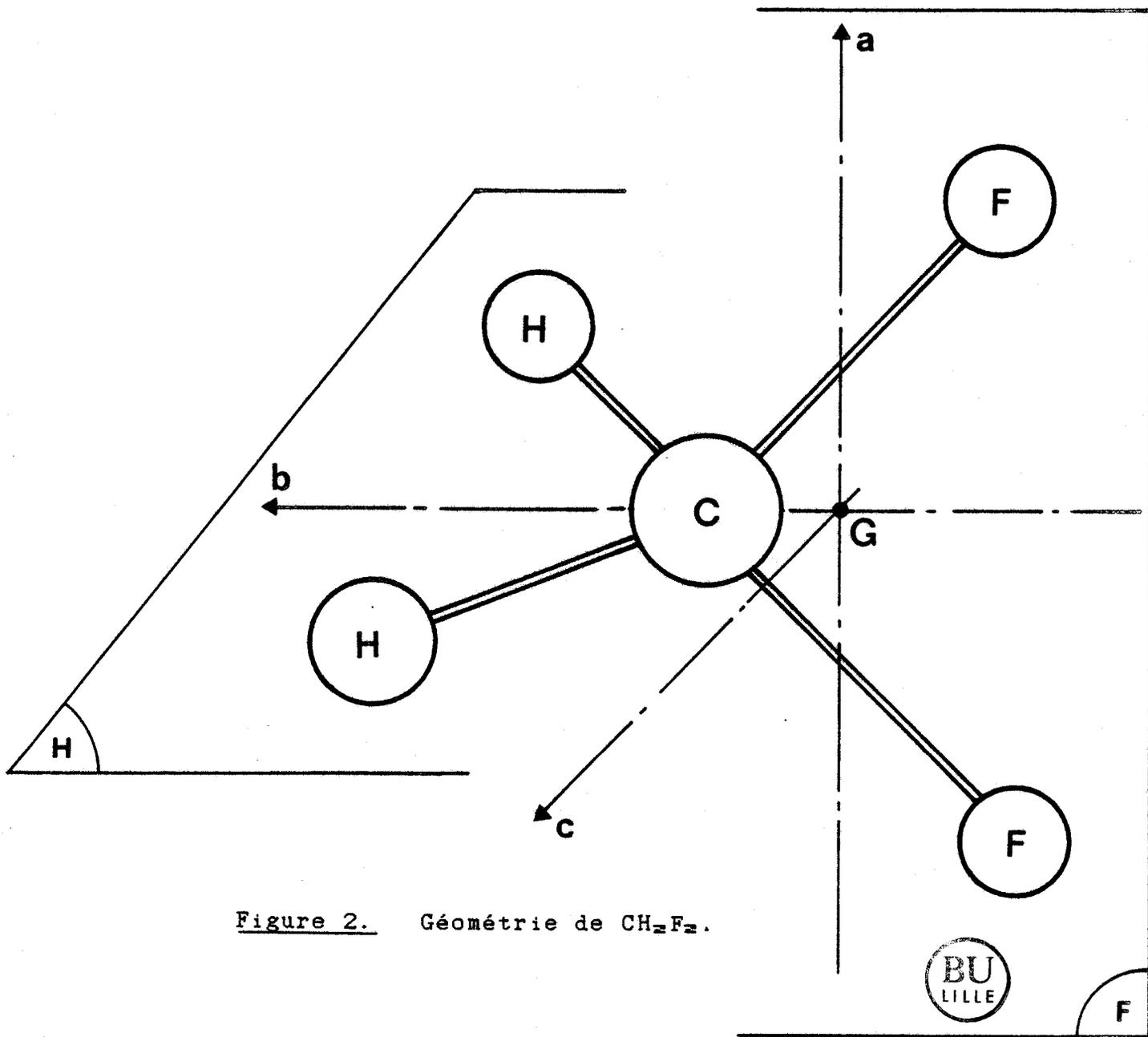


Figure 2. Géométrie de CH_2F_2 .

La représentation du groupe de symétrie sur la base des vibrations pures s'écrit donc :

$$\Gamma = R_{\text{vib}} - T - R = 4A_1 + A_2 + 2B_1 + 2B_2$$

Une analyse géométrique des mouvements atomiques correspondant aux différentes vibrations permet de classer les modes de vibration parmi les quatre représentations irréductibles de la façon suivante :

symétrie A_1	V1 V2 V3 V4 2V4 3V4 V3+V4
symétrie A_2	V5 V4+V5
symétrie B_1	V6 V7 V4+V7
symétrie B_2	V8 V9 V4+V9

Les trois composantes du vecteur axial associé à toute rotation étant également réparties dans les trois représentations irréductibles (tableau 2), il est commode de récapituler dans un tableau dit "tableau de JAHN" toutes les interactions de CORIOLIS possibles :

	A_1	A_2	B_1	B_2
A_1	-	J_b	J_a	J_c
A_2	J_b	-	J_c	J_a
B_1	J_a	J_c	-	J_b
B_2	J_c	J_a	J_b	-

Tableau 2

Table de caractères du groupe C_{2v}

représentation	E	C_{2z}	σ_{AB}	σ_{BC}	
A1	+1	+1	+1	+1	T_B
A2	+1	+1	-1	-1	J_B
B1	+1	-1	-1	+1	T_C, J_A
B2	+1	-1	+1	-1	T_A, J_C

T_A, T_B, T_C sont les composantes du vecteur translation de la molécule.

J_A, J_B, J_C sont les composantes d'un vecteur axial sur les 3 axes.

Notre étude portant plus spécialement sur les états de vibration situés au voisinage des fréquences d'émission du laser à CO_2 , nous retiendrons les interactions suivantes classées par différences d'énergie croissantes :

interactions	type	états corrélés	différences d'énergie*
CORIOLIS	C	V3-V9	22 cm-1
FERMI***		V3-2V4	55 cm-1
CORIOLIS	A	V7-V3	67 cm-1
CORIOLIS	B	V7-V9	89 cm-1

* : d'après la référence (84BEN).

***: on négligera ici la résonance de DARLING-DENNISON, la différence d'énergie de 55 cm-1 rendant inutile un calcul au deuxième ordre.



La figure 3 représente les niveaux de vibration de CH_2F_2 ainsi que les interactions concernant ce travail.

Nous allons maintenant détailler les opérateurs de couplage intervenant dans les deux types de résonance cités plus haut.

IV.3 La résonance de FERMI

Ce type de résonance a pour premier effet de modifier les constantes de rotation effectives des états de vibration concernés, qui s'écrivent alors en combinaison linéaire des constantes non perturbées. Les coefficients de ces combinaisons linéaires dépendent des constantes de force cubiques à l'origine de l'interaction (82PAP). Observée pour la première fois en spectroscopie microonde par LOW (50LOW) sur OCS, la résonance de FERMI ne provoque des perturbations importantes que dans le cas où la différence d'énergie vibrationnelle entre les niveaux est très faible; par exemple dans le cas de OF_2 où les états V_1 et $2V_2$, distants de moins de 4 cm^{-1} , atteignent un taux de couplage de 32 % (66MOR).

Dans le cas de CH_2F_2 , l'interaction a lieu entre les états V_3 et $2V_4$. L'opérateur responsable du couplage, issu du potentiel anharmonique de vibration, s'écrit :

$$H_{\text{FERMI}} = \Phi_{344} q_3 q_4^2$$

on en déduit l'élément de matrice qui connecte les niveaux de vibration :

$$\langle v_3=1 \ v_4=0 \mid H_{\text{FERMI}} \mid v_3=0 \ v_4=2 \rangle = (\Phi_{344}/2)^{1/2}$$

A ce niveau d'approximation, l'interaction entre deux niveaux ne se traduira en fait que par un déplacement global du spectre microonde dont un Hamiltonien de WATSON effectif peut rendre compte sans difficulté. Nous verrons dans la suite de cette étude que, dans le cas de CH_2F_2 , l'interaction ne se réduit pas à deux niveaux et pose des problèmes d'interprétation.

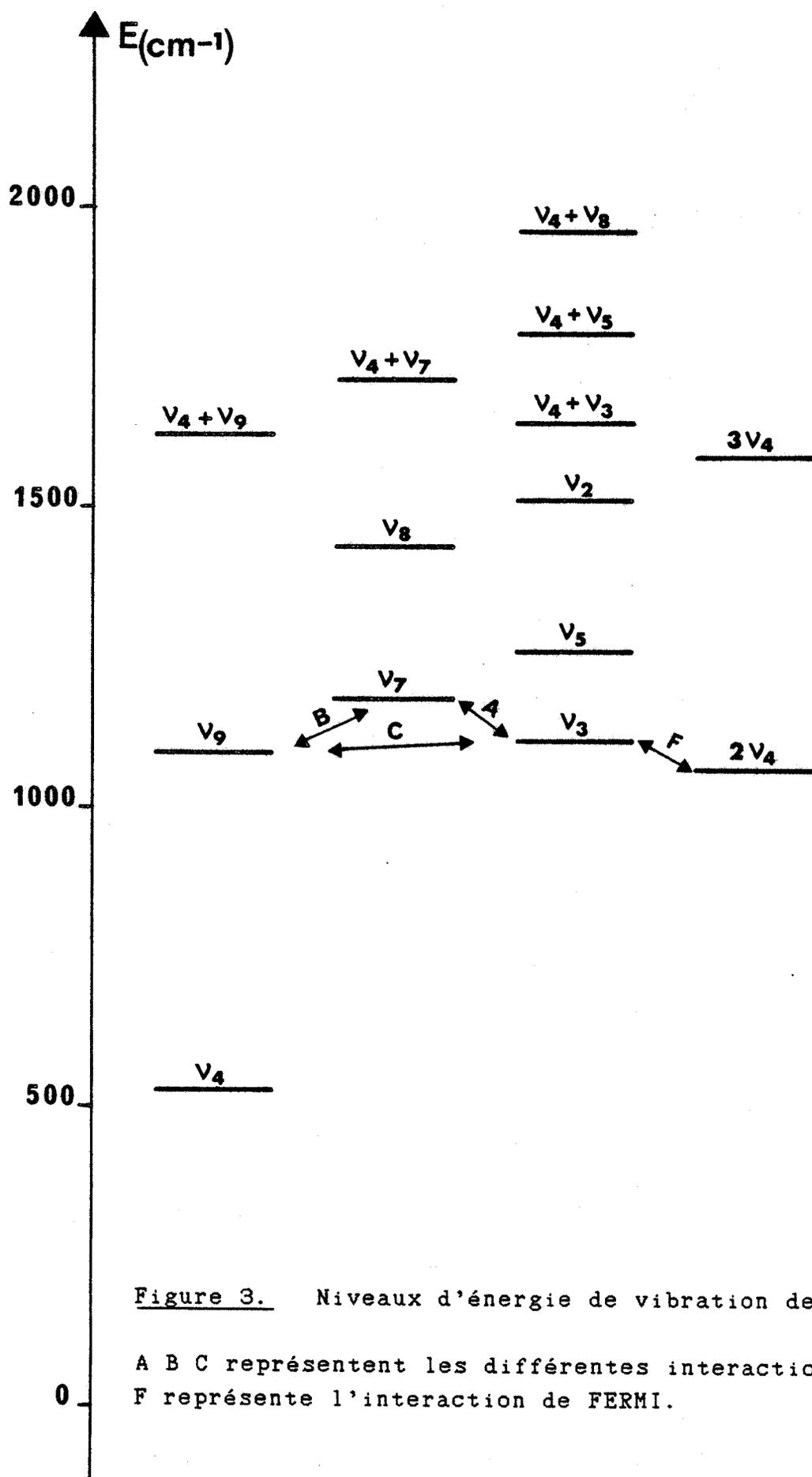


Figure 3. Niveaux d'énergie de vibration de CH_2F_2 .

A B C représentent les différentes interactions de CORIOLIS, F représente l'interaction de FERMI.

IV.4 La résonance de CORIOLIS

Ce type de résonance est causé par certains opérateurs ayant une dépendance rotationnelle et qui ont des éléments de matrice non nuls entre des fonctions d'onde rovibrationnelles correspondant à des états de vibration différents.

Son étude expérimentale dans les toupies asymétriques remonte à une trentaine d'années.

Les premières analyses traitent le Hamiltonien d'interaction rotation-vibration par un calcul de perturbations au premier ordre. Parmi ces études nous citerons LIDE (57LID) pour la molécule SO_2F_2 , puis HIROTA (61HIR) et LAURIE (63LAU) qui reprendront le même type de calcul pour analyser deux résonances intenses, respectivement sur le malonitrile $\text{CH}_2(\text{CN})_2$ et le fluorure de carbonyle (F_2CO). A cet ordre d'approximation, la résonance de type α se manifeste par une modification de la constante de rotation correspondante :

$$\Delta B_\alpha = \frac{4B_\alpha^2 \zeta_{\nu\nu'}^\alpha}{E_\nu - E_{\nu'}}$$

B_α est la constante de rotation associée à l'axe α ,
 $E_\nu - E_{\nu'}$ représente la différence d'énergie vibrationnelle,
 et $\zeta_{\nu\nu'}^\alpha$ est le coefficient de couplage des deux vibrations.

En 1969, TANAKA et MORINO (69TAN) analysent l'interaction de CORIOLIS couplant les états ν_3 et ν_6 du fluorure de nitrile (FNO_2) distants seulement de 8 cm^{-1} . L'intensité de l'interaction les incite à utiliser le calcul du Hamiltonien perturbé au second ordre de la théorie des perturbations stationnaires décrit par NIELSEN (51NIE). Ce Hamiltonien d'interaction sera largement utilisé lors de nombreuses études ultérieures. Citons TANAKA (70TAN) pour l'ozone, NAKAGAWA (71NAK) pour le formaldéhyde, DEMAISON (77DEM) pour le diméthylallène etc...

En prenant l'exemple de la résonance de type C (ici dans la représentation I^r) qui couple les états ν_3 et ν_9 de CH_2F_2 , on peut le schématiser sous la forme de deux Hamiltoniens qui représentent :

- l'interaction de CORIOLIS au sens strict :

$$H^1_{\text{CORIOLIS}} = f_1(q_\alpha, p_\alpha, q_\beta, p_\beta) i P_\gamma$$

- l'interaction de CORIOLIS du second ordre :

$$H^2_{\text{CORIOLIS}} = f_2(q_\alpha, p_\alpha, q_\beta, p_\beta) (P_x P_z + P_z P_x)$$

où les fonctions f_1 et f_2 font intervenir les constantes de rotation et les coefficients de couplage.

Pour deux niveaux vibrationnels V_{α} et $V_{\alpha'}$, le terme d'interaction dans le Hamiltonien de rotation se présente sous la forme suivante :

$$\langle V_{\alpha}, V_{\alpha'} - 1 \mid H_{\text{CORIOLIS}} \mid V_{\alpha} - 1, V_{\alpha'} \rangle = i D_{\alpha\alpha'} \cdot P_\alpha + F_{\alpha\alpha'} \cdot (P_\beta P_\gamma + P_\gamma P_\beta)$$

$$\text{avec } D_{\alpha\alpha'} = 2 B_e^\alpha \left(\frac{\omega_s}{\omega_{s'}} \right)^{1/2} + \left(\frac{\omega_{s'}}{\omega_s} \right)^{1/2} \zeta_{\alpha\alpha'}^\alpha (v_s v_{s'})^{1/2}$$

B_e^α étant la constante de rotation associée à l'axe α ,
et $\zeta_{\alpha\alpha'}^\alpha$, le coefficient de couplage de CORIOLIS.

$F_{\alpha\alpha'}$ dépend notamment des constantes de rotation B_β et B_γ , des fréquences des modes de vibration de symétrie différente et des constantes de force cubiques.

En 1972, PICKETT (72PIC) présente un Hamiltonien de rotation-vibration original, construit sur la base d'un nouveau système d'axes appelé système d'axes réduit. Celui-ci, obtenu par simple rotation du repère principal d'inertie, est choisi de manière à minimiser les termes d'interaction de CORIOLIS. Sans alourdir notablement la matrice Hamiltonienne, cette nouvelle approche du problème de l'interaction rotation-vibration permet d'appliquer la méthode des perturbations stationnaires dans des cas plus favorables, ce que confirment notamment les travaux de LUNTZ (69LUN) et, plus récemment, ceux de READ (86REA).

Dans leur analyse du spectre infrarouge haute résolution de la molécule d'eau, CAMY-PERET et FLAUD (75CAM) empruntent une

voie différente en fixant à priori et sur des considérations de symétrie, les termes d'interaction, aussi bien pour les résonances vibrationnelles que pour les résonances de CORIOLIS. Sans effectuer les nombreuses et lourdes transformations de contact qui seraient nécessaires pour rendre compte des interactions intenses perturbant les niveaux d'énergie de cette molécule, ils créent un Hamiltonien effectif qui leur permet de traiter plusieurs triades fortement corrélées. Cette méthode spécifiquement adaptée aux propriétés de symétrie de la molécule d'eau, reste cependant marginale.

Parmi les dernières contributions à l'étude de l'interaction de CORIOLIS dans les toupies asymétriques, retenons celle de Edmond WILLEMOT menée sur les différentes substitutions isotopiques de l'acide formique (HCOOH).

Pour ces molécules, l'interaction de type AB particulièrement intense couplant les modes de vibration V7 et V9 provoque, dans certains cas, une quasi dégénérescence vibrationnelle. Pour rendre compte dans tous les cas du spectre expérimental, WILLEMOT développe un modèle de deux rotateurs déformables de WATSON couplés par dix paramètres de rotation-vibration résultant d'un calcul complet au second ordre de la théorie des perturbations stationnaires.

Inspiré des travaux de SNYDER (69SNY), ce calcul est basé sur le choix d'une transformation de contact vibrationnelle modifiée au cas de la symétrie C_s de la molécule d'acide formique. Le jeu de constantes déterminé à l'issue de cette étude permet de prévoir la quasi totalité du spectre expérimental avec une précision de l'ordre du MHz.

Etudes de plusieurs interactions de CORIOLIS simultanées

Le traitement des niveaux perturbés deux à deux donnant généralement de bons résultats, ce type d'étude reste assez rare. Hormis les analyses de CAMY-PERET et FLAUD (75CAM) sur H_2O , citons les travaux de NAKAGAWA et MORINO sur le formaldéhyde (71NAK), qui améliorent la détermination des paramètres décrivant l'interaction intense entre les états V4 et V6 en les corrigeant d'une faible perturbation de l'état V3.

IV.5 Règles de sélection

- transition rotationnelle dans un état vibrationnel donné.

L'absorption de rayonnement par un dipôle en rotation s'accompagne d'une variation du nombre quantique J telle que :

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

La molécule CH_2F_2 possède un moment dipolaire électrique permanent placé suivant l'axe b, les règles de sélection sur K_F et K_G sont donc : (84GOR)

$$\Delta K_F = \pm 1, \pm 3, \pm 5 \dots$$

$$\Delta K_G = \pm 1, \pm 3, \pm 5 \dots$$

- couplage de deux niveaux par interaction de CORIOLIS.

Pour prévoir, à priori, quels sont les niveaux rovibrationnels connectés par une interaction de CORIOLIS, il faut étendre la règle de JAHN, en substituant aux symétries vibrationnelles des symétries rovibrationnelles.

Le problème de la symétrie des niveaux rovibrationnels a été discuté par OKA (73OKA) et BUNKER (79BUN). Ce type de symétrie s'obtient en effectuant le produit de deux représentations :

- la représentation associée à l'état de vibration
- la représentation associée à la fonction d'onde rotationnelle, déterminée par la parité des nombres quantiques J, K_F , K_G .

Dans le cas de CH_2F_2 , on a (79BUN) :

K_F	K_G	symétrie
pair	pair	A1
pair	impair	B1
impair	pair	B2
impair	impair	A2
nul J pair		A1
nul J impair		B1
	nul J pair	A1
	nul J impair	B2

Par suite des propriétés d'invariance des termes d'interaction contenus dans le Hamiltonien, une résonance de CORIOLIS ne peut coupler que des niveaux de même symétrie rovibrationnelle.

Considérons donc le cas des deux résonances les plus intenses de CH_2F_2 :

- la résonance de type C qui connecte les états V3 (symétrie A1) et V9 (symétrie B2) ne peut coupler que des niveaux rovibrationnels vérifiant, en plus de la règle de JAHN déjà citée, les conditions suivantes :

$$\Delta K_F = \underline{\pm 1}, \underline{\pm 3} \dots \quad \Delta K_G = 0, \underline{\pm 2} \dots$$

Exemple : (3) 29 8 21 $\Gamma_{FV} = \Gamma_V \times \Gamma_F = A1 \times B1 = B1$
 couplé avec (9) 28 9 19 $\Gamma_{FV} = \Gamma_V \times \Gamma_F = B2 \times A2 = B1$

- de même la résonance de type A qui connecte les états V3 (symétrie A1) et V7 (symétrie B1) ne peut coupler que des niveaux rovibrationnels vérifiant :

$$\Delta K_F = 0, \underline{\pm 2} \dots \quad \Delta K_G = \underline{\pm 1}, \underline{\pm 3} \dots$$

Exemple : (3) 37 15 22 $\Gamma_{FV} = \Gamma_V \times \Gamma_F = A1 \times B2 = B2$
 couplé avec (7) 37 15 23 $\Gamma_{FV} = \Gamma_V \times \Gamma_F = B1 \times A2 = B2$

Lorsque K_F ou K_G sont nuls, les règles de sélection dépendent de la parité de J comme l'indique la table précédente.

- transition intervibrationnelle induite par une résonance de CORIOLIS.

Les opérateurs de rotation-vibration responsables de l'interaction de CORIOLIS couplent les fonctions d'onde associées à deux niveaux résonnants d'états vibrationnels différents.

Une transition intravibrationnelle peuplant un de ces niveaux, peuple également le second selon le degré de couplage atteint. Un taux de couplage important pourra donc donner naissance à une transition intervibrationnelle.

Les règles de sélection de ce type de transition s'obtiennent ici simplement en combinant celles des transitions intravibrationnelles provoquées par la composante μ_x du moment dipolaire, avec les conditions d'un couplage de CORIOLIS énoncées plus haut (ces dernières sont en général indépendantes de J).

Pour une résonance de type C on a :

$$\Delta J = 0, \pm 1 \quad \Delta K_F = 0, \pm 2, \dots \quad \Delta K_G = \pm 1, \pm 3, \dots$$

et pour une résonance de type A :

$$\Delta J = 0, \pm 1 \quad \Delta K_F = \pm 1, \pm 3, \dots \quad \Delta K_G = 0, \pm 2, \dots$$

IV.6 Intensité d'une transition rotationnelle.
Statistiques de spins nucléaires.

L'absorption relative maximale d'une transition rotationnelle est donnée par (84GOR) :

$$\alpha_{\max} = 3.85 \cdot 10^{-14} F_v \sigma(ABC)^{1/2} \mu^2 \lambda (J, \tau, J', \tau') \frac{\nu_0^2}{\Delta\nu T^{5/2}} g e^{-\frac{E_{JT}}{kT}}$$

- F_v est la fonction de partition vibrationnelle,
- σ est le nombre de symétrie (2 pour CH_2F_2),
- μ est le moment dipolaire électrique permanent en Debye,
- λ est la force de raie,
- J, τ repèrent un niveau rotationnel donné,
- ν_0 la fréquence centrale de la raie en MHz,
- $\Delta\nu$ la largeur de la raie en MHz,
- T la température absolue,
- g le facteur de statistiques de spins nucléaires.

Afin de déterminer le poids statistique des spins nucléaires dans les niveaux rotationnels, il est nécessaire de connaître la symétrie d'une fonction d'onde que nous appellerons Ψ_{TOT} qui s'écrit:

$$\Psi_{TOT} = \Psi_{ENV} \cdot \Psi_{ES} \cdot \Psi_{NS}$$

où Ψ_{ENV} , Ψ_{ES} et Ψ_{NS} sont les fonctions d'onde décrivant respectivement, un état électronique vibrationnel et rotationnel, un état de spins électroniques et un état de spins nucléaires.

En accord avec le principe de PAULI, la fonction d'onde Ψ_{TOT} est invariante par l'opération de symétrie C_{2B} qui consiste à échanger les atomes d'hydrogène et de fluor entre eux (c'est à dire une permutation paire de fermions). Elle ne peut donc appartenir qu'aux représentations A1 ou A2.

Les noyaux des atomes d'hydrogène et de fluor étant tous les deux des fermions de spin 1/2, le nombre total d'états de spins nucléaires est donné par :

$$((2I_H+1)(2I_F+1))^2 = 2^2 \times 2^2 = 16$$

On peut regrouper ces seize états selon la valeur du spin nucléaire total noté m_I , soit : $m_I=+2$ (deux états), $m_I=+1$ (huit états), $m_I=0$ (six états).

Le formalisme des groupes de permutations-inversion utilisé par BUNKER, substitue aux opérations de symétrie usuelles des opérations équivalentes de permutation des noyaux, combinées à l'inversion d'espace. On peut ainsi matérialiser l'effet des opérateurs du groupe C_{2v} sur les états de spins nucléaires et représenter ce groupe sur un espace à quatre dimensions correspondant aux spins des quatre noyaux d'hydrogène et de fluor.

Les résultats sont les suivants :

opérations de symétrie	E	C_{2B}	σ_{AB}	σ_{BC}
permutations-inversion	E	(12)(34)	(34)*	(12)*
$R(m_I=+2)$	2	2	2	2
$R(m_I=+1)$	8	0	4	4
$R(m_I=0)$	6	2	2	2
R_{NS}	16	4	8	8

(12)* représente la permutation des noyaux 1 et 2 combinée avec l'inversion d'espace.

La représentation du groupe C_{2v} sur l'espace des spins nucléaires se décompose en représentations irréductibles :

$$R_{NS} = 9A1 + A2 + 3B1 + 3B2$$

La molécule est toujours étudiée dans le même état électronique et la fonction d'onde associée aux spins électroniques n'intervient pas, il reste :

$$\Psi_{TOT} = \Psi_{VR} \cdot \Psi_{NS}$$

Sachant que la fonction d'onde Ψ_{TOT} est de symétrie A1 ou

A2, on peut en déduire les poids statistiques associés aux niveaux rovibrationnels selon leur symétrie :

$R_{v\pi}$	R_{ns}	R_{rot}	poids statistiques
A1	9A1,A2	A1,A2	10
A2	1A2,9A1	A1,A2	10
B1	3B1,3B2	A1,A2	6
B2	3B2,3B1	A1,A2	6

A partir de la symétrie des différents modes de vibration et de la parité des nombres quantiques K_{π} et K_{σ} , on peut récapituler les statistiques de tous les états de vibration possibles :

1) modes de type A1 et A2 (état fondamental, V3, V4, 2V4,...)

K_{π}	K_{σ}	poids statistiques
pair	pair	10
impair	impair	10
pair	impair	6
impair	pair	6

2) modes de type B1 et B2 (V7, V9, V4+V9...)

K_{π}	K_{σ}	poids statistiques
pair	pair	6
impair	impair	6
pair	impair	10
impair	pair	10

La figure 4 est une bonne illustration de cette théorie. Les composantes de trois "doublets K", respectivement un de l'état

de vibration ν_3 (symétrie A_1) et deux de l'état ν_9 (symétrie A_2), sont, bien que légèrement modifiées par le procédé de double modulation, approximativement dans le rapport d'intensité prévu (10/6 ou 6/10 selon les cas).

Figure 4.

Etat de vibration $\nu_9=1$.

8 5 3 \leftarrow 8 4 4 349499.19 MHz

8 5 4 \leftarrow 8 4 5 349505.68 MHz

9 5 4 \leftarrow 9 4 5 349172.08 MHz

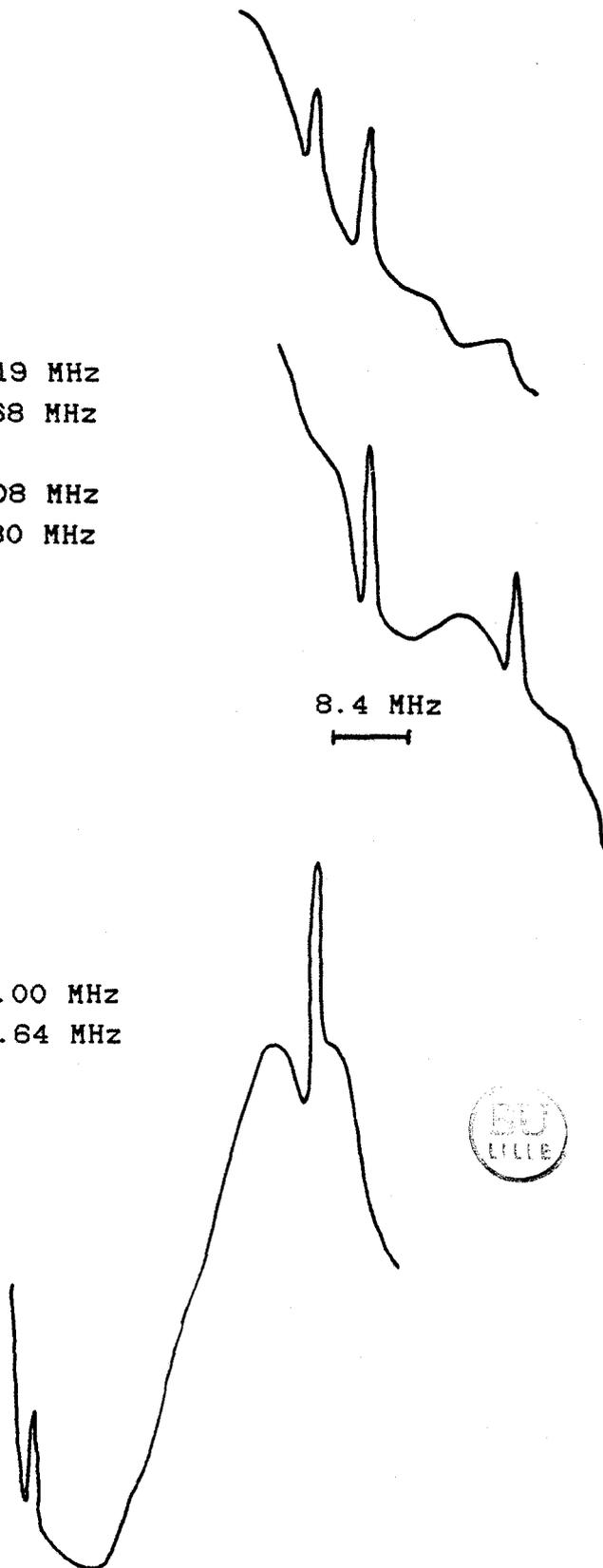
9 5 5 \leftarrow 9 4 6 349189.30 MHz

8.4 MHz

Etat de vibration $\nu_3=1$.

11 5 6 \leftarrow 11 4 7 346115.00 MHz

11 5 7 \leftarrow 11 4 8 346146.64 MHz



PARTIE C

C. Etudes antérieures

I. Etudes dans le domaine infrarouge

C'est en 1949 que STEWART et NIELSEN entreprennent l'étude des bandes d'absorption infrarouge du difluorométhane (49STE). Ils succèdent alors à GLOCKLER et BROCKWAY qui étudièrent cette molécule respectivement par les techniques de spectroscopie RAMAN et de diffraction électronique (39GLO), (37BRO). Des études antérieures menées sur les molécules CH_4 , CH_3F , CHF_3 et CF_4 ayant fourni des estimations pour les constantes de force correspondant aux différents types de liaison carbonée, ils calculent la valeur des fréquences des neuf modes fondamentaux de vibration. Ils mesurent les centres de bande associés aux huit modes de vibration actifs en infrarouge jusqu'à 3015 cm^{-1} (tableau 3).

En 1959, PORTO enregistre en plus haute résolution les bandes d'absorption de CH_2F_2 aux alentours de 5000 cm^{-1} (59POR). Il détermine, pour les branches résolues, certaines combinaisons linéaires de leurs constantes de rotation.

En 1973, dans une étude combinée à celle de CD_2F_2 , SUZUKI et SHIMANOUCI (73SUZ) étudient en moyenne résolution (0.5 cm^{-1} à 1000 cm^{-1}) les bandes d'absorption déjà observées par STEWART et NIELSEN. Ils précisent les identifications de certaines bandes connues (bandes V2 et V5) et attribuent deux des trois bandes mises en évidence par PORTO. Ils améliorent aussi les mesures des différents centres de bande des modes fondamentaux de vibration (tableau 3).

La présence de nombreux couplages intervibrationnels rend très délicate l'interprétation du spectre, et explique que toutes les bandes observées n'aient pu être identifiées avec certitude.

KAWAGUCHI et TANAKA rapportent en 1977 (77KAW) une étude menée sur la bande V9 en spectroscopie laser Stark (bande à $9.4 \mu\text{m}$ du laser à CO_2).

Confirmant certaines identifications par double résonance

Tableau 3

Bandes d'absorption mesurées en infrarouge

1) Modes fondamentaux de vibration (en cm⁻¹)

bandes	symétrie	(49STE)*	(73SUZ)	(77KAW)	(80KON)	(84BEN)
V1	A1	2949.0	2948.0			
V2	A1	1510.6**	1508.0			
V3	A1	1116.0	1113.2		1111.2	1111.6499
V4	A1	528.5	528.5			
V5	A2		1262.0			
V6	B1	3015.2	3014.3			
V7	B1	1176.1	1177.9		1178.3	1178.6381
V8	B2	1435.4	1435.0			
V9	B2	1089.7	1090.1	1090.1266	1090.1	1090.1263

* : identifications corrigées par rapport à la publication originale.

** : fréquence calculée à partir de la bande chaude v5+v8.

2) Bandes chaudes (en cm⁻¹)

bandes	symétrie	(49STE)	(59POR)	(73SUZ)
V5+V8	B2	2945.0		
2V8	A1			2838.0
V2+V7	B1			2653.7
V3+V8	B2			2542.9
V8+V9	A1			2516.0
V5+V7	B2			2437.6
V3+V7	B1			2285.7
V3+V9	B2			2190.0
V2+V6	B1		4503.4	
2V1	A1		5797.8	
?			4339.5	
?				2265.1



infrarouge - microonde, ils attribuent plus de quarante transitions dont certaines induites par le champ électrique (analogues à des transitions qui mettraient en jeu la composante μ_A du moment dipolaire électrique si elle existait). Ils déterminent le centre de bande avec une précision de 0.0001 cm⁻¹ soit 3 MHz (tableau 3) ainsi que les moments dipolaires de la molécule :

$$\begin{array}{ll} \text{état fondamental} & \mu = 1.9785 \pm 0.0021 \text{ D} \\ \text{état } \nu_9=1 & \mu = 2.0100 \pm 0.0014 \text{ D} \end{array}$$

Toujours en moyenne résolution, (spectromètre Nicolet de résolution 0.5 cm⁻¹), KONDO, NAKANAGA et SAEKI (80KON) étudient conjointement l'intensité des absorptions infrarouges et les interactions de CORIOLIS qui en perturbent l'interprétation. Par simulations numériques, ils déterminent le signe des interactions particulièrement intenses (voir figure 5) corrélant la triade V3-V7-V9.

En 1984, BENICHOU et DEROCHE (84BEN) présentent l'analyse du spectre infrarouge de CH₂F₂ enregistré à très haute résolution (0.005 cm⁻¹) par transformée de FOURIER entre 1030 et 1230 cm⁻¹. A partir de ce spectre qui recouvre les branches P et R de la bande à 9.6 μm du laser à CO₂, ils étudient les bandes de vibration V3, V7 et V9 en tenant compte, au moins partiellement, de leurs interactions de CORIOLIS mutuelles.

Ils attribuent près de 5000 raies rovibrationnelles qui les conduisent à identifier cinq nouvelles coïncidences lasers CO₂ soit neuf émissions lasers submillimétriques. Les paramètres utilisés pour l'état fondamental sont ceux de HIROTA (78HIR1).

A l'aide d'un programme écrit par NAKAGAWA (71NAK) et adapté par DEROCHE (77DER) au modèle du Hamiltonien réduit de WATSON (67WAT), ils effectuent, en deux étapes, un traitement numérique des mesures obtenues.

- 1) Traitement simultané des bandes V3 et V9.
Bande V7 traitée seule.

Les paramètres résultant de cette étude sont reportés dans les tableaux 10 et 11. On notera que la faible déviation moyenne observée pour les bandes V3 et V9 est essentiellement due aux transitions microondes faiblement perturbées par la résonance de CORIOLIS. Mesurées avec une précision (30 kHz environ) très supérieure à celle des raies infrarouges (au mieux 20 MHz), elles sont affectées dans le calcul d'un poids statistique prépondérant.

Le traitement de la bande V7 conduit à des paramètres modifiés par l'interaction de CORIOLIS avec V3, mais qui permettent de prévoir correctement le spectre, au moins pour des valeurs de K_r inférieures à 10.

2) Traitement simultané des bandes V3, V7 et V9.

Ce traitement à trois niveaux aboutit à une convergence médiocre, probablement due d'une part à un manque de transitions couplant fortement les états V3 et V7 et d'autre part à un modèle physique incomplet. En effet, tout comme dans le cas du traitement à deux niveaux, les paramètres obtenus ne permettent pas, et de loin, de rendre compte des zones d'interactions intenses du spectre.

II. Etudes microondes

- état fondamental de vibration

La première étude microonde menée sur CH_2F_2 est l'oeuvre de LIDE en 1952 (52LID). Disposant d'un spectromètre à modulation Stark opérant dans la bande K, il enregistre un spectre entre 17 et 31 GHz avec une précision de mesure d'environ 100 kHz. Il observe essentiellement des doublets K qu'il identifie à l'aide des formules donnant les dédoublements d'asymétrie au premier ordre (29WAN). L'étude des déplacements Stark permet l'identification de sept raies (de J inférieur à 10) parmi lesquelles trois (de J inférieur à 5) serviront à déterminer les trois constantes de rotation.

Dans les années soixante-dix, HIROTA (70HIR), (78HIR1) analyse le spectre microonde de CH_2F_2 entre 8 et 65 GHz. A

l'aide d'un spectromètre de type Hughes Wilson à modulation Stark, ils mesurent soixante-quatorze transitions de l'état fondamental de vibration jusqu'à $J=20$. Il détermine avec une excellente précision les paramètres de distorsion centrifuge du premier ordre (tableau 5).

Complétant les mesures effectuées en basses fréquences KOUTCHER (76KOU) enregistre, en 1976, un spectre de rotation pure dans la gamme $20-100 \text{ cm}^{-1}$ à l'aide d'un spectromètre haute-résolution à réseau (précision de mesure 0.02 cm^{-1}). Il identifie soixante-six transitions atteignant $J=22$ et $K=20$ qui confirment, sans les améliorer, les paramètres de HIROTA.

Citons également les travaux de KUKOLICH (72KUK), (73KUK) qui étudie les tenseurs spin-rotation du fluor et de l'hydrogène dans CH_2F_2 sur quatre transitions qu'il mesure en très haute résolution avec une précision meilleure que 1 kHz . Les résultats qu'il obtient montrent que l'écart entre les composantes hyperfines des raies de rotation de CH_2F_2 (d'un ordre de grandeur maximal de 30 kHz) peut être négligé en spectroscopie microonde conventionnelle. Ceci sera confirmé par nos propres mesures effectuées en haute-résolution par transformée de FOURIER.

- états excités de vibration

La seule étude microonde concernant les états excités de vibration est celle de HIROTA (78HIR1). Il détermine les constantes de rotation ainsi que l'ensemble des paramètres de distorsion centrifuge du premier ordre des sept états excités de vibration d'énergie inférieure à 1600 cm^{-1} ($V_2, V_3, V_4, V_5, V_7, V_8, V_9$). Il mesure également quelques transitions des bandes chaudes $2V_4, 3V_4, V_3+V_4, V_4+V_5, V_4+V_7$ et V_4+V_9 . Il en déduit les constantes de rotation et quelques paramètres de distorsion centrifuge. Les différentes interactions de CORIOLIS se traduisent simplement par des valeurs effectives pour les constantes de rotation et de distorsion centrifuge, sauf pour l'interaction V_3-V_9 où un traitement à deux niveaux est utilisé (tableaux 7-8-10-11).

III. Etudes de structure (tableau 4)

STEWART et NIELSEN, fixant la distance C-H et l'angle H-C-H à des valeurs calculées sur d'autres molécules carbonées, estiment la distance C-F et l'angle F-C-F à la suite de leur étude infrarouge (49STE).

Dans son étude microonde, LIDE (52LID) mène la première étude de structure par substitution isotopique en utilisant deux raies de $^{13}\text{CH}_2\text{F}_2$.

A la suite d'une étude combinée des cinq variétés isotopiques ($^{12}\text{CH}_2\text{F}_2$, $^{12}\text{CD}_2\text{F}_2$, $^{13}\text{CH}_2\text{F}_2$, $^{13}\text{CD}_2\text{F}_2$ et $^{12}\text{CHDF}_2$) HIROTA (70HIR) détermine de façon plus précise la structure de substitution.

Utilisant ces mêmes paramètres, SUZUKI et SHIMANOUCI (73SUZ) déterminent numériquement les fréquences de vibration et certains coefficients de couplage de CORIOLIS à l'aide d'un traitement en coordonnées normales. Par comparaison avec les études précédemment menées sur d'autres composés halogénés du méthane (CH_2Cl_2 , CH_2Br_2), ils découvrent quelques anomalies sur les constantes de force qu'ils attribuent à d'importants couplages intervibrationnels. Par exemple, la différence entre la mesure du centre de la bande 2V8 et la valeur calculée atteint 32 cm^{-1} , soit cinq fois plus que pour la même vibration de molécules comme CH_2Cl_2 , CH_2ClBr ou CH_2Br_2 .

L'étude de structure la plus récente est celle de HIROTA (78HIR2). Ayant étudié sept des neuf modes fondamentaux de vibration aussi bien pour CH_2F_2 que pour CD_2F_2 il détermine, à partir de quatorze constantes de rotation, treize des cinquante-deux constantes du potentiel anharmonique du troisième ordre. Connaissant en outre les constantes de rotation des cinq variétés isotopiques, il calcule la structure à l'équilibre r_e et la structure r_z .

Signalons enfin les calculs ab initio effectués par BLOM et MULLER en 1978 (78BLO) et dont les résultats sont présentés dans le tableau 4.

Paramètres de structure

références	(52LID)	(70HIR)	(78HIR2)	(78BLO)	
structures	r_e	r_s	r_x	r_z	r_x^*
C-H (en Å)	1.092	1.0934 (30)	1.084 (3)	1.097 (5)	1.071
C-F (en Å)	1.357	1.3574 (10)	1.3508 (5)	1.3601 (14)	1.379
HCH (en °)	111.58	113.67 (17)	112.8 (3)	113.67**	113.8
FCF (en °)	108.17	108.32 (5)	108.49 (6)	108.11 (16)	108.6

* : structure calculée ab initio

** : valeur fixée dans le calcul

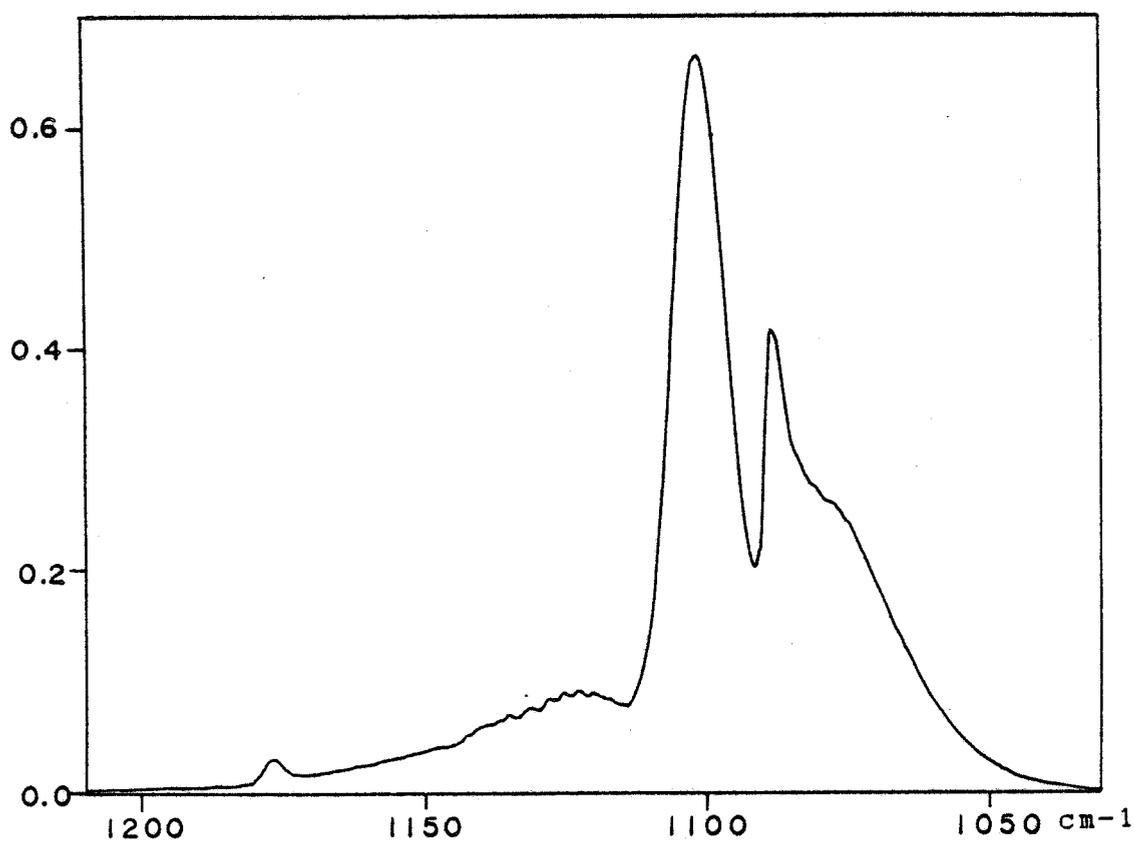


Figure 5. Spectre d'absorption des bandes V3, V7 et V9 d'après KONDO (80KON).

PARTIE D

D. Aspects expérimentaux

I. Spectromètres utilisés :

Les relevés de spectre ont été effectués à l'aide de trois types de spectromètres :

- un spectromètre millimétrique à détection de type superhétérodyne utilisé pour cette étude dans la gamme 100-300 GHz.

- un spectromètre submillimétrique comprenant, comme détecteur, un bolomètre à antimoine d'indium fonctionnant à la température de l'hélium liquide. Ce spectromètre nous a permis de mesurer des transitions jusqu'à 1000 GHz.

- le spectromètre à transformée de Fourier de l'institut de chimie physique de l'université de KIEL couvrant la gamme de 5 à 26 GHz.

I.1 Le spectromètre à détection de type superhétérodyne

Je ne donnerai ici qu'une rapide présentation de ce spectromètre déjà abondamment décrit dans (SOBOU) et (S2BUR).

Le rayonnement source est issu d'un multiplicateur de fréquences (de type "Custom Microwave") générant les harmoniques d'un klystron verrouillé en phase sur un étalon programmable. La détection du signal de type superhétérodyne, assure une bonne sensibilité au dispositif.

Deux modes de fonctionnement sont possibles :

1) Fonctionnement en spectromètre à double modulation de la source. (figure 6)

Un calculateur pilote, en lui imposant un défilement continu, un carciotron 8-12 GHz sur lequel est verrouillé le klystron source. D'autre part, une tension de modulation "en double créneau" à la fréquence de 5 kHz, est appliquée sur la commande analogique du synthétiseur de fréquences. La

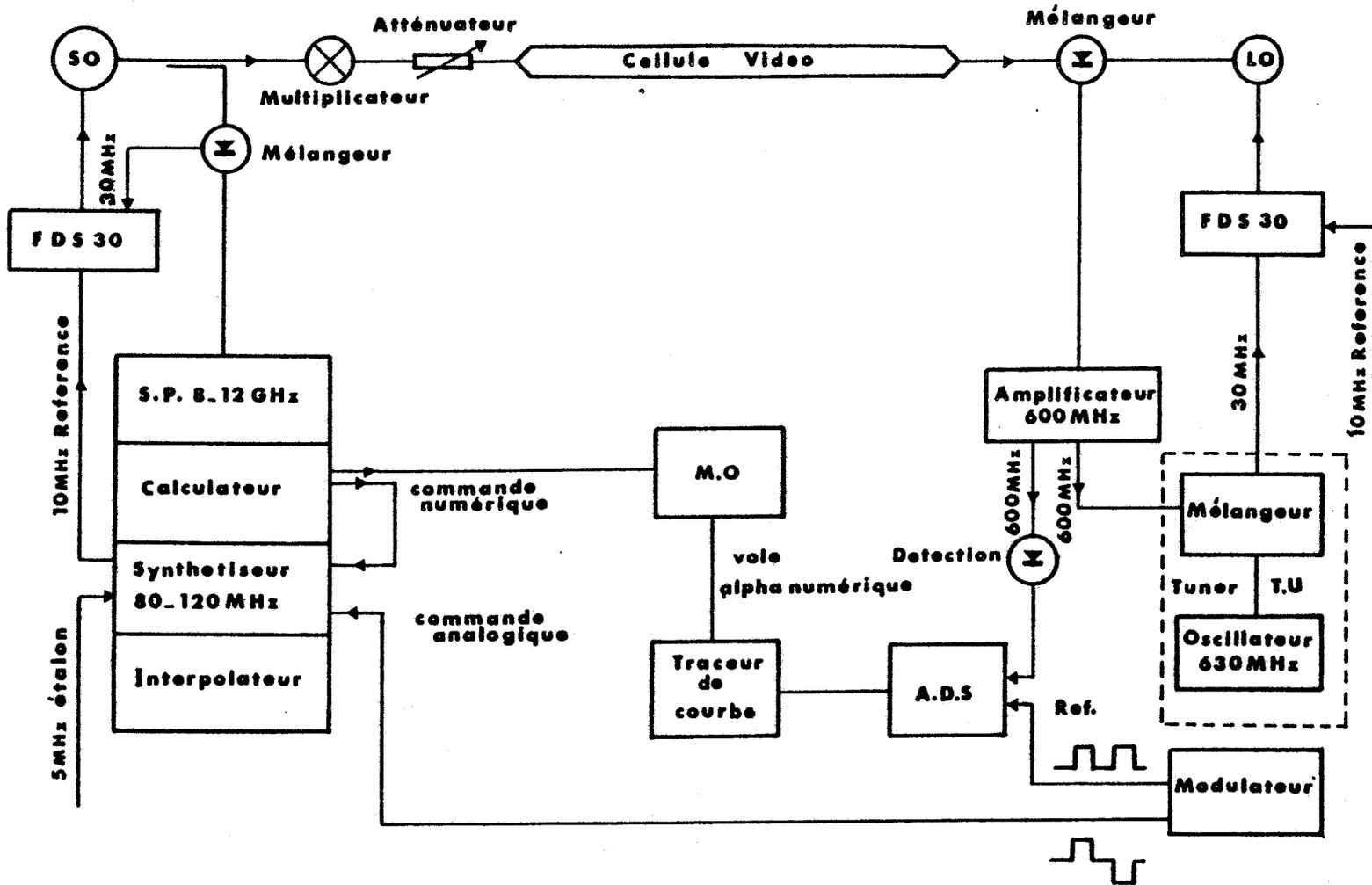


Figure 6. Spectromètre millimétrique double modulation.

SO : Oscillateur source; LO : Oscillateur local;
 FDS 30 : Synchroniseur Schomandl type FDS 30;
 S.P. Source programmable 8-12 GHz;
 M.O. : Micro-ordinateur Apple II;
 A.D.S. : Détection synchrone E.G.G Brookdeal type 9503.SC;
 Tracur de courbe Kipp and Zonnen type BD 50.



détection synchrone est effectuée à la fréquence double pour assurer une plus grande discrimination du signal physique par rapport aux signaux parasites résultant des cassures de la courbe de transmission en fréquence de la cellule.

Cette configuration permet le relevé de spectres sur de larges gammes de fréquence (plusieurs centaines de MHz par heure) et s'est avérée particulièrement bien adaptée à la recherche de transitions affectées par une résonance, pour lesquelles aucune prévision de spectre précise n'était disponible.

2) Fonctionnement en spectromètre vidéo. (figure 7)

Le signal est moyenné sur des intervalles spectraux de quelques centaines de kHz autour d'une fréquence fixe. Il est ensuite traité par un micro-ordinateur Apple II où sont effectuées des procédures de :

- corrections de ligne de base qui est modélisée par un polynôme de degré trois puis retranchée au signal mesuré,
- lissage de la raie,
- pointé et mesure précise du sommet de la raie par une recherche dichotomique du minimum du signal enregistré.

Précision des mesures :

L'étude des interactions de Coriolis a rendu nécessaire le relevé de spectres sur de larges gammes de fréquence. Pour les états excités de vibration concernés, les raies observées n'ont pu être toutes mesurées dans la configuration vidéo du spectromètre. Pour la plupart d'entre elles, les mesures ont été effectuées directement sur les relevés tracés en continu par l'enregistreur.

La précision des mesures est alors estimée à 250 kHz après correction de la trainée de la détection synchrone et parfois d'une légère erreur systématique due au procédé d'impression.

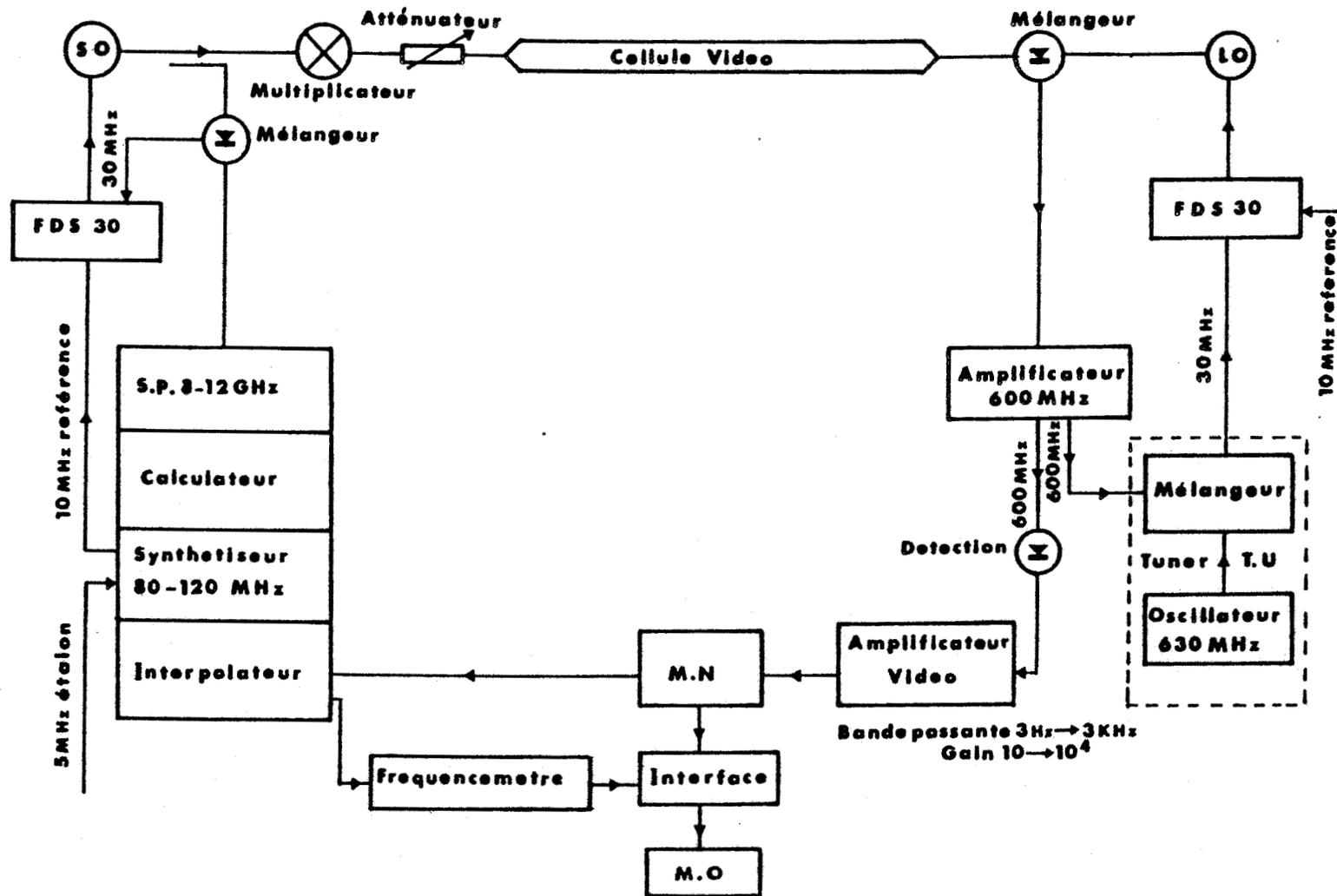


Figure 7. Spectromètre millimétrique vidéo.



SO : Oscillateur source; LO : Oscillateur local;
 FDS 30 : Synchroniseur Schomandl type FDS 30;
 S.P. : Source programmable 8-12 GHz;
 M.O. : Micro-ordinateur Apple II.

Des mesures en vidéo dont la précision varie en fonction du rapport signal sur bruit entre environ 50 et 100 kHz ont été effectuées régulièrement au cours des relevés de spectres afin de pouvoir contrôler la précision des mesures issues directement des relevés de l'enregistreur.

1.2 Le spectromètre submillimétrique

Ce spectromètre qui utilise comme détecteur un bolomètre à antimoine d'indium refroidi à l'hélium liquide, a fait l'objet de la thèse de Robin BOCQUET (86BOC) et je n'en rappellerai ici que les caractéristiques essentielles.

Ce bolomètre peut être utilisé avec ou sans champ magnétique (températures respectivement 2 et 4 K). En l'absence de champ magnétique, un transformateur adapte l'impédance du cristal détecteur à l'impédance du préamplificateur d'entrée de la chaîne de traitement du signal.

La cellule d'absorption est constituée d'un tube de cuivre de diamètre intérieur 20 mm et d'une longueur de 1 m.

Pour l'étude de CH_2F_2 ce spectromètre a été utilisé dans des configurations différentes caractérisées par deux types de sources de rayonnement :

- un klystron millimétrique dans la gamme 50-80 GHz verrouillé en phase et muni d'un multiplicateur de fréquences (jusqu'à l'harmonique trois),
- un carcinotron CSF fonctionnant en régime stabilisé dans la gamme 330-406 GHz.

Dans les deux cas, le spectromètre fonctionne en double modulation de la source et la chaîne de traitement du signal est identique à celle décrite plus haut.

Utilisation d'un klystron millimétrique

Cette première version du spectromètre a surtout été

utilisée pour l'étude des états de vibration de la molécule pas ou peu perturbés par une résonance (état fondamental, états $v_4=1$ et début de l'étude de l'état $v_4=2$) ainsi que pour l'étude de la molécule $^{13}\text{CH}_2\text{F}_2$ dans l'état fondamental de vibration. En effet, la présence simultanée dans la cellule de toutes les harmoniques du rayonnement du klystron interdit l'utilisation de ce spectromètre en défilement sur de larges gammes de fréquences. Il était donc nécessaire de connaître les fréquences des transitions à mesurer avec une précision meilleure que la vingtaine de MHz.

Dans cette configuration, il a été possible de mesurer une transition de l'état fondamental de vibration de fréquence supérieure à 1000 GHz (figure 8), ainsi qu'une transition de l'état de vibration $v_4=1$ de fréquence supérieure à 610 GHz.



Figure 8. $^{13}\text{CH}_2\text{F}_2$. Etat fondamental de vibration.

J'	K'_F	K'_G	\leftarrow	J	K_F	K_G
21	08	14		20	07	13
21	08	13		20	07	14

fréquence mesurée : 1003.8976 GHz.

Utilisation du carcinotron CSF

L'utilisation d'un carcinotron comme source de rayonnement est avantageuse à plusieurs titres :

- la puissance de rayonnement disponible (de l'ordre de 100 mW vers 400 GHz) est très supérieure à celle fournie par un multiplicateur de fréquences.

- l'absence* d'harmoniques du rayonnement dans la cellule permet de mesurer sans aucune ambiguïté les fréquences des raies observées.

Cette seconde version du spectromètre a été essentiellement utilisée pour effectuer des relevés de spectre sur de très larges gammes de fréquence. Pour ce type de relevé, l'utilisation d'un carcinotron est à priori très favorable. En effet, contrairement à un klystron, l'avance en fréquence d'un carcinotron est pilotée par une simple tension électrique et il est possible de le faire défiler sur toute sa gamme en un laps de temps réduit. Cependant, l'enregistrement réalisé est alors celui du signal détecté par le bolomètre en fonction de la tension anode du carcinotron et ne peut fournir de mesures précises pour les fréquences des raies observées.

Il était bien sûr envisageable, dans un premier temps, de faire défiler rapidement le carcinotron afin de localiser les raies et, ensuite, d'effectuer un balayage en régime stabilisé, mais la relative densité du spectre (une raie observée tous les 30 MHz en moyenne) nous a décidé à en enregistrer l'intégralité en régime stabilisé.

* : Notons tout de même que ce type d'appareil est susceptible d'émettre naturellement des rayonnements harmoniques, surtout dans des conditions d'émissions puissantes. Nous avons effectué plusieurs tests afin de détecter d'éventuelles raies de l'état fondamental de vibration provoquées par des rayonnements d'harmoniques deux et trois. Sans résultats.

Dispositif de stabilisation du carcinotron (figure 9)

Ce dispositif, mis au point au laboratoire par P.ROSSEELS, a déjà été décrit par DENIS (86DEN) et je n'en rappellerai ici que les éléments principaux.

Le rayonnement émis par un klystron stabilisé en phase est mélangé harmoniquement, à l'aide d'une diode de technologie Schottky, avec une fraction du rayonnement émis par le carcinotron. Après amplification, le battement à 520 MHz est divisé par 32 au niveau du synchroniseur et comparé à un signal de référence à 16.25 MHz délivré par un synthétiseur Hewlett-Packard 3325A. Une tension de correction est appliquée au carcinotron permettant ainsi un verrouillage en tout point. Le klystron étant lui-même piloté en défilement continu, on peut ainsi faire défiler le carcinotron en connaissant sa fréquence de façon précise à chaque instant.

Précision des mesures

On estime à un dixième de la largeur de raie l'erreur de pointé pouvant affecter une mesure obtenue à l'aide du micro-ordinateur.

Aux pressions habituelles de travail, (10 mTorr environ) l'effet DOPPLER est la principale cause d'élargissement de raie.

Dans ces conditions, l'erreur de mesure peut être estimée à 150 kHz à la fréquence de 400 GHz.

En ce qui concerne les mesures effectuées directement sur les relevés issus de l'enregistreur, on en estime la précision à 400 kHz aux vitesses habituelles de balayage (soit environ 300 kHz par seconde).

Sensibilité du dispositif

Pour la première configuration du spectromètre, des tests de sensibilité ont été effectués par BOCQUET (86BOC) sur l'iodure de méthyle.

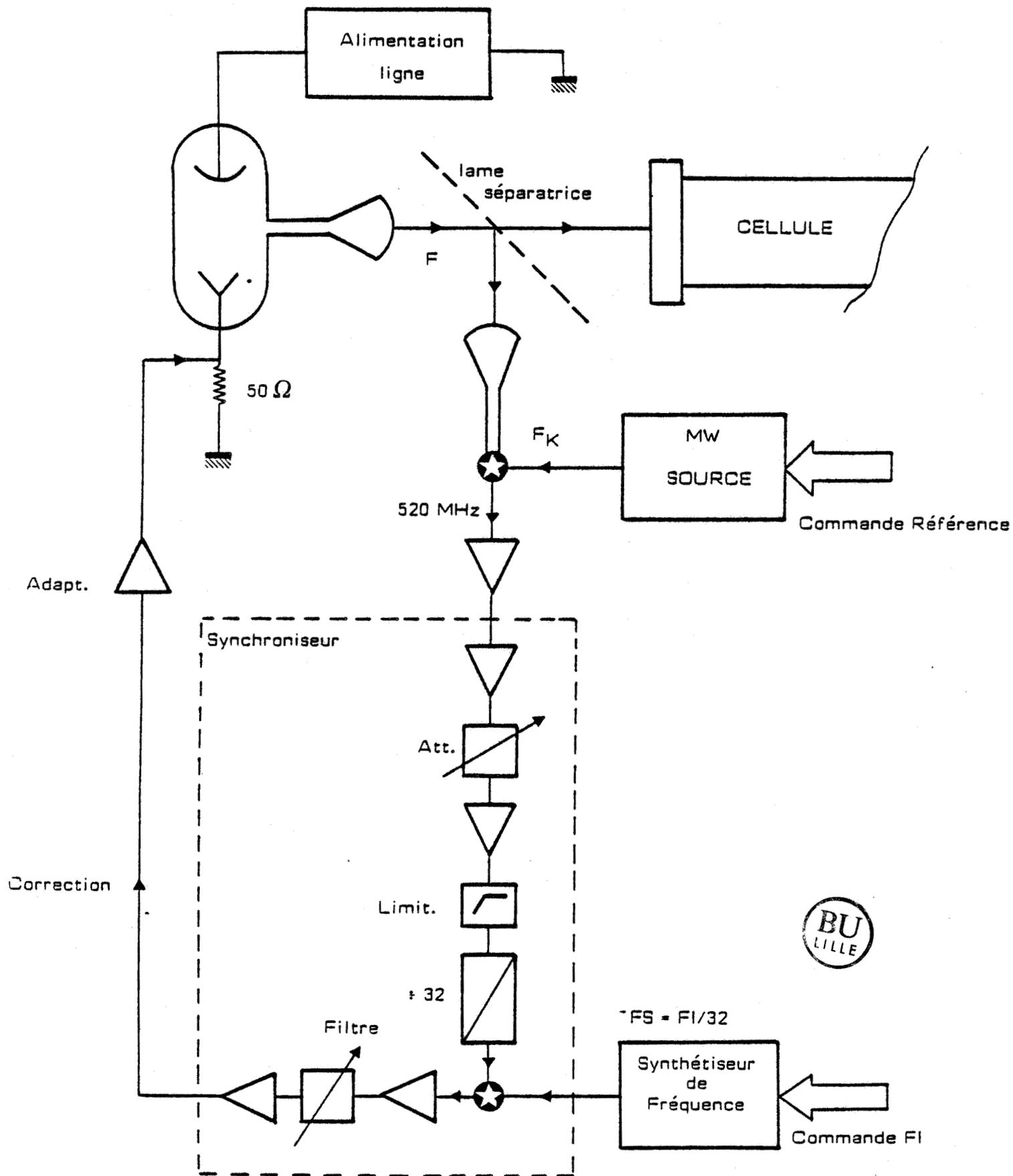


Figure 9. Dispositif de stabilisation du carcinotron (86DEN).

Dans la version sans champ magnétique (dite "ROLLIN") qui semble être la plus performante, la plus faible raie observée aux alentours de 400 GHz possède un coefficient d'absorption de $3 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ (raie J=28 K=9 à 430 GHz).

Avec la seconde configuration, notre objectif était d'effectuer des relevés de spectre sur de larges gammes de fréquence avec une bonne sensibilité. Par bonne sensibilité on entend pouvoir observer des transitions de rotation d'états excités de vibration aux alentours de 1000 cm^{-1} de J et K_v élevés.

Nous avons testé la sensibilité de l'appareillage sur la raie $47 \quad 2 \quad 45 \leftarrow 48 \quad 1 \quad 48$ de l'état fondamental de vibration de $^{12}\text{CH}_2\text{F}_2$ à 361 GHz. Trop faible pour pouvoir être mesurée avec précision, elle nous permet néanmoins d'estimer la sensibilité du dispositif à environ $8 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ en défilement de la source.

1.3 Le spectromètre à transformée de Fourier (figure 10)

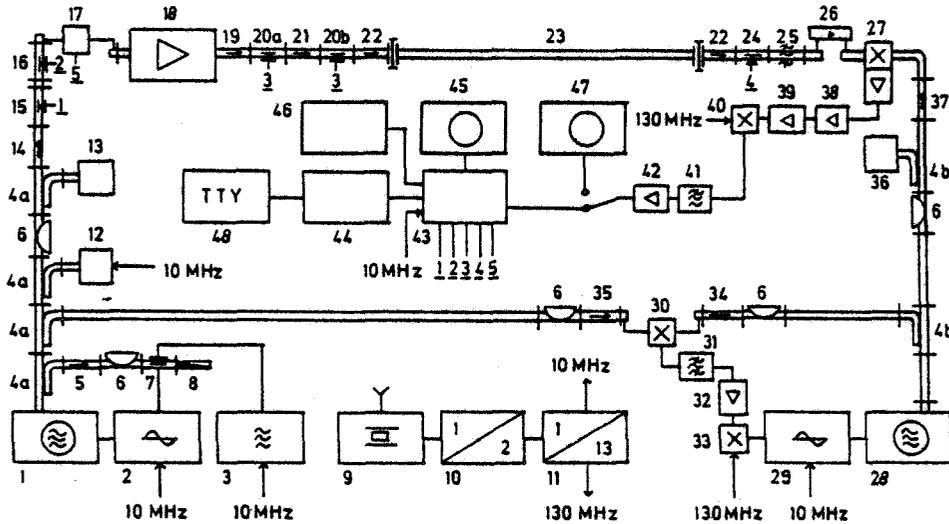
Mis au point par l'équipe du professeur H.DREIZLER, ce spectromètre a déjà fait l'objet de nombreux articles. Citons DREIZLER (86DRE), STAHL (85STA), BESTMANN (83BES).

Il fonctionne actuellement dans les gammes J,X,Ku et K soit 5.3 - 26 GHz.

La source de rayonnement est un oscillateur Hewlett-Packard stabilisé en phase sur les harmoniques d'un synthétiseur Rhode & Schwarz. Un jeu de diodes PIN module le rayonnement en impulsions de longueur variable, qui sont ensuite amplifiées dans un tube à ondes progressives (la puissance disponible varie entre 1 et 20 W suivant les bandes). La détection est de type superhétérodyne. L'oscillateur local, également de marque Hewlett-Packard, est stabilisé sur le signal de l'oscillateur source à une fréquence intermédiaire de 160 MHz.

Une diode PIN interrompt le rayonnement source au début de

Figure 10. Spectromètre à transformée de FOURIER
D'après DREIZLER (86DRE).



General set up of a MWFT spectrometer, here for K-band, 18-26.4 GHz

For the other frequency bands the set up is similar. IL = insertion loss; IS = isolation; ST = switching time; NF = noise figure; BW = bandwidth; IF = intermediate frequency; rf = radio frequency; VSWR = voltage standing wave ratio. (1) Sweep generator, Hewlett-Packard 8690 B + 8696 A; (2) synchronizer, IF 30 MHz, Rohde & Schwarz XKG; (3) synthesizer, 0.005-2700 MHz, Rohde & Schwarz SMPD; (4a, b) waveguide directional couplers, 10 dB and 20 dB coupling; (5) waveguide isolator; (6) waveguide attenuator; (7) waveguide mixer with 1N26 diode; (8) waveguide termination; (9) frequency standard, 5 MHz, and receiver, Rohde & Schwarz XSD2, XKE2; (10) frequency doubler, 5 to 10 MHz; (11) frequency multiplier, 10 to 130 MHz; (12) MW counter up to 26 GHz, EIP 548; (13) power meter, Hewlett-Packard 432 A; (14) waveguide isolator; (15, 16) waveguide PIN diode switch, 18 to 26.4 GHz, IL = 0.7 dB, IS > 50 dB, ST = 10 ns, AEG-Telefunken PS 42; (17) biphas modulator to 18 GHz, usable to 26.4 GHz, RHG DMK 2-18 with TTL driver; (18) travelling wave tube amplifier (TWTA), 1 W, Hughes 1077H; (19) waveguide isolator (circulator); (20a) waveguide PIN-diode switch, 18-26.4 GHz, IL 1.5 dB, IS > 50 dB, ST = 10 ns, Alpha Industries 979 KO3; (20b) see (15); (21) see (14); (22) waveguide isolator, VSWR 1 : 1.15, IL = 1.2 dB, IS = 30 dB, Maury K 750 B; (23) sample cell with vacuum tight windows, MW shielded, vacuum pumps and meters; 6-20 m with tapers and mode filters, 13 x 13 mm cross-section or 2.50 m, K-band waveguide; (24) waveguide PIN diode, switch, 18-26.4 GHz, IL < 1.5 dB, IS > 70 dB, ST 5/15 ns, AEG Telefunken PS42HH I; (25) waveguide bandpass filter, 18-26.4 GHz, Hewlett-Packard K 362 A; (26) microwave amplifier 18-26.4 GHz, AvanteK, AMT 26038, gain 39 dB, NF 6-8 dB; (27) waveguide mixer with integrated IF-amplifier 160 MHz, BW 10 to 500 MHz, rf IF gain = 25 dB, NF = 7.5 dB, Spacecom FKa-U; (28) sweep generator, Hewlett-Packard, 8690 B + 8696 A; (29) synchronizer, IF = 30 MHz, Schomandl FDS 30; (30) coaxial mixer, NF = 10 dB, RHG DM 1-18 B; (31) bandpass filter, 160 MHz, BW = 10 MHz; (32) IF amplifier, gain = 10 dB, NF = 2 dB; (33) IF mixer, Mini Circuits ZAD1; (34, 35) waveguide isolators; (36) see (13); (37) see (14); (38) IF amplifier, gain = 20 dB, BW = 60 MHz, NF = 3.5 dB with adjusted attenuator, RHG ICFV 16060; (39) IF amplifier, gain = 20 dB, BW = 50 MHz, NF = 4 dB, adjusted with attenuator, RHG ICFH 16050; (40) IF mixer, Mini Circuits ZAD1; (41) low pass filter, 50 MHz; (42) IF amplifier, AvanteK GPD 461-63, adjusted with attenuator; (43) 1 bit analog-digital converter, signal averager and experiment control, 10, 20, 50, and 100 ns, sampling intervals, 1024 data points, 25 kHz repetition rate maximum [29]; (44) minicomputer; Texas Instruments 990/10; (45) oscilloscope; (46) XY recorder; (47) oscilloscope; (48) teletype.

la période de mesure, tandis qu'une autre laisse le passage au signal transitoire réémis par la molécule étudiée vers le système de détection. Le temps de mesure peut être fixé entre 10 et 100 ns suivant la résolution spectrale désirée.

Avec un temps de mesure fixé à 10 ns, ces cycles impulsions-mesures se reproduisent à une fréquence d'environ 25 kHz.

Le signal transitoire est enregistré via un convertisseur analogique-digital par groupes de 1024 cycles. L'enregistreur peut accumuler et moyennner 960 cycles de 1024 mesures. La transformée de Fourier du signal est ensuite calculée par un ordinateur Texas Instruments.

La très grande sensibilité de ce spectromètre fait plus que compenser les faibles absorptions rencontrées dans le domaine centimétrique (des tests de sensibilité sur $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ dans l'état de vibration $v_2=2^0$ ont permis de mesurer une raie d'absorption relative 4.10^{-10} cm^{-1}).

La résolution du spectromètre est limitée par les différents élargissements de raie. Les faibles pressions de travail (souvent inférieures à 1 mTorr) réduisent l'élargissement collisionnel (pour OCS environ 6 kHz à 1 mTorr).

Dans le domaine centimétrique, l'élargissement Doppler est du même ordre de grandeur que l'élargissement collisionnel (environ 10 kHz à 12 GHz)

Enfin, dans les mêmes conditions, l'élargissement dû aux effets de parois est estimé à 4 kHz.

La précision des mesures varie entre 3 et 15 kHz suivant le rapport signal sur bruit et le temps de mesure choisi.

Ce spectromètre nous a permis d'effectuer des mesures complémentaires sur l'état fondamental de vibration (voir figure 11) ainsi que sur l'état de vibration $v_4=1$. La mesure précise de transitions caractérisées par des valeurs élevées

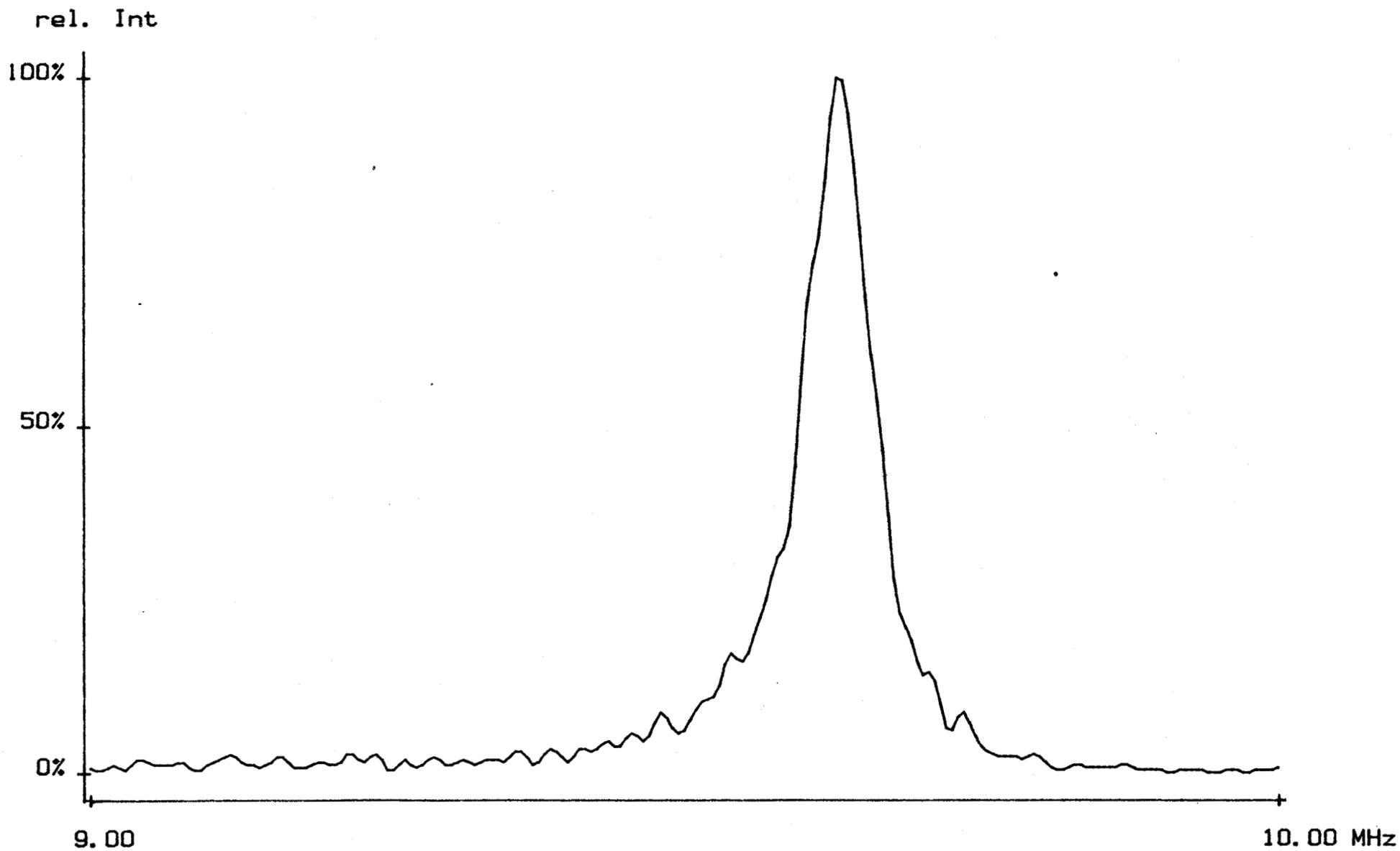


Figure 11. Spectroscopie centimétrique par transformées de FOURIER.
 Etat fondamental de vibration 59 16 43 ← 60 15 46.
 $\alpha_{\max} = 7.10^{-8} \text{ cm}^{-1}$.
 Température 0° C. Pression 1.9 mTorr.
 Fréquence centrale 14185.926 ± 5 kHz.



de J et de K_r a amélioré la détermination de certains paramètres de distorsion centrifuge.

Des mesures ont également été effectuées sur les états de vibration $v_3=1$, $v_7=1$, et $v_9=1$. La principale difficulté rencontrée au cours de ces dernières mesures a été la recherche de transitions faibles situées au voisinage d'une transition intense (par intense on entend, par exemple, une transition d'absorption relative $1.10^{-6} \text{ cm}^{-1}$).

Parfois impossible, ce type de mesure nécessite une utilisation judicieuse de filtres passe-bande pour tenter d'éliminer le signal indésirable, combinée à un réglage très fin de la fréquence du rayonnement de polarisation.

II. Expérience de double résonance infrarouge-microonde intracavité.

Les premières expériences de double résonance infrarouge-microonde intracavité ont été réalisées au laboratoire en 1978 par Didier DANGOISSE (78DAN), sur la molécule d'acide formique.

Dans ce type d'expérience, les signaux de double résonance sont mis en évidence par une variation de la puissance submillimétrique émise par la molécule pompée, en fonction de la fréquence d'un rayonnement microonde introduit dans la cavité.

Le dispositif original était composé d'un laser à gaz carbonique, d'un résonateur Pérot-Fabry et d'un carcinotron 12-18 GHz ou 18-26 GHz (78DAN), (80DAN1). Un oscillateur radiofréquence a également été utilisé (80DAN2).

En 1980, Arimondo reprend le même montage, utilisant cette fois un laser à guide d'onde diélectrique (80ARI). Il observe plusieurs signaux de double résonance infrarouge-radiofréquence sur le méthanol.

En 1983 enfin, Petersen rapporte une expérience similaire sur CH_2F_2 , CH_2CF_2 et CH_3OH (83PET). Le laser submillimétrique est un laser à guide d'onde métallique et la source microonde un klystron de la gamme 21-32 GHz.

Sur CH_2F_2 , un signal de double résonance intracavité est observé sur la raie 9R34 du laser à $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ confirmant ainsi l'identification précédemment proposée (82PET).

II.1 Description des lasers infrarouge et submillimétrique

Notre montage expérimental, inspiré de celui de PETERSEN et DUXBURY est représenté à la figure 12. La différence essentielle réside dans le choix de la source microonde. Il se compose des éléments suivants :

- un laser infrarouge de pompe à gaz carbonique ($C^{12}O_2$)

La cavité est constituée d'un réseau JOBIN-YVON de 150 traits par mm permettant de sélectionner les raies d'émission, et d'une lame de couplage en ZnSe.

Cette lame est un ménisque négatif d'un rayon de courbure de 10 m et assure un couplage à 50 % du rayonnement laser.

Le tube amplificateur en pyrex, d'une longueur de 2.4 m, est fermé à ses extrémités par deux lames de ZnSe placées sous incidence de Brewster.

C'est un tube à double décharge muni de deux arrivées de gaz, dispositif qui permet de diminuer les tensions d'amorçage.

Une gaine de refroidissement à circulation d'eau permet une meilleure désexcitation des molécules, augmentant ainsi la puissance de sortie.

Ce laser délivre une puissance maximale de 80 W sur la raie 9R20.

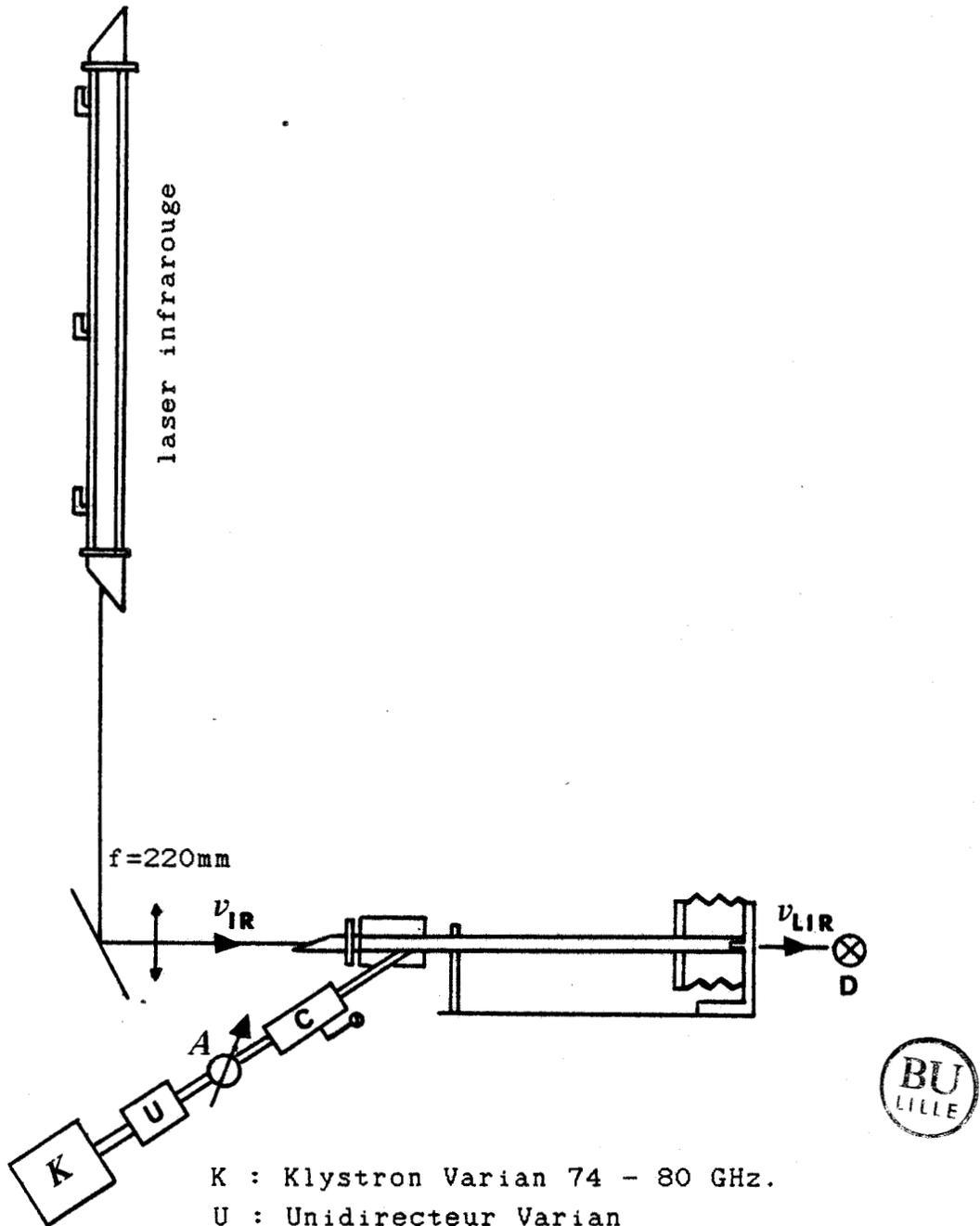
- un laser submillimétrique à guide d'onde métallique

Le guide d'onde est un tube de cuivre d'une longueur de 1 m et d'un diamètre intérieur de 12 mm. La cavité est constituée de deux miroirs plans en laiton de 12 mm de diamètre dont l'un est solidaire d'une table de translation qui permet un ajustement en longueur.

La principale difficulté technique était de réaliser le couplage du rayonnement microonde dans la cavité sans trop altérer l'état de surface de l'intérieur du tube. En effet, un état de surface trop inégal engendre des pertes qui auraient pu empêcher les oscillations laser.

Une pièce en laiton de forme cylindrique (figure 13), coulisse jusqu'à la moitié de sa longueur sur une extrémité du tube de cuivre. L'autre moitié de la pièce est alésée à un

Figure 12. Expérience de double résonance intracavité.



- K : Klystron Varian 74 - 80 GHz.
- U : Unidirecteur Varian
- A : Atténuateur calibré
- C : Coupleur de stabilisation (10 dB)
- D : Détecteur pyroélectrique ou Schottky.



diamètre légèrement inférieur au diamètre intérieur du tube.

Dans cette seconde moitié, la pièce est percée à 45° et le guide d'onde microonde (standard RG 99 U-fréquence de coupure 48.4 GHz), préalablement pris par électroformage dans une gangue de cuivre de section circulaire, y est soudé à l'étain.

L'ensemble pièce en laiton et guide est ensuite usiné pour détruire la partie du guide qui affleure encore dans l'alésage central. On obtient ainsi une continuité presque parfaite entre le tube de cuivre et la pièce en laiton au travers de laquelle débouche le guide microonde.

Du côté de la source microonde, l'étanchéité est assurée par un disque de mylar collé sur le guide.

Il était intéressant de connaître le taux d'ondes stationnaires dans le tube avec ce type de couplage microonde à 45°, pour avoir une idée plus précise de la fraction du rayonnement réfléchi.

A cet effet, nous avons intercalé un atténuateur calibré suivi d'un coupleur à 10 dB entre le klystron et le guide de couplage (figure 14). La cartouche de silicium détecte, dans un premier temps, un signal correspondant au dixième du rayonnement réfléchi par le tube. On inverse ensuite le coupleur et le signal détecté correspond alors au dixième de la puissance émise par le klystron. A l'aide de l'atténuateur calibré, on détermine enfin pour quelle valeur de l'atténuation le signal détecté est identique au premier signal mesuré.

Cette opération a été effectuée à 100 GHz sur le contour de mode (fondamental) d'un klystron VARIAN. L'atténuation du rayonnement réfléchi varie entre 8 et 12 dB selon les fréquences.

Ceci confirme la qualité du couplage obtenu avec ce dispositif, puisque 85 % au moins du rayonnement émis par le klystron se propage effectivement dans le tube.

Figure 13. Réalisation de la pièce de couplage du laser submillimétrique.

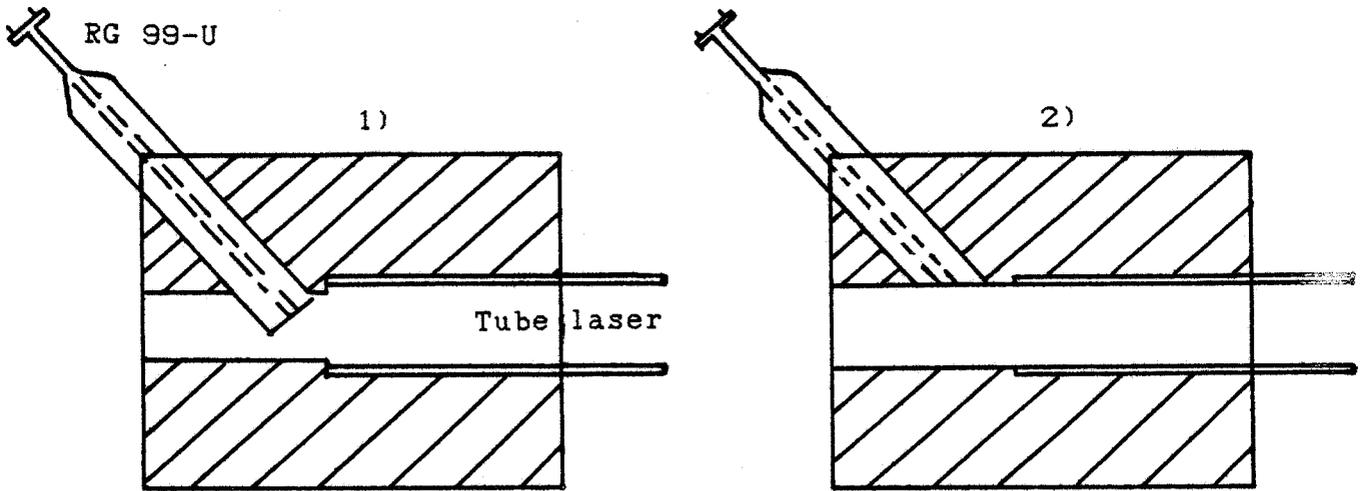
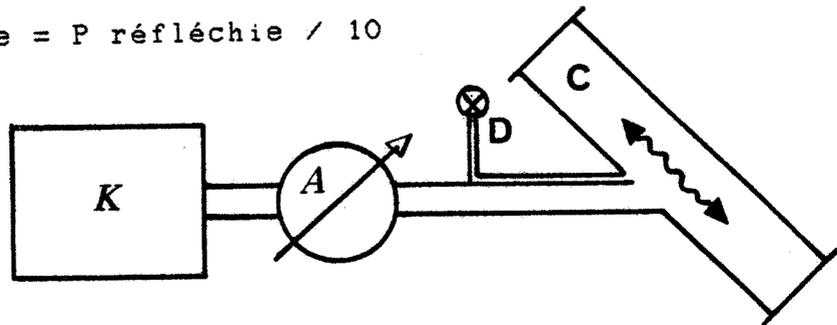


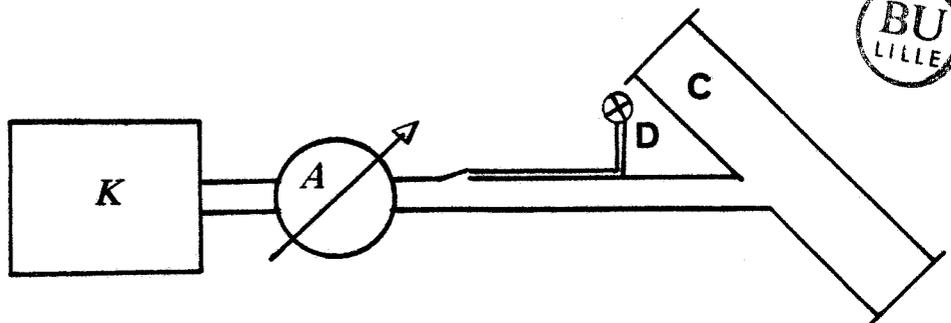
Figure 14. Contrôle du couplage microonde.

K : Klystron + Unidirecteur VARIAN
A : Atténuateur calibré
D : Cartouche de silicium
C : Cavité submillimétrique

a) $P \text{ détectée} = P \text{ réfléchi} / 10$



b) $P \text{ détectée} = P \text{ incidente} / 10$



BU
LILLE

Le rayonnement infrarouge, focalisé par une lentille de ZnSe (distance focale 220 mm) pénètre dans la cavité par un trou de couplage de 5/10 mm prévu dans le premier miroir. Une lame de ZnSe, placée sous incidence de Brewster, assure l'étanchéité du côté infrarouge. Un trou de couplage de 1 mm dans le second miroir permet la sortie du rayonnement submillimétrique. Une lame de quartz coupe X, sert de fenêtre d'étanchéité et permet de couper le rayonnement infrarouge résiduel.

La puissance submillimétrique émise par le laser est contrôlée par un détecteur pyroélectrique (Molelectron P4-42). Le rapport (tension aux bornes du détecteur) - (puissance incidente) donné par le constructeur est de 1 V par mW. La bande passante est comprise entre 3 et 30 Hz environ. Nous avons estimé la puissance des émissions submillimétriques observées en hachant mécaniquement le faisceau infrarouge à la fréquence d'environ 10 Hz.

Le fonctionnement du laser submillimétrique a d'abord été testé avec l'acide formique sur la raie 9R20 du laser infrarouge. Cette raie, très puissante et donnant lieu à un effet laser dans des conditions de pression extrêmes, nous a permis d'améliorer l'alignement du faisceau infrarouge par rapport à la cavité submillimétrique. Sur cette raie, la puissance émise a été estimée à 10 mW.

Sur CH_2F_2 des émissions submillimétriques ont été observées avec les raies infrarouges suivantes :

Raie CO_2	Puissance estimée
9R34	2.5 mW
9R32	12 mW
9R22	0.5 mW
9R20	1.5 mW
9R6	0.6 mW
9P6	0.6 mW
9P10	0.8 mW

Les autres raies n'ont pu être observées, soit en raison d'un gain trop faible (9R14, 9P8 par exemple), soit en raison des limites d'oscillation du laser infrarouge couplé à 50 % (9P4, 9R44).

- la source microonde est un klystron millimétrique dans la gamme 50-100 GHz.

A l'exception de celle pompée par la raie 9P6, toutes les raies submillimétriques observées avec notre laser ont déjà fait l'objet d'identifications (84BEN), (84DAN), (85DER), (86DER). Pour ces émissions, notre objectif était de trouver une transition dans la gamme de nos klystrons millimétriques, mettant en jeu un des niveaux de la molécule lié à l'identification proposée.

Les identifications des émissions correspondant aux raies infrarouges 9R34, 9R32, 9R22 et 9R20 mettent en jeu des valeurs de K_r très élevées par rapport à J et il n'existe aucune transition millimétrique faisant intervenir un de ces niveaux.

De même, pour l'émission correspondant à la raie 9P10, aucune transition de ce type n'existe dans la gamme des klystrons millimétriques disponibles au laboratoire.

Les essais ont donc été réalisés sur l'émission associée à la raie 9R6.

II.2 Chaîne de traitement du signal

Les faibles variations de la puissance submillimétrique décrites par DANGOISSE (80DAN) dans ce type d'expérience, nous ont incités à utiliser un dispositif à double modulation de la source, combiné à un traitement du signal par accumulations et moyennage identique à celui décrit plus haut.

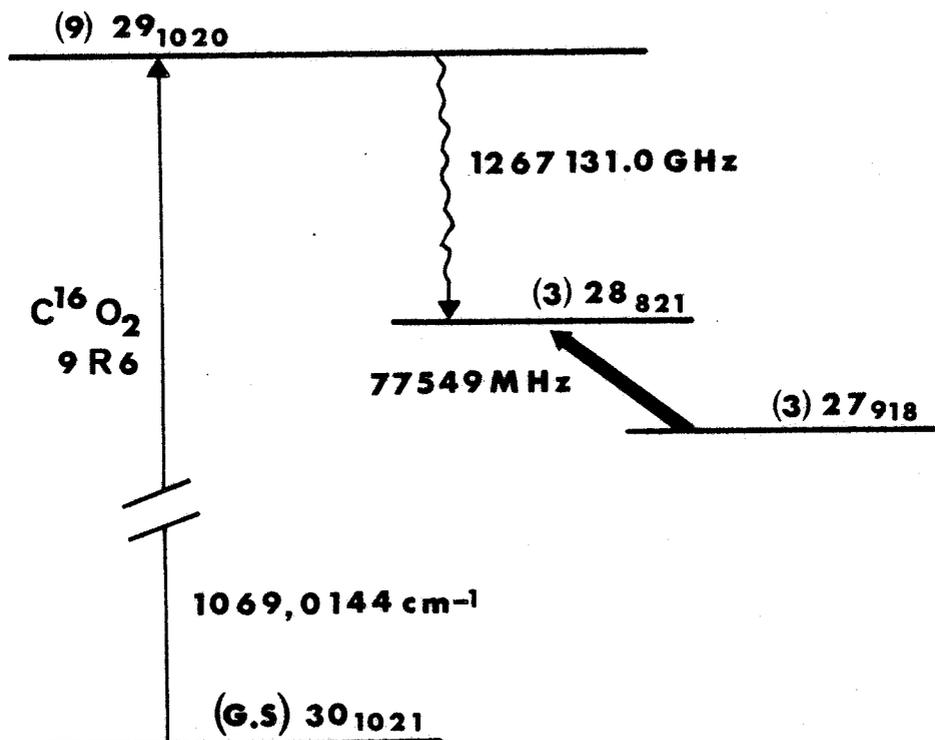
Le seul élément nouveau est le synchroniseur de la chaîne de stabilisation du klystron, mis au point au laboratoire. Avec une fréquence intermédiaire de 320 MHz, ce type de

synchroniseur permet de stabiliser le klystron tout en le balayant de 10 MHz de part et d'autre de la fréquence centrale (contre environ 1 MHz avec les anciens synchroniseurs SCHOMANDL FDS30). Aux pressions habituelles de fonctionnement du laser submillimétrique, un tel balayage est nécessaire pour mettre en évidence des signaux pouvant atteindre quelques MHz de large.

La source étant soumise à une double modulation à la fréquence de 10 kHz, il n'était plus question d'utiliser le détecteur pyroélectrique trop limité en bande passante. Nous avons eu recours à une diode de technologie Schottky montée dans une structure ouverte dite "en coin de cube".

Ce détecteur, déjà décrit par PIAU et MARIAGE (86PIA), (87MAR), a permis de détecter sans difficultés particulières des émissions laser à des fréquences de 1500 GHz. La bande passante de ce type de diode autorise, par ailleurs, des fréquences intermédiaires très élevées (plusieurs GHz).

Figure 15. Expérience de double résonance. Disposition des niveaux.



II.3 Résultats obtenus

Les premiers essais ont été effectués à une fréquence microonde de 124.110 GHz. Cette transition tend à peupler davantage le niveau $J=30$ $K_p=10$ $K_o=21$ de l'état fondamental de vibration, pompé par l'émission 9R6 du laser à $C^{18}O_2$. Elle améliore ainsi l'efficacité du pompage et donc la puissance submillimétrique émise. Sans doute en raison d'une puissance microonde insuffisante, aucun signal de double résonance n'a pu être observé. En effet, aucun klystron en notre possession ne pouvant fonctionner dans cette gamme en mode fondamental, nous avons eu recours à un multiplicateur de fréquences générant l'harmonique deux d'un rayonnement à 62 GHz. La perte de conversion peut, dans ce cas, être estimée à 10 dB (67BAK).

La figure 16 représente les variations de la puissance submillimétrique observées en fonction de la fréquence du rayonnement microonde émis par un klystron de gamme 74-80 GHz. La fréquence de la transition mettant en jeu les états 28 8 21 et 27 9 18 de l'état de vibration $v_3=1$ avait été prévue approximativement à l'aide des mesures infrarouges de DEROCHE.

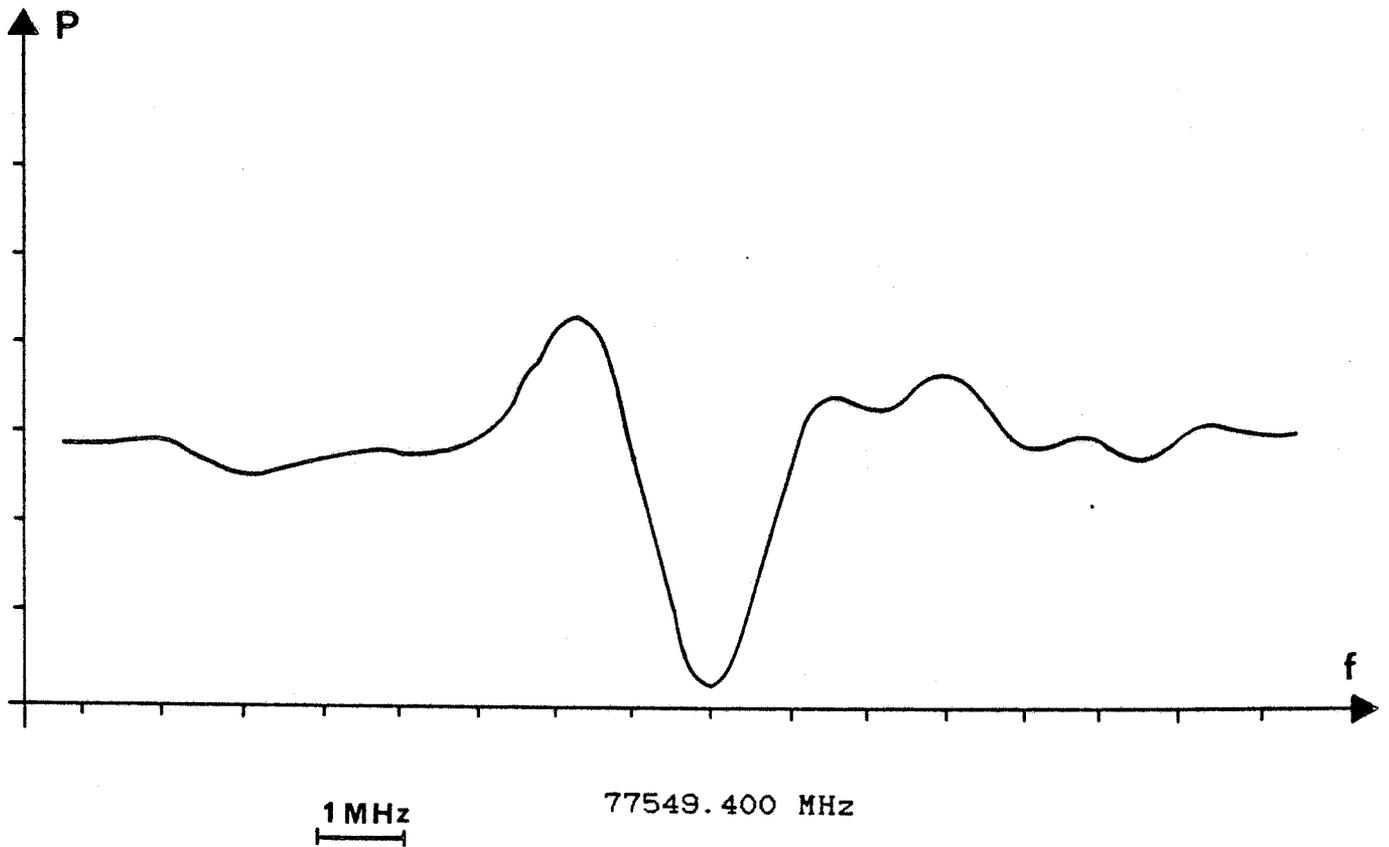
Cette transition microonde réduit l'inversion de population entre les niveaux 29 10 20 et 28 8 21 créée par le rayonnement infrarouge de pompe, provoquant une baisse de la puissance submillimétrique émise.

Il n'est pas évident, a priori, d'établir le signe de la variation de puissance observée, la phase de la détection synchrone pouvant inverser les signaux. Pour lever l'indétermination, nous avons ôté le second miroir du laser et, en l'absence de faisceau de pompe, utilisé le tube amplificateur comme cellule d'un spectromètre à détection vidéo. L'observation d'une raie de l'état fondamental de vibration ($25\ 5\ 21 \leftarrow 24\ 6\ 18$ à 74.356 GHz) confirma que la variation observée de la puissance submillimétrique était bien négative.

Le laser fonctionnant très difficilement à une pression inférieure à 80 mTorr, la largeur du signal observé ne permet pas d'espérer une précision de pointé inférieure à 350 kHz.

D'un grand intérêt spectroscopique car faisant intervenir des niveaux très affectés par la résonance, cette mesure confirme en plus, et sans aucune ambiguïté, l'identification déjà proposée par DEROUCHE.

Figure 16. Signal de double résonance.



PARTIE E

E. Méthodes numériques

I. Introduction

Nous nous limiterons ici aux problèmes de la distorsion centrifuge et de l'interaction de CORIOLIS pour lesquels nous disposons de programmes de calcul.

Dans ces conditions, les modèles théoriques développés dans la partie B montrent que le spectre de rotation d'un état de vibration donné peut être décrit par :

- quinze paramètres de rotation et de distorsion centrifuge pour un niveau isolé,
- trois paramètres supplémentaires pour décrire une interaction de CORIOLIS avec un autre état (six pour un développement complet au second ordre).

Les données expérimentales fournissant un nombre d'équations supérieur au nombre de paramètres, ceux-ci sont déterminés à la suite d'une procédure de moindres carrés.

Après avoir rappelé les bases et les conditions d'opérations de cette méthode, nous présenterons différents tests statistiques permettant de vérifier la qualité de la détermination des paramètres.

II. Conditions d'opération de la méthode des moindres carrés

II.1 Le modèle théorique est parfait

C'est une condition qu'il est difficile de supposer remplie à priori. Une éventuelle inadéquation entre le modèle théorique et le spectre expérimental pourra être mise en évidence par des anomalies statistiques.

II.2 Le modèle est linéaire par rapport aux paramètres à optimiser

Cette condition est vérifiée pour les problèmes de

distorsion centrifuge où un calcul de perturbation transforme le Hamiltonien en une série convergente et linéaire par rapport aux paramètres à optimiser. Elle ne l'est plus dans le cas d'une résonance de CORIOLIS. Le problème de l'utilisation d'une méthode de moindres carrés dans le cas d'un modèle non linéaire est discuté au paragraphe IV.

II.3 Les erreurs de mesure sont aléatoires

Cette condition qui implique l'absence d'erreur systématique, ne pourrait être vérifiée qu'en effectuant chaque mesure un grand nombre de fois. En pratique, on la considère toujours vérifiée.

II.4 La variance des mesures est un nombre fini

Chaque mesure y_i est affectée d'une erreur ϵ_i qui est un des éléments d'une population imaginaire d'erreurs dont la probabilité d'apparition serait $\Phi_i(\epsilon_i)$. Cette population doit être caractérisée par une variance nulle. Les variances relatives à des populations d'erreurs différentes ne doivent pas nécessairement être égales, mais leur rapport doit toujours être connu afin de pouvoir, le cas échéant, introduire un coefficient de pondération statistique.

II.5 La covariance entre populations d'erreurs différentes est nulle

Cette condition n'est à retenir que dans le cas où l'on effectue un traitement par moindres carrés non corrélés.

III. Rappel de la méthode des moindres carrés linéaires

Le phénomène étudié est décrit par un modèle à p paramètres p_j . On dispose de n mesures y_i entachées d'une erreur aléatoire inconnue ϵ_i .

Le problème peut être représenté par l'équation suivante :

$$(E-1) \quad Y = XP + \epsilon$$

où X est une matrice à n lignes et p colonnes caractérisant le modèle proposé, Y est la matrice colonne des n mesures, P est la matrice colonne des p paramètres et ϵ est la matrice colonne des résidus.

On cherche à minimiser la somme des carrés des résidus :

$$S(P) = \epsilon^t \cdot \epsilon$$

où t signifie transposée.

Pour cela, il faut déterminer un jeu de paramètres x_1, x_2, \dots, x_p qui vérifient p équations appelées équations normales :

$$(E-2) \quad \frac{\partial}{\partial x_1} (\epsilon^t \cdot \epsilon) = 0, \quad \frac{\partial}{\partial x_2} (\epsilon^t \cdot \epsilon) = 0, \quad \dots, \quad \frac{\partial}{\partial x_p} (\epsilon^t \cdot \epsilon) = 0$$

Dans le cas d'un modèle linéaire, ce jeu de paramètres est donné par :

$$(E-3) \quad P = (X^t X)^{-1} X^t Y$$

IV. Cas d'un modèle non linéaire

La non linéarité du Hamiltonien de rotation incluant des termes d'interaction de CORIOLIS (que nous appellerons Hamiltonien de CORIOLIS) pose un problème de calcul numérique qui mérite une attention particulière.

Pour résoudre les équations normales dans le cas d'un modèle non linéaire, on a recours à des méthodes itératives dont le choix conditionne bien souvent la convergence du processus.

Parmi celles-ci on en retiendra trois principales :

- la linéarisation du modèle en série de TAYLOR,
- la méthode du gradient,
- la méthode de MARQUARDT.

La plus commode à mettre en oeuvre est la première citée. C'est celle qui est utilisée dans nos programmes de calcul.

On suppose que le modèle est linéaire pour de petites variations des paramètres et on le développe en série de TAYLOR au voisinage d'un jeu de paramètres P^0 supposé proche du jeu idéal.

Au premier ordre on obtient :

$$Y - Y^0 = A(P - P^0) + \varepsilon$$

où A est la matrice jacobienne dont les éléments sont de la forme :

$$(A)_{ij} = \left(\frac{\partial y_i}{\partial p_j} \right)_{p=p^0}$$

En appliquant la théorie des moindres carrés linéaires, on peut déterminer un nouveau jeu de paramètres donné par :

$$(E-4) \quad P = P^0 + (A^t \cdot A)^{-1} A^t (Y - Y^0) = P^0 + C$$

où C est une matrice colonne de correction.

Dans le cas d'une résonance de CORIOLIS, il n'est pas possible de déterminer a priori l'ordre de grandeur des termes intervenant dans le développement du Hamiltonien (contrairement à un autre Hamiltonien non linéaire : le Hamiltonien de rotation interne) et la condition de linéarité semble bien précaire lorsque l'on est loin de la solution. On comprend donc aisément que la linéarisation du modèle ne puisse mener infailliblement à la convergence qu'à un stade avancé de l'étude où les paramètres sont proches du jeu idéal.

Pour régulariser la convergence, on peut imaginer comme l'a fait BIRSS (83BIR), d'introduire les termes du second ordre dans le développement de TAYLOR. Permettant de mieux rendre compte de l'influence de la variation des paramètres, ce nouveau développement s'avère particulièrement efficace pour traiter les interactions intenses et les croisements de niveaux.

La méthode du gradient est une technique qui permet d'obtenir une convergence rapide au cours des premiers cycles de calcul. Un jeu de paramètres est représenté par un point dans un hyperespace à p dimensions qui se déplace à chaque cycle le long d'un vecteur déplacement $\vec{\delta}_g$ dont les coordonnées sont :

$$-\frac{\partial S(p)}{\partial x_1}, -\frac{\partial S(p)}{\partial x_2}, \dots, -\frac{\partial S(p)}{\partial x_p}$$

où S est la somme des carrés des résidus.

MARQUARDT (63MAR) montre que les vecteurs déplacement $\vec{\delta}_g$ et $\vec{\delta}_\ell$ respectivement issus des techniques du gradient et de linéarisation, forment presque un angle droit dans la plupart des cas. Il propose un algorithme qui combine la convergence rapide du gradient et la convergence finale de la linéarisation, concrétisé par un vecteur déplacement défini par :

$$\vec{\delta}_m = (A^t A + \lambda I)^{-1} \vec{\delta}_g$$

où I est la matrice unité.

Encore appelée "moindres carrés amortis" (damped least squares) cette méthode met en jeu un paramètre d'amortissement λ que l'on fait varier au cours des cycles :

- au début du processus on fait tendre λ vers 1, $\vec{\delta}_m$ tend alors vers $\vec{\delta}_g$ et la convergence est rapide,

- en fin de processus on fait tendre λ vers 0, $\vec{\delta}_m$ tend alors vers $\vec{\delta}_\ell$ et le système converge définitivement vers le jeu de paramètres idéal.

L'examen de ces différentes méthodes montre bien que pour le problème d'une résonance de CORIOLIS, l'utilisation d'un programme basé sur la linéarisation du Hamiltonien nous place souvent hors des conditions d'opérations de la méthode des moindres carrés. Si la souplesse du système numérique (nombre de paramètres élevé par rapport au nombre de mesures) permet toutefois d'aboutir à une convergence correcte, il convient de rester prudent lors de l'interprétation des résultats pour déceler une éventuelle convergence accidentelle.

V. Méthodes de test

V.1 Calcul de la variance des erreurs

La variance générale des mesures est donnée par :

$$\sigma^2 = \frac{\epsilon^t \cdot \epsilon}{n-p}$$

L'examen de cette variance n'est qu'un premier test de la qualité du modèle choisi pour décrire les observations expérimentales. D'autres analyses plus fines sont nécessaires pour déceler d'éventuelles erreurs ou insuffisances dans l'ensemble des données.

V.2 Matrice de variance-covariance des paramètres

elle est définie par :

$$B = \sigma^2 (X^t X)^{-1}$$

et présente plusieurs applications importantes :

- a) Ses éléments diagonaux sont les variances des paramètres.
- b) Normalisée, cette matrice symétrique possède des éléments non diagonaux qui représentent les corrélations entre les différents paramètres. Elle prend le nom de matrice de corrélation.
- c) L'examen des valeurs propres de la matrice de corrélation permet de savoir, dans le cas de corrélations fortes, si la cause en est un modèle théorique inadéquat ou une pauvreté de l'échantillon de mesures.

V.3 Test de STUDENT

Ce test a été appliqué pour la première fois en spectroscopie par KIRCHHOFF (72KIR), dans le but de détecter d'éventuelles erreurs d'identification ou de mesure. Le principe en est le suivant :

Pour chaque mesure on calcule le rapport $t(\epsilon_i) = \frac{\epsilon_i}{\sigma(\epsilon_i)}$

$\sigma(\epsilon_i)$ est l'écart type du résidu qui s'écrit :

$$\sigma(\epsilon_i) = (\sigma^2(\epsilon_{i \text{ mes}}) - \sigma^2(\epsilon_{i \text{ calc}}))^{1/2}$$

$\sigma^2(\epsilon_{i \text{ mes}})$ est la variance générale définie précédemment,

$\sigma^2(\epsilon_{i \text{ calc}})$ est calculée à partir de la matrice variance-covariance.

Si les erreurs ϵ_i sont réparties suivant une loi normale, les $t(\epsilon_i)$ suivent une distribution de STUDENT. Ainsi, suivant la valeur de $t(\epsilon_i)$ associée à chaque mesure, on peut lui accorder un certain degré de confiance (69BEV) qui permet de mettre en évidence les raies mal identifiées.

V.4 Test du terme additionnel (69BEV)

Dans le cas d'un modèle à p paramètres, ce test permet de déceler ceux qui ne participent pas effectivement au traitement des mesures. Pour établir un critère de "participation" d'un paramètre aux calculs, on évalue le rapport :

$$F(X) = \frac{\chi^2(p+1) - \chi^2(p)}{\chi^2(p)} (n-p-1)$$

où X est défini par :

$$\chi^2 = \sum_i \frac{1}{\rho_i} (y_{i \text{ calc}} - y_{i \text{ mes}})^2$$

Le modèle à p+1 paramètres sera d'autant mieux conditionné par rapport au modèle à p paramètres que F(X) est grand. Ce test a surtout été utilisé pour l'interprétation du spectre de rotation de l'état de vibration $v_4=2$.

V.5 Méthode de QUENOUILLE-TUCKEY (Jacknife)

Le processus de moindres carrés associe à chaque paramètre une certaine erreur statistique. Sur la base de celle-ci, on

décide selon divers seuils de confiance si le paramètre est déterminé. La méthode du "jackknife", utilisée pour la première fois en spectroscopie par GADHI (87GAD), est une méthode complémentaire de détermination des paramètres. Elle ne nécessite pas le respect d'hypothèses comme l'indépendance des mesures ou la répartition des erreurs suivant une loi normale et permet, jusque dans les cas limites (paramètre de l'ordre de grandeur de l'erreur statistique), de vérifier que le paramètre calculé a ou non un sens statistique.

Le principe en est le suivant :

Considérons le paramètre P calculé à l'issue d'un processus de moindres carrés effectué sur n raies $l_1, l_2, l_3, \dots, l_n$.

A partir de $n-1$ raies, on détermine n valeurs de P :

$$P_{-1} = f(l_2, l_3, \dots, l_n)$$

$$P_{-2} = f(l_1, l_3, \dots, l_n)$$

$$P_{-n} = f(l_1, l_2, \dots, l_{n-1})$$

qui sont ensuite combinées pour donner n pseudo-valeurs :

$$P_{-1}^* = nP - (n-1)P_{-1}$$

$$P_{-2}^* = nP - (n-1)P_{-2}$$

$$P_{-n}^* = nP - (n-1)P_{-n}$$

où P est la valeur obtenue à l'issue d'un calcul effectué sur n raies.

$$\text{L'estimation du paramètre } P \text{ est alors : } P_j = \sum_{i=1}^n \frac{P_{-i}^*}{n}$$

$$\text{et l'erreur standard sur ce paramètre vaut : } \Delta_j = \sum_{i=1}^n \frac{P_{-i}^* - P_j}{n(n-1)}$$

Cette méthode a été systématiquement utilisée pour vérifier la qualité de la détermination de nos paramètres.

VI. Programmes de calcul utilisés

Pour l'étude et la prévision des spectres rotationnels de CH_2F_2 , nous avons utilisé quatre programmes de calcul :

- Le programme ZFAPS, écrit par TYPKE, permet l'optimisation des constantes de rotation et de distorsion centrifuge d'un état vibrationnel donné. La distorsion centrifuge du second ordre γ est traitée par un calcul de perturbations stationnaires. Ce programme, qui tient compte d'un coefficient de pondération attribué à chaque mesure suivant sa précision, prévoit l'utilisation des représentations I-r et III-r et des réductions rotationnelles A et S (respectivement de WATSON et VAN EIJK-TYPKE).

- Du même auteur, le programme VT28 (71TYP) que nous avons adapté au mini 6 du laboratoire, ne diffère de ZFAPS que par le calcul du Hamiltonien. Le calcul de perturbations est remplacé par une diagonalisation directe, indispensable lorsque les effets de la distorsion centrifuge sont très importants. Il ne permet pas l'utilisation de la réduction S de VAN EIJK-TYPKE.

- Le programme SPEC, écrit par YAMADA, effectue une prévision systématique du spectre rotationnel dans une gamme de fréquence donnée, à partir des paramètres calculés par l'un des programmes précédents. Le calcul des énergies est obtenu par diagonalisation directe de la matrice Hamiltonienne qui n'est tronquée que pour des valeurs de K_F supérieures à 39. Les raies prévues par ce programme sont en très bon accord avec VT28 si K_F ne dépasse pas 35.

- Le programme COR2 mis au point par Edmond WILLEMOT (84WIL), permet l'étude simultanée de deux états en interaction de CORIOLIS. La matrice Hamiltonienne est composée de deux rotateurs déformables développés jusqu'au termes sextiques de distorsion centrifuge, couplés par des opérateurs d'interaction résultant d'un calcul complet au second ordre de la méthode des perturbations stationnaires.

Initialement prévu pour l'étude de la molécule d'acide formique de symétrie C_2 et des résonances de type A et B qui en perturbent le spectre, ce programme a dû être adapté au cas de la résonance de type C corrélant les états V3 et V9 de CH_2F_2 .

La transformation la plus commode consiste à permuter les axes b et c. En effet, dans la représentation I-r utilisée par WILLEMOT, ces axes sont respectivement associés aux opérateurs P_x et P_y , dont les éléments de matrice sont assez proches. Cela correspond à un changement de la représentation I-r vers la représentation I-l et permet, moyennant une transformation mineure, d'utiliser sans autres modifications le programme écrit pour une résonance de type B.

PARTIE F

F. Résultats et analyses

Afin d'interpréter le spectre embrouillé de CH_2F_2 , nous avons étudié les différents états de la molécule par ordre de difficulté croissante présumée. La présentation des résultats suit cet ordre chronologique.

I. $^{12}\text{CH}_2\text{F}_2$. Etat fondamental de vibration. (Tableau 5)

Nous avons débuté cette étude avec un jeu de paramètres issu d'un traitement combiné des mesures de LIDE (52LID), KUKOLICH (73KUK) et HIROTA (78HIR). En s'efforçant plus particulièrement d'atteindre des niveaux de J et K_r élevés, nous avons mesuré un total de 140 nouvelles raies situées entre 15 et 1000 GHz.

Disposant de paramètres précis, il nous était alors possible de vérifier par une méthode de boucles les identifications de raies laser proposées par BENICHOU et DEROCHE (84BEN), (85DER). Nous avons ainsi formé une soixantaine de pseudo-transitions dont un exemple est représenté sur la figure 17.

Lorsque les identifications sont correctes, la fréquence d'une pseudo-transition ne diffère au plus de la fréquence calculée que de deux fois l'incertitude sur les fréquences infrarouges mesurées par transformée de FOURIER. Celle-ci est de l'ordre de trente MHz pour une raie pure et peut atteindre quelques centaines de MHz pour une raie peu intense ou mal résolue.

Dans ces conditions, une pseudo-transition dont la fréquence se situe à plus de deux GHz de la fréquence calculée peut être considérée comme erronée. Dans des cas plus critiques où la différence de fréquences avoisine 1 GHz, on a recours au test de STUDENT.

Huit pseudo-transitions ont ainsi clairement fait apparaître une erreur d'identification des transitions infrarouges correspondantes et ont été retirées du calcul. De nouvelles identifications compatibles avec l'ensemble des

données microondes ont été proposées par la suite par DEROCHE.

Les autres boucles confirment avec une quasi certitude les attributions de BENICHOU et DEROCHE résumées dans la référence (86DER).

Conditions d'opérations des programmes de calcul

- choix de la réduction rotationnelle.

Avec un coefficient d'asymétrie de -0.932 , CH_2F_2 ne peut pas être assimilée à une toupie faiblement asymétrique; les réductions A de WATSON et S de VAN EIJCK-TYPKE donnent pourtant des résultats à peu près équivalents. Le calcul est légèrement mieux conditionné dans le cas de la réduction S (déterminant plus élevé) mais l'écart type moyen est plus faible avec la réduction A que nous avons finalement retenue.

- choix de la représentation.

La représentation III-r se montre ici particulièrement mal adaptée malgré un écart type voisin de 300 kHz. Les corrélations sont très élevées (0.999 entre Φ_{KJ} et Φ_{K}) d'où un déterminant proche du zéro machine ($2 \cdot 10^{-30}$). Nous avons donc opté pour la représentation I-r qui convient le mieux à la géométrie de CH_2F_2 ; témoin, l'écart type de 17 kHz (c'est à dire bien inférieur à l'erreur expérimentale moyenne) obtenu à l'issue d'un calcul pondéré.

- choix du mode de traitement de la distorsion centrifuge.

Les deux modes de calcul, à savoir, le calcul par perturbations ou la diagonalisation directe du Hamiltonien, donnent des résultats tout à fait identiques lorsque la distorsion centrifuge du second ordre n'affecte pas trop les niveaux d'énergie mis en jeu. Nous avons effectué un calcul comparatif des deux méthodes sur toutes les transitions de J supérieur à 50. Les différences observées ne dépassent l'erreur expérimentale que pour quatre transitions de J supérieur à 59 avec un maximum de 243 kHz pour la transition 59 7 52 \leftarrow 59 6 53.

Ceci se traduit tout de même par le fait que les deux jeux de paramètres ne sont pas tout à fait compatibles (pour φ_j et φ_k), les transitions faussées par le calcul de perturbations prenant une part importante à la détermination de ces deux paramètres.

Le souci d'effectuer un calcul exact de tous les niveaux d'énergie et donc des paramètres qui les reproduisent, nous a amené à utiliser le programme de diagonalisation directe.

- influence des mesures de différentes origines

Pour évaluer la contribution des mesures issues de sources différentes, nous avons inclu successivement dans le calcul de moindres carrés :

- a) les mesures microondes millimétriques et submillimétriques,
- b) les mesures microondes haute-résolution obtenues par transformée de FOURIER,
- c) les pseudo-transitions issues des attributions infrarouges.

Les quatre transitions mesurées par transformée de FOURIER, sont introduites dans le calcul avec un poids statistique important du fait d'une erreur de mesure d'environ 10 kHz. La contribution des opérateurs de distorsion centrifuge du second ordre est très élevée (jusqu'à 240 MHz). Elle permet d'améliorer sensiblement la détermination des paramètres correspondant, notamment Φ_{JK} et Φ_{KJ} .

Les pseudo-transitions sont affectées d'une erreur que nous avons estimée à 100 MHz. Traitées seules, elles ne peuvent conduire à une détermination correcte des paramètres. Combinées aux données microondes, elles n'améliorent pas de façon significative la détermination des paramètres du calcul, l'écart type restant d'ailleurs inchangé.

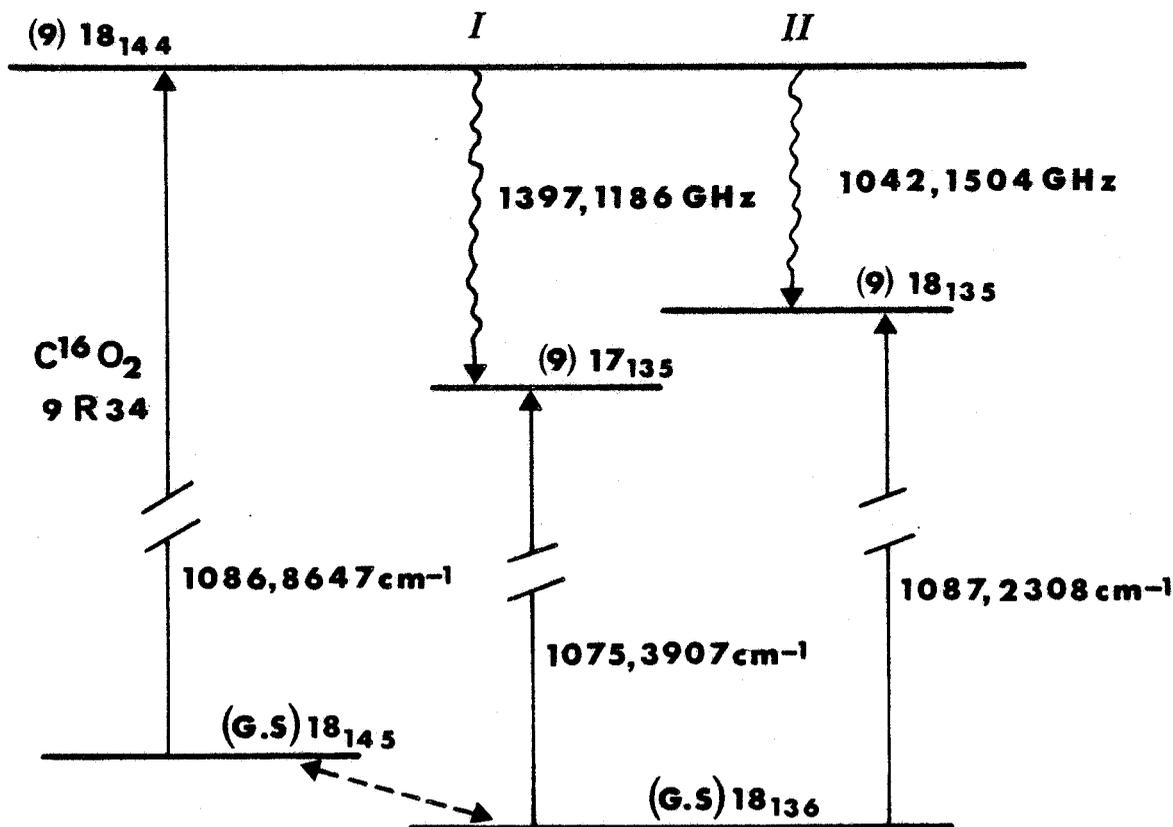
- détermination complémentaire des paramètres

La méthode du jackknife adaptée ici au programme VT28 de

diagonalisation directe, n'apporte de modifications notables qu'aux deux paramètres les moins bien déterminés à l'issue du processus de moindres carrés, à savoir φ_K et surtout φ_{JK} dont l'erreur relative est réévaluée de 5 à 9%.

Pour les autres paramètres, la détermination complémentaire est en bon accord avec le calcul classique de moindres carrés. Systématiquement réévaluées, les erreurs donnent une indication plus fiable de la détermination des paramètres.

Figure 17. Exemple de pseudo-transition. 18 14 5 \leftarrow 18 13 6.



- I) $\nu = 1075.3907 \text{ cm}^{-1} + 1397.1186 \text{ GHz} - 1086.8647 \text{ cm}^{-1} = 1053.137 \text{ GHz}$
 II) $\nu = 1087.2308 \text{ cm}^{-1} + 1042.1504 \text{ GHz} - 1086.8647 \text{ cm}^{-1} = 1053.126 \text{ GHz}$

$$\Delta \nu = 11 \text{ MHz}$$

Tableau 5

$^{12}\text{CH}_2\text{F}_2$. Etat fondamental de vibration.

références	(78HIR) ^a	ce travail ^b	
		VT28	VT28 + jacknife
A/MHz	49142.8171 (163)	49142.87203 (230)	49142.87433 (318)
B/MHz	10604.8071 (38)	10604.82258 (53)	10604.82299 (69)
C/MHz	9249.74670 (328)	9249.75702 (49)	9249.75746 (66)
Δ_J /kHz	11.094 (36)	11.16822 (32)	11.16849 (36)
Δ_{JK} /kHz	-63.35 (47)	-62.7228 (32)	-62.7206 (36)
Δ_K /kHz	627.53 (58)	627.1059 (84)	627.1081 (103)
δ_J /kHz	2.143321 (246)	2.151679 (55)	2.151631 (64)
δ_K /kHz	27.823 (130)	28.1661 (48)	28.1722 (64)
Φ_J /Hz	non déterminé	0.015762 (61)	0.015852 (86)
Φ_{JK} /Hz	" "	0.11470 (149)	0.11336 (316)
Φ_{KJ} /Hz	" "	-5.1257 (56)	-5.1142 (124)
Φ_K /Hz	" "	26.507 (27)	26.500 (50)
φ_J /Hz	" "	0.007020 (16)	0.006998 (23)
φ_{JK} /Hz	" "	0.03200 (179)	0.03552 (324)
φ_K /Hz	" "	5.554 (48)	5.477 (108)

^a : paramètres calculés par VT28 à partir des
74 mesures microondes de la référence (78HIR).

^b : nombre de raies : 226. Ecart type du calcul : 63 kHz.



II. $^{13}\text{CH}_2\text{F}_2$. Etat fondamental de vibration. (Tableau 6)

La plupart des transitions de rotation de la variété isotopique $^{13}\text{CH}_2\text{F}_2$ (abondance naturelle 1% environ) sont accessibles à nos spectromètres et se mêlent au spectre déjà dense de $^{12}\text{CH}_2\text{F}_2$. L'analyse que nous avons menée avait le double objectif de prévoir le spectre de cet isotope avec précision, afin de pouvoir l'isoler de celui de $^{12}\text{CH}_2\text{F}_2$, et de contribuer par avance aux éventuelles attributions ultérieures de ses nombreuses et puissantes émissions submillimétriques.

A partir des 19 attributions microondes de HIROTA, nous avons mesuré 112 nouvelles transitions de J inférieur ou égal à 46 et K_z inférieur ou égal à 13, qui conduisent à la détermination de quatorze des quinze paramètres du modèle de WATSON. Déjà problématique dans le cas de l'état fondamental de vibration de $^{12}\text{CH}_2\text{F}_2$ (détermination à onze σ), la détermination de ϕ_{JK} , essentiellement subordonnée à la mesure de transitions de J supérieur à 50, ici toutes hors d'atteinte de nos spectromètres par suite de l'abondance naturelle de 1%, n'a pas été possible pour $^{13}\text{CH}_2\text{F}_2$.

Le meilleur calcul est obtenu en fixant ce paramètre à 0 plutôt qu'à la valeur correspondante de $^{12}\text{CH}_2\text{F}_2$.

Nos résultats sont présentés sous la forme des paramètres de la réduction A de WATSON qui donne, ici encore, un écart type moyen plus faible que la réduction S (39 kHz contre 55 kHz). Comme l'on pouvait s'y attendre, la représentation III-r n'est pas mieux adaptée ici qu'au cas précédent (écart type moyen 496 kHz).

Les deux programmes de calcul VT28 et ZFAP8 donnent deux jeux de paramètres tout à fait compatibles. Aucune transition n'étant fortement déplacée par la distorsion centrifuge du second ordre, les conditions d'application du calcul de perturbations sont en effet parfaitement remplies.

La détermination complémentaire des paramètres est sans doute ici un peu pessimiste, dans la mesure où elle est appliquée sur VT28 qui ne fait pas intervenir les poids

Tableau 6

$^{13}\text{CH}_2\text{F}_2$. Etat fondamental de vibration.

<u>références</u>	(78HIR) ^a	ce travail ^b	
		VT28	VT28 + jacknife
A/MHz	47730.781 (39)	47730.7563 (23)	47730.7628 (37)
B/MHz	10606.2429 (153)	10606.21792 (60)	10606.21782 (89)
C/MHz	9199.0137 (110)	9199.02313 (63)	9249.02295 (89)
Δ_J /kHz	11.594 (355)	11.06133 (74)	11.06132 (134)
Δ_{JK} /kHz	-56 (3)	-60.4405 (50)	-60.4350 (68)
Δ_K /kHz	604 (2)	606.082 (32)	606.240 (110)
δ_J /kHz	2.17 (5)	2.20388 (13)	2.20392 (13)
δ_K /kHz	35 (3)	27.8714 (62)	27.8676 (48)
Φ_J /Hz	non déterminé	0.01482 (25)	0.01514 (57)
Φ_{JK} /Hz	" "	0.1415 (67)	0.1378 (59)
Φ_{KJ} /Hz	" "	-5.237 (46)	-5.131 (146)
Φ_K /Hz	" "	26.24 (20)	26.76 (90)
φ_J /Hz	" "	0.007316 (54)	0.007326 (58)
φ_{JK} /Hz	" "	0°	0°
φ_K /Hz	" "	6.34 (28)	6.14 (34)

^a : paramètres calculés par VT28 à partir des 19 mesures microondes de la référence (78HIR).

^b : nombre de raies : 131. Ecart type du calcul : 39 kHz.

^c : paramètre fixé dans le calcul.



statistiques des différentes mesures. Certaines d'entre elles, mesurées sur les relevés de spectre à 250 kHz près, ont en effet une influence surestimée sur la qualité de la détermination des paramètres.

III. $^{12}\text{CH}_2\text{F}_2$. Etat de vibration $v_4=1$. (Tableau 7)

La seule étude antérieure de l'état $v_4=1$ est celle de HIROTA (78HIR), qui détermine les paramètres de distorsion centrifuge du premier ordre à partir de 70 transitions de J inférieur à 20.

Complétant cette première étude, nous avons mesuré 93 nouvelles transitions entre 16 et 610 GHz de J inférieur à 60 et déterminé l'ensemble des paramètres de distorsion centrifuge, parmi lesquels seul ϕ_{JK} reste sujet à caution. La détermination de ce paramètre est liée à la mesure de transitions de J élevé (supérieur à 50) et de K_F faible (inférieur à 6) situées pour la plupart dans la région submillimétrique. L'intensité de ces raies, affaiblie d'un ordre de grandeur par rapport à l'état fondamental (le facteur de population de Boltzmann est de 7.8% à la température ambiante), les rend souvent inaccessibles à notre spectromètre submillimétrique.

Les choix de la représentation I-r et de la réduction A de WATSON sont motivés par les mêmes raisons que pour l'état fondamental de vibration.

Contrairement au cas de l'état fondamental de vibration, les programmes ZFAP8 et VT28 donnent des jeux de paramètres parfaitement compatibles. La différence entre les fréquences calculées ne dépasse 15 kHz que pour une seule transition (60 7 53 \leftarrow 60 6 54) où elle atteint 80 kHz c'est à dire l'ordre de grandeur de la précision de mesure à 360 GHz. Nous avons donc utilisé ZFAP8 qui présente l'avantage de permettre une pondération des mesures et conduit ainsi à une détermination plus fidèle des erreurs statistiques.

La détermination complémentaire des paramètres par la méthode du jacknife trouve ici sa pleine justification pour

Tableau 7

$^{12}\text{CH}_2\text{F}_2$. Etat de vibration $v_4=1$.

<u>références</u>	(78HIR) ^a	ce travail ^b	
		ZFAP8	VT28 + jacknife
A/MHz	49480.5568 (189)	49480.5939 (53)	49480.6070 (70)
B/MHz	10582.9444 (45)	10582.95888 (114)	10582.96142 (142)
C/MHz	9216.4984 (38)	9216.5073 (10)	9216.5095 (14)
Δ_J /kHz	10.997 (46)	11.07003 (87)	11.07147 (102)
Δ_{JK} /kHz	-62.95 (60)	-62.4399 (88)	-62.4278 (67)
Δ_K /kHz	648.59 (75)	648.622 (26)	648.668 (45)
δ_J /kHz	2.1321 (33)	2.141288 (124)	2.141412 (111)
δ_K /kHz	30.379 (154)	30.6682 (129)	30.6585 (121)
Φ_J /Hz	non déterminé	0.01513 (28)	0.01549 (31)
Φ_{JK} /Hz	" "	0.1491 (212)	0.1409 (76)
Φ_{KJ} /Hz	" "	-5.427 (84)	-5.354 (64)
Φ_K /Hz	" "	28.384 (188)	28.352 (146)
φ_J /Hz	" "	0.006748 (102)	0.006764 (56)
φ_{JK} /Hz	" "	0.0365 (170)	0.0378 (80)
φ_K /Hz	" "	6.81 (79)	6.37 (28)

^a : paramètres calculés par VT28 à partir des
70 mesures microondes de la référence (78HIR).

^b : nombre de raies : 160. Ecart type du calcul : 61kHz.



φ_{JK} ; le calcul de moindres carrés ne semble en effet pouvoir en donner que l'ordre de grandeur (détermination à 2σ) ce que contredit la détermination complémentaire qui indique clairement que la valeur calculée a bien un sens statistique (détermination à presque 5σ). On constate aussi que la plupart des autres termes de distorsion centrifuge sont en réalité mieux déterminés que le calcul de moindres carrés ne le laisse supposer.

IV. $^{12}\text{CH}_2\text{F}_2$. Etat de vibration $v_4=2$. (Tableau 8)

Dans son étude de cet état de vibration, HIROTA (78HIR) mesure 20 transitions d'un J maximal de 8 à partir desquelles il détermine les constantes de rotation ainsi que les paramètres de distorsion centrifuge du premier ordre. Examinant la linéarité de la variation des constantes de rotation en fonction du nombre quantique v_4 , il en conclut que l'influence de l'interaction de FERMI avec l'état de vibration v_3 peut être négligée.

Sur la base de ces premiers éléments, nous avons entrepris une étude systématique du spectre millimétrique et submillimétrique (jusqu'à 400 GHz) de cet état de vibration et identifié 77 nouvelles transitions de J inférieur ou égal à 33 et K_F inférieur ou égal à 5.

Deux raisons expliquent cette limitation en J et surtout en K_F :

- la faible population de cet état vibrationnel (le facteur de BOLTZMANN est de 0.56% à la température ambiante) rend difficile d'accès les transitions mettant en jeu des nombres quantiques élevés.

- le Hamiltonien de WATSON ne permet que très partiellement de rendre compte du spectre rotationnel de cet état pour des niveaux d'énergie élevés.

Le centre de la bande $2v_4$ se situe à peu près à 1057 cm^{-1} soit approximativement 55 cm^{-1} en deçà du centre de la bande v_3 . L'étude de HIROTA portant sur des niveaux d'énergie dont

Tableau 8

$^{12}\text{CH}_2\text{F}_2$. Etat de vibration $v_4=2$.

références	(78HIR) ^a	ce travail ^b	
		VT28	VT28 + jacknife
A/MHz	49815.6534 (520)	49815.694 (16)	49815.706 (19)
B/MHz	10561.0520 (219)	10561.0835 (35)	10561.0891 (50)
C/MHz	9181.4193 (168)	9181.4261 (38)	9181.4284 (48)
Δ_J /kHz	10.87 (45)	11.0160 (61)	11.0233 (112)
Δ_{JK} /kHz	-55 (4)	-54.334 (77)	-54.255 (130)
Δ_K /kHz	666 (3)	656.14 (68)	655.74 (80)
δ_J /kHz	2.223 (66)	2.1385 (37)	2.1456 (72)
δ_K /kHz	38 (5)	47.58 (33)	47.30 (72)
Φ_J /Hz	non déterminé	0°	0°
Φ_{JK} /Hz	" "	32.5 (9)	35 (2)
Φ_{KJ} /Hz	" "	-242.70 (44)	-251 (10)
Φ_K /Hz	" "	0°	0°
φ_J /Hz	" "	0.063 (5)	0.082 (20)
φ_{JK} /Hz	" "	-2.85 (54)	-5 (3)
φ_K /Hz	" "	1351 (36)	1427 (84)

^a : paramètres calculés par VT28 à partir des 20 mesures microondes de la référence (78HIR).

^b : nombre de raies : 97. Ecart type du calcul : 174 kHz.

^c : paramètre fixé dans le calcul.



le plus élevé atteint environ 31 cm^{-1} ($J=7 \ K_1=3 \ K_0=4$), on comprend bien que son analyse n'ait pas été gênée par l'interaction de FERMI.

En fait, nous avons pu vérifier que ce premier jeu de paramètres ne donne une bonne prévision du spectre expérimental que pour des transitions de J et de K_1 faibles (typiquement jusqu'à 15 et 3). Afin de poursuivre les identifications, nous avons introduit les termes de distorsion centrifuge du second ordre qui, à défaut d'un sens physique très clair dans ce cas précis, augmentent le nombre de degrés de liberté du modèle et permettent, au moins partiellement, de rendre compte de l'interaction de FERMI.

Peu satisfaisant intellectuellement, ce type de procédé a le mérite d'améliorer le pouvoir prédictif de nos paramètres, objectif prioritaire de cette étude.

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 8. Comme dans les deux cas précédents, la représentation I-r s'avère bien mieux adaptée au problème que la représentation III-r; témoins les écarts types moyens de 174 et 935 kHz). On constate, par comparaison avec les paramètres de HIROTA, que les effets de l'interaction de FERMI se font fortement sentir sur les paramètres de distorsion centrifuge du second ordre qui n'ont plus rien à voir avec ceux de l'état fondamental (ϕ_K est même de l'ordre de grandeur d'un paramètre du premier ordre, d'où le choix de VT28). Les constantes de rotation restent très proches de celles calculées par HIROTA.

S'il permet d'attribuer la plupart des transitions rotationnelles de l'état 2V4 observables par spectroscopie microonde, notre jeu de paramètres basé sur le Hamiltonien de WATSON ne reproduit cependant qu'assez mal le spectre expérimental.

A ce niveau de l'analyse, l'identification de nouvelles transitions susceptibles de faire évoluer favorablement le calcul se heurte à deux difficultés :

- certaines transitions peuvent être attribuées sans aucune

ambiguïté mais altèrent la convergence du calcul de moindres carrés. Une liste de ce type de transitions est présentée dans le tableau 9.

- d'autres transitions caractérisées par des nombres quantiques plus élevés (K_r supérieur à 6 par exemple) ne peuvent donner lieu qu'à des présomptions d'identifications, tant la différence entre la fréquence observée présumée et la fréquence calculée est importante.

Des études antérieures (72MOR), (75HIR) montrent pourtant que le Hamiltonien de WATSON s'accommode en général bien d'une interaction de FERMI; les paramètres du modèle prennent alors des valeurs effectives qui reproduisent correctement le spectre expérimental. Dans notre cas, aucune transition de K_r supérieur à 5 n'est bien prévue par nos paramètres et on ne saurait expliquer cet état de fait par le simple hasard des résonances accidentelles. La cause en est que l'état 2V4 est en interaction avec l'état V3, lui-même fortement perturbé par une résonance de CORIOLIS et dont les niveaux d'énergie ne peuvent pas non plus être reproduits par le modèle de WATSON à un niveau.

Rôle de l'état 2V4 dans le processus laser

Centrée à environ 1057 cm^{-1} , la bande d'absorption de l'état 2V4 recouvre partiellement la branche R à 9.6 μm du laser à CO_2 . On peut donc légitimement penser qu'un pompage optique de cet état de vibration puisse être à l'origine de certaines émissions submillimétriques non encore identifiées.

Pour faire suite à cette idée, nous avons calculé une série de prévisions de spectre au voisinage des fréquences de toutes ces raies laser, afin de confronter d'éventuelles identifications au spectre infrarouge. En l'absence de toute étude infrarouge antérieure précise de l'état 2V4, le centre de bande n'est connu qu'à quelques cm^{-1} près, rendant ce travail de vérification effectué par Jean Claude DEROCHE, particulièrement fastidieux. Cet examen systématique n'a permis d'attribuer aucune émission submillimétrique avec certitude et laisse supposer que l'état vibrationnel 2V4

n'intervient pas dans le processus des émissions laser.

Tableau 9

Etat de vibration v4=2. Raies non incluses dans le calcul.

J	K _F	K _G	<-	J'	K' _F	K' _G	f _{obs} en MHz	f _{obs} -f _{calc} en MHz
16	5	11		16	4	12	356075.568	-1.15
19	3	17		19	2	18	243265.764	2.07
19	4	15		19	3	16	252183.564	-1.12
20	4	16		20	3	17	246081.470	-2.56
21	2	20		21	1	21	280145.347	-1.56
21	3	18		20	4	17	184935.981	-1.53
21	3	19		21	2	20	259570.437	3.33
21	4	17		21	3	18	239515.797	-5.57
26	4	22		26	3	23	208333.423	11.79
27	3	24		27	2	25	195106.887	-1.20
27	4	23		27	3	24	204406.307	7.97
28	4	24		28	3	25	201886.413	5.70
29	4	25		29	3	26	200989.225	4.29
30	4	26		30	3	27	201894.113	4.72
30	5	25		29	6	24	182281.076	-3.72
31	4	27		31	3	28	204742.071	8.02



V. $^{12}\text{CH}_2\text{F}_2$. Etat de vibration $v_7=1$. (Tableau 10)

Les seules mesures microondes concernant cet état de vibration sont celles de HIROTA (78HIR), qui identifie 19 raies de J inférieur ou égal à 8 et de K_r inférieur ou égal à 3. Ces données expérimentales sont assez bien reproduites par le modèle de WATSON (écart type 700 kHz), mais les constantes Δ_{JK} et δ_K qui diffèrent de celles de l'état fondamental respectivement d'un facteur 12 et 5, mettent quand même en évidence l'interaction de CORIOLIS avec l'état V3.

Dans leur analyse du spectre infrarouge de CH_2F_2 par transformée de FOURIER à très haute résolution, BENICHOU et DEROCHE (84BEN) attribuent 511 transitions infrarouges de J inférieur à 30 et de K_r inférieur à 14.

Combinant 206 de ces attributions aux mesures de HIROTA, ils déterminent les paramètres de distorsion centrifuge du premier ordre. Bien que le bon écart type du calcul (474 kHz) soit probablement dû en grande partie aux mesures microondes, il apparaît que le traitement de la bande V7 seule conduit à d'assez bons résultats, même si les paramètres obtenus diffèrent beaucoup de ceux de l'état fondamental (Δ_{JK} et δ_K notamment).

Prolongeant le travail de HIROTA, nous avons mesuré 78 nouvelles transitions jusqu'à 400 GHz d'un J maximal de 36 et de K_r inférieur ou égal à 10.

Plus que l'interaction de CORIOLIS qui le perturbe, c'est la faible population relative de cet état de vibration qui a constitué pour nous l'obstacle principal à une étude plus approfondie. Centré à $1178.6405 \text{ cm}^{-1}$ (84BEN), l'état V7 est le plus haut en énergie de tous ceux que nous ayons abordés. Le facteur de population de BOLTZMANN est de 0.30% et la plupart des transitions de K_r élevé sont trop peu intenses pour nos différents spectromètres.

Les paramètres obtenus à l'issue de cette étude sont présentés dans le tableau 10. Comme dans les cas précédents, nous avons utilisé la réduction A de WATSON dans la

Tableau 10

$^{12}\text{CH}_2\text{F}_2$. Etat de vibration $v_7=1$.

	références (78HIR) ^a	(84BEN)	ce travail ^b	
			VT28	VT28 + jacknife
A/MHz	49893.523 (58)	49893.191 (54)	49893.645 (76)	49893.666 (105)
B/MHz	10613.1243 (211)	10613.116 (15)	10613.055 (24)	10613.022 (43)
C/MHz	9152.8732 (174)	9152.760 (18)	9152.925 (26)	9152.909 (29)
Δ_J /kHz	10.04 (42)	0.2800745 (61)	9.04 (11)	8.79 (24)
Δ_{JK} /kHz	-5 (3)	-13.701377 (64)	-8.50 (42)	-8.68 (57)
Δ_K /kHz	943 (3)	924.52234 (22)	953 (2)	955 (3)
δ_J /kHz	3.226 (63)	3.1767289 (34)	3.085 (19)	3.065 (27)
δ_K /kHz	137 (4)	165.93795 (32)	128 (1)	126 (3)
Φ_J /Hz	non déterminé	non déterminé	-2.28 (14)	-2.58 (32)
Φ_{JK} /Hz	" "	" "	-58 (1)	-67 (9)
Φ_{KJ} /Hz	" "	" "	245 (7)	275 (29)
Φ_K /Hz	" "	" "	0°	0°
φ_J /Hz	" "	" "	-0.478 (21)	-0.524 (51)
φ_{JK} /Hz	" "	" "	59 (2)	63 (5)
φ_K /Hz	" "	" "	-1937 (50)	-2287 (340)

^a : paramètres calculés par VT28 à partir des 19 mesures microondes de la référence (78HIR).

^b : nombre de raies : 97. Ecart type du calcul : 1083 kHz.

^c : paramètre fixé dans le calcul.



représentation I-r. Nous avons laissé libre de varier dans le calcul six des sept paramètres de distorsion centrifuge du second ordre. De la même manière que pour l'interaction de FERMI dans le cas de l'état 2V4, ceux-ci prennent partiellement en compte l'interaction de CORIOLIS avec V3, faisant spectaculairement baisser l'écart type moyen du calcul (de 9.41 MHz sans les termes sextiques à 1.08 MHz).

VI. $^{12}\text{CH}_2\text{F}_2$. Etats de vibration $v_3=1$ et $v_9=1$. (Tableau 11)

Au vu des derniers résultats présentés par DEROCHE (86DER), l'étude de ces deux états de vibration semble être la clé du problème de l'identification des émissions submillimétriques. En effet, toutes les identifications déjà publiées (86DER) ou sur le point de l'être (87DER), font intervenir l'un au moins de ces deux états.

Les études antérieures à ce travail (celle de HIROTA (78HIR) dans le domaine microonde et surtout celle de DEROCHE et BENICHOU (84BEN) dans le domaine infrarouge) ont fourni une grande quantité de données expérimentales, sans toutefois aboutir à des constantes spectroscopiques significatives.

HIROTA mesure respectivement 17 et 18 transitions des états V3 et V9 de J inférieur ou égal à 8 et de K_F inférieur ou égal à 3.

Il montre que les niveaux d'énergie considérés, bien qu'éloignés de la résonance maximale qui intervient pour des valeurs de K_F au voisinage de 9, sont suffisamment perturbés par l'interaction pour justifier un traitement à deux niveaux simultanés. Si elles constituent une bonne base de travail pour une étude microonde complémentaire, ces mesures sont, pour deux raisons au moins, insuffisantes pour une étude plus approfondie. Elles sont, d'une part, trop peu nombreuses pour une étude statistique sérieuse, et, d'autre part, les niveaux d'énergie y sont trop peu affectés par la résonance pour espérer une détermination de tous les paramètres d'interaction.

L'étude de BENICHOU et DEROCHE (84BEN), porte sur près de

5000 attributions infrarouges mettant en jeu des niveaux d'énergie très perturbés par la résonance et même proches de la dégénérescence vibrationnelle.

Bien qu'à la base de nombreuses identifications d'émissions submillimétriques par analyse des coïncidences du spectre infrarouge et des raies d'émission des lasers à CO_2 , ce travail n'a pas permis l'obtention de constantes spectroscopiques permettant de reproduire le spectre expérimental avec précision, que ce soit dans le cadre d'un modèle à deux ou trois niveaux (V3-V7-V9).

Certaines émissions submillimétriques identifiées avec certitude, sont ainsi prévues à plusieurs GHz de leur fréquence réelle par le jeu de paramètres de la référence (84BEN) obtenu à l'issue d'un calcul prenant en compte simultanément les niveaux V3 et V9.

Dans le but de compléter l'analyse infrarouge par les mesures précises qu'autorise la spectroscopie microonde et de fournir le matériau expérimental nécessaire à une modélisation ultérieure plus complète des interactions intervibrationnelles de CH_2F_2 , nous avons entrepris l'identification du spectre de rotation des états V3 et V9.

Cette étude a débuté sur la base des 35 mesures microondes de HIROTA (78HIR). Les paramètres correspondants ont rapidement permis de prévoir et d'identifier 28 nouvelles transitions des deux états, d'un J maximal de 11 et de K_r inférieur ou égal à 3. Les fréquences de ces raies faiblement affectées par la résonance et la distorsion centrifuge, sont bien calculées, même lors d'un traitement séparé des deux états de vibration. Leur identification n'a donc pas posé de problèmes particuliers.

Dans une seconde étape, nous nous sommes efforcés d'identifier des transitions de K_r plus élevé et donc plus sensibles à la résonance.

A ce niveau du travail, nous disposons de trois types d'informations susceptibles de conduire à de nouvelles

identifications :

- un jeu de paramètres obtenu par optimisation des premiers résultats ($35 + 28 = 63$ transitions) par le programme COR2 et dont la qualité de prévision restait sujette à caution compte tenu des travaux précédents (84BEN).

- les identifications d'émissions submillimétriques mesurées en fréquence, source de données spectroscopiques susceptibles de mener à la détermination des paramètres d'interaction.

- l'identification du spectre infrarouge qui, combinée aux paramètres précis de l'état fondamental de vibration, permet de prévoir les transitions de rotation pure des états de vibration concernés avec une précision variant entre 30 et 150 MHz selon les cas (prévisions que nous nommerons désormais prévisions infrarouges-microondes).



Les prévisions de spectre calculées à l'aide du premier jeu de paramètres sont, pour la grande majorité des transitions mettant en jeu des valeurs de K_v supérieures ou égales à quatre, tout à fait incompatibles avec les prévisions infrarouges-microondes. Nous avons donc tenté de faire évoluer favorablement notre calcul d'optimisation en y ajoutant les émissions submillimétriques identifiées et mesurées en fréquence.

Aucune de nos différentes tentatives n'a pu aboutir à un calcul correct faisant cohabiter les identifications d'émissions submillimétriques et les 63 premières transitions. Par calcul correct, nous entendons un calcul qui permette de reproduire les fréquences à l'échelle de la spectroscopie microonde c'est à dire le MHz ou, au pire, la dizaine de MHz.

Dans tous les essais effectués, il apparaît qu'une amélioration du calcul d'optimisation peut être obtenue par l'ajout de deux ou trois émissions submillimétriques (y compris les transitions intervibrationnelles). L'introduction d'autres émissions identifiées détériore alors systématiquement la convergence du calcul et peut même le faire diverger.

Ce phénomène s'explique aisément par le fait que ce type de donnée a une influence prépondérante sur la détermination des paramètres d'interaction, qui évoluent vers des valeurs bien différentes selon les émissions introduites dans le calcul.

Dans ces conditions, la difficulté d'introduire dans le calcul d'optimisation des émissions submillimétriques identifiées avec certitude, témoigne à fortiori de l'impossibilité de pouvoir tester de nouvelles identifications par une éventuelle amélioration de la convergence du calcul. Pour la suite de ce travail, nous avons donc eu plus systématiquement recours aux prévisions infrarouges-microondes.

La relative densité du spectre de CH_2F_2 , interdit pratiquement toute identification fiable d'une raie isolée à partir des prévisions infrarouges-microondes, peu précises à l'échelle de la spectroscopie microonde. Nous nous sommes restreints à l'étude de deux familles de raies de type Q (transitions $J_{3,3-2} \leftarrow J_{4,3-4}$ et $J_{3,3-4} \leftarrow J_{4,3-3}$) qui ont la particularité de contenir des doublets K dont l'écart entre les composantes varie approximativement entre 2 et 300 MHz pour des valeurs de J comprises entre 7 et 15. Ces écarts relativement réduits permettent de comparer l'intensité des deux composantes, qui, selon les statistiques de spin nucléaires, sont dans le rapport 10/6 ou 6/10 suivant les cas. D'autre part, les niveaux d'énergie connectés dans l'une ou l'autre des composantes sont affectés presque de la même façon par les interactions intervibrationnelles. L'écart en fréquence du doublet varie donc peu avec les paramètres d'interaction.

La connaissance du rapport d'intensité et de l'écart en fréquence approximatif facilite grandement les identifications; nous avons ainsi identifié, entre 345 et 350 GHz, dix doublets pour les deux états. En comptant certaines raies isolées identifiées grâce à leur forte intensité et à la bonne qualité des prévisions infrarouges-microondes correspondantes, nous avons finalement identifié avec

certitude un total de 52 nouvelles transitions des deux états d'un J maximal de 15 et de K_{μ} inférieur ou égal à 5.

Compte tenu des remarques précédentes, nous ne nous attarderons pas trop sur le jeu de paramètres obtenu par optimisation de nos mesures microondes. Le meilleur calcul est obtenu en ajoutant au 35 raies de HIROTA, 34 nouvelles identifications d'un J maximal de 11 et de K_{μ} inférieur ou égal à 5 ainsi qu'une émission submillimétrique (8 5 3 (9) <- 7 4 4 (9) : 505758.40 MHz).

Les paramètres correspondants, calculés dans la représentation I-1, sont présentés dans le tableau 11. Le tableau 12 regroupe l'ensemble des identifications effectuées au cours de ce travail. Les fréquences calculées sont obtenues (y compris pour les transitions non incluses dans le calcul) à partir du jeu de paramètres du tableau 11.

Tableau 11

$^{12}\text{CH}_2\text{F}_2$. Etats de vibration $\nu_3=1$ et $\nu_9=1$ traités simultanément.

références représentation	(78HIR) I-r	(84BEN) I-r	ce travail I-1
----- Etat $\nu_3=1$ -----			
A/MHz	48295.44 (51)	48294.31 (41)	48293 (2)
B/MHz	10544.10 (19)	10545.05 (11)	9414.7 (4)
C/MHz	9261.2 (95)	9215 (1)	10390.5 (4)
Δ_J/kHz	11.095*	12.905374 (47)	62 (2)
Δ_{JK}/kHz	-63.33*	-28.43775 (42)	-159 (48)
Δ_K/kHz	627.52*	320.1897 (12)	-319 (64)
δ_J/kHz	2.143207*	2.143207*	2 (2)
δ_K/kHz	27.825*	27.825*	-2420 (127)
----- Etat $\nu_9=1$ -----			
A/MHz	48704.26 (44)	48703.591 (39)	48705.7 (9)
B/MHz	10524.25 (22)	10524.95 (10)	8978.9 (4)
C/MHz	9147.3 (96)	9194 (1)	10690.4 (5)
Δ_J/kHz	11.095*	9.267667 (39)	-44 (2)
Δ_{JK}/kHz	-63.33*	-55.28847 (39)	-59 (39)
Δ_K/kHz	627.52*	598.4758 (58)	829 (29)
δ_J/kHz	2.143207*	2.143207*	-12 (1)
δ_K/kHz	27.825*	27.825*	2307 (161)
$\Delta\omega/\text{MHz}$	628300*	645233 (110)	645258*
D/MHz	10189 (336)	11703 (33)	10293 (16)
F/MHz	-116 (17)	190 (2)	-90 (8)
nombre de raies	35	897	70
écart type /MHz	0.877	5.21	2.67

* : paramètre fixé dans le calcul.



Tableau 12 (1)

Etat de vibration v3=1. Transitions microondes observées.

J	K _F	K _O	<-	J'	K' _F	K' _O	f _{obs} en MHz	f _{obs} -f _{calc} en MHz
4	2	2		3	1	3	198593.32	0.98
5	3	2		5	2	3	190964.46	-2.12
5	4	2		4	3	1	368109.46	1.99
5	4	1		4	3	2	368111.98	2.13
6	1	5		5	2	4	16364.12	-1.34
7	2	6		7	1	7	131139.41	-0.24
8	0	8		7	1	7	132734.01	-4.05
8	3	5		7	2	6	352905.55	0.42
8	3	6		7	2	5	349692.90	0.32
8	3	5		8	2	6	188353.00	-2.56
8	3	5		9	2	8	14085.49	-2.07
9	3	6		8	2	7	373764.50	5.42
9	3	7		9	2	8	194135.46	-1.37
10	2	8		9	3	7	16440.35	-0.20
10	3	7		9	2	8	394957.84	-2.85
10	3	7		10	2	8	184381.59	-1.72
10	3	8		10	2	9	195314.39	1.16
11	0	11		10	1	10	198482.20	-2.70
raies non incluses dans le calcul								
9	5	4		9	4	5	345493.40	230.05
9	5	5		9	4	6	345499.71	231.47
10	5	5		10	4	6	345799.32	315.71
10	5	6		10	4	7	345808.07	313.06
11	5	6		11	4	7	346115.00	431.93
11	5	7		11	4	8	346146.64	439.12
14	5	9		14	4	10	346272.06	247.70
14	5	10		14	4	11	346436.49	246.16
15	5	10		15	4	11	346146.64	150.36
15	5	11		15	4	12	346436.49	154.13
15	2	14		14	1	13	359142.67	-98.44



Tableau 12 (2)

Etat de vibration $v_9=1$. Transitions microondes observées.

J	K_F	K_G	<-	J'	K'_F	K'_G	f_{obs} en MHz	$f_{obs}-f_{calc}$ en MHz
4	2	2		3	1	3	200158.15	1.95
4	2	3		3	1	2	190179.16	0.46
5	2	4		4	1	3	206571.96	1.75
6	1	5		5	2	4	15956.63	-0.17
6	2	5		6	1	6	133272.04	-0.15
7	3	4		7	2	5	190589.82	7.51
7	3	5		7	2	6	196020.27	-2.36
7	5	2		7	4	3	349771.84	-1.24
7	5	3		7	4	4	349773.94	-1.46
8	0	8		7	1	7	130895.81	1.76
8	3	5		8	2	6	188184.58	-4.53
10	2	8		9	3	7	15983.72	-2.86
10	3	7		10	2	8	181195.89	-2.74
10	5	5		10	4	6	348781.06	-1.89
10	5	6		10	4	7	348819.80	-3.93
11	0	11		10	1	10	194699.70	4.17
raies non incluses dans le calcul								
8	5	3		8	4	4	349499.19	-11.22
8	5	4		8	4	5	349505.68	-11.62
9	5	4		9	4	5	349172.08	-12.52
9	5	5		9	4	6	349189.30	-13.00
11	5	6		11	4	7	348311.29	21.54
11	5	7		11	4	8	348398.40	22.42
10	1	10		9	0	9	201047.70	14.23



VII. Analyse

Les résultats précédents font clairement apparaître l'inadéquation d'un modèle à deux niveaux en interaction de CORIOLIS pour traiter les états de vibration V3 et V9 de CH_2F_2 , confirmant en cela la première analyse présentée par BENICHOU et DEROCHE. La cause des anomalies observées doit sans aucun doute être attribuée à une au moins des deux autres interactions intervibrationnelles perturbant l'état V3, à savoir :

- l'interaction de CORIOLIS de type A connectant les états V3 et V7,
- l'interaction de FERMI connectant les états V3 et 2V4.

Avant de développer un modèle plus complet prenant en compte trois niveaux simultanément, il est essentiel de déterminer laquelle de ces deux interactions a une influence prépondérante sur l'état de vibration V3.

Une première amélioration du modèle consiste, à notre avis, à y inclure l'état de vibration 2V4 et ceci pour plusieurs raisons :

- même si l'interaction de CORIOLIS de type A entre les états V3 et V7 ne peut être complètement négligée, force est de constater que le modèle du rotateur déformable de WATSON rend compte tout à fait correctement du spectre de rotation de ce dernier état. Les nombres quantiques atteints sont à cet égard significatifs ($J=30$ $K_r=14$ dans la référence (84BEN), $J=36$ $K_r=10$ pour ce travail). L'interaction perturbant l'état V7 peut donc être considérée comme peu intense; son influence sur l'état V3 sera également limitée.

- un calcul d'optimisation portant simultanément sur les trois niveaux V3, V7 et V9 a déjà été entrepris par BENICHOU. Il n'a pas permis d'améliorer significativement la prévision du spectre de rotation de ces trois états, peut-être, il est vrai, en raison d'un programme incertain.

- notre étude de l'état de vibration 2V4 montre que le modèle du rotateur déformable de WATSON à un niveau est inapte à reproduire le spectre de rotation de cet état, pour des valeurs de K_r supérieures à cinq. La résonance de FERMI, à priori peu intense (78HIR), entre les états V3 et 2V4, combinée à une forte résonance de CORIOLIS entre les états V3 et V9, affecte donc assez sévèrement l'état de vibration 2V4. Il est donc bien légitime de supposer que l'état V3 soit lui aussi nettement perturbé par l'action de l'état 2V4.

Pour préciser l'influence des différentes interactions et conforter ainsi les arguments précédents, nous avons repris le calcul classique de l'influence d'une interaction de CORIOLIS sur les constantes de rotation et de distorsion centrifuge. Nous ne reviendrons pas sur le détail de ce calcul que l'on trouvera, par exemple, dans la référence (75HIR).

Pour les résonances de type A et C qui nous intéressent, il est commode d'étudier les variations des constantes τ_{aaaa} et τ_{cccc} que l'on détermine facilement à partir des constantes de WATSON :

$$\begin{aligned}\tau_{aaaa} &= -4x(\Delta_J + 2\delta_J) \\ \tau_{cccc} &= -4x(\Delta_J + \Delta_{JK} + \Delta_K)\end{aligned}$$

On montre alors que la constante $\tau_{\alpha\alpha\alpha\alpha}$ d'un état de vibration perturbé par une résonance de CORIOLIS de type α , varie d'une quantité $\Delta\tau_{\alpha\alpha\alpha\alpha}$ par rapport à la constante correspondante de l'état fondamental de vibration avec :

$$\Delta\tau_{\alpha\alpha\alpha\alpha} = \frac{64B_\alpha^4 \zeta^4}{\Delta\omega}$$

où B_α est la constante de rotation correspondante,

ζ est le coefficient de couplage de CORIOLIS,

$\Delta\omega$ est la différence d'énergie entre les deux niveaux de vibration.

En faisant abstraction de l'interaction de FERMI V3-2V4, on peut donc estimer à priori les valeurs de τ_{aaaa} et de τ_{cccc} pour les différents états de CH_2F_2 en interaction de CORIOLIS

(nous les appellerons valeurs théoriques).

A titre de comparaison, nous avons reporté dans le tableau suivant les valeurs effectivement calculées de ces paramètres dans deux situations différentes :

- une première série de valeurs a été obtenue par optimisation des seules raies mesurées par HIROTA. Les paramètres issus de ces calculs représentent donc des raies peu affectées par les interactions.

- la seconde série de valeurs prend en compte les nouvelles identifications effectuées lors de ce travail et incluses dans le calcul à deux niveaux (tableau 12). Bien qu'également peu perturbées, ces données sont plus affectées par les interactions et peuvent, comme nous le verrons plus loin, indiquer une tendance dans l'évolution des paramètres.

Dans les deux cas, les calculs ont été effectués en traitant séparément les niveaux et en fixant à 0 tous les termes de distorsion centrifuge du second ordre.

état	τ_{aaaa}	τ_{oooo}	nombre de raies	référence
	0.610	-0.275	17	(78HIR)
V3	-0.082	-0.289	35	ce travail
	-1.236	-0.288		valeur théorique
	-3.79		19	(78HIR)
V7	-3.58		97	ce travail
	-3.36			valeur théorique
		0.238	18	(78HIR)
V9		0.244	35	ce travail
		0.234		valeur théorique

On constate un bon accord entre les valeurs calculées par optimisation des deux jeux de données et les valeurs théoriques, excepté pour le paramètre τ_{aaaa} de l'état V3.

Celui-ci est très sensible à l'ajout de nouvelles transitions dans le calcul d'optimisation, comme en témoigne le changement de signe observé en passant d'un calcul de 17 à 35 transitions de K_{π} inférieur ou égal à 3. On ne peut attribuer cette variation brutale à l'interaction de CORIOLIS avec l'état V7 qui n'a d'influence que pour des niveaux de K_{π} beaucoup plus élevé (elle atteint son maximum pour des valeurs de K_{π} proches de 15). Il faut donc y voir les seuls effets de la résonance de FERMI.

Afin d'essayer de localiser plus précisément les niveaux perturbés par cette interaction, nous avons reporté sur le même graphique (figure 18), les niveaux d'énergie de rotation réduits des états V3 et 2V4 en fonction de J.

Les niveaux d'énergie de l'état V3 sont extraits directement des mesures de la référence (84BEN). Ceux de l'état 2V4 ne sont pas issus d'observations expérimentales; ils ont été calculés à partir des paramètres du tableau 8 dont on sait déjà qu'ils ne reproduisent que difficilement les niveaux d'énergie de K_{π} inférieur à 6. Il convient donc de rester prudent lors de l'analyse d'un tel diagramme. On peut tout de même en tirer quelques enseignements :

- pour l'état 2V4 tout d'abord, le diagramme confirme sans ambiguïté que les niveaux de K_{π} supérieur ou égal à cinq sont bien les plus sensibles à la résonance de FERMI.

- pour l'état V3 ensuite, le diagramme fait apparaître que l'interaction de FERMI doit déjà se faire sentir sur les niveaux de K_{π} égaux à zéro ou un. Nous avons donc imaginé d'ôter du calcul d'optimisation les transitions faisant intervenir ces niveaux, afin de mettre en évidence l'influence de l'interaction de FERMI sur τ_{\dots} . Bien que contestables d'un seul point de vue statistique, ces calculs dégagent tout de même une tendance significative :

τ_{vib}	valeurs de K_F	nombre de raies

-0.082	0, 1, 2, 3	35
-0.146	1, 2, 3	22
-0.607	2, 3	15
-1.236	valeur théorique	

Le retrait du calcul des transitions de l'état V3 plus affectées que les autres par la résonance de FERMI, fait bien tendre les paramètres de l'état V3 vers des paramètres représentant une interaction de CORIOLIS pure avec l'état V9 (τ_{vib} restant pratiquement inchangé au cours des calculs qui précèdent).

Les difficultés d'interprétation des spectres de rotation des états V3 et V9 peuvent donc être attribuées à ce que l'on appellera un peu abusivement l'effet "au second ordre" de la résonance de FERMI V3-2V4 sur la résonance de CORIOLIS V3-V9.

$E - 1/2(B_0 + C_0)J(J+1)$
en cm^{-1}

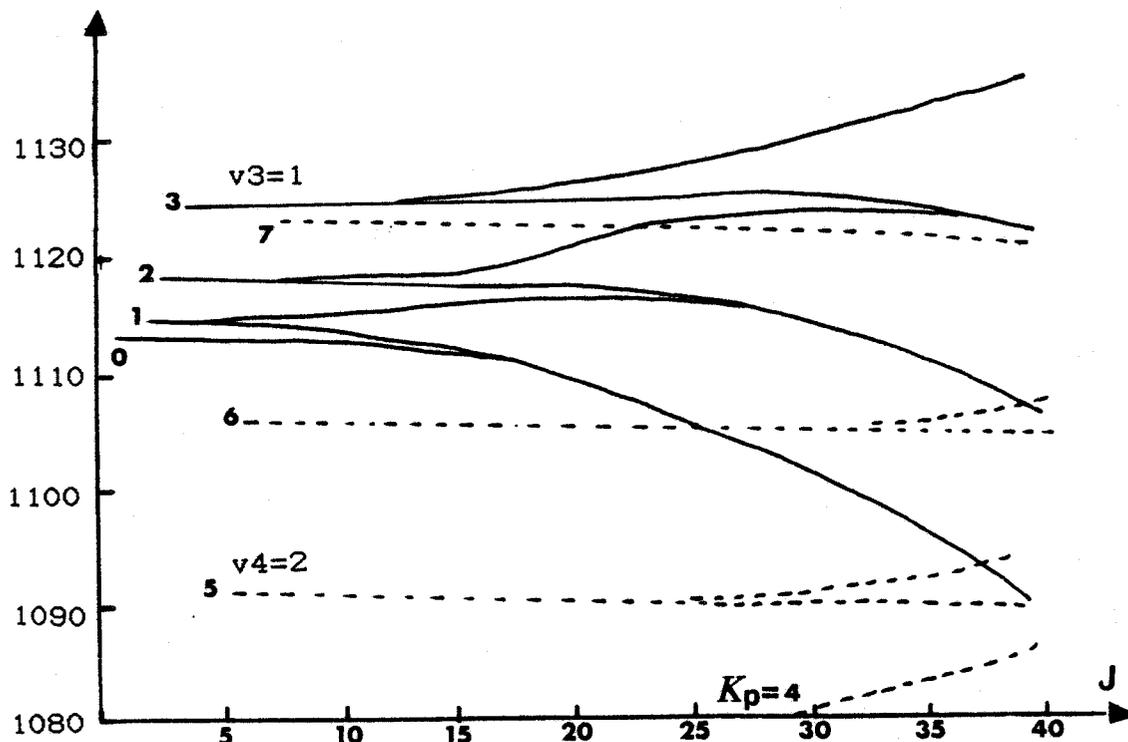


Figure 18. Etats de vibration $v_3=1$ et $v_4=2$. Niveaux d'énergie réduits.

CONCLUSION

Conclusion

En conclusion de cette étude, nous dresserons un bilan rapide des résultats obtenus, en insistant plus particulièrement sur les éléments nouveaux.

Nous avons mesuré 140 nouvelles transitions de rotation de J et K_r respectivement inférieurs à 62 et 17 (contre 20 et 6 pour les études microondes antérieures) de l'état fondamental de vibration de $^{12}\text{CH}_2\text{F}_2$ jusqu'à 1000 GHz.

Les paramètres obtenus permettent désormais de prévoir toutes les transitions rotationnelles de cet état (y compris celles de J supérieur à 60 ou de K_r supérieur à 15) avec une précision de l'ordre de la centaine de kHz. Nous avons donc formé, par une méthode de boucles de niveaux, une soixantaine de pseudo-transitions afin de tester les identifications d'émissions submillimétriques proposées par DEROCHE. Huit d'entre elles se sont révélées incompatibles avec l'ensemble des données et ont conduit à la modification des attributions correspondantes.

L'état fondamental de vibration de l'isotope $^{13}\text{CH}_2\text{F}_2$ a été étudié dans la double optique de prévoir avec précision le spectre de cette molécule et de contribuer par avance au problème de l'identification de ses puissantes émissions submillimétriques.

113 nouvelles transitions de J inférieur à 47 et de K_r inférieur à 14 (10 et 3) ont été mesurées jusqu'à 400 GHz. Nous en avons déduit un jeu de paramètres à partir duquel la quasi totalité des transitions accessibles à la spectroscopie microonde peuvent être attribuées sans aucune ambiguïté.

Une analyse complète de la distorsion centrifuge a également été menée pour l'état de vibration le plus bas en énergie de $^{12}\text{CH}_2\text{F}_2$ ($v_4=1$). L'ensemble des paramètres de rotation et de distorsion centrifuge a été déterminé sur la base de 93 nouvelles transitions de J et K_r inférieurs respectivement à 60 et 17 (20 et 6). Toutes les transitions de

rotation observables de cet état peuvent désormais être calculées à une précision de l'ordre de l'erreur de mesure.

Notre étude de la tétrade V3-V7-V9-2V4 met en évidence, pour la première fois, l'importance de la perturbation de l'état V3 par l'état 2V4.

Nous montrons que le traitement de cette interaction, négligée dans les études antérieures, est la clé d'une modélisation satisfaisante de la région spectrale correspondant à la bande d'émission du laser à CO₂.

Cette thèse repose sur deux arguments principaux :

- confirmant les travaux de BENICHOU et DEROCHE, ce travail montre que l'état de vibration $v_7=1$ est peu affecté par la résonance de CORIOLIS qui le connecte à l'état $v_3=1$. Le modèle du rotateur déformable de WATSON permet de reproduire correctement le spectre expérimental et nous a permis d'identifier 78 nouvelles transitions de J et K_F limités respectivement à 36 et 10 (8 et 3).

- l'état 2V4 a été analysé jusqu'à 400 GHz mais aucune des 77 nouvelles transitions ne met en jeu de niveau de K_F supérieur à 5 montrant ainsi les limites d'un modèle négligeant l'interaction de FERMI.

Les spectres des états $v_3=1$ et $v_9=1$ n'ont pu être interprétés que très partiellement. La cinquantaine de transitions identifiées (d'un J maximal de 15 et de K_F inférieur ou égal à 5) constitue néanmoins une source de données utile à une étude ultérieure plus approfondie qui prendrait au moins en compte les états V3 V9 et 2V4.

* *
*

ANNEXES

Annexe 1 : liste des émissions recensées (86DER)

1) $^{12}\text{CH}_2\text{F}_2 - \text{C}^{18}\text{O}_2$

C^{18}O_2	fréquence en MHz	longueur d'onde en μm	identification								
9R40		1694.0	(9)	3	2	1	-	(9)	2	1	2
9R44	207025.3		(3)	15	3	13	-	(3)	15	2	14
9R40		1089.0		4	3	1	-		3	2	2
9P4	413552.3		(9)	34	6	39	-	(9)	34	5	30
9P10	456139.1		(9)	39	4	36	-	(9)	39	3	37
9R44	466530.5		(3)	15	3	13	-	(3)	14	2	12
9R46	509827.2										
9R28	528239.2										
9R42	554159.0		(9)	38	8	31	-	(9)	38	7	32
9R28	586167.4										
9R6	595941.7		(3)	29	8	21	-	(3)	29	7	22
9P6	645530.9										
9R6	689255.1		(9)	29	10	20	-	(3)	29	8	22
9R12	716743.3										
9P6	759543.3										
9P10	783486.0		(9)	39	4	36	-	(9)	38	3	35
9R36	784806.0										
9P8	844185.9										
9R14	887551.1		(3)	23	12	12	-	(3)	23	11	13
9R36	1005303.3										
9P20	1020044.0										
9P4	1035552.7		(9)	34	6	29	-	(9)	33	5	28
9R34	1042150.4		(9)	18	14	4	-	(9)	18	13	5
9P32		281.2									
9P10	1100806.7		(9)	40	15	25	-	(9)	40	14	26
9R22	1110319.9		(3)	22	15	8	-	(3)	22	14	9
9P38	1145430.1										
9P24	1170941.0										
9R26		250.97									
9R34		248.8	(9)	16	12	4	-	(9)	15	11	5
9R18		246.33	(9)	13	13	0	-	(9)	12	12	1
9R6	1267081.8		(9)	29	10	20	-	(3)	28	8	20
9R32	1272171.4		(9)	18	17	1	-	(9)	18	16	2



1) $^{12}\text{CH}_2\text{F}_2 - \text{C}^{18}\text{O}_2$ (suite)

C^{18}O_2	fréquence en MHz	longueur d'onde en μm	identification
9R34		230.2	(9) 17 13 5 - (9) 16 12 4
9R42	1302845.8		(9) 38 8 31 - (9) 37 7 30
9R18		227.66	(9) 14 14 1 - (9) 13 13 0
9P18	1316860.5		
9R14		223.57	(3) 23 12 12 - (3) 22 11 11
9R34	1397118.6		(9) 18 14 4 - (9) 17 13 5
9P20		211.4	(9) 46 19 27 - (9) 46 18 28
9P34		207.2	
9R6	1480712.9		(9) 29 10 20 - (9) 28 9 19
9R12	1541764.7		
9R22	1546083.4		(3) 22 15 8 - (3) 21 14 7
9P22	1562655.9		(3) 34 21 13 - (3) 34 20 14
9R32	1626602.6		(9) 18 17 1 - (9) 17 16 2
9P10		182.2	(9) 34 22 - (9) 34 21
9R22	1798647.0		(9) 33 24 9 - (9) 33 23 10
9R20	1799139.3		(9) 38 24 14 - (9) 38 23 15
9P20	1885959.3		
9P10	1891274.3		(9) 40 15 25 - (9) 39 14 26
9P24	2216263.5		
9P22	2237296.4		(3) 34 21 13 - (3) 33 20 14
9P20		128.1	(9) 46 19 27 - (9) 45 18 28
9P10		127.8	(9) 34 22 - (9) 33 21
9R22	2447968.5		(9) 33 24 9 - (9) 32 23 10
9P8	2447974.6		
9R20	2546495.0		(9) 38 24 14 - (9) 37 23 15
9P24	2742946.0		
9P16	2841142.9		
9R12	3137510.6		



2) $^{12}\text{CH}_2\text{F}_2 - \text{C}^{18}\text{O}_2$

C^{18}O_2	fréquence en MHz	longueur d'onde en μm	identification
9P16	274626.6		(9) 22 3 20 - (9) 22 2 21
9P12	442196.7		
9R16	505758.4		(9) 8 5 3 - (9) 7 4 4
9P14	507121.4		(3) 28 7 21 - (3) 28 6 22
9P16	509951.3		(9) 22 3 20 - (9) 21 2 19
9R6	561858.6		(3) 7 6 1 - (3) 7 5 2
9P18	566843.6		(9) 22 8 14 - (9) 22 7 15
9R18	682800.4		(3) 19 9 11 - (3) 19 8 12
9P4	743593.9		(3) 18 10 9 - (3) 18 9 10
9P38	746784.7		
9R8	832635.0		
9R14	837640.8		
9R22	969596.8		(3) 44 13 31 - (3) 44 12 33
9P18	997725.3		(9) 22 8 14 - (9) 21 7 15
9R36	1004430.6		
9R24	1030879.9		(9) 16 10 7 - (9) 15 9 7
9P24	1036844.8		(3) 46 14 33 - (3) 46 13 34
9R26	1041279.4		(9) 21 14 7 - (9) 21 13 8
9R18	1054291.8		(3) 19 9 11 - (3) 18 8 10
9R40	1056414.7		
9P14	1066875.4		(3) 28 7 21 - (3) 27 6 22
9P4		273.4	(3) 18 10 9 - (3) 17 9 8
9R26	1118369.2		(9) 22 15 8 - (9) 22 14 9
9R38	1143163.1		(3) 32 7 25 - (3) 31 6 26
9R42	1188068.7		(9) 42 16 26 - (9) 42 15 27
9R34	1210408.8		(9) 33 8 25 - (9) 32 7 26
9R30	1231911.0		(3) 38 10 29 - (3) 37 9 28
9P6	1260914.2		
9R42	1267091.3		(9) 42 17 25 - (9) 42 16 26
9P40		223.6	
9R26	1455434.8		(9) 21 14 7 - (9) 20 13 8
9R26	1551938.7		(9) 22 15 8 - (9) 21 14 7
9R22	1837861.0		(3) 44 13 32 - (3) 43 12 31
9P24	1944679.6		(3) 46 14 33 - (3) 45 13 32
9P28	1956935.8		



2) $^{12}\text{CH}_2\text{F}_2 - \text{C}^{18}\text{O}_2$ (suite)

C^{18}O_2	fréquence en MHz	longueur d'onde en μm	identification
9P24	2066379.1		
9R42	2093728.8		(9) 42 17 25 - (9) 41 16 26
9P30	2369056.7		
9P8	2585856.8		(9) 40 24 17 - (9) 39 23 16

3) $^{12}\text{CH}_2\text{F}_2 - \text{C}^{18}\text{O}_2$ (85SCA)

C^{18}O_2	fréquence en MHz	longueur d'onde en μm
9P32	245350.8	
9R10		1082.0
9R4		936.0
9R10	320426.8	
9R30	332073.8	
9P14	334022.9	
9R16	335330.3	
9P28		740.0
9R12	405995.1	
9P36	407903.8	
9R22	435000.0	
9P4	444755.4	
9P26	469604.1	
9R8	484398.7	
9R20	525645.3	
9R6		551.1
9P8	564195.3	
9P14	603617.2	
9R40	625711.5	
9P16	662635.0	
10R18	684423.3	
9P14	712005.8	
9P4	721759.8	



3) $^{13}\text{CH}_2\text{F}_2 - \text{C}^{18}\text{O}_2$ (suite)

C^{18}O_2	fréquence en MHz	longueur d'onde en μm
9P32	742470.4	
9R34	750817.6	
9R30	765829.0	
9R10	793693.1	
9P16	831592.7	
9R22	834235.9	
9R20	837719.4	
9R16	870171.9	
9P36	897781.9	
9R12	942507.4	
9R24	947723.7	
9P24	960024.5	
9R8	963302.2	
9R40	976543.7	
10R04	993829.9	
10R38	998487.9	
9R36	998532.1	
9P22	1074471.0	
9P26	1095077.0	
9R24	1123382.0	
10R20	1152860.0	
9P4	1176570.0	
9R26	1205896.0	
9P28	1220395.0	
9R18		234.8
9R44	1405163.0	
10R18	1455000.0	
9P16	1496757.0	
9P20	1518795.0	
9R20	1536153.0	
9P22	1549340.0	
9P38	1611434.0	
9P28	1635628.0	
10R20	1643769.0	
9P34		180.6



3) $^{13}\text{CH}_2\text{F}_2$ - C^{18}O_2 (suite)

C^{18}O_2	fréquence en MHz	longueur d'onde en μm
9R4	1818964.0	
9P12	1820715.0	
9R38	2135193.0	
9R22	2168000.0	
9R44	2212111.0	
9P44		112.0
9R14		106.4

Annexe 2 : Hamiltoniens réduits de WATSON et VAN EIJCK-TYPKE

1) Hamiltonien de WATSON (réduction A)

$$H^A = H_x + H_d^4 + H_d^6$$

$$H_x = 1/2 (B_x^A + B_y^A) P_z^2 + (B_x^A - 1/2(B_x^A + B_y^A)) P_x^2 \\ + 1/2 (B_x^A - B_y^A) (P_x^2 - P_y^2)$$

$$H_d^4 = \Delta_J P^4 - \Delta_{JK} P^2 P_x^2 - \Delta_{KJ} P_x^4 - 2\delta_J P^2 (P_x^2 - P_y^2) \\ - \delta_K (P_x^2 (P_x^2 - P_y^2) + (P_x^2 - P_y^2) P_x^2)$$

$$H_d^6 = \Phi_J P^6 + \Phi_{JK} P^4 P_x^2 + \Phi_{KJ} P^2 P_x^4 + \Phi_K P_x^6 + 2\phi_J P^4 (P_x^2 - P_y^2) \\ + \phi_{JK} P^2 (P_x^2 (P_x^2 - P_y^2) + (P_x^2 - P_y^2) P_x^2) \\ + \phi_K (P_x^4 (P_x^2 - P_y^2) + (P_x^2 - P_y^2) P_x^4)$$

2) Hamiltonien de VAN EIJCK - TYPKE (réduction S)

$$H^S = H_x + H_d^4 + H_d^6$$

$$H_x = 1/2 (B_x^S + B_y^S) P_z^2 + (B_x^S - 1/2 (B_x^S + B_y^S)) P_x^2 + 1/4 (B_x^S - B_y^S) (P_+^2 + P_-^2)$$

$$H_d^4 = -D_J P^4 - D_{JK} P^2 P_x^2 - D_K P_x^4 + d_1 P^2 (P_+^2 + P_-^2) + d_z (P_+^4 + P_-^4)$$

$$H_d^6 = H_J P^6 + H_{JK} P^4 P_x^2 + H_{KJ} P^2 P_x^4 + H_K P_x^6 \\ + h_1 P^4 (P_+^2 + P_-^2) + h_z P^2 (P_+^4 + P_-^4) + h_S (P_+^6 + P_-^6)$$

$$P^2 = P_x^2 + P_y^2 + P_z^2 \quad P_+ = P_x + i P_y \quad P_- = P_x - i P_y$$

Annexe 4 : Etat v7=1. Transitions microondes observées.

J	K _p	K _o	J	K _p	K _o	ν en GHz	J	K _p	K _o	J	K _p	K _o	ν en GHz
3	2	1	2	1	2	181.703301	12	2	11	12	1	12	178.933659
3	3	0	3	2	1	199.317960	12	4	9	13	3	10	15.995246
4	2	2	3	1	3	204.048190	12	5	7	12	4	8	353.633840
4	3	1	4	2	2	199.533610	12	5	8	12	4	9	358.748710
4	3	2	4	2	3	200.125290	13	1	12	13	0	13	134.395520
5	3	2	5	2	3	198.975070	13	2	12	13	1	13	188.860730
5	3	3	5	2	4	200.343960	13	5	8	13	4	9	353.207540
6	2	5	6	1	6	135.611270	13	5	9	13	4	10	358.431190
6	3	3	6	2	4	193.032700	14	2	13	14	1	14	199.428930
6	3	4	6	2	5	200.723819	14	5	9	14	4	10	357.655449
6	4	3	5	3	2	398.502895	14	5	10	14	4	11	358.052700
6	4	2	5	3	3	398.522320	15	1	15	14	0	14	287.061997
7	3	4	7	2	5	196.577950	15	5	11	15	4	12	357.615970
7	3	5	7	2	6	201.322930	16	1	15	16	0	16	185.037740
8	0	8	7	1	7	131.562700	16	5	12	16	4	13	357.126670
8	3	5	7	2	6	360.141430	17	1	16	17	0	17	202.879550
8	3	6	7	2	5	194.509785	17	2	15	16	3	14	202.641430
8	3	6	8	2	7	354.943090	17	5	13	17	4	14	356.594950
8	5	3	8	4	4	202.204199	18	5	14	18	4	15	356.038030
8	5	4	8	4	5	359.438648	19	1	18	18	2	17	344.986570
8	5	4	8	4	5	359.493306	19	5	14	19	4	15	351.425170
9	1	9	8	0	8	190.309260	20	5	15	20	4	16	349.040978
9	3	6	9	2	7	191.759205	20	5	16	20	4	17	354.950650
9	3	7	8	2	6	372.584560	20	8	12	21	7	15	180.947250
9	3	7	9	2	8	203.433440	21	0	21	20	1	20	391.166650
9	5	4	9	4	5	359.362960	21	1	20	20	2	19	390.525520
9	5	5	9	4	6	359.375035	21	2	19	21	1	20	188.203060
10	0	10	9	1	9	175.252260	21	5	16	21	4	17	346.082650
10	1	10	9	0	9	205.737360	21	5	17	21	4	18	354.488650
10	2	8	9	1	9	368.338170	23	9	15	24	3	16	200.743850
10	3	7	10	2	8	133.310570	25	3	22	25	2	23	180.169200
10	3	8	9	2	7	389.411890	26	2	25	26	1	26	362.107765
10	3	8	10	2	9	205.077106	27	3	24	27	2	25	204.996310
10	5	5	10	4	6	359.187400	27	5	23	27	4	24	356.199520
10	5	6	10	4	7	359.215750	27	10	17	28	9	20	200.301160
11	0	11	10	1	10	196.539504	28	3	26	28	2	27	347.388660
11	3	8	11	2	9	184.214940	28	4	24	28	3	25	201.008240
11	3	9	11	2	10	207.201000	30	4	26	30	3	27	203.957890
11	5	7	11	4	8	359.009320	36	5	32	36	4	33	394.724800



PUBLICATIONS

NOTES

The Ground State Rotational Spectrum of Difluoromethane

The microwave spectrum of CH_2F_2 was first reported by Lide (1). Hirota and colleagues reinvestigated it in detail up to $J = 20$: they determined the quartic centrifugal distortion constants for the ground state (2, 3) and the low-lying excited vibrational states (3). A few ground state transitions have also been precisely measured by beam maser spectroscopy (4). Hirota (5) also derived anharmonic potential constants from the vibration-rotation constants and calculated r_2 and r_e structures. The dipole moment which lies by symmetry along the b -principal axis was measured for the ground state and the ν_2 excited state by laser Stark spectroscopy (6). CH_2F_2 optically pumped by a CO_2 laser is one of the most useful CW FIR lasers. The submillimeter emissions are summarized in Ref. (7). They are very numerous and many of them are strong. But only a few have been assigned (7-9). In fact, in order to assign them without ambiguity, it is necessary to know accurate ground state energies. As CH_2F_2 is a relatively light molecule ($A = 49.1$ GHz, $B = 10.6$ GHz, and $C = 9.2$ GHz), the greatest part of the spectrum is above 50 GHz. Therefore, to obtain accurate rotational and centrifugal distortion constants, it is necessary to measure first the millimeter- and submillimeter-wave spectra. This was the aim of the present work.

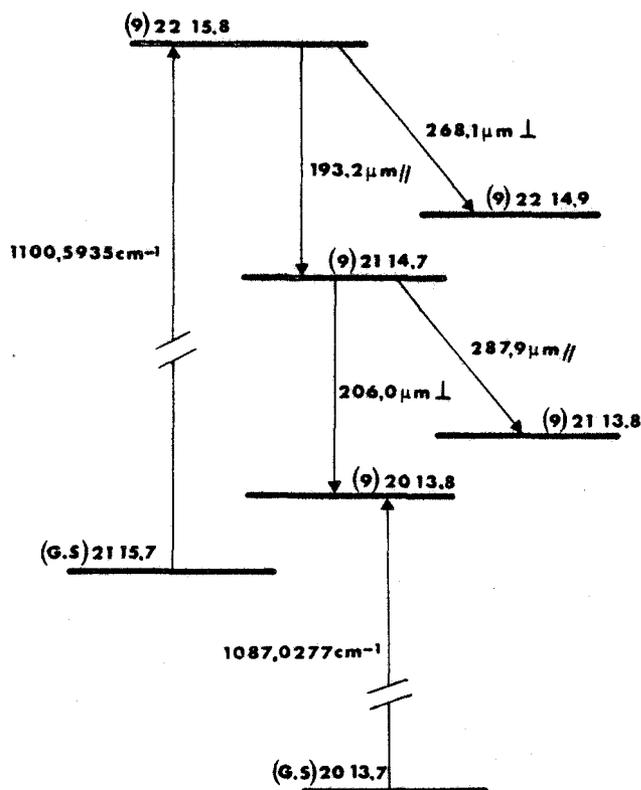


FIG. 1. Example of the ground state combination difference.

NOTES

TABLE I

Newly Measured Rotational Transitions (in MHz) for Difluoromethane

J Kp Ko	J Kp Ko	exp.	ex - cal	J Kp Ko	J Kp Ko	exp.	ex - cal
5 2 3	4 1 4	224889.111	0.000	38 4 33	37 5 32	289505.940	0.031
6 5 1	7 4 4	213473.886	-0.016	39 6 34	38 7 31	289337.128	-0.027
6 5 2	7 4 3	213472.641	-0.004	40 2 38	40 1 39	497608.783	-0.032
7 6 2	6 5 1	569994.486	-0.027	40 2 39	39 1 38	760308.358	-0.094
7 7 1	8 6 2	350082.804	-0.002	40 3 37	40 2 38	426045.191	0.001
8 2 7	8 1 8	142626.992	-0.009	40 3 38	40 2 39	499745.016	-0.033
10 6 4	11 5 7	211982.709	0.017	40 6 34	39 7 33	338265.601	-0.070
11 1 10	10 2 9	140990.638	0.023	40 6 35	40 5 36	426364.817	-0.016
11 1 11	10 0 10	223628.787	0.037	40 7 34	40 6 35	487365.079	-0.061
11 3 9	12 0 12	147552.347	0.019	40 8 32	39 9 31	143475.348	-0.008
12 0 12	11 1 11	218774.271	0.017	40 8 33	39 9 30	143249.539	0.038
13 7 6	12 6 7	767338.516	-0.032	41 0 41	40 1 40	763882.834	-0.080
14 1 13	14 0 14	141341.138	0.039	41 1 41	40 0 40	763886.547	-0.018
14 1 13	13 2 12	219507.236	-0.018	41 5 37	41 4 38	423716.997	0.003
14 3 12	14 2 13	211277.918	0.002	43 4 40	43 3 41	490458.831	0.005
15 2 13	14 3 12	144958.095	-0.077	43 6 37	42 7 36	426964.697	0.069
15 3 13	15 2 14	215420.617	0.016	43 16 28	44 15 29	333596.495	0.004
15 4 12	16 1 15	218109.771	-0.036	44 5 39	44 4 40	283884.574	0.012
16 2 15	16 1 16	212889.111	0.032	44 9 35	43 10 34	144315.392	-0.014
16 3 14	16 2 15	220229.833	0.024	44 9 36	43 10 33	144251.126	0.023
16 5 12	16 4 13	350508.420	-0.005	45 6 39	45 5 40	292000.355	0.040
17 2 16	17 1 17	224459.363	-0.069	45 6 39	44 7 38	492783.916	-0.086
17 3 15	16 2 14	483755.008	-0.014	45 7 38	45 6 39	420433.330	-0.024
17 5 12	17 4 13	348627.072	-0.047	45 7 39	45 6 40	486148.327	0.006
17 7 10	18 6 13	149957.921	-0.003	46 5 42	46 4 43	482044.619	0.055
17 7 11	18 6 12	149955.140	0.010	46 6 40	46 5 41	289251.415	0.059
19 1 18	19 0 19	224912.618	0.040	47 3 44	47 2 45	544099.343	0.028
19 2 17	19 1 18	147666.243	-0.020	47 5 43	47 4 44	495128.797	0.028
19 4 16	20 1 19	147502.984	0.037	47 6 41	47 5 42	286586.728	0.031
21 4 18	21 3 19	281550.007	0.039	47 7 41	47 6 42	488668.557	-0.040
21 8 13	22 7 16	148104.103	0.016	48 3 45	48 2 46	559875.857	-0.002
21 8 14	22 7 15	148103.235	0.009	48 6 42	48 5 43	290158.687	-0.014
22 2 21	22 1 22	288597.369	0.025	48 7 42	48 6 43	490797.508	-0.042
22 3 19	21 4 18	221133.572	-0.015	48 10 38	47 11 37	145139.998	-0.010
22 3 20	21 4 17	147711.604	-0.008	48 10 39	47 11 36	145122.265	0.012
22 5 18	22 4 19	347702.690	-0.003	49 3 46	49 2 47	575481.587	-0.018
23 4 19	23 3 20	221792.020	0.009	49 4 45	49 3 46	496215.535	-0.048
23 11 13	24 10 14	343325.115	0.024	49 6 44	48 7 41	458912.621	-0.046
23 13 11	24 12 12	498775.896	-0.037	49 6 44	49 5 45	483917.529	0.041
24 4 20	24 3 21	215381.616	-0.005	49 7 43	49 6 44	493569.677	-0.035
26 3 24	27 0 27	145040.503	-0.039	49 8 42	48 9 39	358656.406	0.048
27 14 14	28 13 15	496688.458	-0.091	50 5 46	50 4 47	536332.587	0.002
28 5 23	27 6 22	144711.204	-0.024	50 5 46	49 6 43	349996.946	0.013
29 3 26	29 2 27	219796.934	0.021	50 6 45	50 5 46	493941.636	-0.050
29 4 26	28 5 23	221036.245	0.031	50 7 44	50 6 45	497025.480	0.017
30 12 19	31 11 20	281437.693	0.060	50 7 44	49 8 41	441698.393	0.038
31 5 26	30 6 25	218236.417	0.010	50 8 43	50 7 44	552988.565	0.013
32 5 28	31 6 25	219677.175	0.007	50 9 41	50 8 42	630432.570	-0.088
32 6 26	31 7 25	142809.437	-0.012	51 4 47	51 3 48	532987.630	0.011
33 3 30	33 2 31	291231.460	0.019	51 5 46	51 4 47	414965.293	-0.035
33 4 29	33 3 30	212735.628	-0.008	51 5 47	51 4 48	550566.771	0.012
34 0 34	33 1 33	635208.430	-0.053	51 6 46	51 5 47	504608.656	-0.007
34 1 34	33 0 33	635244.038	0.136	51 7 45	51 6 46	501197.933	0.030
34 4 30	34 3 31	221681.444	-0.022	51 8 43	51 7 44	505345.129	-0.025
35 3 33	34 2 32	692504.791	-0.099	52 5 47	52 4 48	436943.263	-0.010
35 6 29	34 7 28	211287.687	0.009	52 5 48	52 4 49	564983.423	0.112
35 14 22	36 13 23	337505.503	0.021	52 6 47	52 5 48	515876.137	-0.016
36 3 33	36 2 34	350200.863	-0.015	52 7 45	52 6 46	347672.611	0.010
36 4 33	35 5 30	290047.533	0.002	52 7 46	52 6 47	506112.101	-0.015
36 7 29	35 8 28	142808.587	-0.021	52 8 44	52 7 45	495018.688	-0.042
36 7 30	35 8 27	142044.535	-0.006	53 5 48	53 4 49	458914.360	-0.003
37 4 34	36 5 31	291069.030	-0.005	53 6 47	53 5 48	333583.957	0.014
38 0 38	37 1 37	708777.639	-0.094	53 7 47	53 6 48	511784.633	-0.022
38 1 38	37 0 37	708787.415	-0.033				



NOTES

measured between 140 and 800 GHz. A total of 127 new transitions with $J \leq 53$ and $K \leq 16$ have been assigned. A list of the newly measured frequencies is given in Table I. To obtain the molecular parameters from the observed frequencies a weighted least-squares program based on the Hamiltonian of Watson (11) using the J' representation in the A reduction was used. All the data of Table I and Refs. (1, 3, 4) were used. To improve the determination of the parameters, infrared ground state combination differences of high J and high K were included into the fit. These data, which are listed in Table II, were derived from FT-IR analysis of ν_9 and ν_3 (8)¹ and submillimeter emissions pumped by CO₂ (7) or C¹⁸O₂ (12). (See Fig. 1 for an example of the ground state combination difference.) Uncertainties for such ground state combination differences are mainly due to FT accuracy (5×10^{-4} cm⁻¹) since frequency measurements of submillimeter emissions are more precise (0.1–0.5 MHz). The derived parameters are listed in Table III, together with their standard deviations and their correlation coefficients. The greatest correlation coefficient is $\rho(A, B) = 0.980$. All the parameters are well determined. The constant which is the least well determined is ϕ_{JK} , but its contribution is greater than 900 kHz for 10 transitions, its greatest contribution being 2.049 MHz for $53_{6,47} - 53_{5,48}$, compared to the experimental uncertainty which is less than 100 kHz. It can be concluded that this parameter is reliably determined. The S reduction was also tried, but it did not give a significantly better fit.

REFERENCES

1. D. R. LIDE, *J. Amer. Chem. Soc.* **74**, 3548–3552 (1952).
2. E. HIROTA, T. TANAKA, A. SAKAKIBARA, Y. OHASHI, AND Y. MORINO, *J. Mol. Spectrosc.* **34**, 222–230 (1970).
3. E. HIROTA, *J. Mol. Spectrosc.* **69**, 409–420 (1978).
4. S. G. KUKOLICH, J. H. S. WANG, AND D. J. RUBEN, *J. Chem. Phys.* **58**, 5474–5478 (1973).
5. E. HIROTA, *J. Mol. Spectrosc.* **71**, 145–159 (1978).
6. K. KAWAGUCHI AND T. TANAKA, *J. Mol. Spectrosc.* **68**, 125–133 (1977).
7. E. J. DANIELEWICZ, in "Review of IR-MM Waves" (K. J. Button, M. Inguscio, and F. Strumia, Eds.), Vol. 2, p. 223, Plenum, New York, 1984.
8. E. K. BENICHO, Thèse 3ième cycle, No. 3758, Orsay, France, 1984.
9. J. C. DEROCHE AND E. K. BENICHO, *Opt. Commun.* **54**, 23–26 (1985).
10. W. H. KIRCHHOFF, *J. Mol. Spectrosc.* **41**, 333–380 (1972).
11. J. K. G. WATSON, "Vibrational Spectra and Structure" (J. K. Durig, Ed.), Vol. 6, Chap. 1, Elsevier, Amsterdam, 1977.
12. R. J. BUTCHER, private communication.

L. MARTINACHE
D. BOUCHER
J. DEMAISON

Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne associé au CNRS, P5
Université de Lille 1
F59655 Villeneuve d'Ascq Cédex, France

J. C. DEROCHE

Laboratoire d'Infrarouge associé au CNRS
Université de Paris-Sud, Bât. 350
F91405 Orsay Cédex, France
Received February 20, 1986

¹ Assignments of CH₂F₂ submillimeter emissions are in progress.

**MICROWAVE AND MILLIMETERWAVE SPECTRA OF
DIFLUOROMETHANE : CENTRIFUGAL DISTORTION ANALYSIS**

L. MARTINACHE, J. BURIE, and J. DEMAISON

Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne

Associé au C.N.R.S.

Université de Lille I

and

I. MERKE,

Abteilung Chemische Physik

in Institut für Physikalische Chemie

der Universität Kiel

Reprint request : Dr J. DEMAISON, U.F.R. de Physique, Université de Lille I,

59655 Villeneuve d'Ascq Cedex - FRANCE

ABSTRACT

The rotational spectra of CH_2F_2 , $v = 0$, $v_4 = 1$, $v_4 = 2$ and $^{13}\text{CH}_2\text{F}_2$, $v = 0$ have been reanalyzed. Accurate rotational and centrifugal distortion constants have been determined.

Difluoromethane (CH_2F_2) optically pumped by CO_2 lasers produces many powerful submillimeter continuous emissions. These emissions are reviewed in Refs. [1] and [2] where their frequencies are also listed. To be able to assign these emissions without ambiguity, it is necessary to know accurate ground state rotational energies. It is the reason why the ground state rotational spectrum was recently measured up to 800 GHz [3]. This work allowed us then to assign many submillimeter emissions [2]. But the v_4 mode lies only at 528.5 cm^{-1} [4] and some transitions from the v_4 to the $v_4 + v_9$ combination band lead to FIR emission lines [1]. Moreover $^{13}\text{CH}_2\text{F}_2$ is also a good lasing gas and 65 emissions have been recently measured [5]. So, it would be very useful to know the corresponding rotational spectra.

In this publication we present the analysis of the rotational spectra of $^{13}\text{CH}_2\text{F}_2$, $v = 0$; and $^{12}\text{CH}_2\text{F}_2$ $v_4 = 1$, $v_4 = 2$ as well as new data on the ground state. These spectra were previously measured in the centimeter wave range by Hirota [4]: up to $J = 20$ for $v_4 = 1$, up to $J = 7$ for $v_4 = 2$ and up to $J = 9$ for the ^{13}C isotopic species.

Difluoromethane was kindly provided by Prof. Lourtioz (Orsay) and was used without further treatment. $^{13}\text{CH}_2\text{F}_2$ was measured in natural abundance.

The millimeterwave lines were measured with a source-modulated spectrometer. A phase-stabilized klystron (65-75 GHz) supplies a harmonic generator with fundamental power. The radiation is then optically focused through a free space absorption cell and detected by a helium-cooled InSb bolometer. As radiation source a submillimeterwave C.S.F. B.W.O. (350-400 GHz) was also used in fundamental mode. This allowed us to dramatically increase the sensitivity. The measurements were performed at room temperature and their accuracy is between 30 and 200 kHz, depending mainly on the linewidth. This spectrometer is described elsewhere [6]. Some new centimeterwave lines were also measured with a

microwave Fourier transform spectrometer [7-10]. The high sensitivity of this type of spectrometer was decisive to measure weak lines of high J. The spectrum was recorded at room temperature and at pressures below 20 mTorr.

The assignment was straightforward. First, an approximate spectrum was calculated using the experimental data of Hirota [4]. Then higher J transitions were identified by the "bootstrap" method as described by Kirchhoff [11]. The newly measured transitions are listed in Tables 1 to 4. For $v_4 = 1$, 93 new transitions with $J \leq 60$ and $K \leq 17$ have been measured up to 600 GHz. For $v_4 = 2$ the number of new measurements is 77 with $J \leq 33$ and $K \leq 5$ up to 400 GHz. For $^{13}\text{CH}_2\text{F}_2$, $v = 0$ the spectrum was also recorded up to 400 GHz, and 113 new lines were assigned with $J \leq 47$ and $K \leq 13$.

To derive the molecular constants from the experimental spectra a weighted least-squares program [12] based on the Hamiltonian of Watson [13] using the I^r representation in the A reduction was used. The data of Refs. [3] and [4] were also taken into account. The derived parameters are listed in Table 5.

For the ground state, the determined constants are nearly identical to those of Ref. [3], the biggest change being an improvement of their standard deviations, especially for φ_{JK} which was the least well determined parameter. For the $v_4 = 1$ state, all the parameters are well determined, except φ_{JK} whose value is only two standard deviations, but it may be noted that the value found is very similar to that of the ground state and that its contribution is greater than 1 MHz for 8 lines, the biggest contribution being 4 MHz for the $60_{7,53} \leftarrow 60_{6,54}$ transition.

For the ^{13}C isotopomer, φ_{JK} could not be determined so it was fixed at 0. An attempt to fix it at the ground state value, slightly worsens the fit and nearly no constants are affected (within one standard deviation), except δ_K , ϕ_{JK} , φ_J and φ_K for which the variations are 2σ , 4σ , 3.7σ and 3σ respectively.

For the $v_4 = 2$ state ϕ_J and ϕ_K could not be determined. An attempt to fix them at the corresponding ground state values did not improve the quality of the fit and nearly no constants are affected. It may be noted that the

centrifugal distortion constants of the $v_4 = 1$ state and of $^{13}\text{CH}_2\text{F}_2$, $v = 0$ are very similar to the corresponding ones of the ground state. On the other hand, the sextic constants of the $v_4 = 2$ state are completely different, in fact they have even not the expected order of magnitude. It could be explained by the fact that $2v_4$ is in Fermi resonance with v_3 . The effect of this resonance, although not noticeable on the rotational constants, may affect more strongly the centrifugal distortion constants, especially the sextic ones. Moreover as the rotational spectrum of difluoromethane is relatively sparse, some lines could be assigned almost without ambiguity to the $v_4 = 2$ state, but they could not be included into the fit because they worsen it. This could be due to accidental local resonances.

REFERENCES

- [1] E.J. DANIELEWICZ, in : Review of IR-MM waves (K.J. Button, M. Inguscio, and F. Strumia, Eds.), p.223, Plenum Press, New York, 1984.
- [2] J.C. DEROCHE, E.K. BENICHO, G. GUELACHVILI, and J. DEMAISON, Intern.J. of IR-MM waves, 7, 1653 (1986).
- [3] L. MARTINACHE, D. BOUCHER, J. DEMAISON, and J.C. DEROCHE, J.Mol.Spectrosc. 119, 225 (1986).
- [4] E. HIROTA, J.Mol.Spectrosc. 69, 409 (1978).
- [5] A. SCALABRIN, J. TOMASELLI, D. PEREIRA, E.C.C. VASCONCELLOS, K.M. EVENSON, F.R. PETERSEN, L. ZINK, and D.A. JENNINGS, Intern.J. of IR-MM waves 6, 973 (1985).
- [6] R. BOCQUET, Thèse de 3è Cycle, Lille (1986).
- [7] W. STAHL, G. BESTMANN, H. DREIZLER, U. ANDERSEN, and R. SCHWARZ, Rev.Sci. Instrum., 56, 1759 (1985).
- [8] G. BESTMANN, H. DREIZLER, H. MÄDER, and U. ANDRESEN, Z.Naturforsch 35a, 392 (1980).
- [9] G. BESTMANN and H. DREIZLER, Z. Naturforsch 37a, 58 (1984).
- [10] G. BESTMANN, H. DREIZLER, E. FLIEGE, and W. STAHL, J.Mol.Struct. 97, 215 (1983).
- [11] W.H. KIRCHHOFF, J.Mol.Spectrosc. 41, 333(1972).
- [12] Programs VT 28 and ZFAP6, author V. TYPKE, Ulm.
- [13] J.K.G. WATSON, in Vibrational Spectra and Structure (J.R. Durig, Ed.) Vol.6, Chap.1, eq.68, Elsevier, Amsterdam, 1977.

Table 1. Newly observed transitions of CH₂F₂ (v=0).
exp. in MHz, e.-c. in kHz.

J	K _p	K _o	<-	J	K _p	K _o	exp.	e.-c.
21	8	14		20	7	13	1003897.661	93
50	2	48		51	1	51	394573.884	-7
51	14	38		52	13	39	16291.985	9
55	15	41		56	14	42	15161.794	46
58	5	53		57	8	50	14792.738	-91
59	7	52		59	6	53	345864.047	-57
59	16	43		60	15	46	14185.926	125
62	11	51		61	12	50	358996.988	25



TABLE 3 : Newly observed transitions of CH₂F₂ in the v₄=1 state.

exp. in MHz, e-c in kHz.

J	Kp	Ko←J	Kp	Ko	exp.	e-c	J	Kp	Ko←J	Kp	Ko	exp.	e-c		
12	0	12	11	1	11	217931.430	40	42	5	38	42	4	39	438115.557	0
14	1	13	13	2	12	218153.951	7	42	6	37	42	5	38	437922.233	17
14	3	12	14	2	13	213219.048	59	42	5	37	42	4	38	263807.976	-17
15	0	15	14	1	14	278678.671	43	42	16	27	43	15	28	366750.709	-173
15	3	13	15	2	14	217393.931	13	43	7	36	42	8	35	293953.693	-48
16	3	14	16	2	15	222240.788	-8	43	5	39	43	4	40	449364.712	-8
16	2	15	16	1	16	214787.836	-12	43	7	36	43	6	37	444610.279	8
21	4	18	21	3	19	284141.992	21	43	6	38	43	5	39	442839.209	11
22	9	14	23	8	15	214161.170	43	43	7	37	42	8	34	286079.118	14
22	3	19	21	4	18	217822.946	35	43	4	40	43	3	41	494775.412	-12
23	1	22	22	2	21	433743.355	71	43	5	38	43	4	39	273941.805	-32
24	2	23	23	1	22	474568.863	27	44	6	38	44	5	39	299464.383	19
24	4	20	24	3	21	217447.507	31	44	6	39	44	5	40	448508.423	14
25	4	21	25	3	22	211547.590	13	44	7	37	44	6	38	434917.423	17
25	0	25	24	1	24	467522.969	-35	45	6	39	45	5	40	294755.352	33
26	10	17	27	9	18	213223.669	28	45	4	41	45	3	42	420378.468	-16
27	2	25	27	1	26	283079.843	-37	45	3	42	45	2	43	516391.312	-20
29	3	26	29	2	27	221642.406	7	45	7	38	45	6	39	424494.886	-4
29	4	26	28	5	23	216215.243	7	46	6	40	46	5	41	291945.434	-10
30	11	20	31	10	21	212269.910	8	46	7	39	46	6	40	413507.807	17
31	5	26	30	6	25	212789.176	19	46	17	30	47	16	31	365660.580	-71
31	5	26	31	4	27	282607.776	10	47	5	42	47	4	43	335042.648	1
32	1	31	31	2	30	610036.994	28	47	6	41	47	5	42	291235.190	5
32	3	29	33	2	32	16842.778	29	47	7	40	47	6	41	402178.564	-5
32	5	28	31	6	25	214084.433	0	47	8	40	46	9	37	286169.596	-4
33	4	29	33	3	30	214596.711	-1	47	9	38	46	10	37	199014.670	99
34	4	30	34	3	31	223593.001	0	47	9	39	46	10	36	198813.770	359
34	5	29	33	6	28	295039.890	-8	47	17	30	48	16	33	345889.288	185
34	6	28	33	7	27	181611.320	-9	48	5	43	48	4	44	354484.562	-6
35	7	28	35	6	29	492402.143	-59	48	5	44	48	4	45	513037.482	163
35	5	30	35	4	31	253808.486	31	48	6	42	48	5	43	292779.099	1
35	12	23	36	11	26	191249.105	13	49	6	43	49	5	44	296684.960	-17
36	6	31	35	7	28	219434.427	-4	49	7	43	49	6	44	498057.509	-15
36	7	29	36	6	30	488912.843	-47	50	8	42	49	9	41	358686.520	35
37	4	34	36	5	31	285263.838	-2	51	5	46	51	4	47	418392.467	27
38	4	34	38	3	35	279230.568	-37	51	7	44	51	6	45	359397.383	-40
38	4	35	37	5	32	283497.164	-45	51	9	42	50	10	41	285930.030	18
39	4	35	39	3	36	297263.178	-38	51	9	43	50	10	40	285123.053	-13
39	6	34	38	7	31	282736.204	-15	51	10	41	50	11	40	198340.400	13
40	6	35	40	5	36	430255.391	17	51	10	42	50	11	39	198283.500	84
40	3	37	40	2	38	429713.697	-29	52	7	45	52	6	46	351005.877	-45
40	5	36	39	6	33	347818.655	-93	54	6	48	54	5	49	351974.876	-29
41	3	38	41	2	39	447821.758	-48	54	11	43	53	12	42	176702.385	114
41	6	36	41	5	37	433737.275	18	55	6	49	55	5	50	369516.782	-20
41	5	37	41	4	38	427473.742	16	56	6	50	56	5	51	388753.655	24
41	5	36	41	4	37	255940.441	19	60	7	53	60	6	54	358335.322	73
42	15	28	43	14	29	288379.463	-7								



TABLE 4 : Newly observed transitions of CH_2F_2 in the $v_4=2$ state.
exp. in MHz, e-c in kHz.

J	Kp	Ko	J	Kp	Ko	exp.	e-c	J	Kp	Ko	J	Kp	Ko	exp.	e-c
4	3	1	3	2	2	278749.331	-99	15	4	12	15	3	13	278979.069	-45
5	3	3	4	2	2	298098.774	5	15	5	10	15	4	11	356870.670	-521
5	3	2	4	2	3	298648.823	-96	15	5	11	15	4	12	357420.594	360
6	2	4	5	1	5	251059.102	-11	16	0	16	15	1	15	297193.601	-41
6	2	5	6	1	6	134555.200	128	16	1	15	15	2	14	268562.110	93
8	3	5	8	2	6	194751.483	15	16	2	15	15	1	14	362003.257	-65
9	1	9	8	0	8	191291.460	178	16	2	15	16	1	16	216799.093	63
9	3	6	9	2	7	192246.693	-36	16	4	12	16	3	13	266482.685	202
9	3	7	8	2	6	372614.818	43	16	4	13	16	3	14	279411.211	-71
10	3	7	10	2	8	189080.700	68	16	5	12	16	4	13	356979.359	409
10	4	6	10	3	7	277964.779	-126	17	1	16	16	2	15	293826.178	139
10	5	6	10	4	7	358824.387	-26	17	1	16	17	0	17	194147.884	285
11	3	8	11	2	9	185282.498	-21	17	4	13	17	3	14	262447.676	47
11	4	7	11	3	8	277153.054	-59	17	4	14	17	3	15	280104.726	-96
11	5	6	11	4	7	358598.724	-34	17	5	12	17	4	13	355059.519	-446
11	5	7	11	4	8	358647.431	75	17	5	13	17	4	14	356494.027	302
12	0	12	11	1	11	217069.938	-4	18	1	17	18	0	18	211568.624	194
12	3	9	12	2	10	180943.812	-46	18	4	14	18	3	15	257669.898	-322
12	3	10	12	2	11	208633.900	19	18	4	15	18	3	16	281120.510	-112
12	5	7	12	4	8	358325.452	19	18	5	14	18	4	15	355977.837	115
12	5	8	12	4	9	358422.039	142	19	2	17	18	3	16	256762.887	-31
13	1	13	12	0	12	254721.552	80	19	2	18	19	1	19	253576.626	-385
13	2	12	13	1	13	184893.190	-25	19	4	16	19	3	17	282520.914	-145
13	3	11	13	2	12	211605.917	92	19	5	15	19	4	16	355449.974	-46
13	4	9	13	3	10	274473.699	120	20	1	19	19	2	18	366028.510	1
13	4	10	13	3	11	278672.999	-96	20	1	19	20	0	20	246382.662	-339
13	5	8	13	4	9	357962.885	-31	20	2	18	19	3	17	286565.122	7
14	0	14	13	1	13	257817.569	-37	20	4	17	20	3	18	284368.048	-125
14	1	13	13	2	12	216840.717	1	21	1	20	20	2	19	388750.569	-52
14	1	14	13	0	13	271294.297	-35	21	2	19	21	1	20	178676.605	-148
14	3	12	14	2	13	215177.834	225	21	4	18	21	3	19	286721.745	-112
14	4	10	14	3	11	272428.501	204	22	2	21	22	1	22	293898.872	240
14	4	11	14	3	12	278750.532	-135	22	4	19	22	3	20	289638.068	-74
14	5	9	14	4	10	357487.706	-171	23	4	20	23	3	21	293167.704	62
15	0	15	14	1	14	277655.811	-10	24	4	21	24	3	22	297354.392	197
15	1	15	14	0	14	288168.907	-30	26	3	23	26	2	24	183382.793	-6
15	2	14	14	1	13	349813.581	36	30	5	26	30	4	27	360478.679	-8
15	3	13	15	2	14	219392.685	431	33	5	29	33	4	30	371056.644	7
15	4	11	15	3	12	269791.339	254								



TABLE 5 : Molecular constants of difluoromethane ^a

	CH_2F_2 $v = 0$	$v_4 = 1$	$v_4 = 2$	$^{13}\text{CH}_2\text{F}_2$ $v = 0$
A/MHz	49142.87203(230)	49480.5939(53)	49815.6936(161)	47730.7563(23)
B/MHz	10604.82258(53)	10582.95888(114)	10561.0835(35)	10606.21792(60)
C/MHz	9249.75702(49)	9216.50731(101)	9181.4261(38)	9199.02313(63)
Δ_J /kHz	11.16822(32)	11.07003(87)	11.0160(61)	11.06133(74)
Δ_{JK} /kHz	-62.7228(32)	-62.4399(88)	-54.334(77)	-60.4405(50)
Δ_K /kHz	627.1059(84)	648.622(26)	656.14(68)	606.082(32)
δ_J /kHz	2.151679(55)	2.141288(124)	2.1385(37)	2.203878(130)
δ_K /kHz	28.1661(48)	30.6682(129)	47.58(33)	27.8714(62)
Φ_J /Hz	0.015762(61)	0.01513(28)	0 ^c	0.01482(25)
Φ_{JK} /Hz	0.11470(149)	0.149(21)	32.46(92)	0.1415(67)
Φ_{KJ} /Hz	-5.1257(56)	-5.427(84)	-242.7(44)	-5.237(46)
Φ_K /Hz	26.507(27)	28.384(188)	0 ^c	26.240(197)
φ_J /Hz	0.0070197(161)	0.006748(102)	0.0626(52)	0.007316(54)
φ_{JK} /Hz	0.03200(179)	0.0365(170)	-2.85(54)	0 ^c
φ_K /Hz	5.554(48)	6.81(79)	1351 (36)	6.34(28)
σ^b /kHz	63	61	174	39
Number of lines	226	160	97	131

a) A-reduction, representation I^F, the uncertainties shown in parentheses are in units of the last digit and are standard errors.

b) Standard deviation of the fit.

c) Fixed value.



Etude du spectre millimétrique du butyronitrile

Nous avons étudié le spectre millimétrique du butyronitrile ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$), molécule d'intérêt astrophysique, dans le but de fournir des prévisions de spectre précises aux radioastronomes.

Nous avons analysé le spectre de l'état fondamental de vibration de ses deux isomères jusqu'à 300 GHz et identifié des transitions de nombres quantiques élevés (jusqu'à $J=46$ et $K_F=34$ pour la forme gauche, $J=63$ et $K_F=23$ pour la forme anti) permettant désormais de prévoir avec précision toutes les transitions intenses de la gamme millimétrique.

Les moments dipolaires et la différence d'énergie entre les deux configurations ont été mesurés à l'aide du spectromètre STARK de l'université d'OSLO. Les résultats obtenus font apparaître que l'isomère gauche est la configuration la plus stable.

Etude des spectres millimétriques du furane, du pyrrole et de la pyridine.

Connaissant l'importance des cycles aromatiques dans la chimie interstellaire, nous avons entrepris l'étude de trois d'entre eux : le furane ($\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$), le pyrrole ($\text{C}_4\text{H}_4\text{N}$) et la pyridine ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$). Déjà cherchées sans succès dans l'espace il y a plusieurs années, ces trois molécules pourraient maintenant être observées par suite des progrès en sensibilité et en gamme réalisés sur les radiotélescopes.

A l'issue de cette étude menée jusqu'à 260 GHz ($J < 60$) pour les trois cycles, nous disposons de prévisions de spectre précises pour les trois molécules dans toute la gamme millimétrique.

Enfin, la comparaison des paramètres de distorsion centrifuge du premier ordre expérimentaux et de ceux obtenus par un calcul ab initio sur le champ de force, montre un bon accord entre la théorie et l'expérience.

ROTATIONAL SPECTRUM OF BUTYRONITRILE : DIPOLE MOMENT,
CENTRIFUGAL DISTORTION CONSTANTS AND ENERGY DIFFERENCE
BETWEEN CONFORMERS

G. WLODARCZAK, L. MARTINACHE, and J. DEMAISON
Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne,
Associé au C.N.R.S.
Université de Lille I. P5
F59655 VILLENEUVE D'ASCQ Cedex - FRANCE

K.-M. MARSTOKK and Harald MØLLENDAL
Department of Chemistry
The University of Oslo
N-0315 Oslo 3
Norway

Number of pages : 13
Number of tables : 5
Number of figures : 1

ABSTRACT

The molecular rotational spectrum of butyronitrile has been investigated in the vibrational ground state up to 300 GHz. High J transitions have been measured for the two isomers and fitted to a centrifugally distorted Hamiltonian including some sextic coefficients. The results of the analysis are sufficient for the prediction of all strong transitions throughout the millimeterwave range. The molecular dipole moment components were calculated from measured Stark effect shifts as $\mu_a = 3.597(59)$ D and $\mu_b = 0.984(15)$ D for the anti form and $\mu_a = 3.272(37)$ D and $\mu_b = 2.139(30)$ D for the gauche form. It has been found from intensity measurements that the anti form is slightly more stable than the gauche form with an energy difference of $1.1(3)$ kJ mol⁻¹.

INTRODUCTION

Butyronitrile ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$) was previously studied in the centimeter-wave range by Hirota (1) who showed that two isomeric forms exist. He determined the rotational constants for the ground and several excited vibrational states but as the lines were too broad, he could not determine neither the quadrupole coupling constants, nor the dipole moment components nor the relative stability of the two forms. Later Kaushik (2) determined the quartic centrifugal distortion constants of the gauche form in its ground state using the measurements of Hirota. Recently the quadrupole hyperfine structure due to the nitrogen nucleus was investigated thanks to a Microwave Fourier Transform Spectrometer (3).

Butyronitrile is a possible candidate for interstellar detection. In fact some coincidences between a calculated spectrum and some U-lines have already been noted (4). For this reason we have measured the millimeter-wave spectrum of both forms of butyronitrile and carried out a complete centrifugal distortion analysis so that accurate measurements and predictions would be available for radioastronomers. We have also determined the energy difference between the anti and the gauche conformations and we have determined the dipole moment components.

EXPERIMENTAL DETAILS

The sample of butyronitrile was obtained commercially from Merck-Schuchardt (Hohenbrunn, FRG) and was used without further purification. The millimeter-wave transitions were measured with a computer-controlled spectrometer with superheterodyne detection (Lille). Details of this instrument have been reported elsewhere (5). The dipole moments and the relative intensities were measured with a Stark effect spectrometer (Oslo).

SPECTRAL ANALYSIS

The largest component of the dipole moment is μ_a for both forms, so the a-type R-branch spectra were searched first. Their assignment was relatively easy because the spectra are intense and because the constants of Hirota (1) and Kaushik (2) could be used for a first prediction. The assignment was then continued using the "bootstrap" method as described by Kirchhoff (5) and the calculation of the standardized residuals $t(\Delta v_i)$ was systematically used to check the assignment of each individual line. The ${}^aR_{01}$ were measured up to $J = 46$ and $K_- = 34$ for the gauche form and up to $J = 63$ and $K_- = 23$ for the anti form. For the gauche form a number of characteristic quartets of very low K and high J could be easily identified. They are essentially due to the E0 splittings of the levels (6) and appear as a symmetrical quartet (see figure). For the gauche form a large number of μ_b lines could be identified without too much difficulty whereas for the anti form only $3\mu_b$ lines could be assigned without ambiguity. This is due to the two facts that the μ_b/μ_a ratio is much smaller for the anti form and that the spectrum is very crowded, so that the relatively weaker μ_b lines are blended with stronger μ_a lines. None of the measured transitions were observed to be split, either by internal rotation or by nuclear quadrupole interaction. The newly measured frequencies are listed in Table I for the anti form and in Table II for the gauche form. To derive the molecular parameters the spectrum was fitted to the Hamiltonian of Watson (8) using the I^r representation. The centimeter-wave transitions of Refs(1) and (3) were also taken into account. Both A- and S-reductions were tried, the latter in a notation due to Van Eijck (9) and to Typke (10) who also had coded the program. Although both forms are near-symmetric the S-reduction did not give better results. So for the final fit, the A-reduction was adopted because computer programs using it are more currently available. The rotational and centrifugal distortion constants are presented in Table III together with their standard deviation and their correlation matrix. Some sextic centrifugal distortion constants could be determined for both forms. However the highest sextic contribution is only 5.39 MHz for the transition $48_{23,25} \leftarrow 47_{23,24}$ of the anti form whereas it is -51.63 MHz for the transition $47_{34,13} \leftarrow 46_{34,12}$ of the gauche form. Only two correlation coefficients are greater than 0.9 for the two forms: $\rho(\Delta_J, \phi_J) = 0.961$ and $\rho(\delta_J, \varphi_J) = 0.944$ for the gauche form and $\rho(B, \Delta_J) = 0.928$ and $\rho(\Delta_J, \phi_J) = 0.905$ for the anti form. The standard

frequency deviation was 76 kHz and 91 kHz for the gauche and anti forms respectively, which is in both cases comparable to the experimental accuracy. As it was nearly impossible to identify μ_b lines of high J for the anti form, the constants A and Δ_K may not be determined as accurately as their standard deviation seem to indicate.

DIPOLE MOMENTS

Stark coefficients of low- J transitions were used to determine the dipole moment. Comparatively large Stark splittings were measured in order to minimize possible quadrupole coupling effects. A d.c. voltage was applied between the Stark septum and the cell with the modulating square wave voltage superimposed. The d.c. field strength was calibrated using the OCS $J = 2 \leftarrow 1$ transition with the dipole moment of OCS taken to be 0.71521 D (11). For each second order coefficients shown in Tables IV and V a standard deviation was estimated. A least squares fit using a diagonal weight matrix was performed. The weights were chosen as the inverse squares of the standard deviations of the Stark coefficients shown in Tables IV and V.

In the case of anti butyronitrile, the c -axis dipole moment component was preset at zero debye. The final results are shown in Table IV.

Initially, all three dipole moment components were fitted for the gauche conformation. However, an imaginary value was found for μ_c . In the final fit, this dipole moment component was preset at zero debye. The results are shown in Table V.

ENERGY DIFFERENCE

The intensities of several a-type low-J R-branch transitions were used to determine the energy difference between the anti and gauche conformations of butyronitrile. The comparisons were made at room temperature and at -40°C . The formula of Ref. (12) was used to calculate the internal energy difference between the two conformers. This formula requires the determination of the half width of the transitions. Accurate determination of the half width is very difficult in a case such as this. It was therefore assumed that the half width is proportional to the dipole moment (13). The statistical weight of gauche was assumed to be 2, while the statistical weight of anti was assumed to be 1. The internal energy difference was found to be : $E_{\text{gauche}} - E_{\text{anti}} = 1.1(3) \text{ kJ mol}^{-1}$. The anti conformation is thus more stable than the gauche by $1.1(3) \text{ kJ mol}^{-1}$. The quoted uncertainty represents one standard deviation.

SUMMARY

The ground states of gauche and anti butyronitriles have been fitted to sufficiently high values of J and K to allow accurate predictions in the millimeter wave range for radioastronomical purposes.

By measuring the temperature dependence of the intensity ratio of the anti and gauche lines, it is found that the anti ground state is more stable than the gauche ground state. In previous studies where an electronegative substituent has been added to the n-propyl frame (F(14), Cl(15,16), NC(17), and C \equiv CH(18)) the gauche form has been more stable than the anti form.

REFERENCES

- (1) E. HIROTA, J.Chem.Phys. 37, 2918-2920 (1962).
- (2) V.K. KAUSHIK, Spectrochim.Acta 35A, 851-855 (1979).
- (3) J. DEMAISON, and H. DREIZLER, Z. Naturforsch 37a, 199-200 (1982).
- (4) B.E. TURNER, in "Interstellar Molecules" (B.H. ANDREW, Ed.), p.45, D. REIDEL Dordrecht (1980).
- (5) J. BURIE, D. BOUCHER, J. DEMAISON, and A. DUBRULLE, J.Phys. (Orsay) 43, 1319-1325 (1982).
- (6) W.H. KIRCHHOFF, J.Mol.Spectrosc. 41, 333-380 (1972).
- (7) E.K. GORA, J.Mol.Spectrosc. 16, 378-405 (1965).
- (8) J.K.G. WATSON, in "Vibrational Spectra and Structure" (J.R. DURIG, ed.) Vol.6, Elsevier, Amsterdam, 1977.
- (9) B.P. VAN ELJCK, J.Mol.Spectrosc. 53, 246-249 (1974).
- (10) V. TYPKE, J.Mol.Spectrosc. 63, 170-179 (1976).
- (11) J.S. MUENTER, J.Chem.Phys. 48, 4544-4547 (1968).
- (12) C.H. TOWNES and A.L. SCHAWLOW, Microwave Spectroscopy, Mc Graw-Hill, New-York 1955, p.372.
- (13) B.H. ELLINGSEN, K.M. MARSTOKK, and H. MOLLENDAL, J.Mol.Struct. 48, 9-23, (1978).
- (14) E. HIROTA, J.Chem.Phys. 37, 283-291 (1962).
- (15) T. SARACHMAN, J.Chem.Phys. 39, 469-473 (1963).

- (16) K. YAMANOCHI, N. SUGIE, H. TAKEO, C. MATSUMURA, and K. KUCHITSU, *J. Phys. Chem.* 88, 2315-2320 (1984).
- (17) M.J. FULLER and E.B. WILSON, *J. Mol. Spectrosc.* 58, 414-426 (1975).
- (18) F.J. WLODARCZYK and E.B. WILSON, *J. Chem. Phys.* 56, 166-176 (1972).

Table III

Rotational, Centrifugal Distortion Constants and Correlation Matrix of Butyronitrile^agauche form^b

A/MHz	10 060.3826 (91)	1.000												
B/MHz	3 267.66767 (118)	- 0.082	1.000											
C/MHz	2 705.44668 (116)	0.307	0.568	1.000										
Δ_J /kHz	3.35269 (75)	0.108	0.825	0.800	1.000									
Δ_{JK} /kHz	- 19.2003 (20)	0.147	0.018	0.082	- 0.265	1.000								
Δ_K /kHz	61.12 (32)	0.814	- 0.221	0.321	0.128	0.175	1.000							
δ_J /kHz	1.03685 (43)	- 0.481	0.347	- 0.357	- 0.102	- 0.212	- 0.489	1.000						
δ_K /kHz	7.900 (18)	0.190	- 0.102	- 0.013	0.276	- 0.709	0.412	- 0.457	1.000					
ϕ_J /mHz	6.995 (155)	0.145	0.811	0.828	0.961	- 0.078	0.115	- 0.096	0.150	1.000				
ϕ_{KJ} /Hz	- 0.49457 (136)	- 0.038	0.021	- 0.001	- 0.214	0.828	- 0.180	0.224	0.493	- 0.146	1.000			
ϕ_J /mHz	2.443 (169)	- 0.362	0.212	- 0.295	- 0.203	0.368	- 0.346	0.944	- 0.569	- 0.172	0.353	1.000		
ϕ_{JK} /mHz	28.0 (46)	- 0.017	- 0.025	- 0.052	0.224	- 0.491	0.071	- 0.381	0.825	0.194	- 0.483	- 0.552	1.000	

Number of lines 162

 σ /kHz^c 76anti form^d

A/MHz	23 667.848 (30)	1.000												
B/MHz	2 268.14737 (97)	- 0.322	1.000											
C/MHz	2 152.96476 (84)	0.296	0.374	1.000										
Δ_J /kHz	0.40038 (34)	- 0.246	0.928	0.489	1.000									
Δ_{JK} /kHz	- 10.8429 (32)	0.196	- 0.103	0.211	0.239	1.000								
Δ_K /kHz	- 219.5 (27)	0.856	- 0.176	0.319	- 0.118	0.130	1.000							
δ_J /kHz	0.046349 (82)	- 0.564	0.551	- 0.380	0.389	- 0.301	- 0.418	1.000						
δ_K /kHz	0.269 (96)	- 0.449	0.530	- 0.393	0.500	- 0.249	- 0.367	0.499	1.000					
ϕ_J /mHz	0.457 (38)	- 0.096	0.772	0.637	0.905	- 0.249	0.012	0.258	0.156	1.000				
ϕ_{KJ} /Hz	0.2915 (54)	0.055	0.090	0.134	0.025	0.766	0.017	- 0.120	0.036	0.028	1.000			
ϕ_K /Hz	5.596 (106)	- 0.057	0.050	- 0.028	0.198	- 0.614	- 0.025	0.123	0.039	0.398	- 0.093	1.000		

Number of lines 136

 σ /kHz^c 91a) A reduction, representation I^r , standard errors in parentheses, shown in units of the last digitb) $\phi_{JK} = \phi_K = \phi_J = 0$ assumed.

c) standard deviation of the fit.

d) $\phi_{JK} = \phi_K = \phi_J = \phi_{JK} = 0$ assumed.

TABLE IV : Stark coefficient and dipole moment of anti butyronitrile

Transition	$\Delta v E^{-2} / [(\text{MHz V}^{-2} \text{ cm}^2) \times 10^6]$	
	Obs.	Calc.
$3_{0,3} \leftarrow 2_{0,2}$ $ M = 1$	-6.06(7)	-6.07
$4_{1,4} \leftarrow 3_{1,3}$ $ M = 1$	-3.12(4)	-3.12
$4_{1,3} \leftarrow 3_{1,2}$ $M = 0$	-4.15(5)	-4.13
	$ M = 1$	-31.2(4)
$3_{1,2} \leftarrow 2_{1,1}$ $M = 0$	-4.92(5)	-5.20

Dipole moment : $\mu_{\underline{a}} = 3.597(59) \text{ D}$, $\mu_{\underline{b}} = 0.984(15) \text{ D}$
 $\mu_{\underline{\text{tot}}} = 3.729(58) \text{ D}.$

Uncertainties represent one standard deviation.



TABLE V : Stark coefficients and dipole moment of gauche butyronitrile

Transition	$\Delta v E^{-2} / [(\text{MHz V}^{-2} \text{ cm}^2) \times 10^5]$		
	Obs.	Calc.	
$2_{1,1} \leftarrow 1_{1,0}$ $M = 0$	5.78(7)	5.64	
$4_{0,4} \leftarrow 3_{0,3}$ $ M = 1$	-0.111(1)	-0.115	
	$ M = 2$	1.40(2)	1.29
$4_{1,3} \leftarrow 3_{1,2}$	$M = 0$	1.57(2)	1.62
	$ M = 1$	0.856(10)	0.905
	$ M = 2$	-1.32(2)	-1.23
	$ M = 3$	-5.08(7)	-4.80

Dipole moment : $\mu_{\underline{a}} = 3.272(37) \text{ D}$, $\mu_{\underline{b}} = 2.139(30) \text{ D}$,

$\mu_{\underline{c}} = 0 \text{ D}$ (preset) , $\mu_{\underline{\text{tot}}} = 3.909(41) \text{ D}$.

Uncertainties represent one standard deviation.



THE MILLIMETER-WAVE SPECTRA OF FURAN,
PYRROLE AND PYRIDINE. EXPERIMENTAL AND
THEORETICAL DETERMINATION OF THE QUARTIC
CENTRIFUGAL DISTORTION CONSTANTS.

G. WLODARCZAK, L. MARTINACHE, and J. DEMAISON
Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne
Associé au CNRS
Université de Lille I. Bâtiment P5
59655 VILLENEUVE D'ASCQ Cedex (FRANCE)

and

B.P. VAN EIJCK
Department of Structural Chemistry
University of Utrecht
Padualaan 8
3584 CH UTRECHT (The Netherlands)

Number of pages : 12
Number of tables : 6

ABSTRACT

The ground state rotational spectra of furan, pyrrole and pyridine have been investigated in the millimeter-wave range. High J transitions ($J < 60$) have been measured and accurate rotational and centrifugal distortion constants have been determined. The results of the analysis are sufficiently accurate for the prediction of all strong transitions throughout the millimeter-wave range. The experimental quartic centrifugal distortion constants are compared with the values calculated from a quantum chemical force field.

INTRODUCTION

Until the recent discovery of acetone ($(\text{CH}_3)_2\text{CO}$) (1), and the two 3-membered ring compounds SiC_2 (2) and C_3H_2 (3), all known interstellar molecules were made of a simple linear chain. In fact aromatic rings are of fundamental importance in chemistry and biochemistry and they are generally extremely stable molecules. Therefore, in the past, many simple rings, including pyridine ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$) (4), pyrrole ($\text{C}_4\text{H}_4\text{N}$) (5,6) and furan ($\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$) (6) have been unsuccessfully searched for in interstellar space. The failure to detect any ring has had implications on interstellar chemistry. As it was supposed that gas phase reactions could produce only chains, this implied that the grain surface chemistry was unimportant in the production of the larger interstellar molecules (5). But the detection of two small rings has modified this conclusion. Moreover, as the sensitivity and frequency range of radiotelescopes has considerably increased recently, it would be interesting to search again for some rings. The previous attempts to detect rings have been made using calculated frequencies within the frame of the rigid rotor. It would be very useful to measure first the millimeter-wave spectra of these molecules and to carry out a complete centrifugal distortion analysis, so that accurate predictions would be possible.

The aim of the present work was to measure the rotational spectra of furan, pyrrole and pyridine in a large frequency range (up to 260 GHz) and up to high J and to derive accurate rotational and centrifugal distortion constants.

Another motivation of this work is that the force field of these molecules was recently calculated (7-10). So it would be very interesting to compare the experimental centrifugal distortion constants to those calculated from the force field.

These molecules have already been the subject of many investigations in the centimeter-wave range, mainly by the Copenhagen group. For each molecule, they have measured the microwave spectra of the parent and many isotopic species and calculated a complete r_s structure. The last paper on pyridine is by MATA and coll. (11). The dipole moment : $\mu_a = 2.215(1)$ D was previously reported by SØRENSEN and coll. (12). Recently the microwave spectrum was

investigated by microwave Fourier transform spectroscopy (13). This study improves considerably the accuracy of the ^{14}N -quadrupole coupling constants and furnishes 30 lines up to $J = 20$ whose measurement accuracy is about 4 kHz. The last paper on furan is also by MATA and coll. (14) while the dipole moment : $\mu_a = 0.661(6)$ D was measured by SIRVETZ (15). The hyperfine structure (spin-spin and spin-rotation interactions of the four protons) of five rotational transitions of this molecule have also been resolved with a beam maser spectrometer (16). NYGAARD and coll. (17) in their final paper on pyrrole present also a new determination of the dipole moment of the ^{15}N -species : $\mu_a = 1.74(2)$ D. Finally some low frequency and low J lines of pyrrole were measured under high resolution by BOLTON and BROWN (18) in order to improve the determination of the ^{14}N -quadrupole coupling constants.

EXPERIMENTAL DETAILS

Dry compounds were purchased commercially (Riedel-de-Haën, Seelze, F.R.G. for pyridine, and Fluka AG, Buchs, Switzerland for the two others) and were used without further treatment. The measurements were carried out with a waveguide-type mm-wave spectrometer with superheterodyne detection. It can either be source-modulated or operated as a video spectrometer. In both cases, it is controlled by a computer which accumulates the spectrometer signal, allows digital filtering and calculates the line frequencies. Details of this instrument have been reported elsewhere (19). All spectra were measured at room temperature. For pyrrole and pyridine, no splitting of the lines due to the ^{14}N nuclear quadrupole interaction was seen.

ANALYSIS

The assignment was easy because the spectra are intense and because the molecules are rather rigid. Moreover there are only μ_a -type transitions. First approximate spectra were predicted using the centimeter-wave constants (11,14,16). Then higher J transitions were identified by the "bootstrap" method as described by Kirchhoff (20). The newly measured transitions are listed in Tables I to III. For furan 150 new transitions with $J \leq 54$ and $K_+ \leq 37$ have been measured. For pyrrole the number of new measurements is 92 with $J \leq 58$ and $K_+ \leq 36$. For pyridine 78 new transitions with $J \leq 60$ and $K_+ \leq 36$ have been measured.

To derive the molecular constants from the experimental spectra a weighted least-squares program based on the Hamiltonian of Watson (21) was used. The microwave data of Refs (11,13,14,16,17 and 18) were also taken into account. Different representations and reductions were tried. The best results were obtained with the representation III^F and the S-reduction in a notation due to Van Eijck (22) and to Typke (23), who also had coded the program. These results are presented in Table IV. As it is sometimes observed, the quality of the fit depends significantly on the choices of the reduction and of the representation (24). See Table V where the variations of the standard frequency deviations are displayed. The maximum correlation coefficient is found for the S-reduction, representation III^F between δ_J and R'_6 ; it is -0.998; -0.997 and -0.993 for furan, pyrrole and pyridine. For the A-reduction representation I^F , the maximum correlation coefficient is lower, and it is between Δ_J and Δ_{JK} ; the corresponding values are: -0.959; -0.918; -0.988.

These molecules are planar. Indeed the inertial defects are very small: see Table VI. For a planar molecule the determinable centrifugal distortion constant T_2 may be calculated from the relation $T_2 = CT_1 + (A+B)T_{CC}$. The values found in kHz for $T_2/(A+B+C)$ are 1.2803; 1.0929 and 0.4208 for furan, pyrrole and pyridine respectively. They are in good agreement with the experimental values (Table VI).

DISCUSSION

In recent years there has been a great deal of research in the field of ab initio calculation of molecular force fields (25). Successful predictions of the vibrational spectrum of medium-sized molecules are obtained if the computed force constants are multiplied by some empirical scaling factors. These multiplicative constants can be either optimized on the experimental vibrational spectrum or transferred from other molecules having similar bonds. But experimental force fields are generally well known only for small molecules whereas there is in principle no difficulty to determine the centrifugal distortion constants of a complex molecule. Additional information for the scaling procedure could be obtained from the centrifugal distortion constants. It is remarkable (and deplorable) that these simple quantities are seldom published in papers dealing with force fields.

As the theoretical force fields of furan (7), pyrrole (8) and pyridine (9,10) have already been calculated, we have made a comparison of the theoretical and experimental centrifugal distortion constants.

The reference geometry and the internal coordinates were taken from the original works on the calculation of the force fields (9,10). The theoretical and experimental determinable parameters of Watson (21) are compared in Table VI. The agreement is very satisfactory (deviations smaller than 5%) for pyrrole and pyridine for which the force field was calculated by the ab-initio gradient method at the Hartree-Fock level using the 4-21 basis set of contracted Gaussian (8-10). For furan the force field was calculated by the semi-empirical CNDO/2 method (7), nevertheless the agreement is nearly as good.

If, instead of the T constants, the usual constants D or Δ are compared the situation is more complicated. The situation for furan is definitely worse. In the S-reduction, representation III^F; D'_J , D'_{JK} and D'_K are well reproduced but R'_6 and δ'_J show large deviations. On the other hand, in the A-reduction, representation I^F, it is Δ_{JK} which the less well calculated. In this respect, it is interesting to mention that the T-constants calculated from different representations and reductions may show deviations an order of magnitude greater than their standard deviations. This could be due to the planarity defect. It may be noted that, in all cases, the agreement is the worse for the most correlated parameters. So it is difficult to know whether the discrepancy has its origin in the quantum chemical calculation or in the fitting process of the experimental spectrum.

The inertial defects $\Delta = I_c - I_b - I_a$ may also be calculated from the force fields. The results are not satisfactory (see Table VI). The relative deviations are considerable, but the calculated inertial defects are a sum of many terms the order of magnitude of which is 0.5 uA^2 . Errors of a few per cents in these terms are sufficient to explain the discrepancies. However the inertial defect is a very sensitive test for the quality of a force field.

In conclusion the theoretical force fields, especially the ab-initio ones, allow to calculate with a good accuracy the T constants for furan, pyrrole and pyridine. But more work (experimental and quantum chemical) is needed on other molecules to see whether this conclusion can be generalized and to better understand the reasons of eventual differences between theoretical and experimental centrifugal distortion constants.

ACKNOWLEDGEMENTS

This investigation has been supported in part by the Centre National de la Recherche Scientifique (ATP PCMI) and by the EPR Nord/Pas-de-Calais.

REFERENCES

- (1) F. COMBES, M. GERIN, F. CLAUSSET, P.J. ENCRENAZ, G. WLODARCZAK and A. WOOTTEN
Astron.Astrophys. (accepted)
- (2) P. THADDEUS, S.E. CUMMINS, and R.A. LINKE, *Astrophys.J.* 283, L45 (1984).
- (3) P. THADDEUS, J.M. VRITLEK, and C.A. GOTTLIEB, *Astrophys.J.* 299, L63-66 (1985)
- (4) M.N. SIMON, and M. SIMON, *Astrophys.J.* 184, 757-761 (1973).
- (5) P.C. MYERS, P. THADDEUS, and R.A. LINKE, *Astrophys.J.* 241, 155-157 (1980).
- (6) M.L. KUTNER, D.E. MACHNIK, K.D. TUCKER, and R.L. DICKMAN, *Astrophys.J.* 242,
541-544 (1980).
- (7) J. BANKI, F. BILLES, and A. GROFCSIK, *Acta Chim.Hung.* 116, 283-292 (1984).
- (8) Y. XIE, K. FAN, and J.E. BOGGS, *Mol.Phys.* 58, 401-411 (1986).
- (9) G. PONGOR, P. PULAY, G. FOGARASI, and J.E. BOGGS, *J.Am.Chem.Soc.* 106,
2765-2769 (1984).
- (10) G. PONGOR, G. FOGARASI, J.E. BOGGS, and P. PULAY, *J.Mol.Spectrosc.* 114,
445-453 (1985).
- (11) F. MATA, M.J. QUINTANA, and G.O. SØRENSEN, *J.Mol.Struct.* 42, 1-5 (1977)
- (12) G.O. SØRENSEN, L. MAHLER, and N. RASTRUP-ANDERSEN, *J.Mol.Struct.* 20,
119-126 (1974).
- (13) N. HEINEKING, H. DREIZLER, and R. SCHWARZ, *Z. Naturforsch.* 41a, 1210-1213
(1986).
- (14) F. MATA, M.C. MARTIN, and G.O. SØRENSEN, *J.Mol.Struct.* 48, 157-163 (1978).
- (15) M.H. SIRVETZ, *J.Chem.Phys.* 19, 1609-1610 (1951).

- (16) G.R. TOMASEVICH, K.D. TUCKER, and T. THADDEUS, J.Chem.Phys. 59, 131-135 (1973).
- (17) L. NYGAARD, J.T. NIELSEN, J. KIRCHHEIMER, G. MALTESEN, J. RASTRUP-ANDERSEN, and G.O. SØRENSEN, J.Mol.Struct. 3, 491-506 (1969).
- (18) K. BOLTON, and R.D. BROWN, Anstr.J.Phys. 27, 143-146 (1974).
- (19) J. BURIE, D. BOUCHER, J. DEMAISON, and A. DUBRULLE, J.Phys. (Orsay) 43, 1319-1325 (1982).
- (20) W.H. KIRCHHOFF, J.Mol.Spectrosc. 41, 333-380 (1972)
- (21) J.K.G. WATSON, in "Vibrational Spectra and Structure" (J.R. Durig, Ed.) Vol.6, Elsevier, Amsterdam, 1977.
- (22) B.P. VAN ELJCK, J.Mol.Spectrosc. 53, 246-249 (1974).
- (23) V. TYPKE, J.Mol.Spectrosc. 63, 170-179 (1976).
- (24) J.H. CARPENTER, J.Mol.Spectrosc. 46, 348-357 (1974).
- (25) B.A. HESS, L.J. SCHAAD, P. CARSKY, and R. ZAHRADNIK, Chem.Rev. 86, 709-730 (1986).

TABLE IV : Rotational Centrifugal Distortion Constants and Correlation Matrix^a

Furan

A' (MHz)	9447.12360(32)	1.000									
B' (MHz)	9246.74437(31)	0.926	1.000								
C' (MHz)	4670.82458(40)	0.145	0.257	1.000							
D' _J (kHz)	3.33431(40)	0.872	0.849	0.071	1.000						
D' _{JK} (kHz)	-5.26547(64)	-0.241	-0.205	0.561	-0.332	1.000					
D' _K (kHz)	2.28375(81)	-0.415	-0.275	0.421	-0.464	-0.024	1.000				
δ _J (kHz)	0.05191(23)	0.154	-0.068	-0.330	0.163	-0.349	-0.342	1.000			
R' ₆ (kHz)	0.042605(187)	-0.139	0.064	0.319	-0.158	0.349	0.324	-0.998	1.000		
H' _{JK} (mHz)	-6.11 (24)	0.038	-0.110	0.005	-0.035	0.545	-0.656	0.387	-0.373	1.000	
H' _{KJ} (mHz)	6.14 (71)	-0.289	-0.109	0.507	-0.339	0.266	0.838	-0.633	0.615	-0.625	1.000
σ (kHz)	33										
Number of lines	212										

Pyrrrole

A' (MHz)	9130.63231(96)	1.000									
B' (MHz)	9001.36348(93)	0.929	1.000								
C' (MHz)	4532.10977(97)	-0.036	-0.011	1.000							
D' _J (kHz)	2.92631(113)	0.913	0.910	-0.090	1.000						
D' _{JK} (kHz)	-4.65102(147)	-0.272	-0.269	0.643	-0.274	1.000					
D' _K (kHz)	2.0282(25)	-0.619	-0.596	0.488	-0.713	0.147	1.000				
δ _J (kHz)	0.06348(90)	0.108	0.072	-0.102	0.137	-0.131	-0.137	1.000			
R' ₆ (kHz)	0.02044(76)	-0.092	-0.084	0.093	-0.135	0.121	0.132	-0.997	1.000		
H' _{JK} (mHz)	-4.93 (49)	0.253	0.224	-0.190	0.331	0.232	-0.751	0.336	-0.332	1.000	
H' _{KJ} (mHz)	5.17 (191)	-0.470	-0.447	0.645	-0.562	0.510	0.849	-0.229	0.219	-0.685	1.000
σ (kHz)	62										
Number of lines	140										

Pyridine

A' (MHz)	6039.24716(45)	1.000									
B' (MHz)	5804.90738(44)	0.918	1.000								
C' (MHz)	2959.21027(43)	0.636	0.688	1.000							
D' _J (kHz)	1.34674(30)	0.844	0.846	0.742	1.000						
D' _{JK} (kHz)	-2.24809(22)	-0.070	-0.028	0.052	-0.135	1.000					
D' _K (kHz)	1.01372(26)	-0.253	-0.236	0.165	-0.067	-0.737	1.000				
δ _J (kHz)	-0.00431(29)	0.183	0.083	0.095	0.257	-0.423	0.158	1.000			
R' ₆ (kHz)	-0.02282(24)	-0.168	-0.108	-0.100	-0.260	0.407	-0.144	-0.993	1.000		
σ (kHz)	46										
Number of lines	183										



a) S-reduction, representation III^F, standard errors in parentheses, shown in units of the last digit.

TABLE V : Standard frequency deviations of the fits (kHz)

	furan	pyrrole	pyridine
S-reduction representation I ^r	60	96	80
S-reduction representation III ^r	33	62	46
A-reduction representation I ^r	40	84	47
A-reduction representation III ^r	86	72	66



TABLE VI : Comparison of Centrifugal Distortion Constants^a

	Furan		Pyrrole		Pyridine	
	exp ^b	calc. ^c deviation	exp ^b	calc. ^c deviation	exp ^b	calc. ^c deviation
<u>determinable parameters</u>						
- T _{aa}	3.3353(9)	3.651 8.2%	3.012(4)	3.070 1.9%	1.3838(12)	1.363 1.5%
- T _{bb}	3.1453(4)	3.090 1.8%	2.759(1)	2.823 2.3%	1.4010(3)	1.448 3.3%
- T _{cc}	0.3526(4)	0.356 1.0%	0.3035(7)	0.305 0.5%	0.1124(3)	0.114 1.4%
- T _l	4.993(2)	5.530 9.7%	4.251(5)	4.309 1.4%	1.6552(16)	1.724 4.2%
- T ₂ /(A+B+C)	1.2785(6)	1.3904 8.0%	1.090(2)	1.1060 1.5%	0.4201(4)	0.4358 3.7%
- Δ _d	0.0487	0.0617 21%	0.0162	0.0243 33%	0.0386	0.0562 31%
<u>S-reduction, representation III^r</u>						
D _J '	3.3343(4)	3.553 6.2%	2.926(1)	2.981 1.8%	1.3467(3)	1.372 2.2%
D _{JK} '	-5.2655(6)	-5.677 7.2%	-4.651(2)	-4.739 1.9%	-2.2481(2)	-2.290 1.8%
D _K '	2.2838(8)	2.480 7.9%	2.028(3)	2.063 1.7%	1.0137(3)	1.032 1.8%
δ _J	0.0519(2)	0.140 63%	0.0635(9)	0.0618 2.7%	-0.0043(3)	-0.0213 51%
R ₆ '	0.0426(2)	0.0913 53%	0.0204(8)	0.0174 15%	-0.0228(2)	0.0169 26%
<u>A-reduction, representation I^r</u>						
Δ _J	1.7489(4)	1.723 1.5%	1.5318(7)	1.564 2.1%	0.7567(3)	0.781 3.2%
Δ _{JK}	-0.2645(15)	0.361 236%	-0.341(4)	-0.383 12%	-0.6149(13)	-0.619 0.7%
Δ _K	1.880(2)	1.567 17%	1.810(8)	1.889 4.4%	1.242(2)	1.201 3.3%
δ _J	0.69831(12)	0.6835 2%	0.6146(3)	0.6295 2.4%	0.32221(5)	0.3335 3.5%
δ _K	1.3110(5)	1.564 38%	1.1087(2)	1.1131 0.4%	0.4822(7)	0.5092 5.6%

a) All values in kHz

b) Derived from the rotational spectrum

c) Calculated from the theoretical force field.

d) Inertial defect.



Bibliographie

- (29VAN) J.H. VAN VLECK, Phys. Rev. 15, 479 (1929).
(29WAN) S.C. WANG, Phys. Rev. 34, 243 (1929).
(37BRO) L.O. BROCKWAY, J. Phys. Chem. 41, 185 (1937).
(36WIL) E. BRIGHT-WILSON, J.B. HOWARD,
J. Chem. Phys. 4, 262 (1936).
(39GLO) G. GLOCKLER, G.R. LEADER,
J. Chem. Phys. 7, 382 (1939).
(39JAH) H.A. JAHN, Phys. Rev. 56, 680 (1939).
(40DAR) B.T. DARLING, D.M. DENNISON,
Phys. Rev. 57, 128 (1940).
(49STE) H.B. STEWART, H.H. NIELSEN,
Phys. Rev. 75, 640 (1949).
(50LOW) W. LOW, C.H. TOWNES, Phys. Rev. 79, 224 (1950).
(51NIE) H.H. NIELSEN, Rev. Mod. Phys. 23, 90 (1951).
(52LID) D.R. LIDE, J. Amer. Chem. Soc. 74, 3548 (1952).
(56MEA) J.H. MEAL, S.R. POLO, J. Chem. Phys. 24, 1119 (1956).
(57LID) D.R. LIDE, J.R. MANN, D.E. MANN,
J. Chem. Phys. 26, 734 (1957).
(58AMA) G. AMAT, L. HENRY, Cah. Phys. 12, 273 (1958).
(59POR) S.P.S. PORTO, J. Mol. Spectrosc. 3, 248 (1959).
(61HIR) E. HIROTA, J. Mol. Spectrosc. 7, 242 (1961).
(61OKA) T. OKA, Y. MORINO, J. Mol. Spectrosc. 6, 472 (1961).
(63LAU) V.W. LAURIE, D.T. PENCE,
J. Mol. Spectrosc. 10, 155 (1963).
(63MAR) D.W. MARQUARDT,
J. Soc. Ind. Appl. Math. (SIAM) 11, 431 (1963).
(65DRE1) H. DREIZLER, G. DENDL, Z. Naturforsch. 20, 30 (1965).
(65DRE2) H. DREIZLER, H.D. RUDOLPH,
Z. Naturforsch. 20, 749 (1965).
(66MOR) Y. MORINO, S. SAITO,
J. Mol. Spectrosc. 19, 435 (1966).
(66WAT) J.K.G. WATSON, J. Chem. Phys. 45, 1360 (1966).
(67BAK) J.G. BAKER dans "Spectroscopic techniques"
Ed. D.H. Martin
North Holland Publishing Company, Amsterdam (1967).
(67WAT) J.K.G. WATSON, J. Chem. Phys. 46, 1935 (1967).
(67OKA) T. OKA, J. Chem. Phys. 47, 5410 (1967).
(68WAT) J.K.G. WATSON, J. Chem. Phys. 48, 4517 (1968).

- (69BEV) P.R. BEVINGTON, "Data Reduction and error analysis for physical sciences", McGraw Hill, N.Y., 1969.
- (69LUN) A.C. LUNTZ, J. Chem. Phys. 50, 1109 (1969).
- (69SNY) L.E. SNYDER, T.H. EDWARDS,
J. Mol. Spectrosc. 31, 347 (1969).
- (69TAN) T. TANAKA, Y. MORINO,
J. Mol. Spectrosc. 32, 430 (1969).
- (70CHA) T.Y. CHANG, T. BRIDGES,
Opt. Commun. 1, 423 (1970).
- (70HIR) E. HIROTA, T. TANAKA, K. SAKAKIBARA,
Y. OHASHI, Y. MORINO,
J. Mol. Spectrosc. 34, 222 (1970).
- (70TAN) T. TANAKA, Y. MORINO,
J. Mol. Spectrosc. 33, 538 (1970).
- (71NAK) T. NAKAGAWA, Y. MORINO,
J. Mol. Spectrosc. 38, 84 (1971).
- (71TYP) V. TYPKE, Z. Naturforsch. 26, 1775 (1971).
- (72KIR) W. KIRCHHOFF, J. Mol. Spectrosc. 41, 333 (1972).
- (72KUK) S.G. KUKOLICH, A.C. NELSON,
J. Chem. Phys. 56, 4446 (1972).
- (72MIL) I.M. MILLS
dans "Molecular Spectroscopy : Modern Research"
eds K.N. RAO, C.W. MATHEWS,
Academic Press, New York (1972).
- (72MOR) Y. MORINO, S. SAITO,
dans "Molecular Spectroscopy : Modern Research"
eds K.N. RAO, C.W. MATHEWS,
Academic Press, New York (1972).
- (72PIC) H.M. PICKETT, J. Chem. Phys. 56, 1715 (1972).
- (73KUK) S.G. KUKOLICH, J.H.S. WANG, D.J. RUBEN,
J. Chem. Phys. 58, 5474 (1973).
- (73OKA) T. OKA, J. Mol. Spectrosc. 48, 503 (1973).
- (73SUZ) I. SUZUKI, T. SHIMANOUCI,
J. Mol. Spectrosc. 46, 130 (1973).
- (74VAN) B.P. VAN EIJCK, J. Mol. Spectrosc. 53, 246 (1974).
- (75CAM) C. CAMY-PERET, J.M. FLAUD, Thèse, Paris (1975).
- (75GAM) L.A. GAMSS, A.M. RONN, Chem. Phys. 9, 319 (1975).
- (75HIR) E. HIROTA, M. SAHARA,
J. Mol. Spectrosc. 56, 21 (1975).
- (76DET) T.A. DETEMPLE, E.J. DANIELEWICZ,
IEEE J. Quantum. Electron. 12, 40 (1976).

- (76HOD1) D.T. HODGES, F.B. FOOTE, R.D. REEL,
Appl. Phys. Lett. 29, 662 (1976).
- (76HOD2) D.T. HODGES, J.R. TUCKER, T.S. HARTWICK,
Infrared. Phys. 16, 175 (1976).
- (76KOU) J.A. KOUTCHER, R.H. LARKIN,
J.R. WILLIAMS, S.G. KUKOLICH,
J. Mol. Spectrosc. 60, 373 (1976).
- (76TYP) V. TYPKE, J. Mol. Spectrosc. 63, 170 (1976).
- (77DEM) J. DEMAISON, D. SCHWOCH, B.T. TAN, H.D. RUDOLPH,
J. Mol. Spectrosc. 68, 97 (1977).
- (77DER) J.C. DEROUCHE, Thèse, Orsay, (1977).
- (77KAW) K. KAWAGUCHI, T. TANAKA,
J. Mol. Spectrosc. 68, 125 (1977).
- (77TAN) A. TANAKA, A. TANIMOTO, N. MURATA,
M. YAMANAKA, H. YOSHINAGA,
Opt. Commun. 22, 17 (1977).
- (78BLO) C.E. BLOM, A. MULLER, J. Mol. Struct. 46, 93 (1978).
- (78DAN) D. DANGOISSE, A. DELDALLE, P. GLORIEUX,
J. Chem. Phys. 69, 5201 (1978).
- (78DANI) E.J. DANIELEWICZ, C.O. WEISS,
IEEE J. Quantum. Electron. 14, 705 (1978).
- (78HIR1) E. HIROTA, J. Mol. Spectrosc. 69, 409 (1978).
- (78HIR2) E. HIROTA, J. Mol. Spectrosc. 71, 145 (1978).
- (79BUN) P. BUNKER dans "Molecular Symmetry and Spectroscopy"
Academic Press - New York (1979).
- (79DANI) E.J. DANIELEWICZ, T.A. GALANTOWICZ, F.B. FOOTE,
R.D. REEL, D.T. HODGES, Opt. Lett. 4, 280 (1979).
- (79SCA) A. SCALABRIN, K.M. EVENSON,
Opt. Lett. 4, 277 (1979).
- (80ARI) E. ARIMONDO, M. INGUSCIO, A. MORETTI,
M. PELLEGRINO, F. STRUMIA,
Opt. Lett. 5, 496 (1980).
- (80BOU) D. BOUCHER, Thèse, Lille, (1980).
- (80DAN1) D. DANGOISSE, Thèse, Lille, (1980).
- (80DAN2) D. DANGOISSE, P. GLORIEUX,
Opt. Commun. 32, 246 (1980).
- (80KON) S. KONDO, T. NAKANAGA, S. SAEKI,
J. Chem. Phys. 73, 5409 (1980).
- (80PET) F.R. PETERSEN, A. SCALABRIN, K.M. EVENSON,
Int. J. IR and Mm Waves 1, 111 (1980).

- (81JUL) F. JULIEN, J.M. LOURTIOZ,
Opt. Commun. 38, 294 (1981).
- (82BUR) J. BURIE, D. BOUCHER, J. DEMAISON, A. DUBRULLE,
J. Phys. 43, 1319 (1982).
- (82PAP) D. PAPOUSEK, M.R. ALIEV,
dans "Molecular vibrationnal-rotational spectra"
Elsevier, Amsterdam (1982).
- (82PET) J.C. PETERSEN, G. DUXBURY,
Int. J. IR and Mm Waves 3, 607 (1982).
- (83BES) G. BESTMANN, H. DREIZLER, E. FLIEGE, W. STAHL,
J. Mol. Struct. 97, 215 (1983).
- (83BIR) F.W. BIRSS, J. Mol. Spectrosc. 99, 133 (1983).
- (83PET) J.C. PETERSEN, D. IGNER, G. DUXBURY,
J. Mol. Spectrosc. 100, 396 (1983).
- (84BEN) E.K. BENICHOU, Thèse de 3^e Cycle, Orsay (1984).
- (84DAN) E.J. DANIELEWICZ, Review of IR-MM waves, vol. 2,
eds. K.J. Button, M. INGUSCIO, F. STRUMIA,
Plenum Press, New York (1984)
- (84GOR) W. GORDY, R.L. COOK
dans "Microwave Molecular Spectra"
Wiley Interscience, New York (1984).
- (84MER) G. MERKLE, J. HEPPNER, Opt. Lett. 9, 542 (1984).
- (85DER) J.C. DEROUCHE, E.K. BENICHOU,
Opt. Commun. 54, 23 (1985).
- (85IOL) N. IOLI, G. MORUZZI, F. STRUMIA, F. D'AMATO,
Int. J. IR and Mm Waves 6, 1017 (1985).
- (85KNE) F.K. KNEUBUHL Opt Acta 32, 1055 (1985).
- (85LAC) J.L LACHAMBRE, P. BERNARD, M. GAGNE,
IEEE J. Quantum. Electron. 21, 282 (1985).
- (85SCA) A. SCALABRIN, J. TOMASELLI, D. PEREIRA,
K.M. EVENSON, F.R. PETERSEN, L. ZINK, D.A. JENNINGS,
Int. J. IR and Mm Waves 6, 973 (1985).
- (85STA) W. STAHL, G. BESTMANN, H. DREIZLER,
U. ANDRESEN, R. SCHWARZ,
Rev.Sci.Instrum., 56, 1759 (1985).
- (86BOC) R. BOCQUET, Thèse de 3^e Cycle, Lille (1986).
- (86DEN) M. DENIS, Thèse de 3^e Cycle, Lille (1986).
- (86DER) J.C. DEROUCHE, E.K. BENICHOU,
G. GUELACHVILI, J. DEMAISON,
Int. J. IR and Mm Waves 7, 1653 (1986).
- (86DRE) H. DREIZLER, Mol. Phys. 59, 1 (1986).

- (86ING) M. INGUSCIO, G. MORUZZI, K.M. EVENSON, D.A JENNINGS,
J. Appl. Phys. 60, 161 (1986).
- (86PIA) G.P. PIAU, Thèse de 3^e Cycle, Lille (1986).
- (86REA) W.G. READ, E.A. COHEN, H.M. PICKETT,
J. Mol. Spectrosc. 115, 316 (1986).
- (87DER) J.C DEROCHE, Communication personnelle.
- (87GAD) J. GADHI et al. Z. Naturforsch. Sous presse.
- (87MAR) E. MARIAGE, Thèse de 3^e Cycle, Lille (1987).

RESUME

Le difluorométhane (CH_2F_2) est une molécule remarquable par le nombre et la puissance des émissions submillimétriques qu'elle engendre sous l'action d'un pompage optique par laser à CO_2 .

Nous avons étudié son spectre de rotation à l'aide des techniques de spectroscopie centimétrique par transformée de FOURIER, millimétrique et submillimétrique.

Ce travail est rendu difficile par la présence de plusieurs interactions intervibrationnelles connectant les quatre états de vibration situés dans la bande d'émission du laser à CO_2 .

Après avoir présenté le bilan des études antérieures, nous rappelons les interprétations théoriques de ces interactions. Nous nous sommes intéressés plus particulièrement à l'interaction de CORIOLIS et à son étude dans les toupies asymétriques.

La partie expérimentale comprend la description des spectromètres utilisés, ainsi que le détail d'une expérience de double résonance infrarouge-microonde intracavité testée avec succès sur la raie 9R6 du laser à C^{14}O_2 .

L'analyse complète de la distorsion centrifuge menée pour les états fondamentaux de vibration des variétés isotopiques $^{12}\text{CH}_2\text{F}_2$ (jusqu'à 1000 GHz) et $^{13}\text{CH}_2\text{F}_2$, nous a permis, pour la première, de tester les identifications déjà connues d'émissions submillimétriques conduisant ainsi à de nouvelles attributions.

L'état de vibration $v_4=1$ a été étudié jusqu'à 610 GHz et l'ensemble des constantes de rotation et de distorsion centrifuge a pu être déterminé.

Notre étude de la tétrade V3-V7-V9-2V4 fait apparaître que l'impossibilité de modéliser l'interaction V3-V9 par une simple résonance de CORIOLIS résulte de la perturbation de l'état V3 par l'état 2V4 (auquel aucune émission submillimétrique n'a pu être attribuée), plutôt que par l'état V7.

Mots-clés : difluorométhane - émission submillimétrique -
spectroscopie submillimétrique -
interaction de CORIOLIS - interaction de FERMI -
double résonance infrarouge microonde.

