

50376
1989
23



50376
1989

N° d'ordre : 333 23

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE
LILLE FLANDRES ARTOIS

pour obtenir le titre de

DOCTEUR

spécialité

"Physique de la Matière et du Rayonnement"

par

Jamal GADHI

SPECTROSCOPIE MILLIMETRIQUE
HAUTE RESOLUTION
DE MOLECULES LINEAIRES OU SYMETRIQUES

soutenue le 14 mars 1989 devant la Commission d'Examen

M. G. JOURNEL,	Professeur à l'USTL Flandres Artois,	Président
M. C. ALAMICHEL,	Directeur de Recherche au CNRS,	Rapporteur
M. M. BOGEY,	Chargé de Recherche au CNRS,	Rapporteur
M. D. DANGOISSE,	Maître de Conférence à l'USTL Flandres Artois,	Examineur
M. J. DEMAISON,	Directeur de Recherche au CNRS,	Examineur

Ce travail a été effectué dans le laboratoire de Spectroscopie Hertzienne de l'Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres Artois, Unité Associée au C.N.R.S. U.A. 249, dirigé par Monsieur le Professeur Macke.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur Journal qui me fait l'honneur de présider le jury.

Mes plus vifs remerciements vont également à Messieurs Alamichel et Bogey qui ont accepté de juger ce travail.

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

J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur Demaison qui n'a cessé de me prodiguer ses conseils depuis mon entrée au laboratoire, ce dont je le remercie infiniment.

La collaboration de Messieurs Legrand, Ségard, Wlodarczak et Van-Ingelandt m'a permis de surmonter les difficultés expérimentales et numériques rencontrées dans cette étude. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma gratitude.

Je remercie également l'équipe des techniciens du laboratoire et de l'U.F.R.

J'adresse enfin mes remerciements à ceux qui m'ont aidé dans la réalisation matérielle du présent mémoire, en particulier Madame Parsy qui a bien voulu se charger de la dactylographie du manuscrit.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION

CHAPITRE I : ETUDES THEORIQUES DE L'HAMILTONIEN QUANTIQUE D'UNE MOLECULE

A - HAMILTONIEN DE ROTATION-VIBRATION

1 - Calcul de l'énergie

a - Molécules de symétrie C_{3v}

b - Cas des molécules linéaires

B - HAMILTONIEN DE STRUCTURE HYPERFINE

1 - Hamiltonien d'interaction quadripolaire

a - Représentation matricielle de H_Q

b - Eléments de matrice de H_Q

2 - Hamiltonien d'interaction spin-rotation

3 - Interaction de rotation vibration sur le quadripole

C - EFFET STARK

1 - Elément de matrice de l'hamiltonien de l'effet Stark

2 - Cas particulier des molécules symétriques et linéaires

3 - Calcul pratique de l'effet Stark

D - DETERMINABILITE DES PARAMETRES

CHAPITRE II : ETUDES EXPERIMENTALES

INTRODUCTION

A - SPECTROMETRE A ABSORPTION SATUREE

1 - Principe de fonctionnement

2 - Description du spectromètre

3 - Méthode d'analyse

4 - Les sources de fréquences

5 - Les générateurs de tension

6 - Le traitement du signal

7 - Mesures des tensions et des fréquences

8 - Etalonnage du spectromètre

B - SPECTROMETRE MILLIMETRIQUE

- 1 - Spectromètre à double modulation
- 2 - Spectromètre vidéo.....

C - SPECTROMETRE SUBMILLIMETRIQUE A DETECTION BOLOMETRIQUE

D - SPECTROMETRE SUBMILLIMETRIQUE A DETECTION SUPERHETERODYNE.....

E - SPECTROMETRE A TRANSFORMEE DE FOURIER

CHAPITRE III : ETUDES NUMERIQUES

INTRODUCTION

A - LA METHODE DES MOINDRES CARRES

- 1 - Conditions de validité
- 2 - Propriétés de la méthode.....
- 3 - Formulation de la méthode

 - a - Méthode des moindres carrés non corrélés.....
 - b - Méthode des moindres carrés corrélés

- 4 - Tests statistiques.....

 - a - Test du caractère significatif d'un des paramètres à estimer.....
 - b - Test du χ^2
 - c - Test du terme additionnel

B - METHODE DE QUENOUILLE-TUKEY (Jackknife)

C - RESOLUTION PRATIQUE D'UN SYSTEME LINEAIRE ; PROBLEME DU
CONDITIONNEMENT

- 1 - Analyse du problème.....
- 2 - Résolution pratique

CHAPITRE IV : PUBLICATIONS

- 1 - "Millimeter-wave and Submillimeter-wave Spectroscopy of Methyl Fluoride"
J. Mol. Struct. 190, 401-407 (1988).
- 2 - "The Submillimeter-wave Spectrum of Trioxane"
J. Mol. Spectrosc. 133, 000-000 (1989).

- 3 - "Rotational Hyperfine Structure of CD₃I"
Z. Naturforsch. 42a, 1241 (1987).
- 4 - "The Microwave Spectrum of Cyanogen Iodide : Hyperfine Structure by coupling of two Nuclei and Centrifugal Distorsion Analysis"
J. Mol. Spectrosc. 129, 381-387 (1988).
- 5 - "Spectre de Rotation Millimétrique et Submillimétrique d'ICN dans l'état 0 1¹ O"
J. Phys. France 50, (1989).
- 6 - "The Dipole Moments of Methyl Bromide and Methyl Iodide"
Soumis à Chem. Phys. Lett.

CONCLUSION.....

ANNEXES

- Annexe 1 - Influence des corrélations.....
- Annexe 2 - Intensité relative des composantes hyperfines.....
- Annexe 3 - Approximants de Padé.....
- Annexe 4 - Conditionnement d'un système linéaire
- Annexe 5 - Méthode des moindres carrés corrélés

BIBLIOGRAPHIE

INTRODUCTION

La plupart des molécules symétriques (et linéaires) ont des spectres de rotation intense. De plus l'analyse de ces spectres dans l'état fondamental de vibration est très aisée. Cela explique pourquoi ces molécules ont été très étudiées dans les débuts de la spectroscopie de rotation (années 50-50). Toutefois la grande majorité des mesures a été faite dans le domaine centimétrique (ou la partie basse fréquence du domaine millimétrique dans le cas particulier du laboratoire de W. Gordy à l'université de Duke), leur précision était médiocre (0,1 à 1 MHz) et l'analyse se limitait à quelques transitions. De ce fait, seule la constante de rotation B, et, éventuellement, la constante quadripolaire, étaient déterminées avec une précision acceptable. L'ordre de grandeur des constantes quartiques de distorsion centrifuge était aussi en général obtenu.

Actuellement il est possible de mesurer des spectres de rotation de manière routinière jusqu'à plus de 400 GHz (c'est à dire dans le domaine submillimétrique). La mesure des fréquences des transitions peut s'effectuer aisément avec une grande précision: 20 à 30 kHz avec un spectromètre millimétrique superhétérodyne ; 1 à 10 kHz par spectroscopie subDoppler (jet moléculaire ou saturation). Enfin les spectroscopistes disposent maintenant d'ordinateurs puissants, de méthodes statistiques et d'algorithmes numériques efficaces pour analyser les spectres. Compte tenu de ces développements, il semble justifié de reprendre l'étude des spectres de rotation sous un jour nouveau. C'est l'objet du présent travail.

Les questions que nous avons plus particulièrement essayé de résoudre sont les suivantes:

- a) le développement en série de l'énergie de rotation suivant les puissances de $J(J+1)$ et K^2 est-il satisfaisant ? ou vaut-il mieux avoir recours à un développement du type Padé ?
- b) les termes d'ordre supérieur du Hamiltonien (constantes sextiques de distorsion centrifuge, constantes d'interaction spin-rotation, effets de la distorsion centrifuge sur le couplage quadripolaire...) peuvent-ils être aisément déterminés ?
- c) quelles sont les méthodes statistiques les mieux adaptées à l'analyse d'un spectre de rotation, en particulier en présence de structure hyperfine ?
- d) enfin le problème délicat de la mesure et de la comparaison des moments dipolaires électriques est traité dans le cas particulier de l'iodure de méthyle.

Dans un premier chapitre nous rappelons la forme du Hamiltonien utilisé pour analyser le spectre de rotation d'une molécule symétrique possédant sur son axe un noyau de spin supérieur à 1/2 et soumise, le cas échéant, à un champ électrique statique (effet Stark).

Dans un deuxième chapitre nous passons brièvement en revue les différents spectromètres utilisés pour mesurer les spectres de rotation et nous expliquons les raisons de leur choix.

Dans un troisième chapitre nous décrivons les méthodes numériques d'analyse des spectres. Après avoir résumé les méthodes usuellement utilisées, nous détaillons plus particulièrement ce qui fait l'objet de ce travail:

- l'utilisation des approximants de Padé pour calculer l'énergie de rotation.
- la méthode des moindres carrés corrélés pour déterminer les constantes de structure hyperfine.
- la méthode du "Jackknife" qui est une méthode robuste de calcul de l'écart-type des paramètres estimés.

Pour tester ces méthodes, il a fallu étudier avec soin plusieurs spectres de rotation: fluorure de méthyle dans les états $v=0$ et $v_6=1$; trioxane dans les états $v=0$, $v_7=1$ et $v_{20}=1$; iodure de méthyle- d_3 dans l'état $v=0$; et ICN dans les états $v=0$ et $v_2=1$. L'effet Stark du bromure de méthyle, de l'iodure de méthyle et de l'iodure de méthyle- d_3 ont également été analysés. Les publications relatives à ces études sont rassemblées dans la dernière partie.

CHAPITRE I
ETUDES THEORIQUES

Les états d'énergie d'une molécule polyatomique sont calculés à partir de son hamiltonien quantique. La formulation générale de celui-ci est assez complexe, c'est pourquoi il est intéressant de particulariser le problème progressivement.

On considère, dans une première étape, la molécule comme un rotateur rigide et un ensemble d'oscillateurs harmoniques ; puis, dans une seconde étape, on tiendra compte des autres interactions qu'on traite comme des perturbations.

L'hamiltonien global s'écrira alors :

$$H = H_V + H_R + H_{RV} + H_{HFS} + H_E$$

- H_R est l'hamiltonien de rotation pure, développé dans le modèle du rotateur rigide.
- H_V est l'hamiltonien de vibration dans l'approximation des oscillateurs harmoniques.
- H_{RV} est l'hamiltonien de l'interaction de rotation-vibration.
- H_{HFS} est l'hamiltonien de la structure hyperfine.
- H_E est l'hamiltonien de l'effet Stark.

A - HAMILTONIEN DE ROTATION-VIBRATION

Le développement de l'hamiltonien de rotation-vibration en mécanique classique fut donné par Wilson et Howard [36 WIL]. Son équivalent quantique a été formulé par Darling et Dennison [40 DAR], [71 AMA] :

$$H = H_R + H_V + H_{RV} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \{ \mu_{\alpha\beta} J_\alpha J_\beta - [\pi_\alpha \mu_{\alpha\beta} + \mu_{\alpha\beta} \pi_\alpha] J_\beta + \pi_\alpha \mu_{\alpha\beta} \pi_\beta \} + \frac{1}{2} \sum_{s\sigma} P_{s\sigma}^2 + U + V \tag{1-1}$$

où α et $\beta = a, b, c$. La sommation s se fait sur les modes de vibration et σ est le degré de dégénérescence.

- J_α : composantes du moment cinétique total
- π_α : composantes du moment cinétique de vibration
- l'indice σ prend la valeur 1 si la vibration est non dégénérée ; les valeurs 1 ou 2 si elle est doublement dégénérée ; 1, 2 ou 3 si elle est triplement dégénérée
- V est la fonction potentielle de vibration
- $\mu_{\alpha\beta}$ est l'élément α, β du tenseur (μ) inverse du tenseur (I) ;

$$I'_{\alpha\beta} = I_{\alpha\beta}^e - \sum_{s\sigma, s'\sigma'} \zeta_{s\sigma s'\sigma'}^\alpha Q_{s\sigma} Q_{s'\sigma'} \tag{1-2}$$

$I_{\alpha\alpha}^e$ et $I_{\alpha\beta}^e$ désignent respectivement les moments d'inertie et les produits d'inertie

de la molécule dans sa configuration d'équilibre.

$Q_{s\sigma}$ sont les coordonnées normales de la molécule

$\zeta_{s\sigma s'\sigma'}^\alpha$ sont les coefficients de couplage de Coriolis entre la vibration notée $s\sigma$ et celle notée $s'\sigma'$.

- $P_{s\sigma}$ est le moment conjugué associé à la coordonnée normale $Q_{s\sigma}$;

$$P_{s\sigma} = - \frac{i\hbar}{2\pi} \frac{\partial}{\partial Q_{s\sigma}} \tag{1-3}$$

$$U = - \frac{\hbar^2}{32 \pi^2} \sum_{\alpha} \mu_{\alpha\alpha} \quad [68 \text{ Wat}]$$

La recherche des valeurs propres de l'hamiltonien de rotation-vibration H sous sa forme (1-1) n'est pas facile.

L'hamiltonien H est alors développé par rapport aux coordonnées normales de la molécule et en fonction des puissances successives de l'opérateur moment cinétique de rotation J. La convention de Watson [82 PAP] [76 WAT] consiste à noter H_{mn} le terme du développement qui contient l'expression $(q_r, p_r)^m J_\alpha^n$ dans laquelle on utilise les opérateurs sans dimension :

$$q_r = \gamma_r^{1/2} Q_r \text{ et } p_r = \frac{P_r}{\gamma_r^{1/2} (h/2\pi)} \quad (1-4)$$

avec
$$\gamma_r = \frac{(2\pi)^2 c \omega_r}{h} = \frac{2\pi \lambda_r^{1/2}}{h}$$

On obtient l'hamiltonien de rotation-vibration H sous la forme :

$$H = \sum_{m,n} H_{mn} = H_{20} + H_{02} + H_{22} + H_{30} + H_{22} + H_{21} + H_{40} + \dots \quad (1-5)$$

- * $H_{20} = H_V$, est l'hamiltonien de vibration dans l'approximation des oscillateurs harmoniques.
- * $H_{02} = H_R$, est l'hamiltonien de rotation dans l'approximation du rotateur rigide.
- * H_{04} et H_{06} sont les hamiltoniens de distorsion centrifuge sur la rotation.
- * H_{21} est l'hamiltonien de l'interaction de Coriolis entre la rotation et la vibration.
- * H_{30} et H_{40} sont les hamiltoniens décrivant l'anharmonicité des vibrations.

En adoptant la classification de Born-Oppenheimer, on classe les termes H_{mn} suivant les puissances de χ^* :

opérateur	Born-Oppenheimer
H_{m0}	$\chi^{m-2} T_V$
H_{m2}	$\chi^{m+2} T_V$
H_{m1}	$\chi^m T_V$

T_V est de l'ordre de grandeur de l'énergie de vibration (H_{20}).

Tableau 1

$$* \chi = \left(\frac{m}{M} \right)^{1/4}$$

où m est la masse de l'électron
M est la masse du proton

1 - Calcul de l'énergie

Les premiers termes du développement (1-5) nous donnent l'hamiltonien de rotation-vibration dans l'approximation de l'oscillateur harmonique ($H_V = H_{20}$) et du rotateur rigide ($H_R = H_{02}$) ;

$$H_0 = H_R + H_V \quad (1-6)$$

avec

$$H_R = H_{02} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \frac{J_{\alpha}^2}{I_{\alpha\alpha}^e} \quad (1-6 a)$$

et

$$H_V = H_{20} = \frac{h}{4\pi} \sum_{s\sigma} \left(\frac{p_{s\sigma}^2}{(h/2\pi)^2} + q_{s\sigma}^2 \right) \lambda_s^{1/2} \quad (1-6 b)$$

Dans le cas où la molécule admet un axe de symétrie, les valeurs propres de H_R sont connues :

$$E_R^0 = (A-B) K^2 + BJ (J+1) \quad (1-7)$$

A, B sont les constantes de rotation.

Les états propres de H_R sont notés (J,K,M) avec $-J \leq K \leq J$; $-J \leq M \leq +J$.

Les valeurs propres de H_V s'écrivent :

$$E_V^0 = \frac{h}{2\pi} \sum_s \omega_s \left(v_s + \frac{d_s}{2} \right) \quad (1-8)$$

d_s est le degré de dégénérescence de la vibration s ;

$$d_s = \begin{cases} 1 & \text{si la vibration est non dégénérée} \\ 2 & \text{si la vibration est doublement dégénérée} \end{cases}$$

Les états propres de H_V sont notés $\pi_s | v_s, l_s, m_s \rangle$

où l_s est un entier tel que

$$-v_s \leq l_s \leq v_s .$$

Le calcul de l'énergie dans l'approximation de l'oscillateur harmonique et du rotateur rigide est insuffisante pour décrire le spectre des molécules étudiées. Des termes d'ordres supérieurs doivent être tenus en compte, notamment :

- l'anharmonicité des vibrations ($H_{30}+H_{40}$)
- la distorsion centrifuge quartique et sextique sur la rotation ($H_{04}+H_{06}$)
- le couplage de Coriolis entre la rotation et les vibrations (H_{21})
- les résonances rotationnelles de type I (H_{22}).

Les vecteurs propres de H_0 , $|J K M \rangle \otimes \pi |v_s, l_s, m_s \rangle$, ne sont pas vecteurs propres de H. La matrice associée à H n'est pas diagonale dans cette représentation.

Toutefois, en l'absence de champ extérieur, cette matrice va être diagonale en J et M.

La méthode de Van-Vleck [29 VAN, 71 AMA, 82 PAP] appliquée à l'hamiltonien H permet de le diagonaliser par rapport aux nombres quantiques v_s à l'ordre d'approximation désiré* .

Nielsen, Amat et Goldsmith [57 GOL, 58 AMA] ont développé, par transformation de Van Vleck, l'hamiltonien H au 4ème ordre d'approximation.

On se limite dans le développement (I-5) de l'hamiltonien H aux termes :

$$H = H_0 + H_1 + H_2 \tag{I-9}$$

avec $H_0 = H_{20}$

$$H_1 = H_{02} + H_{21} + H_{30}$$

$$H_2 = H_{22} + H_{04} + H_{06}$$

Une première transformation de Van Vleck est appliquée à H,

$$\tilde{H}^{(1)} = e^{iS_1} H e^{-iS_1} = H_0 + \tilde{H}_1^{(1)} + \tilde{H}_2^{(1)} \tag{I-10}$$

S_1 est choisi de façon que $H_0 + \tilde{H}_1^{(1)}$ soit diagonal par rapport aux nombres quantiques v_s .

Une deuxième transformation de Van Vleck appliquée à l'hamiltonien $\tilde{H}^{(1)}$ donne l'énergie au 4ème ordre d'approximation ;

* sauf en cas d'interaction de Coriolis.

$$\tilde{H}^{(2)} = e^{iS_2} \tilde{H}^{(1)} e^{-iS_2} = H_0 + \tilde{H}_1^1 + \tilde{H}_2^2 \quad (1-11)$$

où S_2 est choisi de façon à avoir $H_0 + \tilde{H}_1^1 + \tilde{H}_2^2$ diagonal par rapport aux nombres quantiques v_s .

L'hamiltonien $\tilde{H}^{(2)}$ admet des éléments non diagonaux en k , l_s et m_s selon que la molécule étudiée est asymétrique, symétrique, linéaire ou sphérique.

Une règle de sélection sur les nombres quantiques k , v_s , l_s et m_s donnée par Amat [60 AMA, 71 AMA chap. VI] permet d'identifier les éléments de matrice de $\tilde{H}^{(2)}$ non nuls pour les différents types de molécules.

a) Molécules de symétrie C_{3v} :

La règle de sélection d'Amat [60 AMA, 71 AMA] s'écrit dans le cas des molécules de symétrie C_{3v} :

$$\Delta K + \sum_t \Delta l_t = 3p \quad \text{avec } p \in \mathbf{Z} \quad (1-12)$$

Les éléments de matrices diagonaux de l'hamiltonien $\tilde{H}^{(2)}$ par rapport aux nombres quantiques caractérisant l'état de rotation-vibration sont dans le tableau 1.

Les résonances rotationnelles de type I vérifiant :

$$* \Delta K = \pm 2, \Delta l_t = \pm 2 \quad (\text{interaction de type } q_t^+)$$

$$* \Delta K = \mp 1, \Delta l_t = \pm 2 \quad (\text{interaction de type } r_t)$$

sont possibles dans ce type de molécules.

Les éléments de matrice traduisant ces interactions s'écrivent :

$$* \langle v_t, l_t, K | \tilde{H}_{22} | v_t, l_t \pm 2, K \pm 2 \rangle = \frac{q_t^+}{4} \{ [J(J+1) - K(K\pm 1)] [J(J+1) - (K\pm 1)(K\pm 2)] (v_t \pm l_t + 2) (v_t - l_t) \}^{1/2} \quad (1-13)$$

où q_t est la constante de dédoublement I. Pour des niveaux de J élevé, cette constante doit être exprimée sous forme d'un développement limité en fonction de J (et éventuellement en fonction de K) :

$$(a1) \quad \langle l_t, k | H_0 | l_t, k \rangle = \sum_s \omega_s \left(v_s + \frac{d_s}{2} \right)$$

$$(b1) \quad \langle l_t, k | \tilde{H}_{40} | l_t, k \rangle = \sum_{\substack{s, s' \\ s \leq s'}} x_{ss'} \left(v_s + \frac{d_s}{2} \right) \left(v_{s'} + \frac{d_{s'}}{2} \right) + \sum_{\substack{t, t' \\ t \leq t'}} x_{t t'} x_{l_t l_{t'}} l_t l_{t'}$$

$$(c1) \quad \langle l_t, k | \tilde{H}_{21} | l_t, k \rangle = -2A \sum_t \xi_t^z l_t k$$

$$(d1) \quad \langle l_t, k | \tilde{H}_{22} | l_t, k \rangle = - \sum_s \alpha_s^x \left(v_s + \frac{d_s}{2} \right) J(J+1) - \sum_s (\alpha_s^z - \alpha_s^x) \left(v_s + \frac{d_s}{2} \right) k^2$$

$$(e1) \quad \langle l_t, k | \tilde{H}_{23} | l_t, k \rangle = \sum_t l_t k \left[\eta_{tJ} J(J+1) + \eta_{tK} K^2 + \sum_s \eta_{ts} \left(v_s + \frac{d_s}{2} \right) + \eta_t \right]$$

$$(f1) \quad \langle l_t, k | \tilde{H}_{04} | l_t, k \rangle = -D_J^e J^2 (J+1)^2 - D_{JK}^e J(J+1) K^2 - D_K^e K^4$$

$$(g1) \quad \langle l_t, k | \tilde{H}_{06} | l_t, k \rangle = H_J^e J^3 (J+1)^3 + H_{JK}^e J^2 (J+1)^2 K^2 + H_{KJ}^e J(J+1) K^4 + H_K^e K^6$$

Tableau 1 :

Eléments de matrice de $\tilde{H}^{(2)}$ diagonaux en l_t et K

Les coefficients $x_{ss'}$, $x_{l_t l_{t'}}$, $x_{l_t l_{t'}}$, α_s^x , α_s^z , D_J^e , D_{JK}^e , D_K^e , b_o^{xx} , b_o^{zz}

sont exprimés en fonction des constantes moléculaires dans la référence [59 NIE]

$$q = q_0 - q_1 J(J+1) \quad (1-14)$$

$$\begin{aligned} < v_t, l_t, K | \tilde{H}_{22} | v_t, l_t \pm 2, k-1 > = \\ - r_t [(v_t+1)^2 - (l_t-1)^2]^{1/2} [J(J+1) - K(K+1)]^{1/2} (2K \mp 1) \end{aligned} \quad (1-15)$$

les constantes q_t^* et r_t sont celles généralement adoptées* (Papousek [82 PAP], OKA [67 OKA]). Les autres éléments de matrice non diagonaux [71 AMA] sont négligeables pour les molécules que nous avons étudiées.

La constante r_t , bien que non négligeable, n'est pas déterminable à partir de l'analyse d'un spectre de rotation. Elle modifie légèrement la valeur de la constante de rotation [Wlo 85].

Energie d'un état rovibronique :

L'hamiltonien effectif \tilde{H} de rotation-vibration est diagonal par rapport aux membres quantiques v , J et M . Pour obtenir les niveaux d'énergie de rotation-vibration, on peut soit :

- diagonaliser par rapport aux nombres quantiques (l_t, m_t et K) la matrice associée à \tilde{H} ; le programme "DIAG FC" utilisé dans ce cas a été écrit par Rémy et Bauer [75 BAU],
- ou effectuer un calcul de perturbation à l'ordre d'approximation désiré ; le programme "OPTSYM" écrit par M. Demaison permet de calculer l'énergie au troisième ordre de perturbation.

L'expression analytique de l'énergie de rotation s'écrit dans le cas :

- d'un état de vibration non dégénérée :

$$\begin{aligned} E(J, K, M) = & B_v J(J+1) + (A_v - B_v) K^2 - D_J J^2 (J+1)^2 \\ & - D_{JK} J(J+1) K^2 \\ & - D_K K^4 + H_J J^3 (J+1)^3 + H_{JK} J^2 (J+1)^2 K^2 \\ & + H_{KJ} J(J+1) K^4 + H_K K^6 . \end{aligned} \quad (1-16)$$

* Amat, Nielsen et Tarrago [71 AMA] utilisent une autre notation :
 $4F^t = q_t^*$ et $E^t = r^t$.

- d'un état de vibration doublement dégénérée :

$$\begin{aligned}
 E(J,K,M,l_t) = & B_V J(J+1) + (A_V - B_V) K^2 - 2A_V \xi K l_t - D_J J^2 (J+1)^2 \\
 & - D_{JK} J(J+1) K^2 - D_K K^4 \\
 & + \eta_{tJ} J(J+1) K l_t + \eta_{tK} K^3 l_t \\
 & + H_J J^3 (J+1)^3 + H_{JK} J^2 (J+1)^2 K^2 + H_{KJ} J(J+1) K^4 + H_K K^6 \\
 & - 4 r_t^2 (2K l_t + 1) \frac{[J(J+1) - K l_t (K l_t + 1)]}{(A_V - B_V + 2A_V \xi)} \\
 & \pm \frac{q_t}{2} J(J+1) \quad \text{si } K l_t = +1 \\
 & + \frac{q_t^2}{16} \frac{[J(J+1) - K l_t (K l_t - 1)]}{(A_V - B_V - A_V \xi) (K l_t - 1)} \quad [J(J+1) - (K l_t - 1)(K l_t - 2)] \\
 & \qquad \qquad \qquad \text{si } K l_t \neq 1 \qquad \qquad \qquad (1-17)
 \end{aligned}$$

b) Cas des molécules linéaires :

Les résultats établis dans le cas des molécules de types C_{3v} restent valables pour les molécules linéaires (symétrie $C_{\infty v}$ et $D_{\infty v}$) en imposant en plus la condition de Sayvetz $K = \sum_t l_t$ ([39 SAY], [71 AMA], [82 PAP]).

Conclusion

L'étude de l'hamiltonien de rotation montre immédiatement que la détermination précise de la constante de rotation B ainsi que des différentes constantes de distorsion centrifuge nécessite la mesure de transitions de J élevé, et ce avec la meilleure précision possible.

B - HAMILTONIEN DE LA STRUCTURE HYPERFINE :

Une attention considérable a été donnée à l'étude de la structure hyperfine dans les spectres de rotation des molécules ; elle donne des informations sur la structure électronique et sur les énergies de liaison inter-atomiques [84 GOR].

Dans un premier temps, on se limite à l'étude de la structure hyperfine des molécules dont un seul noyau a un spin $I \geq 1^*$. Le cas du couplage de deux moments cinétiques de spin ne sera pas discuté**.

Tout d'abord, si $I \geq 1$, le noyau possède un moment électrique quadripolaire qui ajoute sa contribution à un terme dipolaire magnétique.

Si maintenant $I > 1$, d'autres moments multipolaires nucléaires électriques et magnétiques sont susceptibles d'exister, d'autant plus nombreux que I a une valeur plus élevée. L'hamiltonien hyperfin a donc une structure compliquée. En pratique cependant, on peut se limiter aux hamiltoniens hyperfins dipolaires magnétique et quadripolaire électrique [84 GOR]. En effet, les moments multipolaires nucléaires d'ordre supérieur à deux donnent des contributions faibles à la structure hyperfine de la molécule, contributions qui ne sont pas observables expérimentalement avec les techniques que nous avons utilisées.

De ce fait, l'hamiltonien de la structure hyperfine s'écrira :

$$H_{HFS} = H_Q + H_{SR} + H_{SS} \quad (I-18)$$

où

- H_Q est l'hamiltonien de l'interaction quadripolaire électrique.
- H_{SR} est l'hamiltonien de l'interaction spin-rotation.
- H_{SS} est l'hamiltonien de l'interaction spin-spin.

Le terme d'interaction spin-spin ne sera pas pris en compte car ses effets sont négligeables pour les molécules étudiées (compte-tenu de la précision des mesures).

1 - Hamiltonien de l'interaction quadripolaire

L'hamiltonien de l'interaction électrostatique H_{el} entre les protons et les électrons s'écrit sous la forme d'une série d'opérateurs tensoriels irréductibles ; les moments multipolaires électriques :

* Les noyaux dont le spin n'excède pas 1/2 ont une distribution de charges symétriques ; par conséquent leur moment quadripolaire électrique est nul.

** L'analyse des transitions de J faible de ^{127}I et ^{14}N a nécessité la prise en compte des interactions quadripolaires de ^{127}I et ^{14}N . Toutefois ce traitement a été effectué à Kiel par J. Gripp.

$$H_{el} = + \sum_{l=0}^{+\infty} \vec{V}^{(l)} \cdot \vec{Q}^{(l)} \quad (1-19)$$

Le moment 2^l-polaire électrique $\vec{Q}^{(l)}$ est un opérateur tensoriel irréductible d'ordre l et de parité $(-1)^l$.

Le terme quadripolaire ($l=2$) dans le développement (1.19) est l'hamiltonien de l'interaction quadripolaire H_Q ;

$$H_Q = + \vec{V}^{(2)} \cdot \vec{Q}^{(2)} \quad (1-20)$$

* $\vec{V}^{(2)}$ est le tenseur gradient du champ électrique

* $\vec{Q}^{(2)}$ est le tenseur moment quadripolaire.

Physiquement, ce terme correspond au couplage entre le moment quadripolaire électrique nucléaire et le gradient du champ électrique $\xi(r)$ au point $r = 0^*$.

a) Représentation matricielle de H_Q

L'espace ξ des états de la molécule est le produit tensoriel de l'espace des états de rotation $\xi_R (J,K)$ et l'espace des états de spin $\xi_S (I,M_I)$;

$$\xi = \xi_R \otimes \xi_S \quad (1-21)$$

Une base de ξ sera le produit tensoriel des bases de ξ_R et ξ_S ;

$$| J,K,I,M_I \rangle = | J,K \rangle \otimes | I,M_I \rangle \quad (1-22)$$

La base $| J,K,I,M_I \rangle$ est adaptée à l'étude des moments cinétiques individuels J et I . C'est le cas où un champ électrique intense E appliqué à la molécule rompt le couplage entre J et I (effet Stark ; paragraphe C).

$$* \sum_{m=-2}^{+2} (-1)^m V_m^{(2)} Q_m^{(2)} = \sum_{i,j} \left[\frac{\partial^2 V}{\partial x^i \partial x^j} \right]_{r=0} \sum_{n=1}^N q_n x_n^i x_n^j$$

La base adaptée à l'étude du couplage entre J et I est formée des vecteurs propres $| J, I, F, M_F \rangle$ communs à $\{ J^2, I^2, F^2, F_z \}$ ($F = J+I$ est le moment cinétique total de la molécule, F_z sa projection sur l'axe z).

b) Eléments de matrice de H_Q dans la base couplée

L'énergie de couplage quadripolaire est insuffisante pour changer l'état de spin du noyau ; par conséquent la matrice énergie associée à H_Q sera diagonale en I.

L'élément de matrice de H_Q entre les états $| \tau, J, I, F, M_F \rangle$ et $| \tau', J', I, F', M'_F \rangle$ s'écrit :

$$\langle \tau', J', I, F', M'_F | H_Q | \tau, J, I, F, M_F \rangle = \delta_{FF'} \delta_{M'_F M_F} (-1)^{J+I+F+1} \quad [84 \text{ GOR}]$$

$$\left\{ \begin{matrix} F & I & J' \\ 2 & J & I \end{matrix} \right\} \langle \tau' J' || V^{(2)} || \tau, J \rangle \langle I || Q^{(2)} || I \rangle \quad (1-23)$$

Le théorème de Wigner-Eckart permet de calculer les valeurs des constantes $\langle \tau' J' || V^{(2)} || \tau, J \rangle$ et $\langle I || Q^{(2)} || I \rangle$ dites respectivement élément de matrice réduit du tenseur gradient du champ $V^{(2)}$ et élément de matrice réduit du tenseur moment quadripolaire.

i) Elément de matrice réduit $\langle I || Q^{(2)} || I \rangle$:

Le moment quadripolaire du noyau dans un état ψ est défini par :

$$Q(\psi) = \sum_{p=1}^Z \int e (3 z_p^2 - r_p^2) |\psi(r_1, \dots, r_A)|^2 d^3 r \quad (1-24)$$

(A = nombre de nucléons)

La valeur maximale de $Q(\psi)$ le long de l'axe z est notée Q et est dite moment quadripolaire nucléaire ; par convention* on écrit :

$$\frac{eQ}{2} = \langle I, M_I = I | Q_0^{(2)} | I, M_I = I \rangle \quad (1-25)$$

* Cette convention est la plus adoptée dans la littérature. Signalons l'existence d'une autre convention :

$$Q = \langle I, M_I = I | Q_0^{(2)} | I, M_I = I \rangle \quad [55 \text{ RAM}]$$

[64 TIN]

ceci permet d'écrire l'élément de matrice réduit $\langle I || Q^{(2)} || I \rangle$ sous la forme (Théorème de Wigner-Eckart appliquée à la relation II.2.7)

$$\langle I || Q^{(2)} || I \rangle = eQ f(I) \quad (1-26)$$

où
$$f(I) = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} I & I & 2 \\ -I & I & 0 \end{pmatrix}^{-1} = \left[\frac{(2I+3)(2I+2)(2I+1)}{8I(2I-1)} \right]^{1/2}$$

ii) Élément de matrice réduit $\langle \tau' J' || V^{(2)} || \tau, J \rangle$:

Par définition, les constantes $q_{J'J}$ de couplage du gradient du champ électrique s'écrivent :

$$q_{J'J} = 2 \langle \tau' J' M_{J'} = J | V_o^{(2)} | \tau, J, M_J = J \rangle \quad (1-27)$$

Ceci donne :

$$\langle \tau' J' || V^{(2)} || \tau, J \rangle = \frac{q_{J'J}}{2} \frac{1}{\begin{pmatrix} J & 2 & J' \\ J & 0 & -J \end{pmatrix}} \quad (1-28)$$

et par conséquent les éléments de matrice de H_Q dans la base couplée vont s'écrire :

$$\langle \tau' J' I F | H_Q | \tau J I F \rangle = (-1)^{J+I+F} eQ q_{J'J} f(J') g(I) \begin{Bmatrix} F & I & J' \\ 2 & J & I \end{Bmatrix} \quad (1-29)$$

avec

$$f(J') = \frac{1}{2 \begin{pmatrix} J & 2 & J' \\ J & 0 & -J \end{pmatrix}} ; \quad g(I) = \frac{1}{2 \begin{pmatrix} I & I & 2 \\ -I & I & 0 \end{pmatrix}}$$

Les constantes $eQ q_{J'J}$ sont appelées les constantes de couplage quadripolaire de l'état rotationnel $|\tau, J \rangle$.

Les constantes $q_{J'J}$, initialement définies par rapport à des axes fixes dans l'espace, dépendent du type de molécule linéaire, rotateur symétrique ou asymétrique. On les exprime dans une base définie par les axes principaux d'inertie (x', y', z') de la molécule ;

$$q_{J'J} = 2 \sum_{q'=-2}^{+2} (-1)^{-q'} V_{q'}^{(2)} \langle \tau' J' J | D_{o,-q'}^{(2)} | \tau J' J \rangle \quad (1-30)$$

où $D_{o,q}^{(2)}$ sont les composantes de l'opérateur de rotation.

iii) Cas particulier des molécules symétriques ($\tau=K, \tau'=K'$) dans un état de vibration non dégénéré :

Dans ce cas, seule la composante du gradient du champ électrique le long de l'axe de symétrie est non nulle

$$q \equiv V_{z'z'} \equiv 2 V_o'^2 ,$$

et

$$q_{JJ} = (-1)^{J-K} [(2J+1)(2J'+1)]^{1/2} \begin{pmatrix} J & 2 & J' \\ J & 0 & -J \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J & 2 & J' \\ K & 0 & -K \end{pmatrix} q \quad (1-31)$$

Les éléments de matrice de l'hamiltonien H_Q dans la base couplée s'écrivent :

$$\langle K J I F | H_Q | K J I F \rangle = (-1)^{I+F-K} [(2J+1)(2J'+1)]^{1/2} \begin{pmatrix} J & 2 & J' \\ K & 0 & -J \end{pmatrix} g(I) \begin{Bmatrix} F & I & J' \\ 2 & J & I \end{Bmatrix} \frac{eq Q}{2} \quad (1-32)$$

où $eq Q$ est la constante de couplage quadripolaire.

2 - Hamiltonien $H_{S.R.}$ de l'interaction Spin-rotation

L'étude de l'interaction du noyau avec le champ magnétique créé par la rotation moléculaire est un problème très difficile, même lorsqu'on le considère dans un cadre purement classique. On est obligé de le résoudre de façon très approximative.

D'un point de vue macroscopique, considérer le noyau comme une distribution de dipôles magnétiques suffit à rendre compte d'un grand nombre de faits liés à l'existence du spin nucléaire.

Qualitativement, l'expérience confirme cette restriction ; et compte-tenu de la petite taille du noyau (1 Fermi) le champ magnétique créé par la rotation de la molécule peut-être supposé uniforme à l'intérieur de celui-ci. En conséquence, l'énergie magnétique associée à l'interaction spin-rotation sera :

$$H_{S.R.} = + \vec{m} \cdot \vec{H} \quad [84 \text{ GOR}] \quad [1-33]$$

où - \vec{H} est le vecteur excitation magnétique
 - \vec{m} est le moment dipolaire magnétique du noyau.

$$\vec{m} = \beta_I g_I \vec{I} \quad [1-34]$$

g_I est la constante gyromagnétique de spin

β_I est le magnéton nucléaire.

En mécanique quantique, \vec{m} et \vec{H} sont des opérateurs tensoriels irréductibles d'ordre 1 et seront notés par la suite $\vec{m}^{(1)}$ et $\vec{H}^{(1)}$.

Les valeurs maximales des valeurs propres des opérateurs $\vec{m}^{(1)}$ et $\vec{H}^{(1)}$ le long de l'axe z sont égales à :

$$\langle I, M_I = I | m_o^{(1)} | I, M_I = I \rangle = g_I \beta_I I \quad (1-35)$$

$$\langle \tau, J, M_J = J | H_o^{(1)} | \tau, J, M_J = J \rangle = \frac{J}{[J(J+1)]^{1/2}} \langle H_J \rangle \quad (1-36)$$

où $\langle H_J \rangle = \frac{\langle \tau J J | J^{(1)} \cdot H^{(1)} | I J J \rangle}{[J(J+1)]^{1/2}}$ est la valeur moyenne du champ magnétique

le long de l'axe colinéaire à J.

On montre (théorème de Wigner-Eckart) que les éléments de matrice réduits de $\vec{m}^{(1)}$ et $\vec{H}^{(1)}$ s'écrivent [84 GOR] :

$$\langle I || \vec{m}^{(1)} || I \rangle = \frac{g_I \beta_I I}{\begin{pmatrix} I & 1 & I \\ -1 & 0 & 1 \end{pmatrix}} \quad (1-37)$$

et

$$\langle J || H^{(1)} || J \rangle = \frac{C_{J,\tau}}{g_I \beta_I} h(J) \quad (1-38)$$

avec

$$* \quad h(J) = \frac{1}{\begin{pmatrix} J & 1 & J \\ -J & 0 & J \end{pmatrix}} \quad (1-39)$$

$$* \quad C_{J,\tau} = \frac{g_I \beta_I \langle H_J \rangle}{[J(J+1)]^{1/2}} \quad (1-40)$$

Pratiquement toutes les molécules stables, particulièrement les molécules organiques, sont dans l'état $^1\Sigma$ (état électronique fondamental).

Le champ magnétique créé par la rotation de la molécule a ses composantes H'_g le long des axes principaux d'inerties colinéaires aux composantes J'_g du moment cinétique de rotation \vec{J} ;

$$H'_g = \frac{1}{g_I \beta_I} \sum_{g'} C'_{gg'} J'_{g'} \quad (1-41)$$

Les constantes C'_{gg} sont les constantes de couplage le long des axes principaux d'inertie ; elles ne dépendent pas de l'état de rotation de la molécule.

a) Cas particulier des molécules symétriques ($\tau = K, \tau' = K'$)

On note $C'_{xx} = C'_{yy} = C_N$ et $C'_{zz} = C_K$.

L'énergie de l'interaction spin-rotation $E_{R.S.}^{(1)}$ s'écrit* :

$$E_{R.S.}^{(1)} = \frac{1}{2} C_{J,K} [F(F+1) - J(J+1) - I(I+1)] \quad (1-42)$$

avec

$$* C_{J,K} = C_N + (C_K - C_N) \frac{K^2}{J(J+1)}$$

C_N et C_K sont respectivement les constantes de couplage spin-rotation le long de l'axe de symétrie et perpendiculairement à celui-ci.

3 - Interaction rotation-vibration sur le quadripole

Les progrès récents en spectroscopie microonde à haute résolution rendent possible l'analyse de la structure hyperfine avec plus de précision ; notamment l'effet de la distorsion centrifuge sur le quadripole observé pour la première fois par Kukolich [65 KUK] sur la molécule d'ammoniaque, ainsi que l'effet de l'anharmonicité des vibrations [70 KUK].

Dans l'analyse de la structure hyperfine, le modèle d'une molécule indéformable n'est plus suffisant à décrire la réalité ; il est alors nécessaire de tenir compte des déformations induites par la rotation de la molécule [72 HOU], ainsi que de l'effet de l'anharmonicité des vibrations sur le quadripole [81 HOU].

* Compte-tenu des précisions de mesure dans les expériences en microonde, le développement de l'énergie de spin-rotation au premier ordre est tout à fait suffisant :

$$E_{S.R.}^{(1)} = \langle \tau J I F | H_{S.R.} | \tau J I F \rangle$$

qui s'écrit aussi (théorème de Wigner-Eckart) :

$$E_{S.R.}^{(1)} = (-1)^{J+I+F} \begin{Bmatrix} F & I & J \\ 1 & J & I \end{Bmatrix} \langle \tau J || H^{(1)} || \tau J \rangle \langle I || m^{(1)} || I \rangle$$

L'étude de l'effet de l'interaction de rotation-vibration sur le quadripole se fait par la méthode des transformations de Van-Vleck de la même manière que lors de l'analyse de cet effet sur la rotation (paragraphe I).

L'hamiltonien de l'interaction quadripolaire s'écrit, en notation tensorielle, (relation (I-20)),

$$H_Q = + \vec{V}^{(2)} \cdot \vec{Q}^{(2)} \quad (I-43)$$

On développe le produit scalaire entre les tenseurs $\vec{V}^{(2)}$ et $\vec{Q}^{(2)}$ dans la base (x y z) liée à la molécule :

$$H_Q = + \sum_{\alpha\beta} V_{\alpha\beta}^{(2)} Q_{\alpha\beta}^{(2)} \quad (I-44)$$

avec [55 TOW]

$$Q_{\alpha\beta}^{(2)} = \frac{eQ}{I(2I-1)} \left[\frac{3}{2} (I_\alpha I_\beta + I_\beta I_\alpha) - \delta_{\alpha\beta} I^2 \right] \quad (I-45)$$

$$V_{\alpha\beta}^{(2)} = \frac{\partial^2 V}{\partial q_\alpha \partial q_\beta} \quad (I-46)$$

où $V(q_r)$ est la fonction potentielle.

L'opérateur $V_{\alpha\beta}^{(2)}$ se développe par rapport aux coordonnées normales sous la forme :

$$V_{\alpha\beta}^{(2)} = V_{\alpha\beta}^{e(2)} + \sum_r \left(\frac{\partial V_{\alpha\beta}^{(2)}}{\partial q_r} \right) q_r + \frac{1}{2} \sum_{r,r'} \left(\frac{\partial^2 V_{\alpha\beta}^{(2)}}{\partial q_r \partial q_{r'}} \right) q_r q_{r'} + \dots \quad (I-47)$$

Si on se restreint aux éléments diagonaux en J de l'opérateur moment quadripolaire $Q_{\alpha\beta}^{(2)}$, Hougén a montré [72 HOU] qu'on peut remplacer, dans le calcul de l'énergie, l'opérateur $Q_{\alpha\beta}^{(2)}$ par un opérateur effectif

$$(Q_{\alpha\beta}^{(2)})_{\text{eff}} = \left[\frac{eQ}{I(2I-1)} \right] \left[\frac{2}{J(J+1)(2J-1)(2J+3)} \right] \left[\frac{3}{2} (J_\alpha J_\beta + J_\beta J_\alpha) - \delta_{\alpha\beta} J^2 \right] \left[3(I.J)^2 + \frac{3}{2}(I.J) - I^2 J^2 \right] \quad (I-48)$$

et l'hamiltonien de l'interaction quadripolaire s'écrit dans ce cas ([72 HOU], [81 HOU], [84 ALI]) :

$$H_Q = eQ \left[\sum_{\alpha\beta} V_{\alpha\beta}^{(2)}(q_k) J_\alpha J_\beta \right] F(I,J) \quad (I-49)$$

avec

$$F(I,J) = \frac{[3(I,J)^2 + 3/2 I,J - I^2 J^2]}{[I(2I-1)J(J+1)(2J-1)(2J+3)]}$$

En remplaçant $V_{\alpha\beta}^{(2)}(q_k)$ par son expression (I-46), on obtient l'hamiltonien H_Q sous la forme d'une suite de termes H_{mn}^Q contenant $(q_r, p_r)^m J_\alpha^n$ (le traitement est analogue à celui de l'hamiltonien de rotation-vibration) ;

$$H_Q = H_{02}^Q + H_{12}^Q + H_{22}^Q + \dots \quad (I-50)$$

où

$$H_{02}^Q = \left(\sum_{\alpha} \chi_e^{\alpha\alpha} J_\alpha^2 \right) F(I,J) \quad (I-50a)$$

$$H_{12}^Q = \left(\sum_{\alpha,\beta} \sum_k \chi_k^{\alpha\beta} q_k J_\alpha J_\beta \right) F(I,J) \quad (I-50b)$$

$$H_{22}^Q = \left(\sum_{\alpha,\beta} \sum_{jk} \chi_{jk}^{\alpha\beta} q_j q_k J_\alpha J_\beta \right) F(I,J) \quad (I-50c)$$

avec

$$\chi_e^{\alpha\alpha} = e Q q_{\alpha\alpha}^e \quad (I-50d)$$

$$\chi_k^{\alpha\beta} = e Q \left(\frac{\partial q_{\alpha\beta}}{\partial q_k} \right)_e \quad (I-50e)$$

$$\chi_{jk}^{\alpha\beta} = \frac{1}{2} e Q \left(\frac{\partial^2 q_{\alpha\beta}}{\partial q_j \partial q_k} \right)_e \quad (I-50f)$$

Une première transformation de contact est appliquée à l'hamiltonien H_Q ;

$$\tilde{H}_Q = \tilde{H}_{02}^Q + \tilde{H}_{22}^Q + \tilde{H}_{04}^Q + \dots \quad (I-60)$$

* \tilde{H}_{04}^Q est l'hamiltonien de la distorsion centrifuge sur le quadripole,

* \tilde{H}_{22}^Q est l'hamiltonien de l'interaction de rotation-vibration sur le quadripole.

Correction de la distorsion centrifuge sur le quadripole.

L'hamiltonien décrivant la distorsion centrifuge sur le quadripole s'écrit :

$$\tilde{H}_{04}^Q = \left(\sum_{\alpha\beta\gamma\delta} \chi_{\alpha\beta\gamma\delta} J_\alpha J_\beta J_\gamma J_\delta \right) F(I,J) \quad (I-61)$$

où

$$\chi_{\alpha\beta\gamma\delta} = -\frac{1}{2} \sum_k \left(B_k^{\alpha\beta} \chi_k^{\gamma\delta} + B_k^{\gamma\delta} \chi_k^{\alpha\beta} \right) / \omega_k \quad (1-62)$$

Dans le cas des molécules de symétrie C_{3v} , il s'écrit sous la forme plus simple [79 ALI] :

$$\tilde{H}_{04}^Q = (\chi_J J^4 + \chi_{JK} J^2 J_z^2 + \chi_K J_z^4) F(I,J) / 2 \quad (1-63)$$

Les constantes χ_J , χ_{JK} et χ_K sont données dans la référence [79 ALI] en fonction des constantes $\chi_{\alpha\beta\gamma\delta}$. Elles sont dites les constantes de distorsion centrifuge quartique sur le quadripole.

La relation (1-63) est identique à celle établie par Hougen [72 HOU]

$$H_{04}^Q = \left\{ \left[\chi_J J(J+1) + \chi_K K^2 \right] [3K^2 - J(J+1)] + \chi_d K^2(4K^2 - 1) \right\} F(I,J) / 2,$$

en posant

$$\begin{aligned} \chi_J &= -\bar{\chi}_J \\ \chi_{JK} &= 3\bar{\chi}_J - \bar{\chi}_K \\ \chi_K &= 3\bar{\chi}_K + 4\chi_J \end{aligned}$$

L'énergie quadripolaire d'une molécule symétrique s'écrit au 1er ordre :

$$E_Q(J,K,F) = \left\{ \text{eq } Q_0 \left(\frac{3K^2}{J(J+1)} - 1 \right) + \chi_J J^2(J+1)^2 + \chi_{JK} J(J+1) K^2 + \chi_K K^4 \right\} \times Y(I,J,F)$$

où $Y(I,J,F)$ est la fonction de Casimir définie par :

$$Y(I,J,F) = \frac{3/4 [C(C+1) - I(I+1) - J(J+1)]}{2I(2I-1)(2J-1)(2J+3)}$$

avec

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

Cas d'une vibration dégénérée :

Dans le cas d'une vibration dégénérée la molécule symétrique se comporte, du point de vue de la structure hyperfine, comme une molécule asymétrique. Des constantes

supplémentaires apparaissent alors dans l'interaction quadripolaire, l'interaction spin-rotation et dans l'interaction rotation-vibration sur le quadripole. En fait l'étude expérimentale montre que tous ces termes additionnels sont négligeables sauf celui qui traduit l'apparition d'une asymétrie dans le gradient du champ électrique moléculaire. Cette asymétrie induite par la vibration dégénérée n'intervient que sur les niveaux $K = l = \pm 1$. Dans ce cas l'énergie quadripolaire s'écrit au premier ordre ([52 JAV] [68 JAR]).

$$E_Q(J,K,F) = eq Q \cdot \left[\frac{3K^2}{J(J+1)} - 1 \pm 2\delta_{Kl,1} K l \eta \right] Y(I,J,F)$$

Cas particulier d'une molécule linéaire

L'énergie quadripolaire s'écrit dans ce cas ($K=0$) :

$$E_Q(J,F) = \{ -eq Q_0 + \chi_J J^2(J+1)^2 \} Y(I,J,F)$$

La structure hyperfine peut être calculée soit par diagonalisation directe du Hamiltonien $H_R + H_{HFS}$ (programme SYM2QS ; auteur : B. Kleibömer, W. Kasten et J. Gripp, Kiel) soit par un calcul de perturbation (programmes : OPTSYM, auteur J. Demaison et GDIFF, auteur J. Gadhi). Il faut noter que dans ce dernier cas il a fallu pousser le calcul jusqu'au 3ème ordre pour CD_3I et jusqu'au 4ème ordre pour ICN .

C - Effet Stark

Considérons une molécule plongée dans un champ électrique statique uniforme \vec{E} parallèle à l'axe oz . L'énergie d'interaction du moment dipolaire électrique $\vec{\mu}$ de la molécule avec le champ \vec{E} est décrite par l'hamiltonien de l'effet Stark H_E qui s'écrit :

$$H_E = - \vec{\mu}^{(1)} \cdot \vec{E}^{(1)} \quad (1.64)$$

où $\vec{\mu}^{(1)}$ est un tenseur irréductible d'ordre 1, dit tenseur moment dipolaire
 $\vec{E}^{(1)}$ est un tenseur irréductible d'ordre 1, dit tenseur champ électrique.

La seule composante non nulle du tenseur champ électrique $\vec{E}^{(1)}$ est $E_0^{(1)} \equiv E$; la relation (1-64) s'écrit :

$$H_E = - E \mu_0^{(1)} \quad (1-65)$$

Suivant les ordres de grandeur respectifs de H_E et H_Q deux cas limites peuvent se présenter :

- Hypothèse de champ faible : $H_E \ll H_Q$; dans ce cas il est préférable d'utiliser la base couplée $|J K F M_F\rangle$ pour le calcul des éléments de matrice de H_Q et H_E car F et M_F sont alors des "bons" nombres quantiques.

- Hypothèse du champ fort : $H_E \gg H_Q$. Le champ est assez fort pour découpler \vec{I} et \vec{J} , F n'est plus un bon nombre quantique. Il est alors préférable d'utiliser la base découplée $|J K I M_J M_I\rangle$.

Le calcul complet des éléments de matrice de H_Q dans la base découplée sont donnés par Caldwor et col. [78 CAL] et Dössel et Sutter [78 DOS] et Kawaguchi et col. [77 KAW]. Les éléments de matrice de H_E sont les mêmes que ceux en l'absence de structure hyperfine [84 GOR].

* Eléments de matrice de H_E dans la base couplée :

Les vecteurs de base sont notés $|\tau J I F M_F\rangle$.

Le théorème de Wigner-Eckart nous permet d'écrire l'élément de matrice $\langle \tau' J' I F' M_F | H_E | \tau J I F M_F \rangle$ sous la forme :

$$\langle \tau' J' I F' M_F | H_E | \tau J I F M_F \rangle = -E (-1)^{F-M_F} \begin{pmatrix} F' & 1 & F \\ -M_F & 0 & M_F \end{pmatrix} \langle \tau' J' I F || \mu_o^{(1)} || \tau J I F \rangle \quad (1-66)$$

avec

$$\langle \tau' J' I F' || \mu_o^{(1)} || \tau J I F \rangle = (-1)^{J'+I+F+1} [(2F+1)(2F'+1)]^{1/2} \begin{Bmatrix} J' & F' & I \\ F & J & 1 \end{Bmatrix} \langle \tau' J' || \mu_o^{(1)} || \tau J \rangle \quad (*) \quad (1-66a)$$

On applique le théorème de Wigner-Eckart à l'élément de matrice

$$\langle \tau' J' M_J | \mu_o^{(1)} | \tau J M_J \rangle = (-1)^{J-M_J} \begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ -M_J & 0 & M_J \end{pmatrix} \langle \tau' J' || \mu_o^{(1)} || \tau J \rangle \quad (1-66b)$$

$$(*) \quad \langle \tau' j'_1 \tau_2 j_2 J' || T^{(k)} || \tau_1 j_1 \tau_2 j_2 J \rangle = (-1)^{j'_1+j_2+J+k} [(2J+1)(2J'+1)]^{1/2} \begin{Bmatrix} j'_1 & J & j_2 \\ J & j_1 & k \end{Bmatrix} \langle \tau_1 j_1 || T^{(k)} || \tau_1 j_1 \rangle$$

En se référant par rapport aux axes d'inertie de la molécule, on aura :

$$\langle \tau' J' M_J | \mu_o^{(1)} | \tau J M_J \rangle = \sum_{q'} (-1)^{-q'} \mu_{q'}^{(1)} \langle \tau' J' M_J | D_{o,q}^{(1)} | \tau J M_J \rangle \quad (1-66c)$$

où

$D_{o,-q}^{(1)}$ sont les composantes du tenseur irréductible de rotation.

* Cas particulier : molécules symétriques et linéaires

Les molécules symétriques et linéaires ont leurs moments dipolaires $\vec{\mu}$ le long de l'axe de symétrie z ($\mu_x = \mu_y = 0, \mu_z = \mu$).

La seule composante non nulle du tenseur moment dipolaire de la molécule $\vec{\mu}^{(1)}$, dans le repère défini par les axes d'inerties, est $\mu_o^{(1)} \equiv \mu$.

La relation (1-66c) se simplifie et on obtient :

$$\langle K J' M_J | \mu_o^{(1)} | K J M_J \rangle = \mu (-1)^{M_J-K} [(2J+1)(2J'+1)]^{1/2} \begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ M_J & 0 & -M_J \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ K & 0 & -K \end{pmatrix} \quad (1-67)$$

On en déduit, d'après les relations (1-66), (1-66b) et (1-67), les éléments de matrice de l'hamiltonien de l'effet Stark H_E :

$$\langle K J' I F' M_F | H_E | K J I F M_F \rangle = \mu E (-1)^{F'-M_F+I+F-K} [(2F+1)(2F'+1)(2J+1)(2J'+1)]^{1/2} \quad (1-68)$$

$$\frac{\begin{pmatrix} F' & 1 & F \\ -M_F & 0 & M_F \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ K & 0 & -K \end{pmatrix}}{\begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ -M_J & 0 & M_J \end{pmatrix}} \begin{Bmatrix} J' & F' & I \\ F & J & 1 \end{Bmatrix}$$

* Calcul pratique de l'effet Stark :

Pour CH_3Br , CH_3I et CD_3I l'effet Stark a été calculé par diagonalisation du Hamiltonien total $H_R + H_{HFS} + H_E$ construit dans la base découplée ; il a fallu tenir compte de tous les termes de H_{HFS} (programme STARK, auteur G. DUXBURY). Pour l'identification des spectres, des calculs ont également été faits dans la base couplée.

D. Déterminabilité des paramètres:

La détermination des paramètres décrivant le spectre de rotation d'une molécule nécessite le traitement par un calcul de moindres carrés des fréquences précises des transitions, fréquences qui doivent être mesurées dans des gammes bien choisies. L'étude de la contribution de ces paramètres aux fréquences des transitions montre que certains paramètres ne sont bien déterminés que si l'on traite des mesures effectuées dans le domaine haute fréquence: c'est le cas des constantes quartiques D_J , D_{JK} et sextiques H_J , H_{JK} , et H_{KJ} de distorsion centrifuge dont la contribution croît avec J et K . C'est également le cas des constantes de distorsion centrifuge sur le quadripole (χ_J , χ_{JK} et χ_K) et de la constante spin-rotation C_K : voir les figures 1 à 6 où l'on a représenté la dérivée de la fréquence par rapport à ces paramètres en fonction de J et K (pour les transitions les plus intenses, c'est à dire $\Delta F = +1$). Par contre, d'autres paramètres seront mieux déterminés si on traite des données du domaine basse fréquence (c'est-à-dire de J faible): c'est le cas de la constante quadripolaire eqQ , voir figure 7 où l'on a représenté la dérivée de la fréquence par rapport à eqQ en fonction de J (pour les transitions $\Delta F = +1$). Enfin la contribution de certaines constantes dépend peu de J et K . Leur détermination exige donc des mesures très précises. C'est le cas en particulier de la constante spin-rotation C_N : en effet pour les transitions intenses ($\Delta F = +1$), la dérivée de la fréquence par rapport à C_N est au maximum égale au spin nucléaire I , soit 2.5 pour CD_3I ou ICN . Un moyen de contourner cette difficulté est de rechercher des transitions pour lesquelles la contribution du paramètre C_N est plus grande. Malheureusement ces transitions sont beaucoup moins intenses. Par exemple pour les transitions $\Delta F = 0$ et $K = 0$, la dérivée de la fréquence par rapport à C_N est $-(J+1)$, par contre leur intensité décroît avec J : elle est 1% des transitions $\Delta F = +1$ pour $J = 5$ et 0,5% pour $J = 10$ (voir annexe II). De ce fait, il n'est pas possible de les mesurer avec la même précision que les transitions $\Delta F = +1$: on peut mesurer la fréquence d'une transition $\Delta F = +1$ en spectroscopie subdoppler avec une précision de l'ordre du kHz, alors qu'il est difficile de faire mieux que 100 kHz pour une transition $\Delta F = 0$. En conclusion, on perd en précision ce que l'on gagne en sensibilité.

Les mesures affectées d'une erreur systématique peuvent rendre certains paramètres indéterminables ou, pour le moins, avoir une grosse influence sur leur détermination. Cette erreur systématique peut être éliminée en traitant numériquement les différences de fréquences. L'étude de la structure hyperfine est un exemple d'application de ce type de procédé qui est détaillé dans le chapitre III, paragraphe A-3-b.

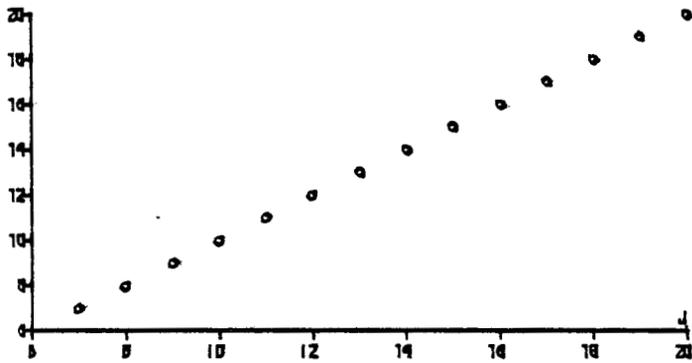


Figure 1

dérivée de la fréquence par rapport à x_j pour $K=0$.

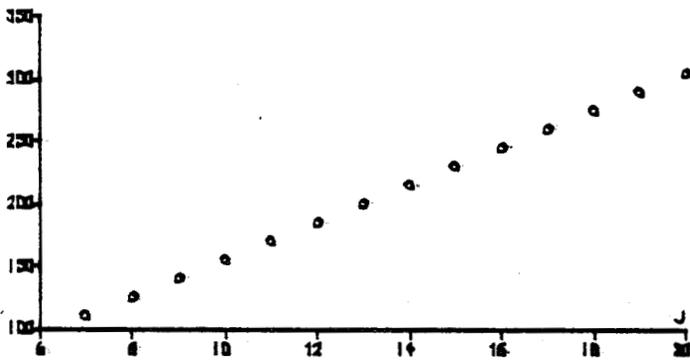


Figure 2

dérivée de la fréquence par rapport à x_{JK} pour $K=1$.

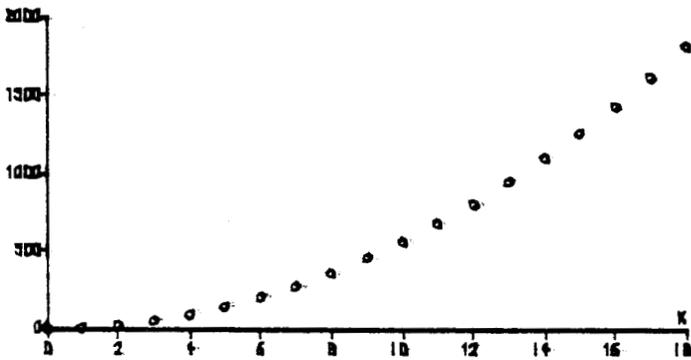


Figure 3

dérivée de la fréquence par rapport à x_{JK} pour $J=18$

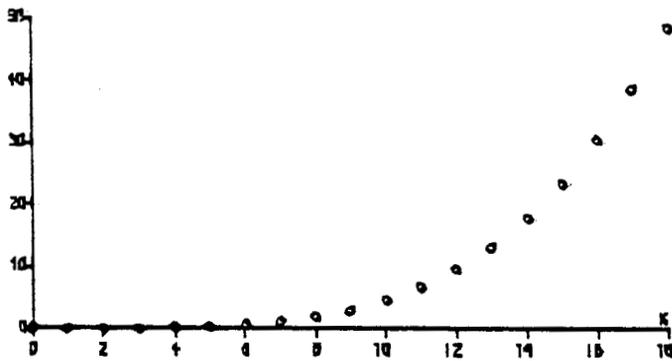


Figure 4

dérivée de la fréquence par rapport à x_K pour $J=18$

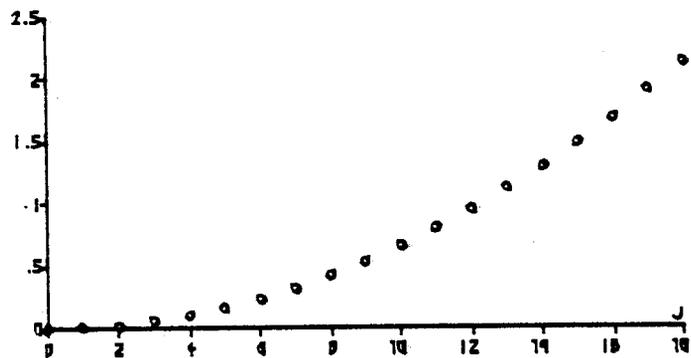


Figure 5
dérivée de la fréquence par rapport à C_K pour $K=1$.

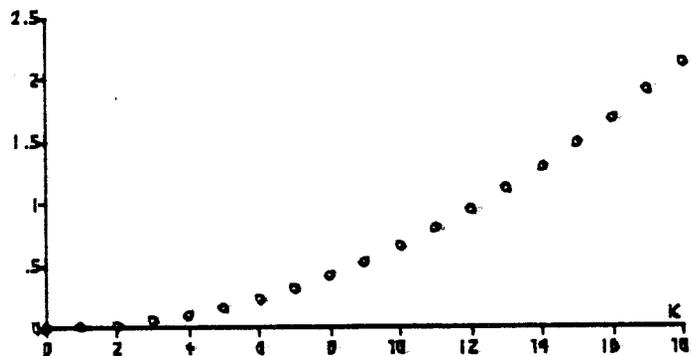


Figure 6
dérivée de la fréquence par rapport à C_K pour $J=18$

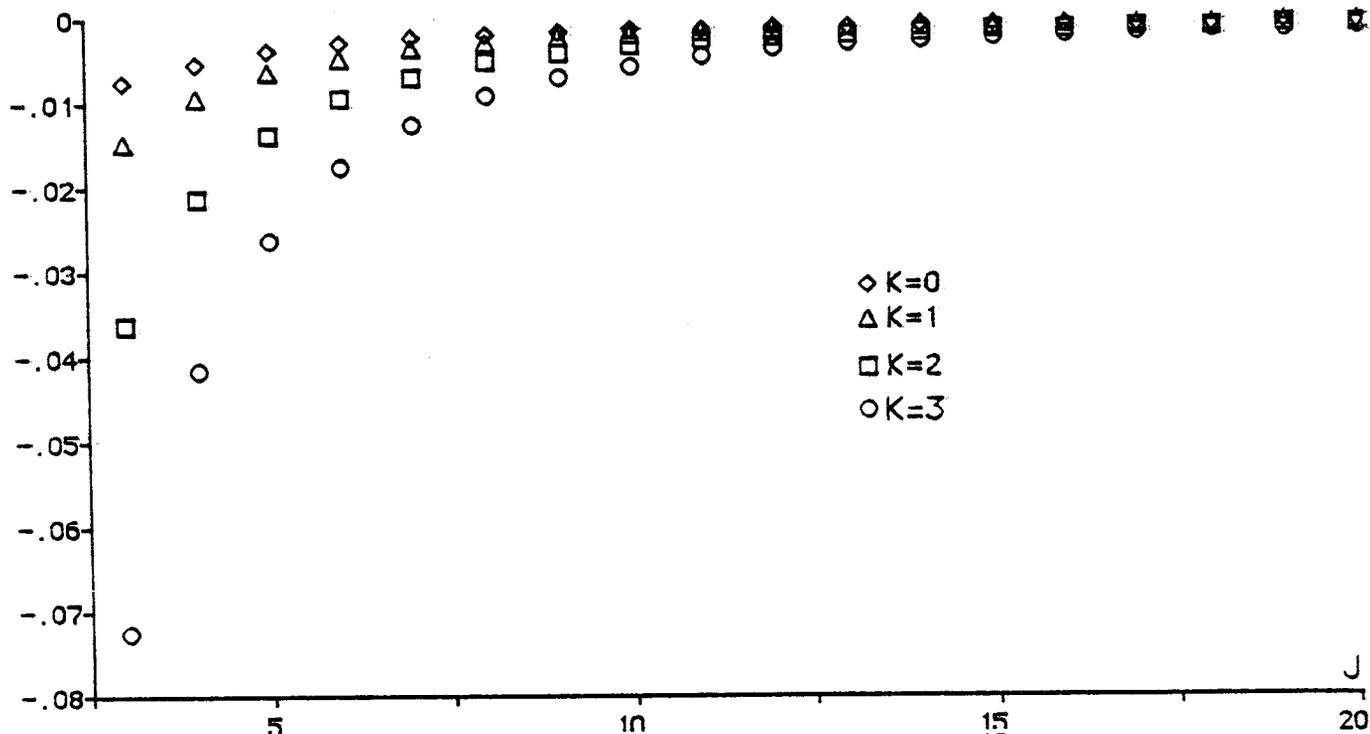


Figure 7. dérivée de la fréquence par rapport à eqQ pour les transitions $\Delta F=1$

CHAPITRE II
ETUDES EXPERIMENTALES

A la suite de notre discussion à la fin du chapitre I, la détermination des paramètres décrivant les interactions internes dans les molécules nécessite le traitement par un calcul de moindres carrés des mesures de fréquence de transition précises et dans des gammes de fréquences bien choisies.

L'utilisation des spectromètres à absorption saturée (paragraphe A) et à transformée de Fourier (paragraphe E) ont permis la réalisation de mesures avec de bonnes précisions ; les mesures à hautes fréquences (au-delà de 200 GHz) sont obtenues sur les spectromètres suivants :

- spectromètre millimétrique (paragraphe B) ;
- spectromètre submillimétrique à détection bolométrique (paragraphe C) ;
- spectromètre submillimétrique à détection superhétérodyne (paragraphe D).

A - SPECTROMETRE A ABSORPTION SATUREE

Il s'agit d'une version améliorée (B. Ségard, J. Legrand) du spectromètre décrit en détail par Krosta ([77 KRO], [78 LEG]).

1 - Principe de fonctionnement

Avec ce spectromètre dans lequel on exploite la technique des "lamb-dip inverse" ; on fait apparaître au centre du profil Doppler de la raie un "dip" dont la largeur est théoriquement de l'ordre de la largeur homogène, $\Delta\nu_{\text{homogène}}^{(*)}$, de la raie. La profondeur relative du "dip" est sensiblement proportionnelle à un paramètre de saturation défini par le rapport $M = \left(\frac{\Delta\nu_{\text{sat}}}{\Delta\nu_{\text{coll}}} \right)^2$ si celui-ci reste très petit devant 1, et est limitée supérieurement à 26 % lorsque ce paramètre devient très grand [73 LET].

Il est donc théoriquement possible, en faisant tendre simultanément vers zéro la pression du gaz et le paramètre de saturation, de faire apparaître un "dip" dont la largeur tend elle aussi vers zéro.

La mesure de la fréquence du sommet de ce "dip" fournit la fréquence de la raie d'absorption avec une incertitude de l'ordre de la largeur de ce "dip".

Pratiquement, il n'est pas possible de diminuer arbitrairement la largeur du "dip" pour deux raisons :

- d'une part, parce que l'interaction a lieu dans un domaine dont l'extension transversale est nécessairement finie, ce qui limite inférieurement l'élargissement collisionnel remplacé alors par celui associé au temps de transit de la molécule dans ce dispositif expérimental ([74 BOR], [77 KRO]) ;

- d'autre part, à cause de la limitation en sensibilité des détecteurs qui ne nous permettent pas de diminuer indéfiniment le paramètre de saturation.

Il en résulte que le gain en résolution sera différent pour chaque raie examinée, et expérimentalement on se placera presque toujours dans les conditions ultimes du rapport signal sur bruit nous permettant encore d'apprécier et de pointer le sommet du "dip".

$$(*) \quad \Delta\nu_{\text{homogène}} = (\Delta\nu_{\text{sat}}^2 + \Delta\nu_{\text{coll}}^2)^{1/2}$$

où $\Delta\nu_{\text{sat}}$ est l'élargissement par saturation,

$\Delta\nu_{\text{coll}}$ est l'élargissement par collision.

2 - Description du spectromètre (Fig. II-1)

C'est un résonateur de type Pérot-Fabry constitué de deux miroirs, l'un plan, l'autre cylindrique, placés entre deux plateaux conducteurs plans parallèles distants de 3 cm qui guident la microonde.

L'accord en fréquence est obtenu en ajustant la distance entre miroirs à l'aide d'un moteur pas à pas à 0.1 μm par pas et éventuellement d'une céramique piézoélectrique.

Cette distance entre miroirs est stabilisée thermiquement par l'intermédiaire de barres en Invar.

L'ensemble a été conçu de manière à favoriser l'apparition du mode fondamental dont le champ électrique est parallèle aux plateaux et qui ne présente qu'un seul maximum dans un plan perpendiculaire à la direction de propagation. Dans ces conditions, la plus petite extension transversale du faisceau guidé est la distance entre plateaux et la limite de résolution est associée au temps de transit des molécules entre ces plateaux. L'élargissement(*) correspondant du "dip" est de l'ordre de 2 kHz pour une molécule de masse molaire égale à 50 g.

Les plateaux permettent d'appliquer le champ électrique Stark. Une mauvaise homogénéité de ce champ a pour conséquence un élargissement des raies et particulièrement du "dip". Un soin tout particulier a été porté à la réalisation de ces plateaux et à leur installation (planéité et parallélisme) de manière à ce que leur distance relative de 3 cm soit constante à quelques micromètres près dans toute la zone de propagation du faisceau microonde. Cette qualité a été contrôlée en examinant l'évolution en fonction du champ Stark de l'élargissement du "dip" de la transition $J = 2 \leftarrow 1$ ($K=1$) de la molécule CH_3F . On estime de cette manière à quelques 10^{-4} le défaut d'uniformité de ce champ [88 LEG].

Pour les expériences de mesures de moments dipolaires, il est intéressant d'appliquer le plus grand champ électrique possible. La forme des miroirs plan et cylindrique (situés dans l'environnement immédiat des plateaux et maintenus au potentiel zéro) a été ajustée de manière à éviter tout amorçage électrique entre les plateaux et miroirs. On peut ainsi appliquer une tension de 10 kV qui correspond à un champ de 3.3 kV/cm.

(*) [55 TOW] $\Delta\nu_{\text{transit}} = \frac{2}{d} \left(\frac{RT}{8\pi^3 M} \right)^{1/2}$

d : distance entre plateaux,
M : masse molaire de la molécule.

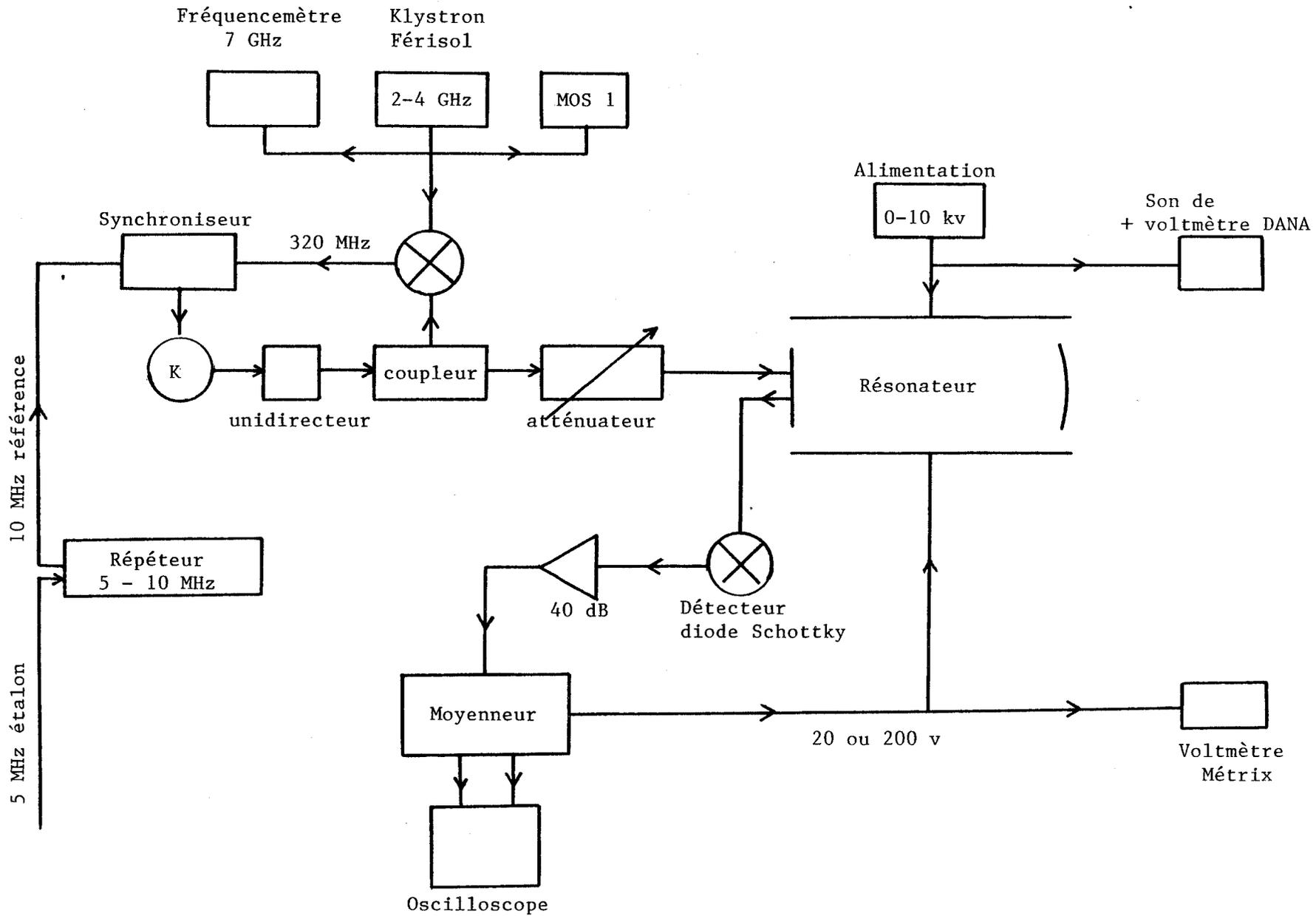


Figure II-1

Spectromètre à absorption saturée

Champs Stark balayés

3 - Méthode d'analyse

Dans la technique classique qui consiste à maintenir constante la tension Stark et à balayer la fréquence, le signal détecté comporte trois composantes : le mode de résonance de la cavité, la raie d'absorption et le "dip". Ces trois composantes ont des amplitudes très différentes (le rapport du signal du "dip" sur celui de la raie est estimé à quelques pourcents ; le rapport du signal de la raie sur celui du mode de résonance de la cavité est estimé entre 10^{-4} et 10^{-6}) ; leurs largeurs sont relativement voisines (de l'ordre de 1 MHz, 100 kHz et 10 kHz respectivement). Il est alors difficile, même en n'exploitant que quelques largeurs de raies, de mettre clairement en évidence et de pointer un "dip", celui-ci ne représentant toujours qu'une très faible partie de la dynamique des amplificateurs et des chaînes de traitement du signal. On contourne cet inconvénient de deux façons :

- par la méthode usuelle de double modulation de la fréquence ou du champ. L'amplitude de cette double modulation est telle qu'on n'explore qu'une partie du "dip" ([77 KRO],[75 NER]). Le signal résultant traité par un amplificateur à détection synchrone est proportionnel à la dérivée du signal et doit ainsi avantager le signal du "dip" vis à vis des autres. Toutefois, cette méthode n'est vraiment performante que lorsque la largeur du "dip" est de plusieurs ordres de grandeur plus petite que celle de la raie ;

- Le champ électrique Stark est commuté à une cadence très lente (à cause du temps de réponse de l'alimentation hautes-tensions). Le signal est accumulé positivement lorsque le champ électrique est appliqué et négativement dans le cas contraire. On fait ainsi disparaître périodiquement le signal du mode du résonateur ce qui permet un traitement plus efficace du signal utile.

Dans cette technique à balayage de fréquences, on retrouve toutes les difficultés classiques du traitement du signal, difficultés essentiellement liées au "taux d'onde stationnaire (TOS)" qui est particulièrement grand dans un résonateur.

Il est beaucoup plus pertinent de fixer la fréquence de la source et de balayer le champ Stark. On règle alors la longueur du résonateur de manière à l'amener aussi exactement que possible en résonance à cette fréquence. Cette mise en résonance est délicate à réaliser dans la mesure où la composante continue du signal détecté est coupée et on doit apprécier le réglage en opérant un balayage de fréquence de plus en plus fin autour de la valeur fixée. Dans ces conditions la variation de transmission du résonateur en fonction du champ est seulement due à l'absorption du gaz et les signaux dus aux effets de dispersion sont alors pratiquement nuls.

4 - Les sources de fréquences

Notre objectif consiste à examiner et à mesurer des "dips" dont la largeur est de quelques kHz à des fréquences comprises entre 50 et 130 GHz. Ceci n'est possible que si la stabilité en fréquence des sources est meilleure que quelques kHz avec une pureté spectrale "suffisante" afin d'éviter un élargissement inhomogène du "dip".

Pour ce qui concerne la stabilité, nos sources sont verrouillées en phase sur l'étalon du laboratoire(*) , leur dérive est ainsi inférieure à 10^{-8} par heure. En revanche, pour la pureté spectrale de ces sources la qualité de la chaîne d'asservissement joue un rôle déterminant. L'influence de la pureté spectrale sur l'élargissement d'un "dip" a été étudiée en détail par Dève [83 DEV] et en tenant compte de ces informations, un soin particulier a été apporté lors de la mise en place et de la vérification des chaînes d'asservissement. Dans ces conditions, l'élargissement inhomogène du "dip" reste inférieur à 1 kHz [86 GAD].

5 - Les générateurs de tension

Dans les expériences à fréquence balayée, la tension Stark est continue et ajustable entre 0 et 10 kV. Sa stabilité et son ondulation résiduelle doivent être compatibles avec l'homogénéité de l'écartement entre les plateaux pendant la durée d'une mesure soit meilleure que 10^{-4} . Ceci a été obtenu à l'aide de l'alimentation BERTAN 205A-10N.

Dans les expériences en champ Stark balayé, en l'absence d'une bonne prévision de la position des composantes, on commence, pour repérer leur position, par balayer le champ Stark sur une large gamme. On utilise pour cela les possibilités de conduite interne de l'alimentation haute tension.

Pour obtenir une mesure précise, on ne balaye qu'une zone de faible amplitude autour d'une valeur de tension qui peut être quelconque entre 0 et 10 kV. Des tensions de ± 10 V ou ± 100 V sont suffisantes pour explorer une largeur de raie dans presque tous les cas, qu'il s'agisse d'une molécule présentant un effet Stark du premier ordre ou de deuxième ordre. Il est théoriquement possible de construire ce champ entre les plateaux Stark en alimentant l'un avec une tension continue, l'autre avec un générateur de tension triangulaire.

Ce générateur de tension triangulaire a été fabriqué au laboratoire à l'aide d'un convertisseur "digital-analogique" 12 bits fonctionnant sur les 10 bits supérieurs lui

(*) Stabilité de $5 \cdot 10^{-10}$ /jour ; une stabilité sur 10s de l'ordre de 10^{-11} .
Précision relative de mesure de l'ordre de 10^{-9} .

conférant une précision meilleure que 10^{-3} . Il est muni d'un amplificateur haute tension intégré dont le gain est fixé par des résistances de précision (Sfermice RCMS 05 K3) ayant un coefficient de température de $10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, et un coefficient de tension bien meilleur que $10^{-5}/\text{V}$. La stabilité à court terme (1 minute) de l'ensemble a été mesurée et est de l'ordre de 10^{-4} . Ce générateur piloté numériquement présente l'énorme avantage de délivrer une tension par paliers dont la valeur de chacun peut être mesurée en le bloquant sur celui-ci.

Dans la pratique, la tension triangulaire appliquée au condensateur constitué par les plateaux Stark (capacité c de l'ordre de 80 pF) diffère sensiblement de celle délivrée par le générateur puisque celui-ci voit le circuit RC où R est la résistance interne de l'alimentation haute tension ($R \cong 100 \text{ K}\Omega$) de constante de temps de l'ordre de 10^{-4}s .

Dans ces conditions, la période de la tension triangulaire devrait être de l'ordre de 1s si on veut limiter à 10^{-4} l'écart relatif entre la tension délivrée par le générateur et celle qui apparaît sur les plateaux (tension continue mise à part). On peut contourner cet inconvénient en "découplant" l'alimentation haute tension par un condensateur dont la valeur devrait être de l'ordre de $10^4 c$. Cette méthode n'est pas réalisable en raison de la taille du condensateur et surtout à cause de l'énergie emmagasinée qui risque de se libérer dans le spectromètre.

Une autre solution consiste à symétriser le montage (Fig. II-2) en ajoutant un condensateur C' de capacité égale à C . Le point milieu A est alimenté avec le générateur haute tension tandis que les points B et B' sont alimentés par deux générateurs G et G' délivrant des signaux de même amplitude mais en opposition de phase. Le potentiel du point A est alors exactement égal à la tension continue délivrée par le générateur haute tension et la différence de potentiel aux bornes de C est exactement la somme souhaitée.

Pratiquement, on ne peut réaliser le condensateur C' de capacité rigoureusement égale à celle de C , on ajuste la tension délivrée par G' de manière à rendre constant le potentiel du point milieu A . Les résistances R_0 et R' et les capacités γ et γ' ont été ajoutées afin de protéger les générateurs G et G' (fragiles, voir paragraphe 7) des impulsions créées lors d'amorçages accidentels entre plateaux. Ces éléments ont été calculés de telle sorte que leur influence sur la tension appliquée à C soit inférieure à 10^{-4} .

6 - Le traitement du signal

Dans la majorité des cas, la meilleure résolution est celle associée au signal détecté le plus petit (paragraphe 1). Celui-ci est donc amplifié et traité de manière à améliorer son rapport signal sur bruit (S/B). Cette fonction est assurée par un échantillonneur

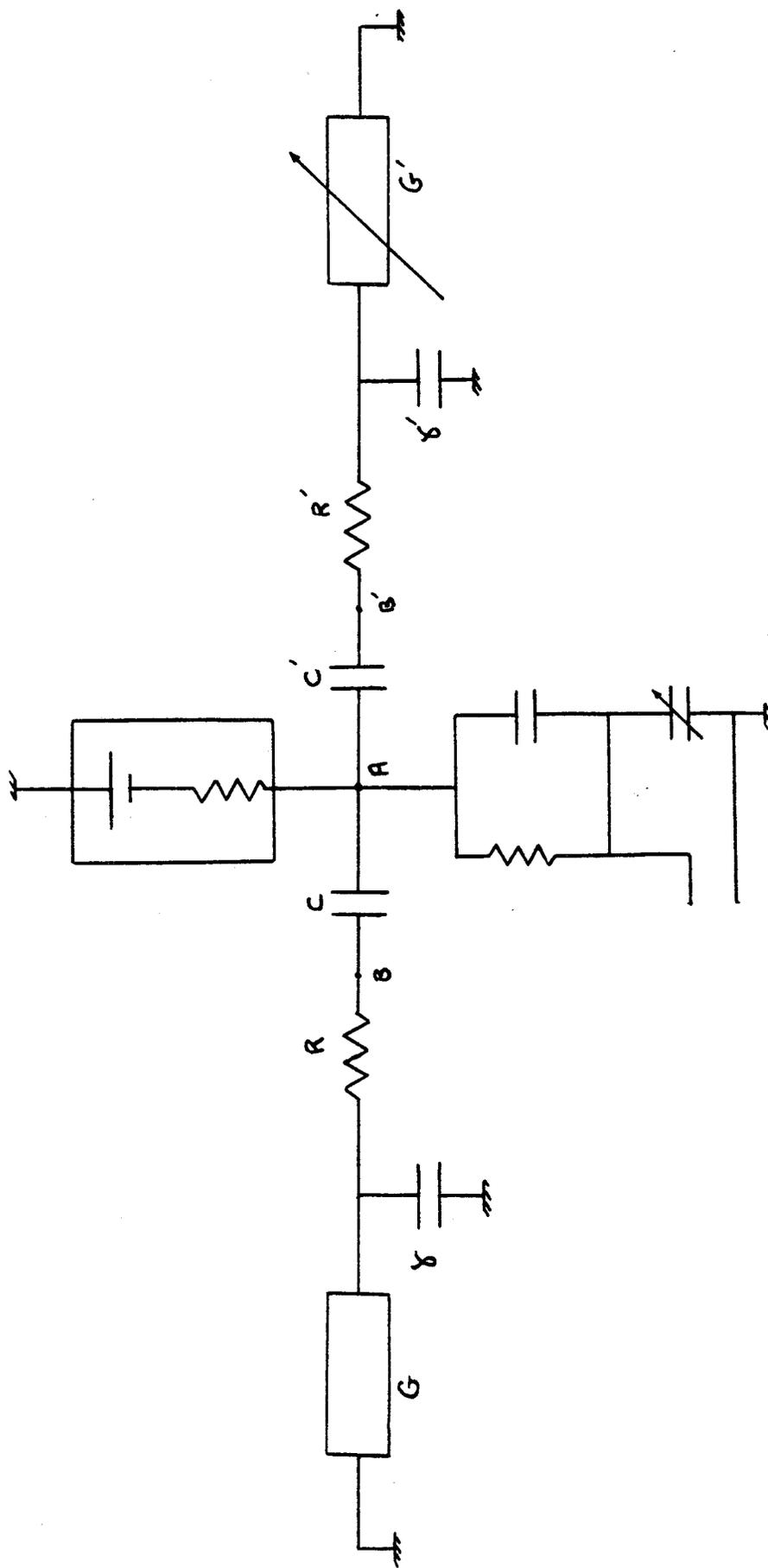


Figure II-2 :

Balayage du champ Stark

moyenneur géré par un microprocesseur, c'est lui qui délivre les informations analogiques ou numériques qui pilotent soit le générateur de fréquences balayées soit le générateur de tension. Suivant la résolution et la vitesse de balayage souhaitées, le signal est échantillonné et moyenné sur 12 bits en 256, 512 ou 1024 points. L'enregistrement s'effectue dans deux mémoires différentes et pour les deux sens de balayage de la tension ou de la fréquence. Cette procédure permet de contrôler que l'erreur consécutive au temps de transit des signaux dans la chaîne d'amplification reste compatible avec la précision de mesure souhaitée.

A la fin du ou des cycles d'accumulation on pointe le sommet du "dip" en déplaçant un marqueur qui permet de déterminer la position à laquelle doivent être arrêtés les générateurs de tension ou de fréquence afin de procéder à la mesure de leur valeur correspondant au centre du "dip".

Le contenu des mémoires peut-être stocké ou traité par diverses procédures résidentes et modifiables telles que :

- redressement de la ligne de base ;
- lissage.

Il peut aussi être transféré sur un microordinateur pour un traitement plus approfondi.

7 - Mesures des tensions et des fréquences

Dans tous les cas la mesure des tensions continues est effectuée à l'aide d'un voltmètre de précision DANA modèle 5000. Il est précédé d'une sonde diviseuse haute tension modèle HVP-250 de rapport de division constant à 10^{-4} près pour des tensions allant jusque 30 kV. Sa résistance est de 250 M Ω et la résistance d'entrée du voltmètre sur le calibre 1V est alors suffisamment grande(*) pour maintenir à 10^{-4} la précision des mesures de tension. La tension du générateur triangulaire arrêté sur un palier est mesurée à l'aide d'un voltmètre Metrix avec une précision de 10^{-3} . Cette précision est bien suffisante puisqu'elle correspond seulement à une toute petite partie (généralement 1/100 ou 1/1000) de la tension à mesurer.

La mesure des fréquences des sources est réalisée classiquement avec la précision habituelle au laboratoire qui est meilleure que 1 kHz.

(*) sur le calibre 1V, R = 10 000 M Ω .

8 - Etalonnage du spectromètre

Tous les éléments destinés à créer et mesurer le champ électrique Stark ont été choisis ou conçus pour respecter la précision de 10^{-4} souhaitée. Toutefois les instruments de mesure (sonde et voltmètre) dont la fidélité à court terme satisfait largement nos exigences ne gardent généralement pas pendant plus d'un mois leur étalonnage. Dans notre cas, il est particulièrement commode d'étalonner la distance d entre plateaux en examinant le déplacement du "dip" en fonction du champ Stark de la raie $J = 2 \leftarrow 1$, $K = 1$ de la molécule de CH_3F dont le moment dipolaire ($\mu = 1.8584$ (1) D) peut-être considéré comme étalon de référence [80 MAR].

L'ensemble des résultats est reporté dans le tableau (II-1). A l'aide d'un programme informatique (calcul de l'effet Stark au troisième ordre de perturbation) on calcule par moindres carrés la distance entre plateaux d . La valeur ainsi obtenue de d est l'estimation de la distance entre plateaux par la méthode des moindres carrés (voir chapitre III). On a finalement :

$$d = 3.0046 \pm 0.0006 \text{ cm} .$$

Cette méthode présente en outre l'avantage de déterminer expérimentalement la précision de nos mesures soit 2.10^{-4} ce qui est conforme à nos prévisions.

M	M'	Tension (v)	Freq. Mesurée (MHz)	Freq. Cal. (MHz)	Résidu (kHz)
1	2	192.	102150.884	102150.877	-7.
		328.07	102157.957	102157.942	-15.
		3021.3	102298.273	102298.260	-13.
		5183.	102411.519	102411.526	+7.
		8433.2	102582.847	102582.881	+34
0	- 1	192.	102150.884	102150.882	-2.
		328.07	102157.957	102157.958	+1.
		2996.24	102298.247	102298.228	-19.
		5111.7	102411.521	102411.513	-8.
		6151.7	102467.908	102467.880	-28.
		6645.1	102494.766	102494.778	+12.
		8246.8	102582.795	102582.786	-9.
1	0	1137.44	102318.256	102318.231	-25.
0	1	5930.	101840.316	101840.317	+1.

Tableau II-1 : Effet Stark sur CH₃F

Transitions $J = 3 \leftarrow 2$, $K = 1$, $M' \leftarrow M$

* Les fréquences sont calculées avec $\mu = 1.8584$ D et une distance entre plateaux de 3.0046 (6) cm.

* La tension est mesurée avec une précision relative de 10^{-4} .

* La précision sur les fréquences mesurées est de l'ordre de 10 kHz.

B - SPECTROMETRE MILLIMETRIQUE

Ce spectromètre a été décrit en détail par D. Boucher [80 BOU] et J. Burie [82 BUR1]. Il permet d'enregistrer des spectres dans la gamme 40-300 GHz.

Deux modes d'utilisation sont possibles sur ce spectromètre :

- On enregistre en continu (sur plusieurs dizaines de MHz) une partie du spectre (spectromètre à double modulation) ce qui permet l'identification des transitions et d'avoir une vue d'ensemble du spectre ;
- On moyenne autour de la fréquence des transitions étudiées (quelques MHz) (spectromètre vidéo) ce qui permet de la mesurer avec précision.

Les sources hyperfréquences nécessaires à l'exploration de la gamme de fréquence sont des klystrons utilisés soit dans leur gamme fondamentale, soit en générant les différents rangs d'harmoniques (2 à 5) à l'aide d'un multiplicateur Custom Microwave.

Le système de détection est de type superhétérodyne.

1 - Spectromètre à double modulation (Fig. II-3)

Le klystron est verrouillé en phase sur un carcinotron 8-12 GHz piloté par un calculateur.

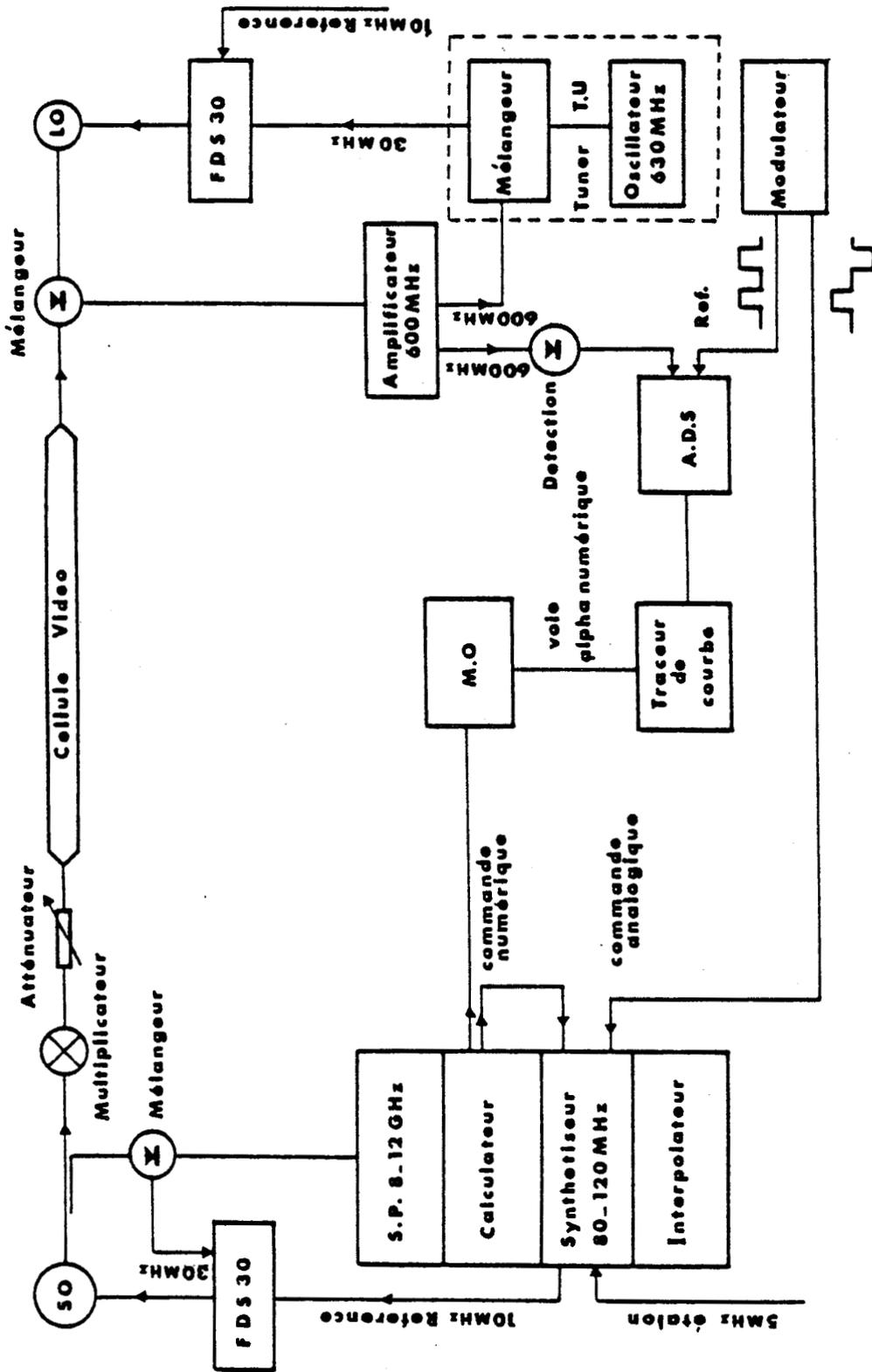
Le calculateur impose un défilement continu en fréquence croissante ou décroissante (au choix) au carcinotron ; ceci nous permet l'enregistrement du spectre de la molécule étudiée sur de larges gammes de fréquences.

Une tension de modulation en double créneau à la fréquence de 5 kHz est appliquée sur la commande analogique du synthétiseur de fréquences piloté par le calculateur.

Le signal détecté est amplifié puis traité par la détection synchrone qui s'effectue à la fréquence de 10 kHz (deux fois la fréquence de modulation) permettant ainsi la diminution du taux d'ondes stationnaires.

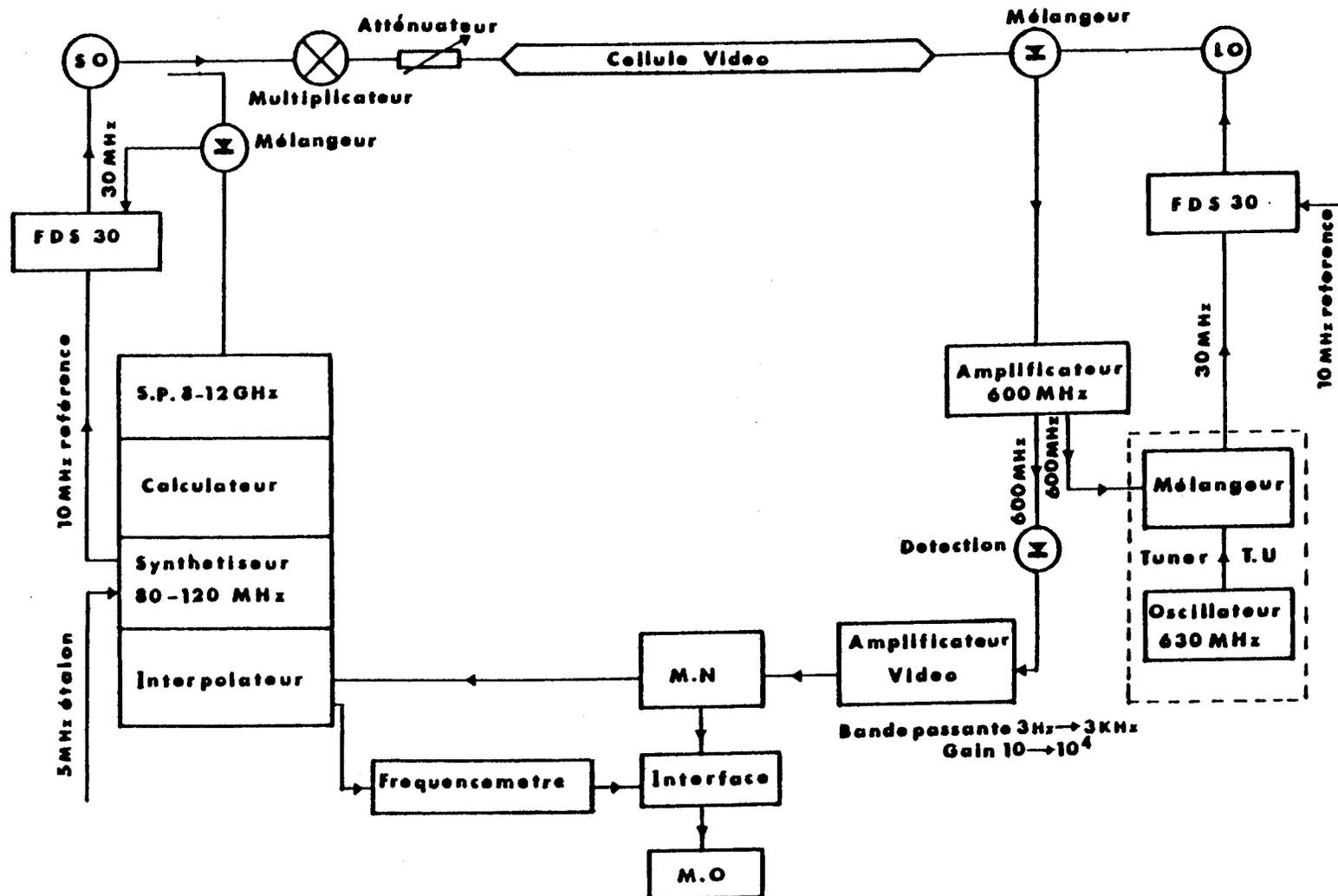
2 - Spectromètre vidéo (Fig. II-4)

Le signal est moyenné et traité numériquement selon des procédures mises au point sur le microprocesseur Apple II ; parmi ces procédures on peut citer :



SO. : oscillateur source ; LO. : oscillateur local
 F.D.S.: synchroniseur Schomandl type FDS 30
 S.P. : source programmable 8-12 GHz ; M.O. : micro-ordinator Apple II
 A.D.S.: détection synchrone E.G.G. Brookdeal type 9503.SC
 Traceur de courbe Kipp and Zonnen type BD 50

Figure II-3 : Spectromètre double modulation



S.O. : oscillateur source ; F.D.S. : synchroniseur Schomandl type FDS 30
 L.O. : oscillateur local ; S.P. : source programmable 8-12 GHz
 M.O. : micro-ordinateur Apple II .

Figure II-4 : Spectromètre vidéo

- correction de la ligne de base ; celle-ci est estimée par un polynôme de degré 3 selon la méthode des moindres carrés et est retranchée du signal ;
- lissage de la courbe donnant la forme de raie ;
- mesure de la fréquence centrale de la raie, et l'estimation de la précision.

C - SPECTROMETRE SUBMILLIMETRIQUE A DETECTION BOLOMETRIQUE

Ce spectromètre mis au point au laboratoire [86 BOC] utilise comme détecteur un bolomètre à antimoniure d'indium (InSb) refroidi à l'hélium liquide jusqu'à la température de travail de l'ordre de 4 K.

Deux types de sources de rayonnement ont été utilisés :

- des klystrons, stabilisés en phase, sont couplés à des multiplicateurs de fréquences sur lesquels une diode Schottky a été montée ;

- un carcinotron CSF de gamme 340-406 GHz stabilisé en phase sur un klystron millimétrique asservi.

La stabilisation du carcinotron, décrite dans la thèse de Denis ([86 DEN],[86 BOG]), a été effectuée à l'aide d'un synchroniseur mis au point au laboratoire par P. Rossels et dont la fréquence intermédiaire est ajustable entre 200 MHz et 560 MHz.

La fréquence intermédiaire obtenue est le battement à 520 MHz d'une harmonique du klystron stabilisé en phase et d'une fraction du rayonnement émis par le carcinotron.

La fréquence de référence à 16.25 MHz du synchroniseur est délivrée par un synthétiseur Hewlett-Packard 3325 A. La tension de correction obtenue est envoyée au carcinotron permettant sa stabilisation en tout point.

Ce spectromètre peut-être utilisé en spectromètre à double modulation (Fig. II-5) ou en "vidéo" de la même manière que pour le spectromètre millimétrique.

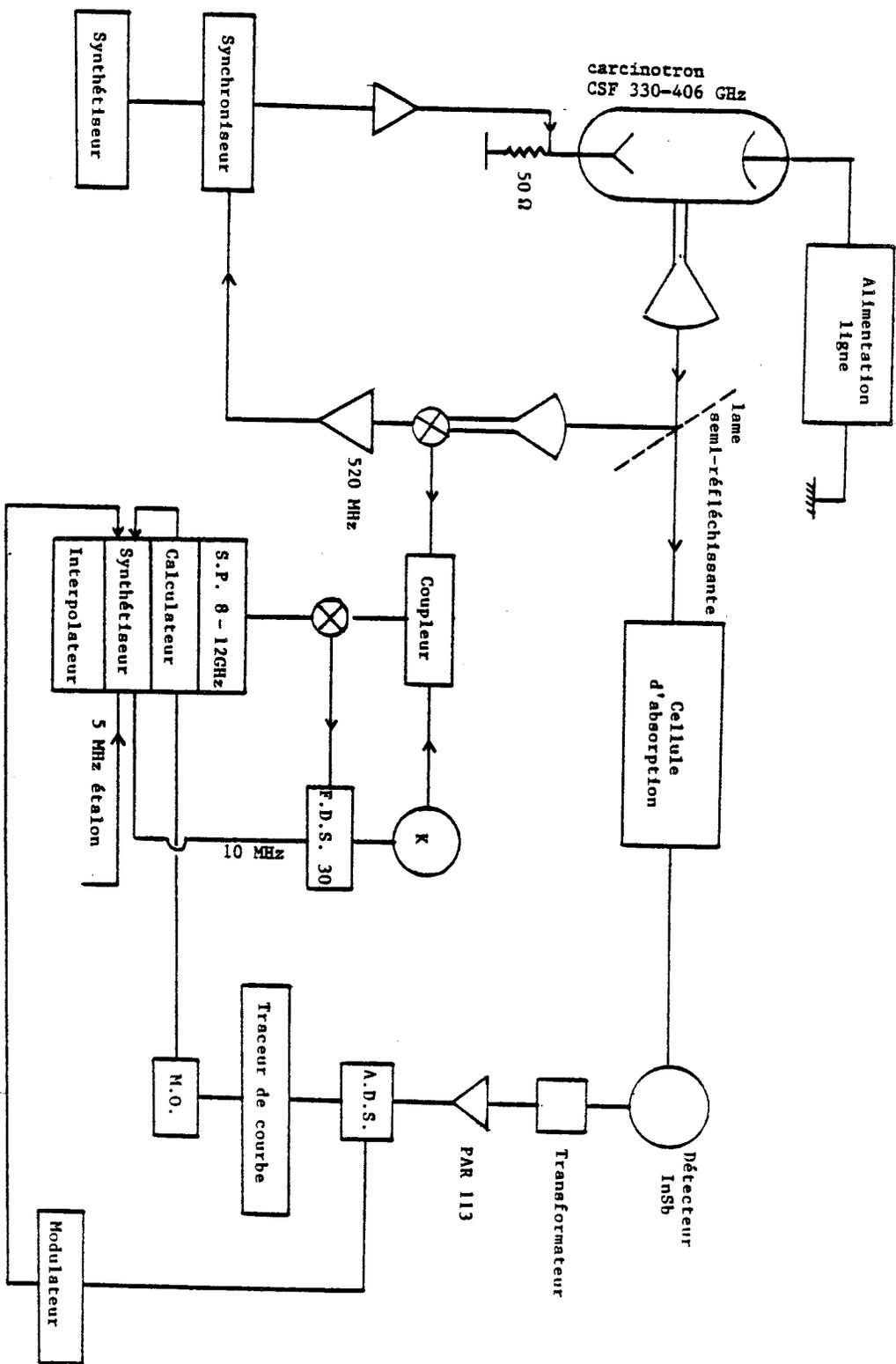


Figure 11-5

Spectromètre submillimétrique à détection bolométrique

D - SPECTROMETRE SUBMILLIMETRIQUE A DETECTION SUPERHETERODYNE

Ce spectromètre submillimétrique à détection superhétérodyne a été conçu au laboratoire [87 MAR] ; il couvre la gamme de 600 GHz à 1000 GHz et utilise comme oscillateur local un laser submillimétrique optiquement pompé. Il est décrit en détail dans le chapitre IV (publication : "Spectre de rotation millimétrique et submillimétrique d'ICN dans l'état 01¹0).

E - SPECTROMETRE A TRANSFORMEE DE FOURIER

Ce spectromètre "centimétrique" travaillant dans le domaine 5.3 - 26 GHz fut conçu au laboratoire de l'Université de Kiel sous la direction du professeur H. Dreizler. Il est décrit en détail dans les publications suivantes [82 BES] et [85 STA].

A notre demande, J. Gripp a effectué des mesures sur la molécule d'Iodure de cyanogène (ICN) à basses fréquences avec des précisions expérimentales estimées entre 1 et 3 kHz.

CHAPITRE III
ETUDES NUMERIQUES

INTRODUCTION

Les théories actuelles de la structure moléculaire reposent sur les principes de la mécanique quantique. Les méthodes d'étude qu'elles mettent en jeu nécessitent un appareil mathématique assez complexe (chapitre I).

Le choix du modèle théorique traduit les différents types d'interactions mises en jeu au sein de la molécule.

L'application de la méthode d'ajustement (ou de régression) aux spectres de rotation d'une molécule permet, en premier lieu, la détermination des constantes moléculaires et donne les informations sur la structure des molécules. Un plan d'expérience doit pouvoir être établi à partir de valeurs particulières des nombres quantiques caractérisant les états d'énergie de la molécule.

D'autre part, il faut admettre, par hypothèse, que l'espérance mathématique de la grandeur ν , fréquence de transition entre deux états d'énergies, variable aléatoire est une fonction dont la forme algébrique est connue. Cette hypothèse peut donc être représentée par le modèle mathématique suivant, les paramètres β_i ($i=1, \dots, p$) étant inconnus :

$$\nu_j = f(X ; \beta_1, \dots, \beta_p) + \varepsilon_j$$

où X est un vecteur ne dépendant que des nombres quantiques.

Pour des valeurs données des nombres quantiques, la fonction f est l'espérance mathématique de ν_j et ε_j est une variable aléatoire de moyenne nulle dont la distribution est normale (l'hypothèse de normalité n'est d'ailleurs pas nécessaire pour le calcul des estimations de β).

La variance de ε_j , notée σ_j^2 est la variance de ν_j . Elle est nommée variance résiduelle de l'ajustement.

L'objectif d'une étude d'ajustement est de permettre l'estimation des paramètres β_i ($i = 1, \dots, p$) connaissant les fréquences de transitions ν_j . Cette étude comporte plusieurs opérations :

- adoption d'un modèle mathématique, linéaire dans le cas le plus simple,
- établissement d'un plan d'expérience : choix des transitions (valeurs particulières des nombres quantiques), du nombre de mesures (données, de leurs modalités,...

- réalisation des mesures,
- calcul des estimations $\hat{\beta}_i$ des paramètres β_i du modèle mathématique,
- calcul de l'estimation de la variance des mesures,
- vérification de la validité de l'hypothèse représentée par le modèle mathématique au moyen d'un test statistique.

Il y a évidemment une grande variété de techniques qui peuvent être utilisées pour l'estimation.

Avant les années 1960 les spectroscopistes utilisaient surtout des méthodes d'analyses graphiques [76 ALB] qui faisaient beaucoup appel à leur intuition et à leur familiarité avec les données ; seulement elles étaient d'un emploi difficile quand il s'agissait de les appliquer à l'étude d'un grand nombre de données.

Avec le développement des ordinateurs, et leur utilisation dans les laboratoires, ce problème est devenu plus simple. Différentes méthodes statistiques ont pu être programmées, permettant une estimation plus poussée et plus précise de l'information extraite des observations ; en outre elles donnent une meilleure compréhension de la valeur et de la signification des résultats obtenus.

Parmi ces méthodes statistiques d'analyse on distinguera :

- la méthode des moindres carrés,
- la méthode de Quenouille-Tukey (Jackknife).

L'utilisation de méthodes d'ajustement non adaptées au traitement de données peut entraîner des estimations de paramètres affectées d'erreurs systématiques. Ces erreurs peuvent être liées à plusieurs facteurs, notamment :

- le nombre de données n qui n'est pas assez important, ceci entraîne des estimations de paramètres affectés d'erreurs systématiques (paragraphe B),
- la forte corrélation entre différents paramètres,
- les données sont statistiquement dépendantes, c'est le cas où on forme les différences de fréquences appartenant à un même multiplet pour en déduire les constantes de structure hyperfine, la méthode des moindres carrés corrélés est nécessaire pour estimer les paramètres moléculaires (paragraphe A-3b).

Il existe un autre type d'erreur lié au mauvais conditionnement du système linéaire (paragraphe C) :

- On montre que plus le nombre de paramètres à déterminer est grand, plus les corrélations deviennent importantes ([66 FOS], [64 NOR]). On peut améliorer sensiblement le conditionnement du système en choisissant bien les paramètres,
- Cela dépend du nombre de chiffres significatifs dont on dispose.

Au sein de ce chapitre, nous allons exposer de façon détaillée la méthode des moindres carrés et voir quelles sont les modifications possibles pour qu'elle devienne adéquate au traitement des données corrélées.

La méthode du Jackknife, appliquée pour la première fois en spectroscopie moléculaire est détaillée dans le paragraphe B. En dernier lieu, on donnera un aperçu sur le problème de conditionnement d'un système linéaire (paragraphe C).

A - LA METHODE DES MOINDRES CARRES

La méthode d'estimation la plus répandue est celle des moindres carrés. Dans cette méthode, les valeurs des paramètres qui minimisent la somme des carrés des différences entre les fréquences calculées et celles observées seront les résultats de l'estimation des constantes moléculaires.

La théorie est exposée sous forme matricielle à cause de la brièveté et la simplicité de l'écriture matricielle. De plus, la formulation matricielle est facilement programmable sur l'ordinateur.

Toutefois, tout modèle n'est valide que sous certaines hypothèses et dans certaines limites, il convient donc chaque fois de s'assurer de l'adéquation du modèle et c'est pourquoi nous avons cru nécessaire de bien expliciter les conditions sous lesquelles les résultats obtenus sont utilisables.

1 - Conditions de validité

a) Choix du modèle. Le modèle mathématique qui décrit la situation physique doit être adéquat, sinon l'estimation va être biaisée.

b) Le modèle doit être linéaire. Il existe beaucoup de situations en spectroscopie qui sont décrites par des modèles non linéaires et qui peuvent être linéarisées dans une région autour des valeurs des paramètres estimés.

c) Les erreurs ε_i sur la mesure y_i sont distribuées normalement autour d'une moyenne nulle ; $E(\varepsilon_i) = 0^{(*)}$.

d) La distribution des erreurs ε_i est caractérisée par une variance finie σ_j^2 .

$$E(\varepsilon_j^2) = \sigma_j^2 \quad . \quad (III-1)$$

e) La connaissance des variances des erreurs, à un facteur multiplicatif près, permet le traitement des mesures qui n'ont pas la même précision.

(*) Considérons l'échantillon $u = (u_1, u_2, \dots, u_n)$, où u_i est une représentation de la grandeur u

la moyenne $E(u)$ s'écrit : $E(u) = \left(\sum_{i=1}^n u_i \right) / n$.

f) Si les covariances $E(\varepsilon_i \varepsilon_j)$ ($i \neq j$) entre les mesures y_i et y_j ne sont pas nulles, la méthode usuelle des moindres carrés n'est pas applicable car les erreurs sur les données expérimentales ne sont pas indépendantes. Cependant, ce cas peut-être traité par la méthode des moindres carrés corrélés (paragraphe A-3b).

2 - Propriétés de la méthode

Les paramètres obtenus par la méthode des moindres carrés sont des estimations précises et non biaisées si la fonction d'approximation f est linéaire (c'est le théorème de Gauss-Markov).

a) Non biaisés. La moyenne de toutes les estimations obtenues, en recommençant l'ajustement ("fit") avec une succession de données mesurées dans les mêmes conditions que dans l'expérience initiale et distribuées selon une loi normale, est égale aux paramètres vrais ; ceci s'écrit en notation statistique :

$$E(\hat{\beta}) = \beta \quad . \quad (111-2)$$

La méthode des moindres carrés n'introduit donc aucune erreur systématique sur les paramètres.

b) Variance minimum. Les paramètres estimés sont distribués autour des valeurs vraies avec une variance minimum donnée par la méthode des moindres carrés.

3 - Formulation de la méthode ([69 BEV] , [76 ALB])

On a n observations Y_i (dans notre cas ce sont des fréquences v_i) de même poids statistique, chacune affectée d'une erreur ε_i , et m paramètres β_j ($m \leq n$) vérifiant l'équation :

$$Y = X \beta + \varepsilon \quad (111-3)$$

où $Y = (Y_i)$, $\beta = (\beta_j)$ et $\varepsilon = (\varepsilon_i)$

$X = (X_{ij})$ est la matrice des coefficients ; $X_{ij} = \left(\frac{\partial Y_i}{\partial \beta_j} \right)$.

La moyenne des erreurs est nulle, condition 1-c, ce qui s'écrit en notation matricielle $E(\varepsilon) = 0$.

a) Méthode des moindres carrés non pondérés et non corrélés

Les erreurs sont distribuées de façon à avoir une variance finie σ^2 et une covariance nulle

$$E(\varepsilon^T \varepsilon) = \sigma^2 I \quad (111-4)$$

où I est la matrice identité de dimension $n \times n$.

On cherche $\beta = \hat{\beta}$ telle que la somme des carrés des résidus

$$S(\beta) = (Y - X \beta)^T (Y - X \beta) \quad , \quad (111-5)$$

soit minimale.

On obtient la solution :

$$\hat{\beta} = (X^T X)^{-1} X^T Y \quad . \quad (111-6)$$

* Estimation de la variance σ^2 des mesures

$$\hat{\sigma}^2 = \frac{1}{n-m} (Y - X \hat{\beta})^T (Y - X \hat{\beta}) \quad (111-7)$$

* Estimation de la matrice variance-covariance des paramètres :

$$\hat{\Theta} = \hat{\sigma}^2 (X^T X)^{-1} \quad (111-8)$$

Les éléments diagonaux $\hat{\Theta}_{ij}$ de $\hat{\Theta}$ sont les estimations des variances des constantes moléculaires $\hat{\beta}_i$. Il est intéressant de noter que $\hat{\Theta}_{ij}$ est le produit de deux facteurs $\hat{\sigma}^2$ et $[(X^T X)^{-1}]_{ij}$ qui traduisent respectivement l'influence de la précision de mesure et le fait que le modèle mathématique utilisé est adéquat ou non pour décrire le phénomène physique étudié.

b) Méthode des moindres carrés corrélés

La situation qu'on rencontre fréquemment en spectroscopie est le cas où une raie se décompose en un nombre de composantes sous l'influence d'une interaction. Cette interaction peut être interne, c'est le cas de la structure fine et hyperfine, ou externe c'est le cas de l'effet Stark (interaction avec un champ électrique extérieur) ou l'effet Zeeman (interaction avec un champ magnétique).

Dans tous ces cas, une même méthode d'analyse est utilisée :

- on étudie la force de l'interaction en traitant les différences entre les fréquences des composantes d'un même multiplet, et on en déduit les constantes de structure hyperfine [73 LEE] ;

- on calcule les fréquences non perturbées et on en tire les constantes de rotation et de distorsion centrifuge.

Cette méthode est très performante, mais elle présente la particularité d'utiliser des données corrélées (les erreurs sur les différences de fréquence ne sont pas indépendantes) ; et le traitement de ces données à l'aide de la méthode classique de moindres carrés ne peut s'appliquer que moyennant un certain nombre de modifications (voir annexe 5) ; la covariance des erreurs est dans ce cas non nulle

$$E(\varepsilon^T \varepsilon) = \sigma^2 W \equiv V \quad (III-9)$$

avec W , matrice symétrique définie positive, différente de la matrice identité ($W \neq I$).

On montre qu'on peut trouver une matrice carré P^T , indépendante de ε , qui transforme le vecteur des erreurs ε en un autre vecteur γ dont les composantes sont non corrélés :

$$\begin{cases} P^T \varepsilon \\ E(\gamma^T \gamma) = \sigma^2 I \end{cases} \quad (III-10)$$

Les nouvelles données $P^T Y$, $P^T Y = P^T X \beta + P^T \varepsilon$ sont non corrélées et non pondérées et par conséquent on peut appliquer les résultats de la méthode des moindres carrés non corrélés et non pondérés (paragraphe I-3a)

$$\hat{\beta}_c = ((P^T X)^T P^T X)^{-1} (P^T X)^T (P^T Y) \quad (III-11)$$

Finalement on trouve :

$$\boxed{\hat{\beta}_c = (X^T V^{-1} X)^{-1} X^T V^{-1} Y} \quad (III-12)$$

* Estimation de la variance des erreurs σ^2

$$\boxed{\hat{\sigma}_c^2 = \frac{1}{n-m} (P^T \varepsilon)^T (P^T \varepsilon) = \frac{1}{n-m} (Y - X \hat{\beta})^T W^{-1} (Y - X \hat{\beta})} \quad (III-13)$$

* Matrice variance-covariance des paramètres $\hat{\Theta}$

$$\hat{\Theta}_c = \sigma_c^2 [(P^T X)^T (P^T X)]^{-1} = \sigma_c^2 (X^T W^{-1} X)^{-1} \quad (III-14)$$

* Cas particulier

Dans le cas de l'analyse de la structure hyperfine, nous avons réalisé les différences entre les composantes d'un même multiplet et une fréquence de référence ; les observables sont alors

$$Y_i = v_i - v_0 \quad (III-15)$$

où v_0 est la fréquence de référence,
 v_i une autre composante du multiplet.

La matrice variance-covariance s'écrit, en supposant que les fréquences sont mesurées avec la même précision,

$$V = \sigma_c^2 \begin{matrix} \left[\begin{array}{cc} 2 & 1 \\ 1 & 2 \end{array} \right] & & & & \\ & \left[\begin{array}{cc} 2 & 1 \\ 1 & 2 \end{array} \right] & & & \\ & & & \left[\begin{array}{cc} 2 & 1 \\ 1 & 2 \end{array} \right] & \\ & & & & \left[\begin{array}{cc} 2 & 1 \\ 1 & 2 \end{array} \right] \end{matrix} \begin{matrix} \uparrow \\ | \\ | \\ | \\ | \\ \downarrow \end{matrix} \quad (III-16)$$

←----- L ----->

V est une matrice bloc où chaque bloc s'écrit :

$$\begin{matrix} \left[\begin{array}{cc} 2 & 1 \\ 1 & 2 \end{array} \right] \begin{matrix} \uparrow \\ | \\ \downarrow \end{matrix} \\ \leftarrow \begin{matrix} N \\ \rightarrow \end{matrix} \end{matrix}$$

N est le nombre de raies par multiplet,
 L est le nombre de multiplets.

L'inversion de V se fait facilement et on obtient

$$V^{-1} = 1/\sigma_c^2 \left(\begin{matrix} \frac{1}{N_1+1} \begin{bmatrix} N_1 & -1 \\ -1 & N_1 \end{bmatrix} & & & \\ & \frac{1}{N_2+1} \begin{bmatrix} N_2 & -1 \\ -1 & N_2 \end{bmatrix} & & \\ & & & \frac{1}{N_L+1} \begin{bmatrix} N_L & -1 \\ -1 & N_L \end{bmatrix} \end{matrix} \right) \quad (III-17)$$

L'influence des corrélations lors de la détermination d'une structure géométrique a également été analysé par T. Hirose [74 HIR].

4 - Tests statistiques

a) Test du caractère significatif d'un des paramètres à estimer

Il s'agit de tester $\beta_j = 0$ contre $\beta_j \neq 0$.

Soit $\hat{\beta}_j$ l'estimation du paramètre β_j . On sait que la variance de $\hat{\beta}_j$ est égale à $\hat{\sigma}^2 [(X^T X)^{-1}]_{jj}$ où $[(X^T X)^{-1}]_{jj}$ est le j^{ème} terme diagonal de la matrice $(X^T X)^{-1}$.

Comme $\sum_i \varepsilon_i^2 / \sigma^2$ suit une statistique en χ_{n-m-1}^2 , il vient immédiatement que

$$\frac{(\hat{\beta}_j - \beta_j) \sqrt{n-m-1}}{\sqrt{\sum_i \varepsilon_i^2 [(X^T X)^{-1}]_{jj}}} \quad (III-18)$$

suit un test de Student(*) à n-m-1 degrés de liberté. Ceci permet de tester facilement l'hypothèse $\beta_j = 0$, car $\hat{\beta}_j$ suit une loi normale $N(\beta_j, \sigma \sqrt{[(X^T X)^{-1}]_{jj}})$.

b) Test du χ^2

$$\text{On note } \chi^2 = (Y - X \hat{\beta})^T (Y - X \hat{\beta}) \quad (III-19)$$

$$\chi_v^2 = \frac{\chi^2}{v} \quad (III-20)$$

où $v = n-m-1$ est le nombre de degrés de liberté, n est le nombre de données et m est le nombre de paramètres à estimer.

Si la fonction d'approximation f est une bonne approche de la fonction réelle (inconnue), alors l'estimation $\hat{\sigma}^2$ de la variance des mesures est en bon accord avec σ^2 . La valeur de χ_v^2 sera approximativement égale à 1 ; dans le cas contraire χ_v^2 est supérieur à 1.

(*) Le quotient $\frac{Z}{\sqrt{\chi_k^2/k}}$, où Z suit une loi normale N(0,1) et χ_k^2 obéit à une

distribution du khi carré à k degrés de liberté, est une variable aléatoire obéissant à une distribution de Student à k degrés de liberté, si Z et χ_k^2 sont mutuellement indépendantes.

c) Test du terme additionnel

Ce test permet de savoir si l'ajustement est amélioré ou non en rajoutant un terme à la fonction d'approximation à $m-1$ paramètres.

On forme le quotient

$$F_{\chi} = \frac{\chi^2(m-1) - \chi^2(m)}{\chi^2(m)} \quad (n-m-1) \quad (III-21)$$

qui suit une distribution de Fisher avec $v_1 = 1$ et $v_2 = n-m-1$. L'approximation par la fonction d'ajustement à m paramètres est d'autant meilleure que F_{χ} est grand.

B - METHODE DE QUENOUILLE-TUKEY (Jackknife) [86 KIN], [74 MIL], [79 EFR]

L'analyse d'un spectre de rotation permet en général d'obtenir des paramètres moléculaires très précis (c'est-à-dire affectés d'un petit écart-type). Cependant il suffit de modifier légèrement le matériau expérimental (en ajoutant ou en enlevant par exemple quelques transitions) pour obtenir de nouveaux paramètres incompatibles avec les anciens. L'estimation des paramètres par la méthode des moindres carrés n'est pas en cause. Par contre pour calculer le domaine d'incertitude des paramètres on fait l'hypothèse que les mesures sont nombreuses et que leurs erreurs suivent une distribution normale centrée sur zéro. Il suffit de s'écarter légèrement de cette hypothèse pour que le calcul des domaines d'incertitude par la méthode classique ne soit plus valide. Il faut donc rechercher une méthode d'estimation d'un intervalle de confiance qui soit robuste, c'est-à-dire qui ne dépende pas de l'hypothèse de normalité.

La méthode de Quenouille-Tukey appelée Jackknife est bien adaptée à ce type de problème. Un autre avantage de la méthode Jackknife est qu'elle réduit ou supprime la biais éventuel d'un estimateur.

1 - Exposé de la méthode

Considérons l'échantillon aléatoire $S_n = \{ Y_1, Y_2, \dots, Y_n \}$ de la variable Y (les Y_i sont indépendants).

On subdivise S_n en g groupes de même ordre h ($n = g h$).

Soit $\hat{\theta}$ une estimation du paramètre θ sur l'échantillon S_n
 $\hat{\theta}_i$ une estimation du paramètre θ sur l'échantillon S_n auquel on exclut le $i^{\text{ème}}$ groupe d'ordre h (dans notre cas on se limite à $h = 1$).

Tuckey a introduit k pseudo-valeurs

$$\hat{\theta} = g \hat{\theta} - (g-1) \hat{\theta}_i \quad \text{avec } i = 1, 2, \dots, g \quad (111-22)$$

L'estimation selon la méthode de Jackknife du paramètre θ est la quantité :

$$\tilde{\theta} = \frac{1}{g} \sum_{i=1}^g \hat{\theta}_i = g \hat{\theta} - (g-1) \frac{1}{g} \sum_{i=1}^g \hat{\theta}_i \quad (111-23)$$

L'estimation de la variance de $\hat{\theta}$ (variance de Quenouille-Tukey) est :

$$\tilde{S}^2 = \frac{1}{g} \left\{ \frac{\sum_j (\hat{\theta}_j - \theta)^2}{(g-1)} \right\} = \frac{1}{g(g-1)} \left\{ \sum \hat{\theta}_j^2 - \frac{1}{g} (\sum \hat{\theta}_j)^2 \right\} \quad (\text{III-24})$$

Cette méthode a été appliquée à l'analyse du spectre de CD₃I et est détaillée dans la publication relative à ce travail et qui figure dans le chapitre IV (titre : "Rotational Hyperfine Structure of CD₃I"). Elle a ensuite été utilisée avec succès dans l'analyse des spectres de rotation du difluorométhane [87 MART], du Méthyl Fluoride et du Trioxane. L'ensemble des résultats sont reportés dans les tableaux (III-1, III-2 et III-3).

Molécules	Spectres étudiés	Nbre de mesures	Références
CD ₃ I	v = 0	301	ce travail
¹² CH ₃ F	v = 0	90	ce travail
(H ₂ CO) ₃	v = 0	131	ce travail
CH ₂ F ₂	v=0, v ₄ =1, v ₄ =2, v ₇ =1		[87 MART]

Tableau III-1

Application de la méthode Jackknife

	Moindres carrés	Jackknife
B (MHz)	5273.257670 (207)	5273.257658 (194)
D _J (kHz)	1.34622 (34)	1.34627 (39)
D _{JK} (kHz)	-2.20435 (155)	-2.02497 (232)
H _J (Hz)	0.001189 (100)	0.001239 (132)
H _{JK} (Hz)	-0.00430 (40)	-0.00470 (64)
H _{KJ} (Hz)	0.00312 (101)	0.00339 (138)

Tableau III-2

Constantes moléculaires de (H₂CO)₃ dans l'état v = 0

	Moindres carrés	Jackknife
B (MHz)	25536.14977 (17)	25536.14976 (16)
D _J (kHz)	60.23155 (146)	60.23186 (143)
D _{JK} (kHz)	439.5949 (150)	439.5951 (147)
H _J (Hz)	-0.0212 (24)	-0.0206 (29)
H _{JK} (Hz)	1.7766 (304)	1.7750 (350)
H _{KJ} (Hz)	21.7179 (943)	21.7326 (770)

Tableau III-3

Constantes moléculaires de ¹²CH₂F dans l'état v = 0

C - RESOLUTION PRATIQUE D'UN SYSTEME LINEAIRE ; PROBLEME DU CONDITONNEMENT

1 - Analyse du problème

Un système physique d'équations linéaires conduit assez fréquemment à une étude plus complexe que la simple résolution d'un système normal $Y = X \beta$. En effet, il arrive souvent que celui-ci soit mal conditionné.

Cela peut tenir à diverses causes :

- le nombre de paramètres (rang de la matrice X) à déterminer est élevé. Dans ce cas, le déterminant de la matrice normale $B = (X^T X)$ décroît très vite quand le nombre de paramètres à déterminer m augmente. En effet, on peut montrer que le déterminant d'une matrice symétrique de rang m est du même ordre de grandeur que celui de la matrice de Hilbert de même rang^(*) [73 HAM] ; le tableau (III-4) montre la décroissance du déterminant de Hilbert en fonction de la dimension de la matrice. On remarque que ce dernier atteint une valeur de 10^{-12} pour $m = 5$ et de 10^{-43} pour $m = 9$.

- les erreurs de calcul liées aux erreurs d'arrondi (chiffres négligés, dépendant du nombre de chiffres utilisés^(**)) dans l'exécution des opérations arithmétiques sont importantes. Dans ce cas, les valeurs numériques des solutions d'un tel système n'ont pas la signification physique escomptée. En effet, considérons l'exemple du système (S) dont le déterminant Δ est nul (la deuxième équation est exactement deux fois la première) :

$$(S) \quad \begin{cases} x + 1/3 y = 1 \\ 2x + 2/3 y = 2 \end{cases}$$

Si on se limite à trois chiffres après la virgule, les quotients de 1 par 3 et de 2 par 3, qui sont respectivement 0.3333... et 0.6666..., on les écrit 0.333 et 0.667. Les derniers chiffres décimaux après le troisième tombent et on commet une erreur de chute égale à 0.000333... pour le premier cas et de 0.000333... pour le second.

Dans ce cas l'ordinateur va résoudre le système (S) comme étant le système (S') :

$$(S') \quad \begin{cases} 1.000 x + 0.333 y = 1.000 \\ 2.000 x + 0.667 y = 2.000 \end{cases} ,$$

(*) Matrice de Hilbert de rang m : $H = (H_{ij})$ avec $H_{ij} = \frac{1}{i+j+1}$.

(**) Par exemple :
- sur le DPS 8, un nombre en double précision en Fortran ainsi qu'en Pascal a 18 chiffres significatifs (codé sur 72 bits).
- sur le Macintosh, un nombre en double précision en Fortran Absoft a 16 chiffres significatifs (codé sur 64 bits) alors qu'en Pascal un nombre extended a 20 chiffres significatifs (codé sur 80 bits). Dans certains cas (opérations effectuées par coprocesseur arithmétique), il est possible d'utiliser plus de 20 chiffres.

m	H_m
1	1
2	8.3 10^{-2}
3	4.6 10^{-4}
4	1.7 10^{-7}
5	3.7 10^{-12}
6	5.4 10^{-18}
7	4.8 10^{-25}
8	2.7 10^{-33}
9	9.7 10^{-43}

m est le rang de la matrice de Hilbert,
 H_m son déterminant.

Tableau III-4

dont le déterminant est différent de zéro puisqu'il est égal à 0.001, et dont les racines sont uniques :

$$(S) \begin{cases} x = 1.000 \\ y = 0.000 \end{cases}$$

Cet exemple souligne toute l'importance de la notion d'erreur d'arrondi et de son influence dans la résolution du système d'équations.

Il importe donc, dans l'étude d'un problème physique, de ne pas perdre de vue le risque couru en faisant confiance à la résolution globale d'un système d'équations ; il peut arriver que, sans que l'expérimentateur ait pu s'en douter, les conditions d'une observation conduisent (compte-tenu du nombre de chiffres utilisés) à une équation dépendant des autres équations du système. Cette singularité peut s'exprimer en disant que deux lignes de la matrice des coefficients X sont presque proportionnelles.

Différentes études rapportées par Lees [70 LEE] montrent l'influence de ce type d'erreur dans la détermination des constantes moléculaires par la méthode des moindres carrés.

Un certain nombre d'informations peuvent être déduites de l'analyse des valeurs propres de la matrice normale $B = (X^T X)$.

On peut montrer [70 LEE] que les nouvelles variables $\omega_i = \vec{V}_i \cdot \vec{\beta}$, produit scalaire entre le $i^{\text{ème}}$ vecteur propre \vec{V}_i et le vecteur des paramètres $\vec{\beta}$, ont pour matrice de corrélation la matrice des valeurs propres λ_i de la matrice normale B .

L'incertitude obtenue sur le paramètre ω_i est égale à

$$\frac{\sigma}{(\lambda_i)^{1/2}} \tag{III-25}$$

où σ est l'écart-type des mesures.

De plus, ces mêmes études montrent que le problème de la dépendance linéaire dans la résolution du système linéaire est lié aux petites valeurs propres de la matrice normale B . Par conséquent l'incertitude (III-25) sur le paramètre associé va être très grande^(*).

(*) Une dépendance linéaire implique une valeur faible de la valeur propre de B , l'inverse n'est pas nécessairement vrai ; de plus, il n'est pas exact de dire qu'une grande valeur de λ_i correspond à une bonne détermination du paramètre ω_i .

2 - Résolution pratique

Soit le système linéaire $Y = X \beta + \varepsilon$. (III-26)

On pose $B = X^T X$ et $b = X^T Y$.

L'estimation des paramètres selon la méthode des moindres carrés s'écrit :

$$\hat{\beta} = B^{-1} b \quad . \quad (III-27)$$

On diagonalise la matrice normale B :

$$\Lambda = T B T^{-1} \quad (III-28)$$

où Λ est la matrice des valeurs propres de B,

T est la matrice des vecteurs propres.

On montre qu'un système se résoud d'autant mieux que le rapport de la plus grande à la plus petite valeur propre est petit. Notons λ_{\max} la plus grande valeur propre de B, et λ_{\min} la plus petite. On introduit le nombre de condition $\lambda_{\max}/\lambda_{\min}$, et on pose ([66 FOS], [64 NOR]) que si

$$\log_{10} \left(\frac{\lambda_{\max}}{\lambda_{\min}} \right) \geq P \text{ (nombre de chiffres significatifs)} \quad (III-29)$$

alors λ_{\min} sera considéré nulle. Dans ce cas deux des vecteurs colonnes de X sont quasi-colinéaires. Le système est alors mal conditionné ; le calcul de la matrice normale $B = (X^T X)$ aggrave ce problème car il élève le rapport des valeurs propres au carré (valeurs singulières de X).

En effet, considérons l'exemple suivant :

$$X = \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ \beta & 0 \\ 0 & \beta \end{pmatrix}, \quad B = X^T X = \begin{pmatrix} 1+\beta^2 & 1 \\ 1 & 1+\beta^2 \end{pmatrix} \quad (III-30)$$

Les valeurs singulières de X (racines carrées des valeurs propres de $X^T X$) sont $\sigma_1 = \sqrt{2+\beta^2}$ et $\sigma_2 = |\beta|$.

Si β est petit, il se peut que $\beta^2 < \varepsilon_0$ (précision de l'ordinateur), on obtient alors $\tilde{\sigma}_1 = \sqrt{2}$ et $\tilde{\sigma}_2 = 0$, c'est-à-dire que $1 + \beta^2$ est un nombre qui n'est pas différent de 1 pour l'ordinateur.

Pour réduire au minimum les erreurs dues à cette circonstance, on peut effectuer [70 LEE] sur la matrice des dérivées X une transformation simple appelée normation.

La procédure ("FITSVD") que nous avons utilisée consiste à calculer les valeurs propres de $X^T X$ sans avoir à faire explicitement le produit $X^T X$.

De nombreuses études ont montré que cette méthode de résolution des systèmes linéaires donnait en général de bons résultats et était très supérieure aux méthodes traditionnelles.

Outre les méthodes purement numériques qui viennent d'être décrites, on peut jouer également sur la mise en équations pour limiter au maximum les inconvénients liés au mauvais conditionnement du système :

- le choix des variables est important, c'est bien connu en distorsion centrifuge ([80 BOU], [66 WAT], [67 WAT], [65 DRE], [65 DRE1] ;

- le type de données traitées l'est aussi ; il est à remarquer que l'utilisation de données microonde et infrarouge dans un même programme d'ajustement améliore la stabilité numérique du système [68 LEE] ;

- le choix du modèle ; dans le modèle de Watson (chapitre I), l'énergie de rotation d'une molécule se met sous la forme d'un développement polynomial en $J(J+1)$ et K^2 . Le degré du polynôme est limité par la précision des mesures et l'ordre de grandeur des énergies mises en jeu (valeurs des nombres quantiques J et K). Ainsi pour des molécules ayant un moment d'inertie faible (grande constante de rotation) - du type H_2X ($X = O, S, Se, Te$), XH_3 ($X=N,P,As$) ou XH_4 ($X=C, Si,Ge$) - le risque de la divergence du développement polynomial de l'énergie devient important pour des niveaux de J élevés.

Dans le cas de H_2S [82 BUR], H_2O [83 BUR1], PH_3 [83 BUR], le développement de Watson ne permet pas de reproduire les données expérimentales avec une précision suffisante (l'écart-type obtenu est très supérieur à la précision expérimentale).

Un développement de Padé (un résumé sur les approximants de Padé est donné en annexe 4) est aussi efficace dans le cas d'un état de vibration en interaction de Coriolis. On peut citer le cas de PH_3 dans l'état $v_2=1$ (couplage de Coriolis avec l'état $v_4=1$) [83 BUR], et de $^{13}CH_3F$ dans l'état $v_3=1$ (couplage de Coriolis avec l'état $v_6=1$) [86 LEE] qui ont été analysés par cette méthode.

Dans le cadre de notre étude, on a considéré trois formes du développement de Padé de l'énergie :

$$E_Y(v,J,K) = \left[\sum_{m=0}^N \sum_{n=0}^N B_{mn}^{(v)} f^m g^n \right] / \left[1 + b_{10}^{(v)} f + b_{01}^{(v)} g \right] \quad (III-31)$$

$$E_W(v, J, K) = B_{00}^{(v)} + B_{10}^{(v)} f + B_{01}^{(v)} g + \frac{\sum_{m+n \geq 2}^{m+n=N} B_{mn}^{(v)} f^m g^n}{1 + b_{10}^{(v)} f + b_{01}^{(v)} g} \quad (III-32)$$

$$E_B(v, J, K) = \left[\sum_{m,n=0}^{m+n=N-1} B_{mn}^{(v)} f^m g^n \right] / \left[1 + R^{(v)} \sum_{m+n \geq 1}^{m+n=N} B_{mn}^{(v)} f^m g^n \right] \quad (III-33)$$

avec $f = J(J+1)$ et $g = K^2$
 $B_{mn}^{(v)}$ et $b_{mn}^{(v)}$ sont des paramètres à ajuster.

L'équation (III-31) est similaire à celle utilisée par YOUNG [78 YOU] dans ses études sur la molécule NH₃. On a remarqué que les corrélations entre les paramètres étaient dans ce cas très fortes (de l'ordre de 1). Ceci peut-être diminué en utilisant l'équation (III-32) comme l'ont suggéré Watson et col [84 WAT].

Burenin et Tyuterev [84 BUR] développent l'énergie (III-33) sous une forme équivalente à celle de YOUNG (équation III-31) en tenant compte dans l'expression du polynôme dénominateur des termes $f^m g^n$ ($m+n \geq 2$).

Ces trois formes ont été testées par Lee et col [86 LEE] sur ¹³CH₃F dans l'état $v_3 = 1$. Dans tous les cas, les coefficients de corrélation très élevés sont obtenus et l'itération converge souvent vers de mauvais minima. Des trois équations, celle due à Watson (équation III-32) est numériquement la plus stable et donne les coefficients de corrélation les moins élevés ; c'est elle qui a été finalement retenue par Lee et col.

Nous avons renouvelé ces tests sur trois molécules :

- * ¹²CH₃F, $v=0$ et $v_3=1$ (données issues de la référence [87 LEE])
- * CH₃CN, $v=0$ (données issues de la référence [88 BRO])
- * trioxane, $v=0$.

Nos résultats confirment ceux de Lee [86 LEE]. Nous avons comparé les écarts-types obtenus avec la forme Watson (équation III-32) à ceux obtenus avec la forme polynomiale (voir tableau III-5). Il est à noter que l'écart-type obtenu par le modèle de Padé est légèrement inférieur à celui du développement polynomial mais cette différence n'est pas très significative puisque les écarts-types obtenus par les deux méthodes sont comparables à la précision des mesures.

En conclusion, la méthode de Padé est beaucoup plus difficile à utiliser :

- * Calculs non linéaires pouvant diverger ou converger vers un mauvais minimum ;
- * Coefficients de corrélation élevés (tableaux III-6 et III-7) ;

Molécule	Procédure	Nbre de paramètres	Résidu (kHz)
CH ₃ F (v=0)	Polynomiale	6	453
	Padé,Watson	10	428
CH ₃ F (v ₃)	Polynomiale	6	69
	Padé,Watson	10	20
CH ₃ CN (v=0)	Polynomiale	7	149
	Padé,Watson	8	142
Trioxane (v=0)	Polynomiale	3	98
	Padé,Watson	6	47

Tableau III-5 :

Comparaison entre la méthode Polynomiale et celle de Padé

B	1.000						
DJ	.779	1.000					
DJK	.459	.123	1.000				
HJ	.557	.897	.082	1.000			
HJK	.121	-.243	.278	-.593	1.000		
HKJ	.346	.270	.800	.403	-.289	1.000	

Tableau III-6 :

Matrice de corrélation entre les paramètres de CH₃F (v=0)
Modèle Polynomial

b ₁₀	1.000									
b ₀₁	-.523	1.000								
B ₁₀	.121	.147	1.000							
B ₂₀	-.200	.019	-.875	1.000						
B ₁₁	.035	-.743	-.325	.034	1.000					
B ₃₀	-1.000	.524	-.115	.192	-.035	1.000				
B ₂₁	-.596	-.373	-.269	.200	.659	.595	1.000			
B ₁₂	.527	-1.000	-.146	-.020	.740	-.528	.369	1.000		
B ₄₀	-.634	.136	-.582	.776	.031	.628	.564	-.139	1.000	
B ₃₁	.911	-.342	.100	-.218	.023	-.910	-.672	.346	-.742	1.000

Tableau III-7 :

Matrice de corrélation entre les paramètres de CH₃F (v=0)
Modèle de Padé

* Paramètres déterminés dont la signification physique n'est pas immédiate.

En outre, elle ne réduit pas de manière significative l'écart-type dans les cas que nous avons étudiés.

Il semble donc qu'elle ne soit avantageuse que dans des cas très particuliers : molécules très légères ou états en interaction.

CHAPITRE IV
PUBLICATIONS

Ce chapitre regroupe les publications relatives au présent travail.

Les spectres de rotation du fluorure de méthyle et du trioxane ont été étudiés pour tester la méthode de Padé. Ces deux molécules ont en effet des caractéristiques opposées :

* CH_3F , est une molécule allongée et a de très grandes constantes de rotation

$$A = 155.3 \text{ GHz}$$

$$B = 25\,536.14977 (17) \text{ MHz}$$

* la molécule de trioxane , est aplatie et a de petites constantes de rotation

$$A = B = 5273.257670 (207) \text{ MHz}$$

$$C \cong 3 \text{ GHz}$$

Ensuite le spectre de rotation de l'iodure de méthyle- d_3 a été réanalysé. L'objectif était de disposer de données précises pour tester la méthode des moindres carrés corrélés et la méthode "Jackknife". Ces méthodes ont ensuite été appliquées à l'analyse du spectre de rotation de ICN.

Finalement, l'effet Stark de CH_3Br , CH_3I et CD_3I a été mesuré et son analyse a permis une détermination très précise du moment dipolaire de ces molécules.

MILLIMETER-WAVE AND SUBMILLIMETER-WAVE SPECTROSCOPY OF METHYL FLUORIDE*

F.X. BROWN, D. DANGOISSE, J. GADHI, G. WLODARCZAK and J. DEMAISON

Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne, Associé au C.N.R.S., Université de Lille 1, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex (France)

(Received 26 April 1988)

ABSTRACT

The ground state rotational spectrum of $^{12}\text{CH}_3\text{F}$ has been measured in the submillimeter-wave range up to 1.625 THz ($J=31$). These new data have enabled us to determine very accurate rotational parameters. In particular, all the sextic constants are now accurately known. The ground state of $^{13}\text{CH}_3\text{F}$ and the $\nu_3=1$ state of $^{12}\text{CH}_3\text{F}$ have been also measured in the millimeter- and submillimeter-wave ranges.

INTRODUCTION

The rotational spectrum of methyl fluoride (CH_3F) has been studied mainly by Gordy's group, the first paper, published as early as 1949 [1], being followed by more than 15 papers from the same group [2]. Among the most significant are millimeter-wave Lamb dip spectroscopy of the ground state [3], accurate measurement of the dipole moment [4], determination of the structure [5], studies of the $^{13}\text{CH}_3\text{F}$ laser [6] and more recently submillimeter-wave spectroscopy of the ground state and the $\nu_3=1$ excited state [7].

The ground state constants of CH_3F have been accurately determined from a simultaneous fit of the rotational frequencies and of the frequencies of the ν_3 and $2\nu_3-\nu_3$ bands [7]. A comparison of the results of Arimondo et al. [8], Boucher et al. [9] and Lee et al. [7] shows, however, that the sextic centrifugal distortion constant H_J is not as well determined as the others. To improve it, it would be desirable to measure the submillimeter-wave rotational spectrum of CH_3F at still higher frequencies.

Lee et al. [7] have also determined with a good accuracy the constants of the $\nu_3=1$ state. On the other hand, the $\nu_3=1$ state which is in Coriolis interaction with the $\nu_3=1$ state has been little studied: only the $J=1\leftarrow 0$ [10] and the $J=2\leftarrow 1$ [11] transitions have been measured.

*Dedicated to the memory of Professor Walter Gordy.

Whereas the ν_3 and $2\nu_3 \leftarrow \nu_3$ bands of $^{13}\text{CH}_3\text{F}$ have been studied thoroughly at high resolution by IR spectroscopy (see ref. 12 for a review) only a few lines of the ground state rotational spectrum have been measured: the $J=1 \leftarrow 0$ transition by Tanaka and Hirota [10] and the $J=4 \leftarrow 3$; $5 \leftarrow 4$ and $6 \leftarrow 5$ transitions by Matteson and De Lucia [6].

In the present paper we report the measurement of the rotational spectrum of CH_3F above 1000 GHz as well as the measurement of the $\nu_6=1$ state up to 400 GHz and that of $^{13}\text{CH}_3\text{F}$, $\nu=0$ up to 500 GHz.

EXPERIMENTAL

For the measurements above 1000 GHz, the spectrometer described in [13] was used. The tunable submillimeter-wave radiation is produced by non-linear mixing of an optically pumped FIR laser with a microwave YIG source (2 to 4 GHz). The detection of the generated sidebands is achieved by a superheterodyne detection. Both mixer and heterodyne detector are corner cube Schottky diodes.

The 1267.082 GHz emission of CH_2F_2 pumped by the 9R06 CO_2 line and the 1626.603 GHz emission of CH_2F_2 pumped by the 9R32 CO_2 line were used. To estimate the accuracy of the measurements, most of the lines were measured several times (4 to 10) after completely detuning the spectrometer and retuning.

The transitions up to 340 GHz were measured with a computer-controlled spectrometer using superheterodyne detection. It can either be source-modulated and tuned over a wide range of fixed frequency steps while the phase-demodulated signal is being plotted, or it can be operated as a video spectrometer over a small scan which is controlled by a signal averager which accumulates the signal and calculates the line frequencies after digital filtering (line smoothing, baseline subtraction). Details of this instrument which uses Schottky diodes for the harmonic generation as well as for the detection have been reported elsewhere [14]. Above 300 GHz the lines were measured with a somewhat different source-modulated spectrometer. Between 340 and 400 GHz a submillimeter BWO (Thomson) was used. Above 400 GHz the harmonic generation scheme is the same as for the superheterodyne spectrometer: phase-stabilized klystrons (OKI or Varian 50–80 GHz) supply a harmonic generator (Custom Microwave) with fundamental power. The submillimeter power is optically focused through a free-space absorption cell (1 m length) and detected by helium-cooled InSb or Ge bolometers. After phase-sensitive detection the signal is digitally averaged and processed by a microcomputer in the usual way.

All spectra were measured at room temperature and at pressures below 10 mtorr. The accuracy of the measurements mainly depends on the linewidth, i.e. the Doppler broadening. It is between 10 kHz and 150 kHz.

RESULTS

The frequencies of the rotational transitions observed in this work are given in Table 1 for the ground state of $^{12}\text{CH}_3\text{F}$, in Table 2 for the ground state of $^{13}\text{CH}_3\text{F}$ and in Table 3 for the $\nu_6=1$ excited state of $^{12}\text{CH}_3\text{F}$. A weighted least-squares method was used to fit the experimental frequencies. For the ground state of CH_3F the transitions of refs 3,7,9 are also included in the least-squares fitting. The formula used to calculate the frequency of a rotational transition $J+1, K \leftarrow J, K$ in the ground vibrational state is:

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

For the degenerate $\nu_6=1$ state the Coriolis interaction with the $\nu_3=1$ state was neglected. It was previously shown that the effects of the resonance are therefore included in the values of the parameters and do not affect the quality of the fit [15]. The analysis was carried out using the expression of the frequency derived by a perturbation method [16]:

$$\begin{aligned} \nu = & 2B^*(J+1) - 4D_J(J+1)^3 - 2D_{JK}(J+1)(Kl \\ & - 1)^2 + H_J(J+1)^3 [(J+2)^3 - J^3] \quad (2) \\ & + 4H_{JK}(J+1)^3 K^2 + 2H_{KJ}(J+1) K^4 + 2\rho^*(J+1)(Kl-1) \\ & + 2\eta_{JK}(J+1) K^3 l \\ & \pm q_6(J+1) \quad \text{if } Kl=1 \\ & + \frac{q_6^2(J+1)^3}{4(Kl-1)(A-B-A\zeta)} \quad \text{if } Kl \neq 1 \end{aligned}$$

where:

$$B^* = B - D_{JK} + \eta_J$$

$$\rho^* = \eta_J - 2D_{JK} - \frac{q_6^2}{8(A-B-A\zeta)}$$

$$q_6 = q^{(0)} - q^{(1)} J(J+1)$$

The q_6 parameter is the l -doubling constant associated with the fundamental ν_6 , as defined by Oka [17], which is greater than Amat's l -doubling constant [16] by a factor of 4.

The results for the ground states are given in Table 4. For $^{12}\text{CH}_3\text{F}$ the parameters obtained from our fitting are in good agreement with those obtained by Lee et al. [7] from microwave and infrared data. However, our constants are significantly more accurate, in particular the sextic constants H_J and H_{JK} are now well determined. The highest correlation is -0.838 between H_J and H_{JK} .

Our ground state parameters of $^{13}\text{CH}_3\text{F}$ are comparable with the infrared

404

TABLE 1

Measured rotational transitions of $^{12}\text{CH}_3\text{F}$ $\nu=0$ (all values in MHz)

J	K	Obs. freq.	Obs. - calc.	Uncertainty
24	0	1 273 041.6	-0.17	0.5
24	1	1 273 019.3	-0.60	0.5
24	2	1 272 954.3	-0.01	0.5
24	3	1 272 845.2	0.16	0.5
24	4	1 272 694.0	1.85	2.0
24	5	1 272 495.1	-0.63	1.0
24	6	1 272 256.2	0.30	1.0
24	10	1 270 865.0	-0.76	0.5
24	11	1 270 411.0	-0.56	0.5
24	12	1 269 915.0	-0.20	0.5
24	13	1 269 377.0	0.03	0.5
31	8	1 624 631.0	-3.65	5.0
31	9	1 624 164.0	0.24	0.5
31	10	1 623 639.0	0.59	0.5
31	11	1 623 059.0	0.06	0.5
31	12	1 622 424.3	-0.39	1.0

TABLE 2

Measured rotational transitions of $^{13}\text{CH}_3\text{F}$, $\nu=0$ (all values in MHz)

J	K	Obs. freq.	Obs. - calc.	J	K	Obs. freq.	Obs. - calc.
1	0	99 448.744	-0.024	6	4	347 902.780	-0.033
1	1	99 447.037	-0.032	6	5	347 849.380	-0.029
2	0	149 169.683	0.000	6	6	347 784.144	-0.037
2	1	149 167.138	0.004	7	0	397 684.019	-0.032
2	2	149 159.484	-0.005	7	1	397 677.233	-0.030
3	0	198 886.385	-0.049	7	2	397 656.948	0.046
3	1	198 883.066	0.030	7	3	397 622.922	-0.053
3	2	198 872.366	0.021	7	4	397 575.497	0.000
3	3	198 855.847	-0.016	7	5	397 514.438	-0.047
4	0	248 597.582	-0.053	7	6	397 440.050	0.087
4	1	248 593.424	0.036	7	7	397 351.970	0.008
4	2	248 580.670	0.019	8	0	447 359.170	0.002
4	3	248 559.496	0.068	8	1	447 351.504	-0.031
4	4	248 529.721	-0.006	8	3	447 290.401	-0.084
5	0	298 001.939	0.043	8	4	447 237.207	-0.115
5	1	298 296.797	-0.005	8	5	447 163.412	-0.068
5	2	298 281.527	0.006	8	6	447 084.787	0.111
5	3	298 256.041	-0.019	8	7	446 985.506	-0.207
5	4	298 220.384	-0.044	9	0	497 022.060	0.266
5	5	298 174.635	-0.005	9	1	497 013.500	0.184
6	0	347 997.306	-0.025	9	2	496 988.110	0.225
6	1	347 991.885	-0.005	9	3	496 945.600	0.088
6	2	347 974.156	0.089	9	4	496 886.139	-0.074
6	3	347 944.414	0.043	9	5	496 809.994	-0.017
				9	6	496 716.908	-0.028

TABLE 3

Measured rotational transitions of $^{12}\text{CH}_3\text{F}$ in the $\nu_3=1$ state (all values in MHz)

J	Kl^a	Obs. freq.	Obs. - calc.	J	Kl^a	Obs. freq.	Obs. - calc.
2	0	152 506.864	-0.023	6	2	355 786.501	0.218
2	1 (+)	152 536.987	-0.036	6	3	355 769.506	-0.001
2	1 (-)	152 484.323	-0.051	6	4	355 740.109	0.134
2	2	152 508.966	-0.032	6	5	355 697.727	-0.013
2	-1	152 497.547	0.006	6	6	355 642.769	-0.087
2	-2	152 482.656	0.019	6	-1	355 759.288	-0.262
3	-3	203 276.136	0.070	6	-3	355 676.739	-0.239
3	-2	203 303.455	0.077	6	-4	355 615.939	-0.169
3	0	203 335.707	-0.005	6	-5	355 542.018	-0.092
3	1 (+)	203 375.731	-0.030	6	-6	355 455.210	0.277
3	1 (-)	203 305.836	0.010	7	0	406 578.130	0.025
3	2	203 338.540	0.014	7	1 (+)	406 656.565	0.169
3	3	203 328.855	-0.084	7	1 (-)	406 520.221	0.080
5	1 (+)	305 033.904	-0.011	7	2	406 584.037	0.304
5	2	304 978.772	0.145	7	3	406 564.803	0.243
5	3	304 964.277	0.030	7	4	406 531.069	0.260
5	4	304 938.962	0.028	7	5	406 482.717	0.176
5	5	304 902.640	-0.093	7	6	406 419.940	0.123
5	-3	304 884.881	-0.056	7	7	406 342.618	-0.079
5	-4	304 832.722	-0.040	7	-1	406 552.930	-0.251
5	-5	304 769.445	0.109	7	-3	406 458.521	-0.292
6	0	355 781.302	-0.056	7	-4	406 388.765	-0.482
6	1 (+)	355 850.447	0.090	7	-5	406 304.390	-0.288
6	1 (-)	355 730.230	0.084	7	-6	406 204.975	-0.071
				7	-7	406 090.368	0.077

^a(+) and (-) denote the higher and the lower components of the l -type doubling transitions, respectively.

TABLE 4

Ground state rotational constants of methyl fluoride

Parameter	$^{12}\text{CH}_3\text{F}$		$^{13}\text{CH}_3\text{F}$	
	This work	Lee ^a	This work	Lee ^b
B (MHz)	25 536.14977 (17)	25 536.1499 (6)	24 362.65456 (191)	24 362.6460 (34)
D_J (kHz)	60.23155 (146)	60.2330 (36)	57.3211 (185)	57.7386 (156)
D_{JK} (kHz)	439.5949 (150)	439.5743 (312)	424.886 (185)	424.736 (285)
H_J (Hz)	-0.0212 (24)	-0.0218 (68)	-0.0212 ^c	-0.0172 (100)
H_{JK} (Hz)	1.7766 (304)	1.7518 (758)	4.86 (159)	1.582 (143)
H_{KJ} (Hz)	21.7179 (943)	21.6679 (1921)	13.39 (283)	20.38 (138)
Number of lines	90 ^d	668 ^e	50 ^d	*

^aRef. 7. ^bRef. 12. ^cFixed value. ^dPure rotational transitions. ^eCombination of microwave and infrared data.

406

TABLE 5

Rotational parameters for $^{12}\text{CH}_3\text{F}$, $\nu_6=1$

B^* (MHz)	25 419.5427 (23)
D_J (kHz)	60.754 (42)
D_{JK} (kHz)	461.238 (165)
ρ^* (kHz)	173.37 (99)
η_{JK} (kHz)	0.632 (33)
$q^{(0)}$ (MHz)	8.8172 (84)
$q^{(1)}$ (kHz)	2.354 (165)
Number of lines	53

results of Lee et al. [12]. As expected, the accuracy of our sextic constants is significantly lower because we have not measured high J rotational transitions. Moreover, a fit with H_J and H_{JK} fixed at the values of Lee et al. [12] is no worse and gives $H_{JK}=16.23$ (268) Hz, in reasonable agreement with the value of Lee et al.

The results of the fit for the $\nu_6=1$ excited state are given in Table 5. It is the first accurate microwave determination of the rotational parameters. If one takes into account the Coriolis interaction between $\nu_6=1$ and $\nu_3=1$, the fit may be considered as very satisfactory.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by the Etablissement Public Régional Nord/Pas-de-Calais in the framework of the Centre Commun de Mesure de l'Université de Lille 1. F.X.B. thanks the CNRS for a research fellowship.

REFERENCES

- 1 O.R. Gilliam, R.D. Edwards and W. Gordy, *Phys. Rev.*, 75 (1949) 1014.
- 2 B. Starck, R. Mutter, C. Spreter, K. Kettemann, A. Boggs, M. Botskor and M. Jones. *Bibliography of Microwave Spectroscopy*, Sektion für Strukturdocumentation der Universität Ulm, F.R.G.
- 3 R.S. Winton and W. Gordy, *Phys. Lett. A*, 32 (1970) 219.
- 4 A.P. Steiner and W. Gordy, *J. Mol. Spectrosc.*, 21 (1966) 291.
- 5 W.W. Clark and F.C. De Lucia, *J. Mol. Struct.*, 32 (1976) 29.
- 6 W.H. Matteson and F.C. De Lucia, *J. Opt. Soc. Am.*, 2B (1985) 336.
- 7 S.K. Lee, R.H. Schwendeman, R.L. Crownover, D.D. Skatrud and F.C. De Lucia, *J. Mol. Spectrosc.*, 123 (1987) 145.
- 8 E. Arimondo, M.I. Schisano, P.B. Davies and P.A. Hamilton, *Infrared Phys.*, 25 (1985) 209.
- 9 D. Boucher, J. Burie, R. Bocquet and J. Demaison, *J. Mol. Spectrosc.*, 116 (1986) 256.
- 10 T. Tanaka and E. Hirota, *J. Mol. Spectrosc.*, 54 (1975) 437.
- 11 E. Hirota, T. Tanaka and S. Saito, *J. Mol. Spectrosc.*, 63 (1976) 478.

- 12 S.K. Lee, R.H. Schwendeman and G. Magerl, *J. Mol. Spectrosc.*, 117 (1986) 416.
- 13 G. Piau, F.X. Brown, D. Dangoisse and P. Glorieux, *IEEE J. Quantum Electronics*, 23 (1987) 1388.
- 14 J. Burie, D. Boucher, J. Demaison and A. Dubrulle, *J. Phys. (Paris)*, 43 (1982) 1319.
- 15 P. Shoja-Chaguervand and R.H. Schwendeman, *J. Mol. Spectrosc.*, 98 (1983) 27.
- 16 G. Amat, H.H. Nielsen and G. Tarrago, *Rotation-Vibration of Polyatomic Molecules*, Dekker, New York, 1971.
- 17 T. Oka, *J. Chem. Phys.*, 47 (1967) 5410.

The Submillimeter-Wave Spectrum of Trioxane

J. GADHI, G. WLODARCZAK, D. BOUCHER, AND J. DEMAISON

*Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne associé au CNRS, Université de Lille I,
59655 Villeneuve D'Ascq Cedex, France*

The submillimeter-wave spectrum of trioxane in its ground state and in its two lowest lying excited states, $\nu_7 = 1$ and $\nu_{20} = 1$, has been measured. These new data have enabled us to determine very accurate rotational parameters. Particularly, the three sextic constants could be determined for the ground state. Their orders of magnitude are discussed. © 1989 Academic Press, Inc.

INTRODUCTION

1,3,5-Trioxane, $(\text{H}_2\text{CO})_3$, is a cyclic trimer of formaldehyde. Its presence in interstellar space is probable and, as its rotational spectrum is very strong, its radioastronomical detection is possible. But at first, one should know its millimeter-wave spectrum.

Trioxane is an oblate symmetric top belonging to the C_{3v} group. Its microwave spectrum was first studied by Oka *et al.* (1), who determined the rotational constants for the ground state, for low-lying excited states, and for ^{13}C isotopic species. They measured also the dipole moment, $\mu = 2.07(4)$ D. This study was later extended by Colmont; he remeasured the ground state up to 200 GHz (2); he analyzed the excited states below 850 cm^{-1} : ν_7 , ν_{19} , ν_{20} , $2\nu_{20}$, $\nu_7 + \nu_{20}$, $\nu_{19} + \nu_{20}$ (2-5); and he measured the spectra of the asymmetric isotopic species enriched in ^{13}C or ^{18}O and determined a partial r_s structure (6). The ν_5 excited state at 977 cm^{-1} was also studied and laser emissions in the submillimeter and the near millimeter ranges were obtained when trioxane was optically pumped by a CO_2 laser (7). Cox *et al.* (8) analyzed also the degenerate excited states $\nu_{19} = 1$ and $\nu_{20} = 1$ by direct diagonalization of the Hamiltonian matrix.

The aim of the present work was to measure the submillimeter-wave spectrum of trioxane in its ground state and its two lowest lying excited states, $\nu_7 = 1$ at 467 cm^{-1} and $\nu_{20} = 1$ at 307 cm^{-1} .

EXPERIMENTAL DETAILS

All the lines have been measured with a source modulation spectrometer. Two different types of source have been used: between 340 and 405 GHz a submillimeter BWO (Thomson), and for other frequencies klystrons which supply a harmonic generator with fundamental power. Klystrons and BWO are phase locked. The submillimeter power is optically focused through a free space absorption cell (length, 1 m) and detected by a He-cooled InSb bolometer. After phase-sensitive detection, the signal is digitally averaged and processed by a microcomputer which calculates the line fre-

0022-2852/89 \$3.00

Copyright © 1989 by Academic Press, Inc.

All rights of reproduction in any form reserved.

B4544T45, 46

JMS 4955

1

quencies after digital filtering. The accuracy of the measurements is better than 100 kHz.

Trioxane was obtained commercially and used without further purification. All spectra were measured at room temperature. A typical spectrum is shown in Fig. 1.

ANALYSIS OF THE NONDEGENERATE STATES

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

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

The measured frequencies are listed in Tables I and II for the ground state and the $\nu_7 = 1$ state, respectively. A least-squares program was used to fit the experimental frequencies. The measurements of Ref. (2) were also taken into account in the fits. The derived parameters are given in Table III. They are in good agreement with the previous results (2) but more accurate. For the ground state, it was possible to determine the three sextic centrifugal distortion constants. The constant H_{KJ} is determined within

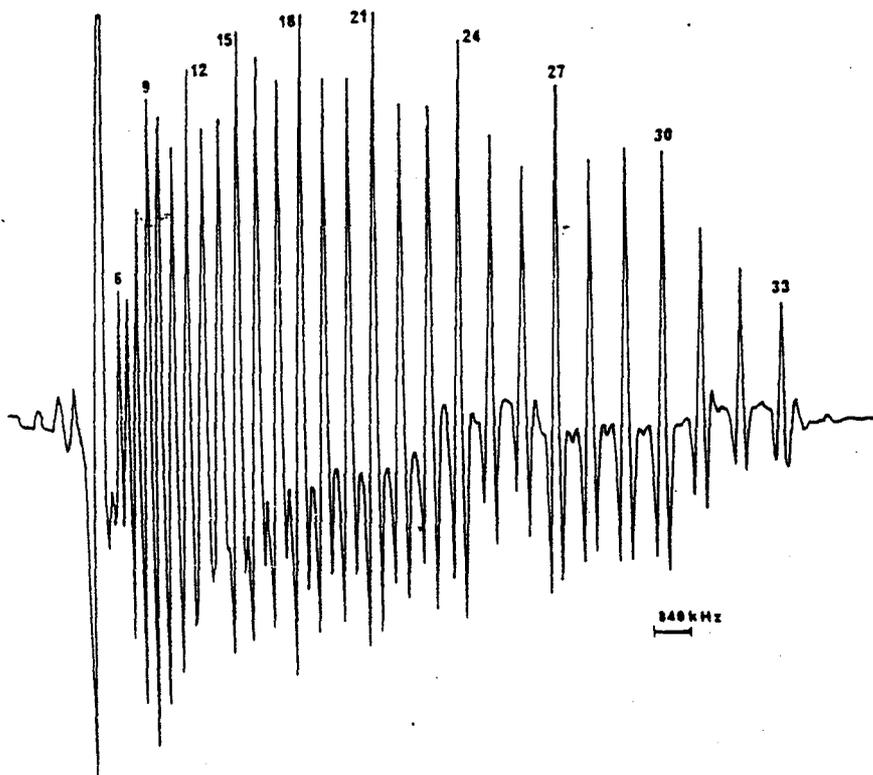


FIG. 1. $J = 34 \leftarrow 33$ transitions at 358 GHz. The $K = 3n$ transitions are easy to recognize and their quantum number K is indicated.

TABLE I

Experimental Rotational Frequencies of Trioxane (Ground State, All Values in MHz)

J	K	Exp.	E.-C.	J	K	Exp.	E.-C.	J	K	Exp.	E.-C.
0	0	10546.460	0.050	15	4	168723.250	-0.018	33	24	358449.175	-0.006
4	4	52732.220	0.007	15	5	168723.830	-0.016	33	25	358455.829	0.064
5	3	63278.160	-0.012	15	6	168724.540	-0.014	33	26	358462.753	0.140
5	4	63278.330	-0.012	15	7	168725.380	-0.013	33	27	358470.038	0.131
5	5	63278.560	-0.024	15	8	168726.350	-0.012	33	28	358477.629	0.092
6	3	73824.010	0.006	15	9	168727.440	-0.001	33	29	358485.511	0.087
6	4	73824.220	-0.006	15	10	168728.670	-0.002	33	30	358493.643	0.009
6	5	73824.470	-0.001	15	11	168730.020	0.008	33	31	358501.979	0.052
6	6	73824.780	0.001	15	12	168731.510	0.007	33	32	358510.652	0.036
9	3	105460.130	0.003	15	13	168733.130	0.005	33	33	358519.553	0.067
9	4	105460.430	-0.013	15	14	168734.870	0.013	37	6	400478.211	-0.037
5	5	105460.780	0.001	15	15	168736.730	0.031	37	9	400485.001	0.055
9	6	105461.230	-0.004	18	5	200348.780	0.014	37	12	400494.795	-0.103
9	7	105461.750	0.002	18	6	200349.540	0.099	37	18	400522.353	-0.118
9	8	105462.360	0.000	18	7	200350.560	0.078	37	21	400539.977	0.170
9	9	105463.050	-0.002	18	8	200351.760	0.030	37	27	400584.379	-0.116
10	3	116004.900	0.003	18	9	200353.060	0.036	37	30	400610.361	0.116
10	4	116005.220	-0.005	18	10	200354.590	-0.034	37	33	400639.473	-0.008
10	5	116005.590	0.025	18	11	200356.170	0.000	37	34	400649.951	-0.206
10	6	116006.080	0.025	18	12	200357.880	0.057	37	35	400660.433	-0.098
10	7	116006.650	0.034	18	13	200359.910	-0.052	37	36	400671.268	-0.034
10	8	116007.320	0.032	18	14	200361.910	0.023	37	37	400682.338	0.104
10	9	116008.070	0.039	18	15	200364.160	0.002	47	10	505658.064	0.211
10	10	116008.930	0.025	18	16	200366.590	-0.045	47	11	505662.435	-0.117
11	3	126549.330	-0.012	18	17	200369.120	-0.039	47	12	505666.775	-0.030
11	4	126549.670	-0.012	18	18	200371.830	-0.058	47	13	505671.520	0.039
11	5	126550.110	-0.015	33	6	358375.286	-0.156	47	14	505678.764	-0.007
11	6	126550.640	-0.011	33	7	358376.973	-0.062	47	15	505682.370	-0.028
11	7	126551.290	-0.030	33	8	358379.050	-0.084	47	16	505688.313	-0.001
11	8	126552.000	-0.011	33	9	358381.442	-0.147	47	17	505694.773	-0.106
11	9	126552.840	-0.026	33	10	358383.993	-0.095	47	18	505701.292	0.117
11	10	126553.780	-0.043	33	11	358386.759	0.017	47	19	505708.506	0.031
11	11	126554.800	-0.043	33	12	358389.991	-0.063	47	20	505716.066	-0.016
12	3	137093.350	-0.005	33	13	358393.348	0.006	47	21	505723.888	0.062
12	4	137093.750	-0.037	33	14	358397.032	0.022	47	22	505732.239	-0.002
12	5	137094.190	-0.004	33	15	358401.038	-0.009	47	23	505740.952	-0.042
12	6	137094.770	-0.005	33	16	358405.308	-0.029	47	24	505750.008	-0.038
12	7	137095.440	0.009	33	17	358409.782	0.021	47	25	505759.365	0.052
12	8	137096.200	0.038	33	18	358414.525	0.077	47	26	505769.234	0.017
12	9	137097.130	0.002	33	19	358419.572	0.103	47	27	505779.412	0.060
12	10	137098.130	0.002	33	20	358424.962	0.062	47	28	505790.128	-0.047
12	11	137099.240	-0.003	33	21	358430.668	-0.021	47	29	505801.211	-0.133
12	12	137100.470	-0.023	33	22	358436.643	-0.097	47	30	505812.424	0.038
15	3	168722.800	-0.021	33	23	358442.797	-0.077				

three standard deviations: $H_{KJ}/\sigma(H_{KJ}) = 3.09$; its contribution is greater than 100 kHz (the worst experimental accuracy) for 20 transitions and greater than 300 kHz for only 4 transitions. H_{JK} is well determined: $H_{JK}/\sigma(H_{JK}) = 10.8$; its contribution is greater than 100 kHz for 52 transitions and greater than 300 kHz for 39 transitions. H_J is still better determined; $H_J/\sigma(H_J) = 11.89$, its contribution being greater than 300 kHz for 61 transitions and greater than 450 kHz for 33 transitions. This behavior is opposite to that met in the prolate symmetric tops, where H_{KJ} is easy to determine with accuracy and H_J very difficult to obtain (9-11). In the diatomic approximation the sextic constant may be written as (12)

TABLE II
Experimental Rotational Frequencies of Trioxane in the $\nu_7 = 1$ State (MHz)

J	K	Exp.	E.-C.	J	K	Exp.	E.-C.
0	0	10520.700	-0.250	33	9	357505.916	-0.020
5	5	63122.230	-0.036	33	10	357508.358	-0.035
6	4	73641.780	0.081	33	11	357510.842	0.163
6	5	73642.080	0.017	33	12	357513.857	0.086
6	6	73642.380	0.006	33	13	357517.079	0.057
9	5	105200.400	0.002	33	14	357520.503	0.081
9	6	105200.810	0.005	33	14	357520.442	0.142
9	7	105201.300	0.003	33	15	357524.223	0.065
9	8	105201.880	-0.013	33	16	357528.299	-0.052
9	9	105202.490	0.015	33	17	357532.492	-0.030
10	6	115719.700	0.022	33	18	357536.946	-0.014
10	7	115720.260	-0.001	33	19	357541.549	0.108
10	8	115720.890	-0.011	33	20	357546.673	-0.035
10	9	115721.590	-0.009	33	21	357551.858	0.017
10	10	115722.380	-0.014	33	22	357557.527	-0.160
12	5	136755.920	0.040	33	23	357563.186	-0.072
12	6	136756.520	-0.023	33	24	357569.140	-0.023
12	7	136757.140	-0.008	33	25	357575.622	-0.247
12	8	136757.910	-0.046	33	26	357581.879	0.009
12	9	136758.730	-0.035	33	27	357588.754	-0.096
12	10	136759.600	0.022	33	28	357595.684	-0.002
12	11	136760.660	-0.012	33	29	357602.947	0.015
12	12	136761.730	0.041	33	30	357610.425	0.072
33	8	357503.944	-0.219	33	31	357618.096	0.192

$$H = \frac{16B^5(3 + a_1)}{\omega^4} = \frac{D^2}{B}(3 + a_1). \quad (2)$$

As the range of variation of the anharmonic constant a_1 is small, and as D behaves like B^2 (13), it is easy to show that H behaves as B^3 . So, for a prolate top, $H_J \sim B^3$; $H_{JK} \sim B^2A$; and $H_{KJ} \sim A^2B$. And if $A \gg B$ (case of methyl halides), $H_J < H_{JK} < H_{KJ}$. For an oblate top like trioxane, $H_J \sim B^3$; $H_{JK} \sim B^2C$; and $H_{KJ} \sim C^2B$. For trioxane; $A = B \approx 5$ GHz and $C \approx 3$ GHz, so one would expect the same order of magnitude for H_J , H_{JK} , and H_{KJ} , which is effectively found.

ANALYSIS OF THE DEGENERATE STATE $\nu_{20} = 1$

As shown by Cox *et al.* (8), the perturbation method cannot be used and the analysis was carried out by direct diagonalization of the energy matrix (14). The diagonal elements of the Hamiltonian may be written

TABLE III
Molecular Constants for Trioxane

	$\nu=0$	$\nu_7=1$	Correlation coefficients for the ground state					
B(MHz)	5273.257670(207)	5260.22746(99)	1.000					
D_J (kHz)	1.34622 (34)	1.27160(48)	-0.564	1.000				
D_{JK} (kHz)	-2.02435 (155)	-1.87820(97)	-0.261	-0.491	1.000			
H_J (Hz)	0.001189(100)		-0.457	-0.948	-0.509	1.000		
H_{JK} (Hz)	-0.00430 (40)		-0.095	-0.406	-0.629	-0.619	1.000	
H_{KJ} (Hz)	0.00312 (101)		-0.310	-0.056	-0.585	-0.091	-0.205	1.000

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

TABLE IV

Experimental Rotational Frequencies of Trioxane in the $v_{20} = 1$ State (MHz)

J	K	l	Exp.	E.C.	J	K	l	Exp.	E.C.	J	K	l	Exp.	E.C.
3	0	-1	42145.430	-0.038	20	-6	-1	221197.970	0.008	12	10	1	136963.830	-0.028
3	2	1	42144.280	-0.035	20	-7	-1	221202.300	0.015	14	12	-1	158636.080	0.027
3	-3	-1	42144.710	-0.039	20	8	1	221205.910	-0.006	14	-10	1	158034.010	-0.105
4	0	-1	52682.020	-0.024	20	-9	-1	221209.170	-0.005	14	-1	1	158042.850	-0.079
4	2	1	52679.720	0.020	20	-10	-1	221212.250	0.011	14	0	-1	158058.610	-0.145
4	-3	-1	52680.460	-0.009	20	11	1	221215.240	0.022	14	2	1	157994.260	0.051
4	4	1	52680.840	-0.021	20	-12	-1	221218.120	-0.061	14	-3	-1	158010.530	0.132
5	-1	1	63217.670	0.019	20	-13	-1	221221.110	-0.063	14	-4	-1	158016.470	0.004
5	0	-1	63218.760	0.002	20	14	1	221224.250	0.024	14	5	1	158019.990	0.063
5	-1	-1	63169.970	-0.029	20	17	1	221233.920	-0.039	14	-6	-1	158022.410	0.011
5	1	1	63263.370	0.035	20	-18	-1	221237.400	-0.037	14	-7	-1	158024.530	0.097
5	2	1	63214.620	-0.005	20	-19	-1	221241.320	0.274	14	8	1	158026.350	0.081
5	-3	-1	63215.880	0.003	33	33	-1	358174.052	-0.041	14	-9	-1	158028.020	-0.005
5	4	1	63216.450	-0.007	33	32	-1	358165.852	0.034	14	-10	-1	158029.750	-0.017
5	5	1	63216.870	-0.035	33	-31	1	358157.756	-0.083	14	11	1	158031.520	-0.017
6	-1	1	73753.940	0.047	33	29	-1	358142.850	0.073	14	-12	-1	158033.470	0.110
6	0	-1	73755.700	0.063	33	-28	-1	358135.592	-0.107	15	-10	1	168567.870	0.363
6	-1	-1	73806.790	0.057	33	27	-1	358128.806	-0.122	15	9	-1	168566.810	0.022
6	1	1	73697.870	0.025	33	23	-1	358104.983	-0.001	15	6	-1	168565.990	-0.051
6	2	1	73749.040	0.043	33	-19	1	358086.359	0.004	15	-4	1	168567.400	0.045
6	-3	-1	73750.960	0.049	33	-5	-1	358088.172	-0.224	15	3	-1	168569.050	-0.024
6	4	1	73751.740	0.000	33	-2	1	358140.461	0.189	15	-1	1	168578.840	-0.019
6	5	1	73752.340	0.002	33	-1	1	358180.223	-0.225	15	0	-1	168597.680	0.008
6	-6	-1	73752.770	-0.109	33	0	-1	358241.933	-0.023	15	-1	-1	168434.420	-0.047
9	2	-1	105360.890	0.006	33	-1	-1	357759.313	0.062	15	1	1	168683.290	0.059
9	-1	1	105362.500	-0.011	33	1	1	358286.676	-0.052	15	2	1	168520.150	-0.005
9	0	-1	105367.510	0.012	33	2	1	357804.327	0.029	15	-3	-1	168539.360	0.005
9	-1	-1	105279.890	-0.012	33	-3	-1	357866.455	-0.173	15	-4	-1	168546.580	-0.017
9	1	1	105435.430	-0.008	33	-4	-1	357908.265	0.090	15	5	1	168550.690	0.002
9	2	1	105347.890	-0.033	33	5	1	357935.073	0.065	15	-6	-1	168553.530	-0.038
9	-3	-1	105353.190	0.038	33	-6	-1	357953.647	0.056	15	-7	-1	168555.890	-0.012
9	4	1	105355.220	0.038	33	-7	-1	357967.586	0.135	15	8	1	168558.010	0.033
9	5	1	105356.470	0.007	33	8	1	357978.539	0.063	15	-9	-1	168559.950	0.012
9	-6	-1	105357.480	-0.010	33	-9	-1	357987.665	-0.065	15	-10	-1	168561.850	-0.016
9	-7	-1	105358.400	-0.031	33	-10	-1	357995.820	-0.029	15	11	1	168563.830	0.021
9	8	1	105359.320	0.038	33	11	1	358003.279	0.044	15	-12	-1	168565.990	0.192
10	3	-1	115895.570	0.050	33	-12	-1	358010.211	0.062	15	-13	-1	168567.870	0.016
10	-2	1	115896.510	0.010	33	-13	-1	358016.831	0.059	15	14	1	168570.010	0.019
10	-1	1	115898.620	-0.049	33	14	1	358023.231	0.001	18	-10	1	200165.100	0.098
10	0	-1	115905.310	0.056	33	-15	-1	358029.521	-0.095	18	5	-1	200165.100	-0.133
10	-1	-1	115977.770	0.034	33	-16	-1	358035.778	-0.217	18	-4	1	200166.930	-0.041
10	1	1	115806.560	-0.094	33	17	1	358042.164	-0.257	18	3	-1	200170.030	0.052
10	2	1	115879.160	-0.065	33	-18	-1	358048.934	0.001	18	2	-1	200175.450	0.118
10	-3	-1	115886.120	0.045	33	-19	-1	358055.302	-0.259	18	-1	1	200186.040	-0.065
10	-4	-1	115888.720	0.032	33	20	1	358062.352	0.021	18	0	-1	200214.970	-0.078
10	5	1	115890.280	-0.008	33	26	1	358106.856	0.059	18	-1	-1	200300.400	-0.171
10	-6	-1	115891.540	0.006	33	29	1	358131.919	-0.019	18	2	1	200090.800	-0.114
10	-7	-1	115892.660	0.014	33	32	1	358159.354	0.131	18	-3	-1	200120.180	-0.137
10	8	1	115893.680	-0.040	33	-33	-1	358168.901	0.092	18	-4	-1	200131.750	-0.105
11	3	-1	126430.830	0.147	37	-34	1	400266.021	-0.053	18	5	1	200138.190	-0.091
11	-2	1	126431.910	-0.069	37	30	-1	400230.103	-0.043	18	-6	-1	200142.590	-0.077
11	-1	1	126434.710	-0.087	37	-28	-1	400214.406	0.178	18	-7	-1	200146.070	-0.020
11	0	-1	126443.380	0.118	37	24	-1	400186.666	0.018	18	8	1	200148.930	-0.092
11	-1	-1	126333.010	-0.043	37	-17	-1	400153.377	0.013	18	-9	-1	200151.640	-0.064
11	1	1	126519.660	-0.017	37	-4	1	400188.715	0.293	18	-10	-1	200154.270	0.002
11	2	1	126409.550	-0.014	37	0	-1	400344.052	0.073	18	11	1	200156.780	-0.016
11	-3	-1	126418.310	-0.009	37	-1	-1	399789.947	0.023	18	-12	-1	200159.350	0.011
11	4	1	126421.800	0.179	37	1	1	400379.129	0.082	18	-13	-1	200161.850	-0.082
11	5	1	126423.690	0.096	37	2	1	399825.270	-0.029	19	2	-1	210709.230	0.041

TABLE IV—Continued

J	K	l	Exp.	E.-C.	J	K	l	Exp.	E.-C.	J	K	l	Exp.	E.-C.
11	-6	-1	126425.150	0.060	37	-3	-1	399885.133	0.092	19	-1	1	210721.590	-0.015
11	7	1	126426.450	0.054	37	4	1	399931.978	0.136	19	2	1	210612.180	0.019
11	8	1	126427.680	0.047	37	5	1	399964.446	-0.186	19	-3	-1	210645.150	-0.036
11	-9	-1	126428.850	-0.015	37	-6	-1	399988.277	0.069	19	-4	-1	210658.440	0.032
12	12	-1	136968.070	0.137	37	7	1	400006.242	0.181	19	5	1	210665.830	0.063
12	-10	-1	136966.250	0.099	37	8	1	400020.360	0.059	19	-6	-1	210670.750	-0.003
12	8	-1	136964.890	-0.036	37	-9	-1	400032.179	-0.022	19	-7	-1	210674.580	-0.028
12	-4	1	136964.890	0.092	37	10	1	400042.468	-0.084	19	8	1	210677.890	0.014
12	3	-1	136965.560	-0.078	37	11	1	400051.776	-0.089	19	-9	-1	210680.860	0.024
12	2	-1	136967.300	-0.010	37	-12	-1	400060.504	0.023	19	-10	-1	210683.670	0.027
12	-1	1	136970.830	-0.059	37	13	1	400068.621	-0.018	19	11	1	210686.430	0.040
12	0	-1	136981.500	-0.023	37	14	1	400076.468	-0.038	19	-13	-1	210691.890	-0.035
12	-1	-1	137061.230	0.001	37	-15	-1	400084.373	0.168	20	15	-1	221234.550	-0.022
12	1	1	136859.060	-0.005	37	16	1	400091.847	0.019	20	-7	1	221226.850	-0.002
12	2	1	136938.910	0.034	37	17	1	400099.346	-0.099	20	3	-1	221235.530	-0.048
12	-3	-1	136949.830	0.005	37	-18	-1	400108.903	-0.205	20	-1	1	221256.900	-0.038
12	4	1	136953.920	-0.008	37	19	1	400114.722	-0.139	20	0	-1	221293.100	0.012
12	5	1	136956.330	-0.004	37	20	1	400122.646	-0.090	20	-1	-1	221375.800	0.025
12	-6	-1	136958.130	0.014	37	-21	-1	400130.795	0.034	20	2	1	221132.240	-0.034
12	7	1	136959.660	0.022	37	22	1	400139.034	0.076	20	-3	-1	221168.890	-0.041
12	8	1	136961.070	0.014	37	-30	-1	400212.358	-0.014	20	-4	-1	221183.990	0.037
12	-9	-1	136962.460	0.012	37	32	1	400233.333	0.119	20	5	1	221192.300	-0.023

$$\langle JKI | H | JKI \rangle = BJ(J+1) - 2A\zeta KI - D_J J^2(J+1)^2 - D_{JK} J(J+1)K^2 + \eta_J J(J+1)KI. \quad (3)$$

The *l*-type doubling interaction matrix elements must also be considered:

$$\langle JKI | H | J, K \pm 2, l \pm 2 \rangle = \frac{1}{2} \{ q_0 - q_1 J(J+1) \} \{ J(J+1) - K(K \pm 1) \}^{1/2} \{ J(J+1) - (K \pm 1)(K \pm 2) \}^{1/2}. \quad (4)$$

Only the determinable constants are given in Eqs. (3) and (4); particularly it was checked that the sextic constants and the higher order interaction constants η_{JJ} and η_{JK} can not be determined from the existing experimental data.

The assignment of the high *J* spectrum was easy because accurate constants could be obtained from previous measurements for lower *J* values (2). The experimental frequencies are reported in Table IV and the derived parameters are given in Table V. The result of the fit is very satisfactory: $\sigma = 83$ kHz. Although very high *J* ($J \leq 37$)

TABLE V
Molecular Constants for the $\nu_{20} = 1$ State of Trioxane

B(MHz)	5268.15125 (27)	1.000						
A _c (MHz)	-810.50 (54)	-0.359	1.000					
D _J (kHz)	-1.34448 (14)	-0.901	-0.401	1.000				
D _{JK} (kHz)	-2.01537 (41)	-0.602	-0.100	-0.665	1.000			
η_J (MHz)	-0.8644 (82)	-0.262	-0.308	-0.247	-0.010	1.000		
q ₀ (MHz)	7.7787 (17)	-0.247	-0.823	-0.288	-0.069	-0.214	1.000	
q ₁ (Hz)	-9.36 (68)	-0.231	-0.725	-0.283	-0.061	-0.181	-0.931	1.000

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

and high K ($K \leq 34$) were measured, seven parameters are enough to obtain this good fit. This is due to the fact that the rotational constants of trioxane are small; therefore the Hamiltonian converges very rapidly.

ACKNOWLEDGMENTS

We thank Dr. J. M. Colmont for many helpful discussions. This work was supported by the Région Nord/Pas-de-Calais and by the CNRS (ATP physico-chimie des molécules interstellaires).

RECEIVED: July 26, 1988

REFERENCES

1. T. OKA, K. TSUCHIYA, S. IWATA, AND Y. MORINO, *Bull. Chem. Soc. Japan* 37, 4-7 (1964).
2. J. BELLET, J. M. COLMONT, AND J. LEMAIRE, *J. Mol. Spectrosc.* 34, 190-205 (1970).
3. J. M. COLMONT, *J. Mol. Spectrosc.* 58, 220-228 (1975).
4. J. M. COLMONT, *J. Mol. Spectrosc.* 80, 166-177 (1980).
5. J. M. COLMONT, *J. Mol. Struct.* 62, 85-94 (1980).
6. J. M. COLMONT, *J. Mol. Struct.* 21, 387-396 (1974).
7. D. DANGOISSE, J. WASCAT, AND J. M. COLMONT, *Int. J. Infrared Millimeter Waves* 2, 1177-1191 (1981).
8. A. P. COX, D. J. FINNIGAN, AND M. J. WHITTLE, *Chem. Phys. Lett.* 25, 421-426 (1974).
9. G. WŁODARCZAK, D. BOUCHER, R. BOCQUET, AND J. DEMAISON, *J. Mol. Spectrosc.* 124, 53-65 (1987).
10. G. WŁODARCZAK, R. BOCQUET, A. BAUER, AND J. DEMAISON, *J. Mol. Spectrosc.* 129, 371-380 (1988).
11. F. X. BROWN, D. DANGOISSE, AND J. DEMAISON, *J. Mol. Spectrosc.* 129, 483-485 (1988).
12. J. K. G. WATSON, In "Vibrational Spectra and Structure" (J. R. Durig, Ed.), Vol. 6. Elsevier, Amsterdam, 1977.
13. J. DEMAISON, *J. Mol. Struct.* 31, 233-236 (1976).
14. A. BAUER, G. TARRAGO, AND A. REMY, *J. Mol. Spectrosc.* 58, 111-124 (1975).

Rotational Hyperfine Structure of CD₃I

J. Gadhi, G. Włodarczak, J. Legrand, and J. Demaison

Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne associé au C.N.R.S., Université de Lille I, France

Z. Naturforsch. 42a, 1241-1246 (1987); received June 3, 1987

The hyperfine structure of the ground state rotational spectrum of CD₃I is remeasured with a greater accuracy and reanalyzed. The determinability of the hyperfine constants is discussed.

Introduction

The ground state microwave spectrum of CD₃I was first analyzed by Kuczkowski [1]. Later Demaison *et al.* [2] have extended the measurements up to 320 GHz. They have also measured pure quadrupole resonances by laser-radio-frequency double resonance which enabled them to determine with accuracy the quadrupole coupling constant and one spin-rotation constant. They have also been able to point out the effects of the centrifugal distortion on the quadrupole hyperfine structure. Recently the measurements have been extended into the submillimeter region, up to 650 GHz [3] permitting to determine the sextic centrifugal distortion constants H_J , H_{JK} and H_{KJ} . Parallely to that work, Osipov and Grabois [4] have measured with great accuracy low J quadrupole transitions by microwave-radiofrequency double resonance. The hyperfine constants they have derived are much more accurate than those of [2, 3], but they are also somewhat different. As these authors do not give their frequency measurements, it is not possible to simultaneously fit all the experimental data in order to check the compatibility of the results. To circumvent this difficulty we have remeasured the hyperfine structure of some rotational transitions with an increased accuracy and we have performed a new analysis with emphasis on an accurate determination of the hyperfine constants.

Experimental

The sample of CD₃I was purchased commercially from FLUKA A.G. (Buchs, Switzerland) and was used without further purifications.

To determine accurate hyperfine constants it is necessary to measure very accurately the transitions.

Some strong transitions (selection rule: $\Delta F = \Delta J = +1$) have been measured between 60 and 121 GHz with a Lamb dip spectrometer. This spectrometer is similar to a semiconfocal interferometer [5]: the propagation between a plane mirror and a spherical mirror is guided by two parallel plates. The spacing between the plates is 30 mm and the distance between the mirrors is 1 m. The microwave radiation propagates through the cell essentially in the TE₁ modes. It is possible to fit the width of these modes between 150 kHz and 1 MHz by adjusting the radius of the spherical mirror. The accuracy of the Lamb dip measurements is thought to be better than 10 kHz.

The $\Delta F = 0$ transitions are much weaker (about 0.2-0.1% of the intensity of the $\Delta F = +1$ components) but they are very sensitive to the hyperfine constants. A great number has been measured between 360 and 400 GHz with a source modulation spectrometer using a submillimeter BWO (Thomson) as source. The BWO is phase locked. Its power is optically focused through a free space absorption cell (length: 1 m) and detected by a He cooled InSb bolometer. After phase-sensitive detection, the signal is digitally averaged and processed by a microcomputer (Apple II E) which calculates the line frequency after digital filtering. The accuracy of the measurements is about 100 kHz.

Reprint requests to Dr. J. Demaison, U.F.R. de Physique, Bât. P5, Université de Lille Flandres Artois, 59655 Villeneuve d'Ascq Cédex, France.

The other lines have been measured with a computer-controlled mm-wave spectrometer with superheterodyne detection [6]. This spectrometer permits measurements with very low pressure, hence with a good accuracy: between 20 and 50 kHz.

Theory

The frequency of a rotational transition $J+1, K \leftarrow J, K$ may be written as [7]

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

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

$$\begin{aligned} E_Q(J, K, F) = & \left\{ eqQ_0 \left(\frac{3K^2}{J(J+1)} - 1 \right) \right. \\ & + \chi_J J(J+1) + \chi_{JK} K^2 \\ & \left. + \chi_K \frac{K^4}{J(J+1)} \right\} Y(I, J, F) \\ & + E_Q^{(2)} \frac{(eqQ_0)^2}{B} \\ & + E_Q^{(3)} \frac{(eqQ)^3}{B^2}, \end{aligned} \quad (2)$$

where eqQ_0 is the quadrupole coupling constant independent of molecular rotation; χ_J , χ_{JK} and χ_K are the centrifugal distortion constants introduced by Aliev and Hougen [8]; $Y(I, J, F)$ is Casimir's function, $E_Q^{(2)}$ the coefficient of the second-order contribution, and $E_Q^{(3)}$ this of third-order contribution [9].

The third-order contribution of the quadrupole is significant for several lines and neglecting it gives a definitely worse fit.

The spin-rotation energy is, to first order,

$$\begin{aligned} E_{SR}(J, K, F) = & -\frac{1}{2} \left[C_N + (C_K - C_N) \frac{K^2}{J(J+1)} \right] \\ & \times [F(F+1) - I(I+1) - J(J+1)]. \end{aligned} \quad (3)$$

A sign convention consistent with [10] has been used. C_K is the principal value of the spin-rotation tensor along the symmetry axis, and C_N the principal value in the direction perpendicular to it.

Analysis

The measured transitions are listed in Table 1. First a weighted least-squares method was used to directly fit the frequencies of Table 1 and [1-3] to the parameters of (1), (2) and (3). The results of the fit are given in the first column of Table 2. The correlation coefficients are given in Table 3. All the parameters seem well determined. The least well determined constant is C_K for which $C_K/\sigma(C_K) = 5.6$. A statistical F -test (test of additional term [11] (see Appendix)) gives a large value for $F_\chi = 31$, so it is clear that the inclusion of C_K improves the fit. However a fit with C_K fixed at the value of Osipov et al. [4] gives a reduced chi-squares $\chi_v^2 = 0.472$ identical to the $\chi_v^2 = 0.472$ obtained when all the parameters are free. This indicates that the C_K of [4] is probably as good as ours. Our parameter C_K is compatible with the one of [4] within one standard deviation. The contribution of C_K to the frequencies is greater than 50 kHz for only 15 lines, and it is never greater than 100 kHz. As our best experimental accuracy is 10 kHz, this shows that only the order of magnitude of C_K may be determined. After C_K , the least well determined parameter is χ_K for which $\chi_K/\sigma(\chi_K) = 9.2$. But the contribution of χ_K to the frequencies is greater than 50 kHz for 28 lines and is greater than 100 kHz for still 8 lines. So it may be concluded that χ_K is slightly better determined than C_K .

On the other hand the constants χ_J and χ_{JK} seem to be incompatible. Indeed a fit with the hyperfine constants C_N , C_K , χ_J , χ_{JK} and χ_K fixed at the values of [4] (last column of Table 2) is worse ($\chi_v^2 = 0.613$ instead of 0.472). But the residues of only a few lines grow significantly. Although these

Table 1. Newly measured transitions of CD₃I (in MHz). To calculate the frequencies the constants of first column of Table 2 were used.

J	K	2F''	2F'	exp.	e.-c.	J	K	2F''	2F'	exp.	e.-c.
4	0	13	15	60411.371	0.016	9	8	21	23	120682.683	0.020
4	0	11	13	60419.447	0.013	9	8	17	19	120674.647	0.018
4	0	9	11	60396.072	0.017	9	8	13	15	120842.868	-0.006
4	0	7	9	60369.688	0.003	9	9	21	23	120652.812	-0.006
4	0	5	7	60359.724	0.041	9	9	17	19	120644.970	0.021
4	0	3	5	60378.142	0.025	9	9	13	15	120858.139	0.021
4	1	13	15	60418.770	-0.024	29	0	59	59	362034.581	-0.001
4	1	11	13	60408.554	0.035	29	0	55	55	362294.090	-0.043
4	1	9	11	60385.826	0.007	29	1	57	57	362167.703	-0.042
4	1	7	9	60368.738	0.012	29	2	59	59	362022.704	-0.131
4	1	5	7	60370.136	0.019	29	2	55	55	362278.849	0.029
4	1	3	5	60397.056	-0.007	29	3	55	55	362259.895	0.024
9	0	21	23	120796.518	-0.007	29	4	57	57	362116.127	0.031
9	1	19	21	120789.689	-0.005	29	5	61	61	361821.327	0.044
9	1	15	17	120782.365	0.010	29	5	57	57	362085.277	-0.008
9	1	13	15	120787.419	-0.011	29	6	63	63	361649.094	0.063
9	2	23	25	120794.998	-0.025	29	6	59	59	361926.509	0.082
9	2	21	23	120789.344	-0.004	29	7	63	63	361624.700	0.054
9	2	19	21	120782.847	0.008	29	7	59	59	361887.630	0.005
9	2	17	19	120779.051	-0.043	29	8	59	59	361842.596	0.116
9	2	15	17	120780.663	-0.006	29	8	55	55	362051.674	-0.119
9	3	23	25	120796.042	-0.014	29	9	61	61	361682.429	0.020
9	4	23	25	120797.500	-0.001	29	10	61	61	361635.432	-0.027
9	4	21	23	120767.872	0.001	29	11	57	57	361756.377	0.003
9	4	19	21	120755.531	0.010	29	12	55	55	361749.099	-0.020
9	4	17	19	120758.176	0.012	29	14	61	61	361398.439	-0.023
9	4	13	15	120800.454	-0.020	29	14	55	55	361552.889	-0.039
9	5	23	25	120799.373	0.002	29	15	57	57	361401.421	-0.111
9	5	21	23	120751.817	0.001	29	17	61	63	361179.830	0.089
9	5	19	21	120735.077	-0.019	29	17	57	59	361172.582	0.018
9	5	17	19	120742.538	0.018	29	17	53	55	361200.596	0.005
9	5	15	17	120768.651	0.000	29	18	61	63	361079.279	0.038
9	5	13	15	120808.334	-0.031	29	18	53	55	361102.710	-0.062
9	6	23	25	120801.652	-0.005	29	19	53	55	360999.266	-0.004
9	6	21	23	120732.243	0.006	29	21	59	61	360731.308	-0.004
9	6	19	21	120710.019	0.009	29	21	53	55	360776.307	-0.006
9	6	17	19	120723.433	0.000	29	24	53	55	360401.854	-0.007
9	6	15	17	120762.371	0.004	32	12	63	63	397758.085	0.030
9	7	23	25	120804.327	-0.024	32	13	69	71	397595.127	-0.115
9	7	21	23	120709.178	0.020	32	14	69	69	397367.872	-0.053
9	7	17	19	120700.784	0.023	32	15	69	69	397300.492	-0.036
9	7	13	15	120829.527	-0.045	32	15	61	61	397522.656	0.082
						32	17	63	63	397236.604	0.020

Table 2. Molecular constants of CD₃I - χ^2_v : reduced chi-square. Standard errors in units of the last digit in brackets.

	Fit of the frequencies	Jackknife	Fit of the splittings	Other works	Ref.
B [MHz]	6040.297657 (114)	6040.297730 (126)		6040.29728 (38)	[3]
D _J [kHz]	3.722160 (185)	3.722127 (225)		3.72188 (30)	[3]
D _{JK} [kHz]	48.29460 (133)	48.29456 (133)		48.2963 (36)	[3]
H _J [Hz]	-0.001469 (48)	-0.001481 (69)		-0.001530(60)	[3]
H _{JK} [Hz]	0.03225 (91)	0.03224 (84)		0.03775 (192)	[3]
H _{KJ} [Hz]	1.0202 (36)	1.0200 (34)		1.0080 (63)	[3]
eqQ ₀ [MHz]	-1928.983 (38)	-1928.984 (46)	-1928.973 (36)	-1928.9660 (27)	[4]
χ _J [kHz]	0.938 (140)	0.933 (130)	1.241 (169)	2.19 (48)	[4]
χ _{JK} [kHz]	30.51 (122)	30.47 (109)	29.23 (137)	23.07	[4]
χ _K [kHz]	-22.0 (24)	-21.80 (20)	-24.3 (26)	-14.3	[4]
C _N [kHz]	-14.34 (32)	-14.36 (37)	-14.32 (46)	-14.06 (19)	[4]
C _K [kHz]	-10.64 (190)	-10.67 (186)	-11.1 (26)	-8.64 (11)	[4]
Number of data	301	301	191		
χ _v ²	0.472		0.388		

Table 3. Correlation coefficients.

Fit of the frequencies												
B	1.000											
D _J	0.686	1.000										
D _{JK}	0.392	-0.056	1.000									
H _J	0.581	0.961	-0.117	1.000								
H _{JK}	0.359	0.436	0.325	0.363	1.000							
H _{KJ}	0.077	-0.252	0.584	-0.245	-0.510	1.000						
eq Q ₀	-0.022	-0.011	-0.006	-0.010	0.011	-0.022	1.000					
C _N	0.165	0.345	-0.112	0.330	-0.110	0.069	0.011	1.000				
C _K	0.069	0.052	0.121	0.050	-0.245	0.317	-0.019	-0.058	1.000			
χ _J	0.016	0.116	-0.045	0.114	0.072	-0.068	0.292	-0.097	0.063	1.000		
χ _{JK}	-0.007	-0.080	0.055	-0.081	-0.003	0.010	0.011	0.095	-0.108	-0.738	1.000	
χ _K	-0.015	-0.009	-0.054	-0.003	-0.146	0.119	-0.261	-0.080	0.203	0.144	-0.490	1.000
Fit of the splittings												
eq Q ₀	1.000											
C _N	0.009	1.000										
C _K	0.005	0.317	1.000									
χ _J	0.226	0.093	0.078	1.000								
χ _{JK}	0.004	-0.035	-0.041	-0.776	1.000							
χ _K	-0.252	0.018	0.113	0.194	-0.517	1.000						

lines are the most sensitive to the hyperfine constants, their residues are still lower than 3σ. So it is very difficult to draw any conclusion.

It is interesting to determine the parameters and their standard deviations by an independent method in order to check the validity of the results. We have used the jackknife technique [12–14] which seems well appropriate to our problem: The vector representing the unknown parameters may be written

$$x = f(y_1, y_2, \dots, y_n), \tag{4}$$

where the y_i are the measurements (frequencies) supposed to form a sample of independent and identically distributed random variables. Let \hat{x} be an estimator of x based on the whole sample. The jackknife estimate is computed by dropping one of the measurements to give partial estimates:

$$\begin{aligned} \hat{x}_{-1} &= f(y_2, y_3, \dots, y_n), \\ \hat{x}_{-2} &= f(y_1, y_3, \dots, y_n), \\ &\dots \end{aligned} \tag{5}$$

$$\hat{x}_{-n} = f(y_1, y_2, \dots, y_{n-1}).$$

$$\text{Define } \hat{x}_i = n\hat{x} - (n-1)\hat{x}_{-i} \quad (i = 1, \dots, n). \tag{6}$$

The jackknife estimate of x is

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \hat{x}_i = n\hat{x} - \frac{(n-1)}{n} \sum_{i=1}^n \hat{x}_{-i}, \tag{7}$$

and the corresponding variance is

$$\sigma^2 = \sum_{i=1}^n \frac{(\hat{x}_{-i} - \bar{x})^2}{n(n-1)}. \tag{8}$$

The drawback of this method is that it is very expensive in computer time. But in our particular case, although we have 301 data and 12 parameters, it is still acceptable: about 4 hours on a Macintosh + for a program written in FORTRAN (instead of 2 mn for the direct least-squares fit). The results are given in the second column of Table 2. It may be seen that the agreement is very good with the ordinary least-squares method.

The determination of the hyperfine parameters from a direct fit of the rotational transitions may be strongly affected by small systematic error measurements because the hyperfine contributions to the rotational frequency is only a small percentage of the frequency. To eliminate at least partially these errors it is possible to use the splittings between frequencies of hyperfine multiplets as input in the least-squares analysis. In this case the data are no more statistically independent but are correlated. The neglect of these correlations can lead to constants differing significantly from those obtained by the correct procedure and can also underestimate the rms errors of those constants [15]. Lees [16] has shown how the least-squares procedure should be modified: the diagonal weight matrix in the weighted least-squares procedure has to be replaced by a nondiagonal matrix \tilde{V}^{-1} , where \tilde{V} is the variance-covariance matrix for the

data. The form of \bar{V} depends on the choice of observable. The easiest procedure is to take the strongest component of each multiplet as the reference line ν_0 , and take the differences between all other components and the reference as observables $y_i = \nu_i - \nu_0$. The variance-covariance matrix \bar{V} is then block-diagonal, with a block associated with each multiplet. Its elements are

$$V_{ij} = \begin{cases} 2\sigma^2, & i = j \\ \sigma^2, & i \neq j, \end{cases}$$

where σ^2 is the variance of ν_i and ν_0 . It is to be noted that different multiplets may have different variances. \bar{V}^{-1} has a very simple form which is very easy to calculate [16]. On the other hand if the individual lines of a multiplet have different measurement accuracies, the \bar{V} matrix has to be inverted numerically. But this complex procedure was unnecessary in our case. The results of the correlated least-squares procedure are shown in the third column of Table 2 and the correlation coefficients in Table 3. The results are in very good agreement with those of the first two columns of Table 2, but the standard deviations are slightly higher. It could be simply due to the fact that the number of degrees of freedom is smaller: 191 data for 6 parameters versus, 301 data for 12 parameters in the first two cases. In fact if we randomly drop some data in the fit of the frequencies, the standard deviations increase too. Moreover if we correct the frequencies for the hyperfine interactions and then fit the unperturbed frequencies to the six parameters of (1), we get also higher standard deviations than those of the first column of Table 2 although we are sure in this case not to lose any information. But here again the numbers of degrees of freedom is smaller: 99 data for 6 parameters. As expected, neglecting the correlations between the experimental data increases significantly the standard deviation of the fit (26 kHz instead of 20 kHz) and modifies the values of some parameters.

The eqQ_0 of Osipov and Grabois [4] is more accurate than ours. It is not surprising because these authors have accurately measured pure quadrupole transitions of low J , these transitions being the most sensitive to eqQ_0 . Their C_N and C_K are more accurate too. This may also be due to the great accuracy of their measurements. It is to be

noted that their eqQ_0 , C_N and C_K are compatible with ours within one standard deviation. On the other hand their centrifugal constants χ_J , χ_{JK} and χ_K are different from ours. But their greatest J value was only 7 whereas ours is 32 and our greatest K value is 24, so our centrifugal constants are very likely better determined: for instance the maximum contribution of χ_J to the quadrupole transitions $J = 7$ is only 9 kHz (19/2 - 17/2 component) whereas this contribution is greater than 100 kHz for 26 of our rotational transitions (and greater than 150 kHz for 8 rotational transitions).

Conclusion

The rotational hyperfine structure of CD₃I in this vibrational ground state has been analyzed by three different methods. They give results in very good agreement. So it may be concluded that the derived parameters are reliable, although some of them (C_K and χ_K) are not very accurate. Their accuracy could be improved by using pure quadrupole transitions, like those measured by Osipov and Grabois [4].

Appendix

We have n measurements y_i of standard deviation σ_i to be fitted to p parameters x_i . The column vectors x and y are related by the matrix equation [17]

$$y = Ax.$$

The solution is

$$x = (\bar{A}WA)^{-1}\bar{A}Wy,$$

where \bar{A} is the transpose of A and W the weight matrix, with

$$W_{ij} = \sigma_{ij} \frac{1/\sigma_i^2}{(1/n) \sum (1/\sigma_i)}.$$

The χ^2 of the fit is [10]

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n \frac{\Delta y_i^2}{\sigma_i^2}, \quad \text{where } y_i = y_i^{\text{exp}} - y_i^{\text{calc}},$$

and the reduced χ^2

$$\chi_v^2 = \frac{\chi^2}{n-p-1}.$$

If the model is appropriate for describing the data, than $\chi^2_v \sim 1$.

The formula for F_x is

$$F_x = \frac{\chi^2(p-1) - \chi^2(p)}{\chi^2(p)}$$

F_x follows the F distribution and should be small when the model with p terms does not significantly improve the fit over the model with $p-1$ terms.

When the observables are correlated, the weight matrix W has simply to be replaced by the inverse

\bar{V}^{-1} of the variance-covariance matrix V [15]. These two matrices are block-diagonal, with a block of the form

$$V = \sigma^2 \begin{pmatrix} 2 & 1 & 1 & \dots & 1 \\ 1 & 2 & 1 & \dots & 1 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 1 & 1 & 1 & \dots & 2 \end{pmatrix}$$

$$V^{-1} = \frac{1}{\sigma^2(n+1)} \begin{pmatrix} n & -1 & \dots & -1 \\ -1 & n & & -1 \\ \vdots & & \ddots & \vdots \\ -1 & -1 & -1 & n \end{pmatrix}$$

- [1] R. L. Kuczowski, *J. Mol. Spectrosc.* **45**, 261 (1973).
 [2] J. Demaison, D. Boucher, G. Piau, and P. Glorieux, *J. Mol. Spectrosc.* **107**, 108 (1984).
 [3] G. Wlodarczak, D. Boucher, R. Bocquet, and J. Demaison, *J. Mol. Spectrosc.* **124**, 53 (1987).
 [4] B. D. Osipov and M. N. Grabois, *Opt. Spektrosk.* **60**, 222 (1986).
 [5] J. Legrand, B. Segard, A. Krosta, and B. Macke, *Rev. Sci. Instrum.* **49**, 526 (1978).
 [6] J. Burie, D. Boucher, J. Demaison, and A. Dubrulle, *J. Physique* **43**, 1319 (1982).
 [7] W. Gordy and R. L. Cook, *Microwave Molecular Spectra*, 3rd ed., Chapt. 6, Wiley, New York 1984.
 [8] M. R. Aliev and J. T. Hougen, *J. Mol. Spectrosc.* **106**, 110 (1984).
 [9] C. E. Miller, *J. Mol. Spectrosc.* **35**, 170 (1970).
 [10] W. H. Flygare, *Chem. Rev.* **74**, 653 (1974).
 [11] P. R. Bevington, *Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences*, Chapt. 10, McGraw-Hill, New York 1969.
 [12] R. G. Miller, *Biometrika* **61**, 1 (1974).
 [13] B. Efron, *SIAM Rev.* **38**, 1 (1982).
 [14] A. Kinselia, *Amer. J. Phys.* **54**, 464 (1986).
 [15] D. L. Albritton, W. J. Harrop, A. L. Schmeltekopf, R. N. Zare, and E. L. Crowe, *J. Mol. Spectrosc.* **46**, 67 (1973).
 [16] R. M. Lees, *J. Mol. Spectrosc.* **47**, 286 (1973).
 [17] D. L. Albritton, A. L. Schmeltekopf, and R. N. Zare, in: *Molecular Spectroscopy Modern Research* (K. N. Rao Ed.), Vol. 2, Chapt. 1, Academic Press, New York 1976.

The Microwave Spectrum of Cyanogen Iodide: Hyperfine Structure by Coupling of Two Nuclei and Centrifugal Distortion Analysis

J. GRIPP AND H. DREIZLER

Abteilung Chemische Physik im Institut für Physikalische Chemie der Universität Kiel, Olshausenstr. 40, D-2300 Kiel, Federal Republic of Germany

AND

J. GADHI, G. WLODARCZAK, J. LEGRAND, J. BURIE, AND J. DEMAISON

Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres Artois, UFR de Physique, Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne—Associé au CNRS, 59655 Villeneuve d'Ascq Cédex, France

The first four rotational transitions of cyanogen iodide (ICN) have been investigated by microwave Fourier transform (MWFT) spectroscopy to determine the quadrupole and spin-rotation coupling parameters of iodine and nitrogen. The millimeter-wave and submillimeter-wave spectra have also been measured from 45 GHz ($J = 6$) up to 758 GHz ($J = 117$). These data have been used to determine accurately the rotational constant, the quartic and sextic centrifugal distortion constants, and the hyperfine centrifugal distortion constant $\chi_r(I)$ which is a measure of the change of $eqQ(I)$ by centrifugal distortion. © 1988 Academic Press, Inc.



INTRODUCTION

The microwave spectrum of ICN was first investigated in 1947 and was the subject of a number of subsequent papers. The first data of iodine and nitrogen quadrupole coupling parameters were given by Smith *et al.* (1). A value for the spin-rotation coupling constant of iodine was given by Burie *et al.* (2). The equilibrium structure was determined by Cazzoli *et al.* (3) and an experimental anharmonic force field by Whiffen (4).

We were able to determine all quadrupole and spin-rotation coupling parameters of ICN with high accuracy using MWFT spectroscopy. ICN is a linear triatomic molecule. Its force field is relatively easily determinable because it may be represented by a small number of terms. So, higher order interaction constants (like the sextic centrifugal distortion constant H) may be calculated easily from a known force field. It is a good test of the quality of the force field (and of the theory too). To determine the sextic constant H , the measurements have been extended up to 758 GHz using different types of spectrometers. The experimental value of H was compared to the calculated one.

EXPERIMENTAL PROCEDURE

The spectra were recorded with MWFT spectrometers in the range from 5.0 to 26.5 GHz (5-8) at pressures between 0.03 and 0.13 Pa and temperatures between 243 and 253 K.

0022-2852/88 \$3.00

Copyright © 1988 by Academic Press, Inc.

All rights of reproduction in any form reserved.

The sample was purchased from Aldrich-Chemie, Steinheim. We could determine the transition frequencies by MWFT spectroscopy with very high precision because of extreme strong molecular emission signals. In Fig. 1 an example is given; we were able to measure the transitions with a linewidth limited by mainly Doppler and wall collision broadening.

The $\Delta F = +1$ transitions between 45 and 142 GHz have been measured with a millimeter-wave Lamb dip spectrometer (9). The accuracy of the measurements is generally better than 10 kHz except for the $J = 6$ lines where no Lamb dip could be seen. This is because the Doppler broadening was too small and the nitrogen hyperfine structure could not be resolved. For these latter transitions the accuracy was about 20 kHz.

The $J = 55$ lines at 360 GHz have been measured with a source modulation spectrometer using a phase-stabilized submillimeter BWO (Thomson) as source. This spectrometer uses a He-cooled InSb bolometer as detector. The accuracy of the measurements is about 30 kHz for the $\Delta F = 0$ transitions and only 50 kHz for the line corresponding to the $\Delta F = 1$ multiplet where the iodine hyperfine structure could no more be resolved.

Although the $\Delta F = 0$ transitions are much weaker (about 0.2–0.1% of the intensity of the $\Delta F = +1$ components) it is very important to measure them accurately because they are very sensitive to the hyperfine constants. Some other $\Delta F = 0$ lines have been measured between 141 and 201 GHz with a computer-controlled millimeter (mm)-wave spectrometer with superheterodyne detection (10). Klystrons followed by a harmonic generator are used as sources and Schottky diodes are used for both the detec-

L 00 (100)

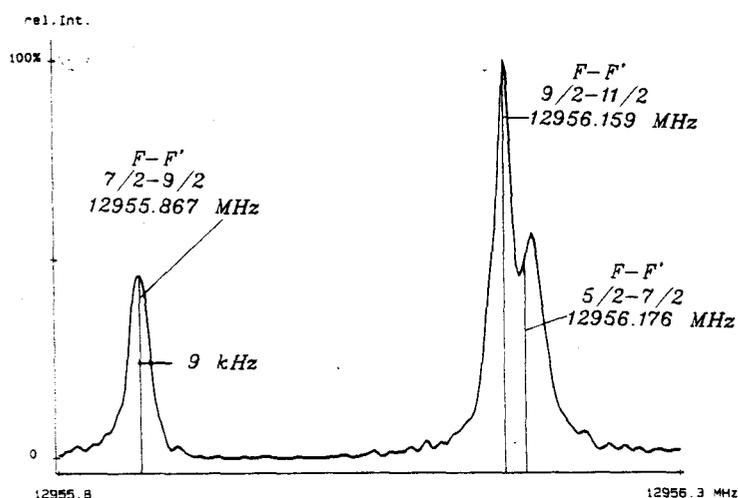


FIG. 1. ^{14}N hyperfine structure of the $F_1 = \frac{7}{2} - \frac{9}{2}$ component of IC^{14}N . A 500-kHz section out of a 5-MHz scan is shown. Power spectrum, sample interval: 100 nsec, 1.6×10^6 averaging cycles, 1024 data points supplemented with 3072 zeros before Fourier transformation; polarizing frequency: 12 955.0 MHz; sample gas pressure: 0.25 mTorr (0.03 Pa); temperature: 243 K. In addition the frequencies obtained by fitting of the time-domain signal are indicated. Obtained half-width at half-height: 9 kHz. Calculated values are 6 kHz (Doppler broadening) and 2 kHz (wall collision broadening).

tion and the harmonic generation. The accuracy of the measurements is better than 20 kHz.

The lines at 687 and 757 GHz have been measured by a different superheterodyne spectrometer. The submillimeter (submm) power is produced by a crossed wave-guide crystal (AsGa Schottky diode) harmonic generator driven by Varian klystrons (60-80 GHz). The local oscillator is a HCOOH optically pumped FIR laser. Details of this spectrometer may be found elsewhere (11, 12). Figure 2 shows a typical absorption line (note that the iodine hyperfine structure is no more resolved). The accuracy of the measurements is about 100 kHz.

ANALYSIS OF THE MWFT MEASUREMENTS

In Table I the measured and calculated frequencies and the assignment of the MWFT measurements are given.

In the case of narrow splittings the frequencies were obtained by a least-squares fitting of the time-domain signals (13). The analysis of the spectra was carried out by setting up the Hamiltonian for a linear molecule with plural spin coupling of two unequal nuclei:

$$\begin{aligned}
 H &= H_R + H_D + H_{Q_1} + H_{Q_2} + H_{M_1} + H_{M_2} & (1) \\
 H_R &= BJ^2 & H_D &= -DJ^4 \\
 H_{Q_1} &= -1/6Q_1 : \nabla E_1 & H_{Q_2} &= -1/6Q_2 : \nabla E_2 \\
 H_{M_1} &= C_{N_1} I_1 \cdot J & H_{M_2} &= C_{N_2} I_2 \cdot J,
 \end{aligned}$$

where B = rotational constant, D = quartic centrifugal distortion constant, J = total angular momentum operator, Q = nuclear quadrupole moment operator, ∇E = field gradient tensor operator, I = nuclear spin angular momentum operator, and C_N = spin-rotation coupling constant.

An angular momentum vector coupling scheme $J + I_1 = F_1$, $F_1 + I_2 = F$ has been used; the matrix is diagonal in F and M_F but there are off-diagonal elements in J and F_1 . First-order spin-rotation coupling parameters have been considered. The eigenvalues of Eq. (1) were obtained by numerical diagonalization of the matrices (14). A sign convention according to Gordy (15) has been chosen for the spin-rotation coupling constants. The opposite sign is used in Ref. (16). The nuclear spin coupling parameters and the rotational constant B were obtained by a least-squares fit of all values simul-

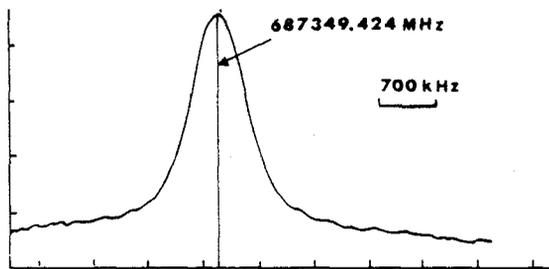


FIG. 2. $J = 107 \leftarrow 106$ transition of $1C^{14}N$ at 687 GHz. The $f = +1$ components are no more resolved. Pressure: 5 mTorr.

△ F

TABLE I
Measured Microwave Transitions of IC¹⁴N

J	F←F	F ₁ ←F ₁	v	δ _{0-c}	Δv _l	ΔΔv	J	F←F	F ₁ ←F ₁	v	δ _{0-c}	Δv _l	ΔΔv	
0	1.5 1.5	2.5 2.5	6070.165	2.	-380.302	-0.630	2	1.5 1.5	1.5 1.5	19447.451	-3.	94.658	-0.431	
	3.5 3.5		6070.569	1.		-0.225		2.5 2.5		19447.992	-1.		0.109	
	2.5 2.5		6071.511	0.		0.718		2.5 2.5	2.5 2.5	19503.809	2.	150.861	-0.281	
	3.5 2.5	3.5 2.5	6576.890	0.	126.408	-0.612		3.5 3.5		19504.176	-1.		0.089	
	4.5 3.5		6577.717	0.		0.214		1.5 1.5		19504.328	-3.		0.243	
	2.5 1.5		6577.962	-1.		0.460		0.5 1.5	0.5 1.5	19664.123	1.	311.479	-0.584	
	1.5 2.5	1.5 2.5	6799.395	1.	348.495	-0.195		1.5 2.5		19664.855	2.		0.148	
	2.5 3.5		6799.646	-1.		0.057		0.5 0.5		19665.442	0.		0.736	
	0.5 1.5		6799.818	-1.		0.230		3.5 2.5	3.5 2.5	19278.289	0.	-74.530	-0.428	
1	1.5 0.5	2.5 1.5	12400.090	1.	-501.629	-0.457		4.5 3.5		19278.894	0.		0.197	
	3.5 2.5		12400.410	1.		-0.136		2.5 1.5		19279.106	-1.		0.410	
	2.5 1.5		12401.002	1.		0.455		3.5 3.5	4.5 4.5	18938.657	0.	-414.297	-0.273	
	2.5 2.5	3.5 3.5	12486.979	0.	-412.865	-0.330		5.5 5.5		18938.823	-1.		-0.106	
	4.5 4.5		12489.156	0.		-0.154		4.5 4.5		18939.176	-1.		0.247	
	3.5 3.5		12489.747	0.		0.437		2.5 1.5	2.5 1.5	19167.245	0.	-185.418	-0.566	
	1.5 2.5	1.5 2.5	13465.447	0.	563.445	-0.172		3.5 2.5		19167.954	0.		0.143	
	0.5 1.5		13465.552	0.		-0.068		1.5 0.5		19168.525	0.		0.714	
	2.5 3.5		13465.712	-1.		0.093		2.5 3.5	3.5 4.5	18944.875	-2.	-407.966	-0.384	
	3.5 3.5	2.5 2.5	13129.490	1.	227.168	0.146		4.5 5.5		18945.073	-2.		-0.186	
	2.5 2.5		13128.884	0.		-0.458		3.5 4.5		18945.907	1.		0.645	
	1.5 1.5		13129.750	3.		0.403		0.5 0.5	1.5 0.5	19136.173	0.	-216.853	-0.200	
	2.5 1.5	3.5 2.5	12996.779	-1.	93.845	0.760		2.5 1.5		19136.336	0.		-0.037	
	4.5 3.5		12996.305	0.		0.285		1.5 0.5		19136.529	2.		0.153	
	3.5 2.5		12995.127	0.		-0.893		3	6.5 5.5	6.5 5.5	25823.104	1.	18.915	-0.048
	4.5 3.5	4.5 3.5	12955.867	0.	53.893	-0.201		5.5 4.5		25823.160	1.		0.008	
	5.5 4.5		12956.159	1.		0.091		7.5 6.5		25823.185	1.		0.032	
	3.5 2.5		12956.176	0.		0.108		1.5 0.5	1.5 0.5	25752.118	2.	-51.533	-0.587	
	1.5 2.5	2.5 3.5	12621.946	0.	-279.542	-0.667		2.5 1.5		25752.851	1.		0.148	
	3.5 4.5		12622.339	-1.		-0.293		0.5 0.5		25753.431	1.		0.728	
	2.5 3.5		12623.505	0.		0.872		2.5 1.5	2.5 1.5	25710.986	0.	-92.754	-0.494	
	0.5 1.5	0.5 1.5	13048.491	1.	146.159	0.156		3.5 2.5		25711.627	0.		0.146	
	1.5 2.5		13048.292	1.		-0.043		1.5 0.5		25711.973	1.		0.490	
	0.5 0.5		13048.146	3.		-0.192		2.5 1.5	3.5 2.5	25728.988	2.	-75.536	0.287	
	2.5 2.5	1.5 1.5	12738.634	0.	-165.352	-0.189		4.5 3.5		25728.833	0.		0.133	
	1.5 1.5		12737.564	0.		0.740		3.5 2.5		25728.319	0.		-0.381	
2	5.5 4.5	5.5 4.5	19382.945	0.	29.809	-0.091		4.5 3.5	4.5 3.5	25783.125	-1.	-20.744	-0.366	
	4.5 3.5		19383.063	-1.		0.028		5.5 4.5		25783.565	-1.		0.074	
	6.5 5.5		19383.086	0.		0.050		3.5 2.5		25783.670	-2.		0.180	
	4.5 3.5	4.5 3.5	19405.297	-1.	52.461	-0.390		4.5 3.5	5.5 4.5	25837.862	-1.	33.467	0.180	
	5.5 4.5		19405.827	0.		0.139		6.5 5.5		25837.781	-2.		0.079	
	3.5 2.5		19405.852	-2.		0.165		5.5 4.5		25837.560	-1.		-0.142	

taneously with the exception of the centrifugal distortion constant *D*. The results of the analysis are listed in Table II.

GLOBAL ANALYSIS

The experimental mm frequencies are listed in Table III. The nitrogen hyperfine structure could not be resolved for any of these lines. The MWFT measurements were also taken into account in the final analysis, but the frequencies were first corrected for the nitrogen hyperfine structure using the constants of Table II.

The Hamiltonian used for the analysis may be written as

$$H = H_R + H_D + H_H + H_Q + H_M. \tag{2}$$

It is very similar to the Hamiltonian used for the analysis of the MWFT measurements (see preceding section), however:

- (i) The hyperfine structure associated with the ¹⁴N nucleus is neglected.
- (ii) The sextic centrifugal distortion constant *H* is taken into account.

TABLE II
Rotational and Nuclear Spin Coupling Parameters of IC¹⁴N in the Vibrational Ground State
(from the MWFT Measurements)

		Correlation				
B	=	3225.54850 (3)	MHz	1.000		
eq Q(I)	=	-2420.2228 (13)	MHz	-0.131	1.000	
eq Q(N)	=	-4.0816 (15)	MHz	0.017	-0.020	1.000
C _N (I)	=	10.55 (5)	kHz	0.357	0.023	-0.004 1.000
C _N (N)	=	0.68 (12)	kHz	0.132	0.030	-0.121 -0.008 1.000

Number of components : 82 standard deviation of the fit : 1.2 kHz.

B : rotational constant, eqQ : quadrupole coupling constant, C_N : spin-rotation coupling constant.
Standard errors are given in units of the last digits in parentheses.

(iii) The effect of the centrifugal distortion on the nuclear quadrupole interaction is taken into account and, accordingly, the iodine quadrupole coupling constant may be written (17)

$$eqQ = eqQ_0 - \chi_J J(J + 1), \quad (3)$$

where eqQ₀ is the quadrupole coupling constant independent of molecular rotation and χ_J is the centrifugal distortion constant introduced by Aliev and Hougen (17).

TABLE III
Millimeter-wave Transitions of IC¹⁴N

J	F' ← F*	Exp.	c-e	J	F' ← F*	Exp.	c-e
6	4.5 3.5	45144.167	-0.026	15	18.5 17.5	103209.448	0.002
6	5.5 4.5	45133.841	0.024	19	17.5 16.5	129001.651	-0.013
6	6.5 5.5	45140.796	0.022	19	18.5 17.5	129000.621	-0.001
6	7.5 6.5	45156.764	-0.016	19	19.5 18.5	129001.651	0.010
6	8.5 7.5	45169.888	0.002	19	20.5 19.5	129003.523	0.002
6	9.5 8.5	45164.176	0.007	19	21.5 20.5	129004.820	0.004
7	5.5 4.5	51598.209	-0.003	19	22.5 21.5	129004.004	0.004
7	6.5 5.5	51590.659	0.004	21	20.5 19.5	141896.953	-0.016
7	7.5 6.5	51596.192	-0.002	21	19.5 19.5	142242.689	0.005
7	8.5 7.5	51608.234	-0.009	21	21.5 20.5	141897.817	-0.011
7	9.5 8.5	51617.845	0.001	21	20.5 20.5	142098.632	0.005
7	10.5 9.5	51613.344	-0.006	21	22.5 21.5	141899.341	0.005
9	7.5 6.5	64502.919	0.005	21	23.5 22.5	141900.419	-0.007
9	8.5 7.5	64498.345	0.023	21	22.5 22.5	141740.092	0.006
9	9.5 8.5	64502.097	0.000	21	24.5 23.5	141899.747	-0.012
9	10.5 9.5	64509.674	0.008	21	23.5 23.5	141520.707	0.003
9	11.5 10.5	64515.476	0.002	30	28.5 28.5	200263.068	-0.004
9	12.5 11.5	64512.448	0.014	30	29.5 29.5	200108.112	0.002
10	9.5 8.5	70950.613	0.005	30	31.5 31.5	199747.243	-0.019
10	10.5 9.5	70953.763	-0.003	55	0.0 0.0	360843.876	-0.021
10	11.5 10.5	70960.008	-0.008	55	53.5 53.5	361199.893	-0.007
10	12.5 11.5	70964.686	0.003	55	54.5 54.5	361032.903	-0.012
10	13.5 12.5	70962.156	0.000	55	55.5 55.5	360856.340	0.067
15	14.5 13.5	103204.124	0.002	55	57.5 57.5	360473.475	-0.008
15	15.5 14.5	103205.692	0.014	106	0.0 0.0	687349.424	-0.092
15	16.5 15.5	103208.629	-0.005	117	0.0 0.0	757313.645	0.046
15	17.5 16.5	103210.714	-0.009				

The eigenvalues of Eq. (2) were obtained by numerical diagonalization of the matrices or by perturbation calculation. In this latter case the unperturbed Hamiltonian is taken as $H_R + H_D + H_H$ and the perturbation as $H_Q + H_M$. Both methods give identical results. For lines with $J \geq 6$ a second-order perturbation calculation was sufficient. But the fourth-order contribution of the quadrupole is significant for the transitions where one level is ($J = 0; F = \frac{5}{2}$) or ($J = 2; F = \frac{5}{2}$). Note that whereas the formula given for the fourth-order correction is correct in Ref. (18), there are some misprints in Table II. Particularly each entry of that table should be multiplied by $(eqQ)^4/B^3 \times 10^{-6}$ and not $(eqQ)^4/B^3 \times 10^{-7}$ as erroneously stated. For H_M a first-order perturbation calculation was always sufficient. Particularly it was checked that cross terms of the form $\langle JF|H_Q|J'F\rangle \langle J'F|H_M|J'F\rangle \langle J'F|H_Q|JF\rangle$ are always negligible.

First a weighted least-squares method was used to directly fit the frequencies to the molecular parameters. The inverse of the square of the experimental uncertainty was used as weight. For the MWFT measurements the uncertainty $\sigma = 1.2$ kHz was adopted. The results of the fit and the correlation coefficients are given in Table IV. All parameters are well determined and the hyperfine constants are in good agreement with those of Table II which were determined from the MWFT measurements only.

Another way to determine the hyperfine constants is to use the splittings between frequencies of hyperfine multiplets as input in the least-squares analysis. This method has the advantage of eliminating, at least partially, casual systematic error measurements. But in that case the data are correlated. A least-squares program which takes into account the correlations between the data (19, 20) has been used to determine the three iodine hyperfine constants: eqQ_0 , C_N , and χ_J . The results are given at the

TABLE IV

Rotational and Nuclear Spin Coupling Parameters of $IC^{14}N$ in the Vibrational Ground State

<u>Fit of the frequencies</u>						
B	3225.548495	(30) MHz	1.000			
D	0.594049	(21) kHz	0.360	1.000		
H	-0.0844	(12) mHz	0.274	0.907	1.000	
$eqQ_0(I)$	-2420.2157	(18) MHz	-0.115	-0.066	-0.053	1.000
χ_J	1.068	(29) kHz	-0.001	-0.002	-0.002	0.114 1.000
$C_N(I)$	10.564	(65) kHz	0.292	-0.196	-0.182	0.046 0.009 1.000
Number of lines : 84			reduced-chi-2 of the fit : 0.68.			
<u>Fit of the splittings</u>						
$eqQ_0(I)$	-2420.2213	(19) MHz	1.000			
χ_J	1.070	(36) kHz	0.125	1.000		
$C_N(I)$	10.560	(76) kHz	0.016	0.008	1.000	
Number of splittings : 69			reduced-chi-2 of the fit : 1.01			

The errors shown in parentheses are in unit of the last digit and are one standard error.

bottom of Table IV. They are in excellent agreement with those obtained from the direct fit of the frequencies.

The iodine quadrupole coupling constant is determined by mainly the low- J lines. The contribution of the spin-rotation constant C_N is the greatest for the $J = 55$, $\Delta F = 0$ lines, where it is -600 kHz. The contribution of the centrifugal distortion constant χ_J is also the greatest for the $J = 55$ lines, where it is -505 kHz for the component $F = 115/2 \leftarrow 115/2$ and 499 kHz for the component $F = 107/2 \leftarrow 107/2$. The influence of the sextic centrifugal distortion constant is sizable only for the lines with $J \geq 55$.

This sextic constant has been determined for the first time: $H = -0.0843(14)$ mHz. It may also be calculated from the anharmonic force field (4) using the formalism of Aliev and Watson (21). The calculated value is $\bar{H} = -0.04$ mHz. It is indeed of the same sign and order of magnitude as the experimental value, but the agreement is not very satisfactory. This is not surprising because the used force field is not very accurate, but it could now be much improved using the experimental data of the present work and of Ref. (3).

ACKNOWLEDGMENTS

J.Gr. and H.D. thank the members of the Kiel group for help and discussions and the Deutsche Forschungsgemeinschaft, the Land Schleswig-Holstein, and the Fonds der Chemie for funds. The calculations were carried out at the computer center of the University of Kiel. J.Ga., G.W., J.L., J.B., and J.D. thank the CNRS, the région Nord/Pas-de-Calais, and the exchange program Procope for funds.

RECEIVED: December 31, 1987

REFERENCES

1. A. G. SMITH, H. RING, W. V. SMITH, AND W. GORDY, *Phys. Rev.* **73**, 633-633 (1948).
2. J. BURIE, J. DEMAISON, A. DUBRULLE, AND D. BOUCHER, *J. Mol. Spectrosc.* **68**, 495-496 (1977).
3. G. CAZZOLI, C. DEGLI ESPOSTI, AND P. G. FAVERO, *J. Mol. Struct.* **48**, 1-8 (1978).
4. D. H. WHIFFEN, *Spectrochim. Acta, Part A* **34**, 1183-1192 (1978).
5. G. BESTMANN AND H. DREIZLER, *Z. Naturforsch. A* **37**, 58-63 (1982).
6. G. BESTMANN, H. DREIZLER, H. MÄDER, AND U. ANDRESEN, *Z. Naturforsch., A* **35**, 392-402 (1980).
7. G. BESTMANN, H. DREIZLER, E. FLIEGE, AND W. STAHL, *J. Mol. Struct.* **97**, 215-219 (1983).
8. W. STAHL, G. BESTMANN, H. DREIZLER, U. ANDRESEN, AND R. SCHWARZ, *Rev. Sci. Instrum.* **56**, 1759-1762 (1985).
9. J. LEGRAND, B. SEGARD, A. KROSTA, AND B. MACKE, *Rev. Sci. Instrum.* **49**, 526-530 (1978).
10. J. BURIE, D. BOUCHER, J. DEMAISON, AND A. DUBRULLE, *J. Phys.* **43**, 1319-1325 (1982).
11. E. MARIAGE, Thesis, Lille (1987).
12. E. MARIAGE, D. BOUCHER, AND J. BURIE, to be published.
13. J. HAEKEL AND H. MÄDER, to be published.
14. B. KLEIBÖMER, Diplom thesis, Universität Kiel (1982).
15. W. GORDY AND R. L. COOK, "Microwave Molecular Spectra," p. 429 ff, Wiley, New York, 1984.
16. W. H. FLYGARE, *Chem. Rev.* **74**, 653-687 (1974).
17. M. R. ALIEV AND J. T. HOUGEN, *J. Mol. Spectrosc.* **106**, 110-123 (1984).
18. C. E. MILLER, *J. Mol. Spectrosc.* **35**, 170-175 (1970).
19. R. M. LEES, *J. Mol. Spectrosc.* **47**, 286-296 (1973).
20. J. GADHI, G. WLODARCZAK, J. LEGRAND, AND J. DEMAISON, *Z. Naturforsch., A*, in press, 42, 1241-1246 (1987)
21. M. R. ALIEV AND J. K. G. WATSON, *J. Mol. Spectrosc.* **61**, 29-52 (1976).

Classification
Physics Abstracts
33.20B

Spectre de rotation millimétrique et submillimétrique d'ICN dans l'état 01^1_0

D. Boucher, J. Burie, J. Demaison, J. Gadhi, E. Mariage et G. Wlodarczak

Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne Associé au CNRS, Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres Artois, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

(Reçu le 5 juillet 1988, accepté le 24 octobre 1988)

Résumé. — Deux nouveaux spectromètres submillimétriques permettant de faire des mesures jusqu'à 1 000 GHz sont décrits. Ils ont été utilisés pour mesurer le spectre de rotation d'ICN dans l'état de vibration $\nu_2 = 1$. Ces nouvelles mesures ont permis de déterminer pour la première fois la constante sextique H_J de distorsion centrifuge, la constante spin-rotation C_N de l'iode, ainsi que la constante χ_J qui mesure l'influence de la distorsion centrifuge sur l'interaction quadrupolaire. Les autres paramètres moléculaires sont obtenus avec une précision accrue.

Abstract. — Two new submillimeterwave spectrometers capable of performing measurements up to 1 000 GHz are described. They have been used to measure the rotational spectrum of ICN in the $\nu_2 = 1$ excited vibrational state. Thanks to these new measurements, it has been possible to determine for the first time the sextic centrifugal distortion constant H_J , the iodine spin-rotation constant, as well as the constant χ_J which describes the effect of centrifugal distortion on quadrupole coupling. The other molecular parameters are obtained with a greater accuracy.

1. Introduction.

La mesure du spectre de rotation d'une molécule asymétrique dans un domaine de fréquence relativement restreint (typiquement 3-40 GHz) permet en général d'obtenir les paramètres moléculaires (constantes de rotation, constantes de distorsion centrifuge, ...) sans beaucoup de difficulté. En effet si la molécule est assez asymétrique, on peut trouver des transitions d'une grande variété de J et de K dans un domaine de fréquences donné. De ce point de vue la situation pour les molécules linéaires ou symétriques est beaucoup moins favorable, car la fréquence d'une transition de rotation est une fonction linéaire croissante de son nombre quantique J (et comme $J \geq K$, on ne peut trouver des transitions de K élevés qu'en haute fréquence). Pour déterminer avec précision les constantes de distorsion centrifuge, il est alors nécessaire de mesurer le spectre de rotation dans le domaine millimétrique, et souvent submillimétrique. Cela explique pourquoi les constantes sextiques de distorsion centrifuge ont déjà été déterminées pour un grand nombre de molécules asymétriques [1, 2] alors qu'elles ne sont connues que pour très peu de molécules symétriques ou linéaires.

Pour pallier cette lacune un spectromètre millimétrique à détection superhétérodyne a été

développé dans notre laboratoire [3]. Toutefois la limite haute de sa gamme est d'environ 300 GHz, ce qui est encore insuffisant dans bien des cas. Pour suppléer à cette déficience deux nouveaux types de spectromètres submillimétriques ont été construits et sont décrits ci-dessous. L'un utilise comme détecteur un bolomètre à antimoine d'indium refroidi à l'hélium liquide. L'autre se sert de détection superhétérodyne, mais avec un laser submillimétrique comme oscillateur local. Pour tester ces spectromètres et comparer leurs performances, des mesures ont été faites sur l'iodure de méthyle (CH_3I) et sur ICN dont l'analyse du spectre de rotation dans l'état excité dégénéré $v_2 = 1$ est rapportée ci-après.

Le spectre de rotation d'ICN a été étudié dès 1947 par Gordy *et al.* [4]. Puis Simpson, Smith et Whiffen [5] ont repris et complété ces mesures anciennes. Très récemment Gripp *et al.* ont réanalysé les spectres d' IC^{14}N [6] et IC^{15}N [7] dans l'état fondamental de vibration et ont pu ainsi déterminer avec une très grande précision le moment dipolaire, les constantes de couplage quadrupolaire et de spin-rotation ainsi que les constantes de rotation et de distorsion.

L'état excité dégénéré $v_2 = 1$ a été mesuré jusqu'à 78 GHz ($J = 11$) par Simpson *et al.* [5]. Cazzoli *et al.* [8] ont mesuré les transitions de dédoublement ℓ ($\Delta J = 0$) entre 4 et 25 GHz permettant ainsi d'obtenir avec une bonne précision les constantes de dédoublement ℓ et le coefficient d'asymétrie du couplage quadrupolaire.

Nous avons remesuré le spectre de rotation d' IC^{14}N , $v_2 = 1$ jusqu'à 754 GHz ($J = 116$) et nous avons déterminé pour la première fois la constante sextique de distorsion centrifuge, la constante spin-rotation de l'iode, ainsi que la constante de distorsion centrifuge quadrupolaire. La précision des autres constantes (rotation et distorsion centrifuge) a également été améliorée de manière considérable.

2. Spectromètres.

L'étude expérimentale a été menée en utilisant plusieurs types de spectromètres selon la gamme de fréquence. De 50 à 210 GHz le spectre a été relevé à l'aide d'un spectromètre superhétérodyne. Le rayonnement micro-onde est fourni par un klystron suivi d'un multiplicateur de fréquence équipé d'une diode Schottky à l'arséniure de gallium. Le mélangeur utilise également une diode à l'arséniure de gallium. L'ensemble de l'installation a déjà été décrit [3]. La précision des mesures est de 20 à 30 kHz.

De 344 à 400 GHz le spectre a été mesuré sur un nouveau spectromètre à modulation de source. La source est un carcinotron submillimétrique Thomson CSF (type TH H218D) qui délivre une puissance supérieure à 30 mW sur l'ensemble de la gamme 344-406 GHz. La détection s'effectue grâce à un bolomètre à antimoine d'indium fonctionnant à la température de l'hélium liquide. Ce détecteur, construit au laboratoire [9] est de type Rollin [10, 11]. La fréquence de modulation est de 2,5 kHz. Le transformateur du détecteur est accordé sur la fréquence de 5 kHz. Après détection synchrone, le signal est traité par un moyennneur numérique bâti autour d'un micro-ordinateur Apple II. La précision des mesures est d'environ 90 kHz. Ce spectromètre a l'avantage d'être simple et sensible, son principal inconvénient étant le prix d'achat du carcinotron.

A 689 et 753 GHz les mesures ont été effectuées à l'aide d'un nouveau type de spectromètre superhétérodyne (Fig. 1). Le rayonnement submillimétrique est fourni par un klystron millimétrique Varian (60-80 GHz) suivi d'un multiplicateur d'harmoniques Custom Microwaves. Il est ainsi facile de mesurer avec une bonne précision la fréquence de la source. Le principal inconvénient étant la faible puissance disponible (moins de 10^{-9} W pour l'harmonique 10 du klystron). Le multiplicateur est équipé d'une diode Schottky à l'arséniure de gallium. La sortie du générateur est adaptée à une cellule en guide d'onde circulaire de 2 cm de diamètre et 50 cm de longueur par un cornet de section rectangulaire de 9 cm de longueur.

SPECTRE DE ROTATION D'ICN

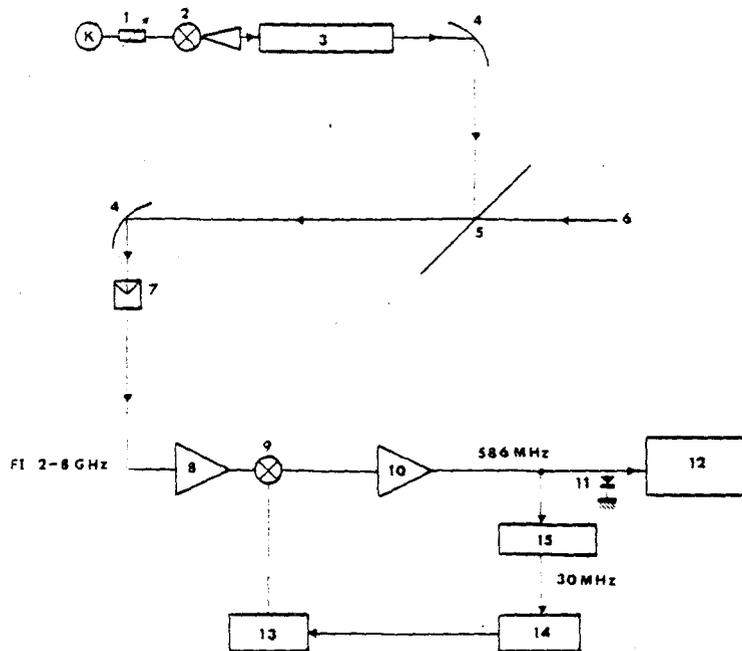


Fig. 1. — Spectromètre submillimétrique. 1 : atténuateur ; 2 : multiplicateur ; 3 : cellule ; 4 : miroir ; 5 : lame séparatrice ; 6 : laser FIR ; 7 : mélangeur de type trièdre ; 8 : amplificateur ; 9 : mélangeur ; 10 : amplificateur accordé ; 11 : détecteur 1N23 ; 12 : traitement du signal ; 13 : source hyperfréquence 2-8 GHz ; 14 : synchroniseur SCHOMANDL FDS 30 ; 15 : tuner TV.

[Submillimeter wave spectrometer. 1: Attenuator ; 2: multiplier ; 3: cell ; 4: mirror ; 5: beam splitter ; 6: FIR laser ; 7: corner cube mixer ; 8: amplifier ; 9: mixer ; 10: amplifier ; 11: 1N23 detector ; 12: signal processing ; 13: microwave source 2-8 GHz ; 14: synchronizer SCHOMANDL FDS 30 ; 15: TV tuner.]

Les pertes de la cellule sont de 1.5 dB à 692 GHz et sont dues principalement aux fenêtres en polyéthylène. A la sortie, le rayonnement est focalisé à l'aide d'un miroir sphérique sur une lame séparatrice qui permet de rendre colinéaire ce rayonnement à celui d'un laser submillimétrique optiquement pompé. Le laser de pompe est un laser à CO₂ qui délivre une puissance maximale de 80 W. Le miroir a une focale de 40 cm et un rayon de 6 cm. La lame séparatrice est une feuille de mylar de 75 μm d'épaisseur tendue sur un tambour de 10 cm et ayant 50 % de réflexion. Les deux rayonnements sont focalisés sur un mélangeur à structure ouverte de type réflecteur trièdre (corner cube Farran type CNX-S) par un miroir parabolique de 7.5 cm de distance focale construit au laboratoire selon la méthode d'Erickson [12]. La fréquence intermédiaire à la sortie du mélangeur peut être choisie entre 2 et 8 GHz. Elle est d'abord amplifiée de 20 dB à l'aide d'un amplificateur AVANTEK (type AFT 8433 pour la bande 4-8 GHz, et type AFT 4233 pour la bande 2-4 GHz) ayant une figure de bruit maximale de 4 dB. Un second changement de fréquence est alors effectué en mélangeant cette fréquence intermédiaire au rayonnement d'une source hyperfréquence oscillant entre 2 et 8 GHz (GIGA INSTRUMENT Réf. 82245). Le mélangeur AVANTEK est du type DBX824M. Le battement obtenu est asservi sur une fréquence fixe de 586 MHz par une boucle de verrouillage de phase. Le signal est amplifié de 70 dB, détecté, puis traité par moyennage numérique. Dans la présente expérience le spectromètre a été utilisé sur deux raies du laser à acide formique, l'une à 692.9514 GHz et l'autre à 761.6083 GHz [13], les raies

du laser à CO₂ de pompe étant respectivement la 9R20 et la 9R18. Les mesures effectuées sur ICN (Fig. 2) ne permettent pas d'estimer la sensibilité du spectromètre car les transitions sont trop intenses. Les composantes hyperfines $F = 95/2 \leftarrow 93/2$ et $89/2 \leftarrow 87/2$ de la transition $J = 45, K = 15$ de CH₃I ont été observées avec un rapport signal sur bruit de l'ordre de 10 (Fig. 3) [14]. Cela permet d'estimer la sensibilité ultime à environ 10^{-5} cm^{-1} . La précision des mesures est d'environ 100 kHz. Le principal inconvénient de ce spectromètre provient du fait qu'un laser submillimétrique n'est guère accordable. Cet inconvénient peut être pallié par le fait qu'il oscille sur de nombreuses raies. Avec une fréquence intermédiaire variable entre 2 et 8 GHz, il est possible de couvrir 28 % de la gamme 600-1 200 GHz. Comparé aux autres types de spectromètres fonctionnant dans la même gamme, ce spectromètre présente deux avantages : i) il permet aisément des mesures précises de fréquences, ii) il sélectionne un seul rang de l'harmonique de source, ce qui évite toute ambiguïté lors de l'identification des mesures.

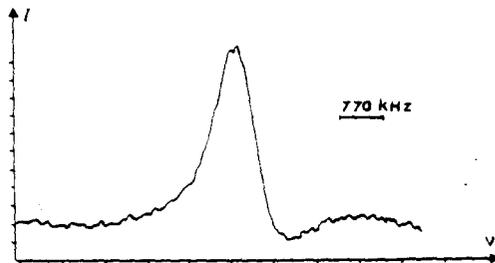


Fig. 2. — Transition d'ICN, $\nu_2 = 1, J = 117 \leftarrow 116$. Fréquence 753 396.62 MHz. Coefficient d'absorption $\alpha = 1,5 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$. I = Absorption en unité arbitraire. ν = fréquence ; 770 kHz/div.

[ICN transition, $\nu_2 = 1, J = 117 \leftarrow 116$. Frequency 753 396.62 MHz. Absorption coefficient $\alpha = 1.5 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$. I = Absorption in arbitrary unit. ν = frequency ; 770 kHz/div.]

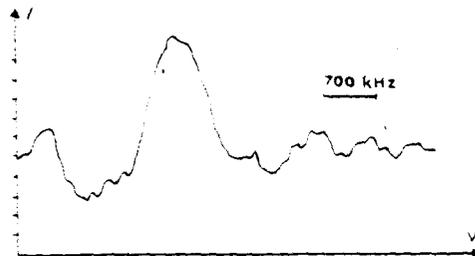


Fig. 3. — Transition de CH₃I, $\nu = 0, J = 46 \leftarrow 45, K = 15, F = 95/2 \leftarrow 93/2$ et $89/2 \leftarrow 87/2$. Coefficient d'absorption $\alpha = 1,3 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$. Fréquence 685 638.94 MHz. I = Absorption en unité arbitraire. ν = fréquence ; 700 kHz/div.

[CH₃I transition, $\nu = 0, J = 46 \leftarrow 45, K = 15, F = 95/2 \leftarrow 93/2$ and $89/2 \leftarrow 87/2$. Absorption coefficient $\alpha = 1.3 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$. Frequency 685 638.94 MHz. I = Absorption in arbitrary unit. ν = frequency ; 700 kHz/div.]

3. Théorie.

Pour un état de vibration dégénéré, l'énergie de rotation s'écrit [15] :

$$E(J, \ell) = B_v [J(J+1) - \ell^2] - D_v [J(J+1) - \ell^2]^2 + H_v [J(J+1) - \ell^2]^3 \left[\frac{q}{2} J(J+1) \right] \quad L \quad \pm$$

avec $\ell = +1$ ou -1

et
$$q = q^{(0)} - q^{(1)} J(J+1) + q^{(2)} J^2(J+1)^2.$$

La constante de dédoublement q correspond à la définition d'Oka [16]. Elle est quatre fois plus grande que la constante d'Amat [15].

Du fait de la présence d'un atome d'iode dans la molécule, les transitions observées présentent une structure hyperfine due au couplage quadrupolaire nucléaire et à l'interaction spin-rotation [17]. Ces interactions sont traitées par un calcul de perturbation. Pour l'interaction quadrupolaire on trouve :

$$E_Q(J, \ell, F) = eq_v Q \left[\left[-1 \pm \frac{\eta}{2} + \frac{3\ell^2}{J(J+1)} + \chi_J J(J+1) \right] Y(I, J, F) + \frac{(eqQ)^2}{B} E_Q^{(2)} \right]$$

$eq_v Q$ est la constante de couplage quadrupolaire en l'absence de rotation. χ_J représente l'effet de la distorsion centrifuge sur le quadrupole [18]; $Y(I, J, F)$ est la fonction de Casimir; $E_Q^{(2)}$ correspond à la contribution du 2^e ordre et η décrit l'asymétrie induite par la vibration dégénérée v_2 sur le gradient de champ électrique au noyau d'iode [19, 20].

F χ
suppression

L'énergie de spin-rotation s'écrit :

$$E_{SR}(J, \ell, F) = -\frac{1}{2} C_N [F(F+1) - I(I+1) - J(J+1)].$$

Les constantes C_I , χ_{II} et χ_I [20] sont négligées dans la présente analyse car elles sont indéterminables; de même pour la structure hyperfine due à l'azote qui n'a pas été résolue.

4. Résultats.

Les transitions mesurées sont données dans le tableau I. Un calcul de moindres carrés pondéré permet de déterminer les constantes moléculaires. Outre les observations du tableau I, les fréquences mesurées par Simpson, Smith et Whiffen [5] et par Cazzoli *et al.* [8] sont utilisées comme données pour ce calcul. Chaque mesure est affectée d'un poids égal à l'inverse du carré de la précision de mesure. Pour les fréquences de la référence [5] on utilise une précision de 150 kHz et pour celles de la référence [8] une précision de 100 kHz. Ces précisions peuvent paraître pessimistes puisqu'un calcul de moindres carrés non pondéré donne un écart type de 50 kHz pour chaque série de mesures. Toutefois, si, pour l'état fondamental, on compare les mesures très précises de Gripp *et al.* [6] à celles de la référence [5], on s'aperçoit que ces dernières sont affectées d'une erreur systématique qui semble croître avec J et qui est d'environ 100 kHz pour $J = 9$. Pour tenir compte de cette erreur, faute de pouvoir la corriger, il est nécessaire de diminuer le poids des mesures correspondantes. Par ailleurs la structure hyperfine des transitions mesurées par Cazzoli *et al.* [8] n'est pas complètement résolue, ce qui peut également entraîner une petite erreur systématique.

Les constantes moléculaires et leurs coefficients de corrélation sont consignés dans le tableau II. Les résultats des travaux antérieurs et ceux de l'état fondamental sont également donnés de manière à permettre les comparaisons.

Tableau I. — *Transitions mesurées d'ICN en MHz.*
 [Measured transitions of ICN in MHz.]

J^a	$F'' - F'$	Obs.	O.-C.	J^a	$F'' - F'$	Obs.	O.-C.		
- 7	10,5	9,5	51 746,713	0,076	30	30,5	29,5	200 582,186	- 0,011
- 7	9,5	8,5	51 746,070	0,086	30	31,5	30,5	200 582,948	- 0,007
- 7	8,5	7,5	51 735,750	- 0,039	30	32,5	31,5	200 583,443	0,055
- 7	7,5	6,5	51 725,398	- 0,033	30	33,5	32,5	200 583,243	- 0,003
- 7	6,5	5,5	51 722,825	- 0,036	- 30	29,5	28,5	200 417,235	0,011
7	10,5	9,5	51 789,276	0,011	- 30	30,5	29,5	200 417,655	0,004
7	9,5	8,5	51 788,700	- 0,085	- 30	31,5	30,5	200 418,431	0,000
7	8,5	7,5	51 778,324	- 0,074	- 30	32,5	31,5	200 418,935	0,059
7	7,5	6,5	51 767,953	0,056	- 30	33,5	32,5	200 418,722	0,010
7	6,5	5,5	51 765,442	0,041	54	0	0	355 595,510	- 0,056
7	5,5	4,5	51 776,315	- 0,088	54	56,5	56,5	355 228,293	- 0,001
- 18	21,5	20,5	122 866,059	- 0,012	54	54,5	54,5	355 608,044	0,032
- 18	20,5	19,5	122 866,599	0,004	54	53,5	53,5	355 782,864	- 0,007
- 18	19,5	18,5	122 865,055	- 0,023	54	52,5	52,5	355 948,067	0,009
- 18	18,5	17,5	122 863,007	0,009	- 54	0	0	355 304,955	0,063
- 18	17,5	16,5	122 862,039	0,017	- 54	56,5	56,5	354 934,621	0,005
- 18	16,5	15,5	122 863,490	- 0,013	- 54	55,5	55,5	355 131,417	- 0,014
18	21,5	20,5	122 967,001	0,012	- 54	54,5	54,5	355 317,712	0,044
18	20,5	19,5	122 967,548	0,014	- 54	53,5	53,5	355 494,088	- 0,009
18	19,5	18,5	122 966,002	0,001	- 54	52,5	52,5	355 660,747	0,009
18	18,5	17,5	122 964,022	- 0,017	60	0	0	394 283,993	0,017
18	17,5	16,5	122 963,008	0,047	60	62,5	62,5	393 917,199	- 0,004
18	16,5	15,5	122 964,451	0,014	60	61,5	61,5	394 110,891	- 0,016
- 19	22,5	21,5	129 330,601	- 0,028	60	60,5	60,5	394 295,279	- 0,012
- 19	21,5	20,5	129 331,081	0,013	60	59,5	59,5	394 470,710	- 0,020
- 19	20,5	19,5	129 329,703	- 0,017	60	58,5	58,5	394 637,477	- 0,024
- 19	19,5	18,5	129 327,865	- 0,002	- 60	0	0	393 962,413	0,010
- 19	18,5	17,5	129 326,983	- 0,003	- 60	62,5	62,5	393 592,386	- 0,004
- 19	17,5	16,5	129 328,253	- 0,009	- 60	61,5	61,5	393 787,770	- 0,003
19	22,5	21,5	129 436,826	0,019	- 60	60,5	60,5	393 973,782	0,002
19	21,5	20,5	129 437,358	0,001	- 60	59,5	59,5	394 150,761	- 0,008
19	20,5	19,5	129 435,985	- 0,023	- 60	58,5	58,5	394 318,988	0,000
19	19,5	18,5	129 434,167	- 0,013	- 106	0	0	689 036,728	- 0,038
19	18,5	17,5	129 433,309	- 0,028	106	0	0	689 590,813	0,034
19	17,5	16,5	129 434,514	0,022	116	0	0	753 396,620	0,003
30	29,5	28,5	200 581,755	0,011					

(^a) Le signe - correspond à la composante basse fréquence du dédoublement ℓ .

Pour réduire les effets des erreurs systématiques on peut utiliser les éclatements de structure hyperfine (différences de fréquences) au lieu des fréquences comme données du calcul de moindres carrés. Dans ce cas il faut tenir compte des corrélations entre les données [21]. Un calcul effectué dans ces conditions donne : $eq_e Q = - 2 411,52 (12)$ MHz ; $C_N = - 12,9 (19)$ kHz et $\chi_J = 1,081 (89)$ kHz. Ces valeurs sont en très bon accord avec les

Tableau II. — Constantes moléculaires d'ICN dans l'état $v_2 = 1$.
 [Molecular constants of ICN in the $v_2 = 1$ state.]

	Etat fondamental [0]		$v_2 = 1$		C ₆ travail		Coefficients de corrélation												
	va- leur	Ancienne valeur	3 235,039 (1)	0,608152 (44)	0,651 1,000	0,986 1,000	0,045 1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
B/MHz	3 225,548495(30)	3 235,039 (1)	3 235,047197 (86)	1,000															
D_1/kHz	0,594049(21)	0,600 (4)	0,608152 (44)	0,651 1,000	0,986 1,000	0,045 1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
$H_1/\mu\text{Hz}$	84,4 (12)		-74,56 (23)	0,593	0,986	0,046	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
$e q_{\text{N}}/\text{MHz}$	2 430,2157 (18)	2 411,5 (1)	2 411,357 (175)	0,025	0,046	0,045	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
c/kHz	10,564 (65)		-11,58 (41)	0,299	0,799	0,797	0,061	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
$e q_{\text{C}}^{(0)}/\text{MHz}$		-21,18 (6)	-21,176 (71)	-0,001	-0,001	-0,001	-0,001	-0,001	-0,001	-0,001	-0,001	-0,001	-0,001	-0,001	-0,001	-0,001	-0,001	-0,001	-0,001
$q_{\text{N}}^{(0)}/\text{MHz}$		2,65906(1)	2,659600(128)	-0,026	-0,049	-0,063	-0,002	-0,037	0,016	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
$q_{\text{N}}^{(1)}/\text{Hz}$		3,251 (3)	3,2318 (40)	-0,030	-0,055	-0,070	-0,002	-0,041	0,011	0,969	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
$q_{\text{N}}^{(2)}/\mu\text{Hz}$		11,2 (3)	9,97 (31)	-0,031	-0,058	-0,074	-0,003	-0,043	0,010	0,918	0,986	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
K/kHz	1,068 (29)		1,034 (62)	0,019	0,036	0,035	0,832	0,039	0,003	-0,001	-0,002	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
Nombre de mesures : 215		χ^2 réduit 0,37																	

indica sur
space 1.0.9.

Les incertitudes entre parenthèses sont dans l'unité du dernier chiffre et correspondent à un écart type.

constantes du tableau II, ce qui montre que les erreurs systématiques de mesures de la référence [5] n'affectent pas de manière significative les résultats du tableau II.

La précision de la constante de rotation B et de la constante quartique de distorsion centrifuge est améliorée de plus d'un ordre de grandeur. Les paramètres H_J (distorsion centrifuge sextique), C_N (spin-rotation de l'iode) et χ_J (distorsion centrifuge du quadrupole) sont déterminés pour la première fois. Leurs valeurs sont très proches de celles de l'état fondamental, ce qui montre que l'état excité $v_2 = 1$ n'est pas perturbé. La constante sextique H_J est déterminée essentiellement par les trois transitions de J élevé ($J = 106$ et $J = 116$). Son écart type semble donc peu fiable, mais un calcul d'erreur classique donne (avec $J = 116$ et $\delta\nu = 0,1$ MHz)

$$\delta H_J = \frac{\delta\nu}{(J+1)^3[(J+2)^3 - J^3]} = 1.3 \mu\text{Hz}$$

ce qui est compatible avec l'écart type statistique. Enfin les constantes de dédoublement ℓ sont en très bon accord avec celles trouvées par Cazzoli *et al.* [8].

Remerciements.

Cette étude a été financée par la région Nord/Pas-de-Calais.

Bibliographie

- [1] WATSON, J. K. G., Aspects of quartic and sextic centrifugal effects of rotational energy levels in vibrational spectra and structure, *A. ser. Adv.*, Ed. J. R. Durig (Amsterdam, Elsevier) 1977, vol. 6.
- [2] DEMAISON, J., DUBRULLE, A., HÜTTNER, W. and TIEMANN, E., Molecular constants mostly from microwave, molecular beam and electron resonance spectroscopy, Eds. K. H. Hellwege and A. M. Hellwege (Berlin, Springer) 1982, vol. 14.
- [3] BURIE, J., BOUCHER, D., DEMAISON, J. and DUBRULLE, A., *J. Phys. France* **43** (1982) 1319.
- [4] GORDY, W., SMITH, W. V., SMITH, A. G. and KING, H., *Phys. Rev.* **72** (1947) 259.
- [5] SIMPSON, J. B., SMITH, J. G. and WHIFFEN, D. H., *J. Mol. Spectrosc.* **44** (1972) 558.
- [6] GRIPP, J., DREIZLER, H., GADHI, J., WLODARCZAK, G., LEGRAND, J., BURIE, J. and DEMAISON, J., *J. Mol. Spectrosc.* **129** (1988) 381.
- [7] GRIPP, J. and DREIZLER, H., *Z. Naturforsch* **43a** (1988) 133.
- [8] CAZZOLI, G., DALBORGO, A., LISTER, D. G. and DAMIANI, D., *J. Mol. Spectrosc.* **95** (1982) 43.
- [9] BOCQUET, R., Thèse, Lille (1987).
- [10] KINCH, M. A. and ROLLIN, B. V., *J. Appl. Phys.* **14** (1963) 672.
- [11] SAKAI, K. and SAKAI, J., *Jpn. J. Appl. Phys.* **15** (1976) 7.
- [12] ERICKSON, N. R., *Appl. Opt.* **18** (1979) 956.
- [13] INGUSCIO, M., MORUZZI, G., EVENSON, K. M. and JENNINGS, D. A., *J. Appl. Phys.* **60** (1986) R161.
- [14] WLODARCZAK, G., BOUCHER, D., BOCQUET, R. and DEMAISON, J., *J. Mol. Spectrosc.* **124** (1987) 53.
- [15] AMAT, G., NIELSEN, H. H. and TARRAGO, G., *Rotation-vibration of polyatomic molecules* (New York, Dekker) 1971.
- [16] OKA, T., *J. Chem. Phys.* **47** (1967) 5410.
- [17] GORDY, W. and COOK, R. L., *Microwave Molecular Spectra* (New York, Wiley) 1984.
- [18] ALIEV, M. R. and HOUGEN, J. T., *J. Mol. Spectrosc.* **106** (1984) 110.
- [19] JAVAN, A. and TOWNES, C. H., *Phys. Rev.* **86** (1952) 608.
- [20] TARRAGO, G. and MAES, S., *C. R. Acad. Sci. Paris* **266** (1968) 699.
- [21] GADHI, J., WLODARCZAK, G., LEGRAND, J. and DEMAISON, J., *Z. Naturforsch* **42a** (1987) 1241.

pp. 111-112

←
stick

The Dipole Moments of Methyl Bromide and Methyl Iodide

J. Gadhi, G. Wlodarczak, J. Legrand, and J. Demaison

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

Soumis à Chem. Phys. Lett.

Number of pages: 8

Number of tables: 3

Abstract

The dipole moments of $\text{CH}_3^{79}\text{Br}$, CH_3I and CD_3I have been accurately measured by Doppler-free microwave Stark-spectroscopy. The results are: $\mu(\text{CH}_3^{79}\text{Br}) = 1.8203(4)$ D ; $\mu(\text{CH}_3\text{I}) = 1.6406(4)$ D and $\mu(\text{CD}_3\text{I}) = 1.6507(4)$ D. The dipole moments of the methyl halides CH_3X ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) are shown to be smaller than those of the deuterated species by a factor which seems independent of X in first approximation.

1. Introduction

Laser-Stark spectroscopy is one of the most accurate methods to determine the dipole moment of a molecule. It has already been applied with success to most methyl halides: the dipole moment of CH_3Cl (1) and CH_3Br (2) have been determined by studying the ν_6 vibration-rotation band. The perdeuteriated species CD_3Cl (3), CD_3Br (4) and CD_3I (5,6) were also studied by the same method. However there is no favorable coincidence between the CO_2 laser lines and the vibration-rotation transitions of CH_3I , so the dipole moment of that molecule was determined only by conventional microwave Stark spectroscopy (7) using measurements made in 1950 (8). The derived value: $\mu(\text{CH}_3\text{I}) = 1.618 \text{ D}$ is not very accurate and, above all, it is far from the value found for CD_3I : $\mu(\text{CD}_3\text{I}) = 1.656 \text{ D}$ (6). The laser-Stark spectroscopy suffers from another drawback: to fit the experimental spectrum, it is necessary to take into account many parameters. Some of them cannot be determined from the fit and have to be fixed more or less arbitrarily to some known or assumed value. Moreover the excited vibrational state may be perturbed by neighbouring states and this perturbation can affect the values of the fitted parameters. For these reasons, even if the dipole moment is very accurately determined from laser-Stark spectroscopy, its value may be sometimes affected of a systematic deviation which is difficult to estimate. Finally the determined dipole moments: μ'' (for the ground state) and μ' (for the excited state) are highly correlated.

It is the reason why we have undertaken to measure the dipole moments of CH_3Cl , CH_3Br and CH_3I by saturated absorption microwave Stark spectroscopy. The results for CH_3Cl have been reported previously in a short note (9).

2. EXPERIMENTAL DETAILS

The absorption cell is a Fabry-Perot interferometer similar to that described in Refs. (10-12). The propagation of the microwave radiation between the plane mirror and the cylindrical one is guided by two parallel plates (1 m x 0.2 m) which allow the application of a Stark field. The electric microwave field is perpendicular to the static one. The distance between the plates is as wide as 3 cm. Flatness and parallelism of the plates are such that the homogeneity of the Stark field is about 10^{-4} in the interaction area. A DC voltage varying between 0 and 10 kV and a slow forward and backward ramp voltage with a peak to peak amplitude varying between 20 and 200 V are simultaneously applied to the Stark plates. The DC voltage is measured by a digital voltmeter through a high precision voltage divider. Its stability and accuracy measurement are better than 10^{-4} . The ramp voltage is generated by an AD converter which allows an instant measurement with an accuracy better than 10^{-3} . The spectrometer is controlled by a microprocessor and the signal is processed on the forward ramp as well as on the backward ramp and each spectrum is given by the sum of these two voltage scans in order to avoid possible systematic errors. The spacing of the plates was calibrated with the transition $J = 2 \leftarrow 1$, $K = 1$ of CH_3F ($\mu = 1.8584$ D (13)) using fields varying between 60 V/cm and 2800 V/cm. The greatest Stark shift was 442 MHz for the $M = -2 \leftarrow -1$ component.

3. ANALYSIS

The Hamiltonian for the Stark effect of a symmetric top molecule with one quadrupolar nucleus on the top axis may be written:

$$H = H_R + H_E + H_Q + H_{SR}$$

where H_R is the usual rotational Hamiltonian, H_E the Stark Hamiltonian, H_Q the quadrupole Hamiltonian and H_{SR} the spin-rotation Hamiltonian.

The matrix elements of H_R , H_Q and H_{SR} may be calculated using two different bases:

- the uncoupled basis functions $|l M_l J K M_J\rangle$ which are the eigenfunctions in the strong field limit and are therefore more suitable when $H_E \gg H_Q$. Expressions of the matrix elements can be found in Refs.(5-6). We had at our disposal a computer program written by G. Duxbury (6) using this basis.
- the coupled basis functions $|l J K F M_F\rangle$ which are eigenfunctions of the zeroth order Hamiltonian $H_R + H_Q$ and correspond to the weak field case. A computer program was written using the matrix elements listed in Refs.(14-15). It was checked that both programs give identical results. Both diagonalize numerically the Hamiltonian matrix. As this matrix is infinite in J , it must be truncated. For each J value, it was found sufficient to truncate at the $J \pm 2$ states.

The strong field case is the most convenient one for the study of the Stark effect of CH_3Br . For CH_3I and CD_3I , most measurements correspond to the intermediate field case. So, for the predictions of the spectra, both computer programs were used.

4. RESULTS

The ground state molecular constants used in the calculations were fixed to the values from microwave spectroscopy. For $\text{CH}_3^{79}\text{Br}$, the molecular constants of Ref. (16) and the hyperfine constants of Ref. (17) have been used. For CH_3I and CD_3I , the constants of Ref.(18) and Ref.(19) have been used, respectively. The results of the least-squares fits as well as details on the measurements are given in Table 1.

For $\text{CH}_3^{79}\text{Br}$, a least-squares fit to 22 measurements gives $\mu = 1.8204(4)$ D. This value is in good agreement with the laser Stark value: $\mu = 1.82167(33)$ D (2) and its accuracy is of the same order of magnitude. The value for CD_3I : $\mu = 1.6507(4)$ D is in good agreement with the determinations of Kawaguchi et al. (5): 1.6504(4) D and Sakai et al. (20): 1.6514(25) D, it is also in reasonable agreement with the result of Caldow et al. (6): 1.6562(20) D. The result for CH_3I : $\mu = 1.6406(4)$ D is far from that of Buckingham and Stephens (7): 1.618 D. This discrepancy cannot be fully explained by the difference in electric field calibration: Shulman et al. (8) have used the following value for $\mu(\text{OCS}) = 0.7085$ D whereas the accepted value is now $\mu = 0.715189(3)$ D (21). With the new calibration the value of the dipole moment that would have emerged from the computations in Ref.(7) is $\mu = 1.633$ D. The use of the diagonalization does not improve significantly the results: in fact the perturbation calculation of Buckingham and Stephens (7) is accurate enough. The problem lies probably in the fact that all measured Stark components were assigned to $M_F = 7/2$ whereas three of them seem to belong to $M_F = 5/2$ (see Table 2). However it would be necessary to have at ones disposal the experimental spectra to assert this point (8).

Table 3 summarizes the dipole moments of methyl halides so far reported. The changes in dipole moment on deuterating show that deuteration of the positive end of a molecule causes an increase of dipole moment (23, 24). This increase is approximately constant for the methyl halides: $\Delta\mu = 0.0092(8)$ D.

The value found for the dipole moment of ethane- d_3 : $\mu(\text{CH}_3\text{CD}_3) = 0.0108617(5)$ D (25) is in good agreement with the

preceeding results. The dipole moment of methane-d₃ has not yet been determined experimentally. But our analysis indicates that its value should be about 0.009 D. The variation of the dipole moment of propyne by deuteration is: $\mu(\text{CD}_3\text{CCH}) - \mu(\text{CH}_3\text{CCH}) = 0.0032 \text{ D}$ (23). This increase shows that the polarity should be : +CH₃CCH-, in agreement with the result of the Zeeman analysis (26). In the case of methylgermane electronegativity considerations predict that the methyl group should be the negative end. However the isotopic shift: $\Delta\mu = \mu(\text{D}) - \mu(\text{H}) = 0.012 \text{ D}$ (23) gives the opposite result. This latter alternative seems more probable if one considers the polarity of methylsilane: +CH₃SiH₃- (27). Another interesting case is fluoroform. A Molecular Beam Electric Resonance investigation has given: $\mu(\text{CF}_3\text{H}) = 1.65150(10) \text{ D}$ and $\mu(\text{CF}_3\text{D}) = 1.65350(10) \text{ D}$ (28) in good agreement with the results of Ref. (23). But a laser Stark study has given $\mu(\text{CF}_3\text{D}) = 1.6403(26) \text{ D}$ (29). This latter result is clearly inconsistent with the polarity of this molecule which was found by Zeeman spectroscopy: -CF₃H+ (30). This method to determine the sign of the dipole moment is not as general as the Zeeman spectroscopy, but it is much simpler to use, and it could be particularly useful for molecules with a small moment.

REFERENCES

1. G. WLODARCZAK, F. HERLEMONT, J. DEMAISON, A. FAYT, AND J.G. LAHAYE, *J. Mol. Spectrosc.* **112** (1985) 401.
2. M. IEKI, E. KUMAMOTO, K. KAWAGUCHI, C. YAMADA, T. TANAKA, AND E. HIROTA, *J. Mol. Spectrosc.* **71** (1978) 229.
3. C. YAMADA AND E. HIROTA, *J. Mol. Spectrosc.* **64** (1977) 31.
4. K. HARADA, K. TANAKA, AND T. TANAKA, *J. Mol. Spectrosc.* **98** (1983) 349.
5. K. KAWAGUCHI, C. YAMADA, T. TANAKA, AND E. HIROTA, *J. Mol. Spectrosc.* **64** (1977) 125.
6. G.L. CALDOW, G. DUXBURY, AND L.A. EVANS, *J. Mol. Spectrosc.* **69** (1978) 239.
7. A.D. BUCKINGHAM AND P.J. STEPHENS, *Mol. Phys.* **7** (1963/64) 481.
8. R.G. SHULMAN, B.P. DAILEY, AND C.H. TOWNES, *Phys. Rev.* **78** (1950) 145.
9. G. WLODARCZAK, B. SEGARD, J. LEGRAND, AND J. DEMAISON, *J. Mol. Spectrosc.* **111** (1985) 204.
10. J. LEGRAND, B. SEGARD, A. KROSTA, AND B. MACKE, *Rev. Sci. Instrum.* **49** (1978) 526.
11. P. MINGUZZI, G. CARRARA, M. TONELLI, AND A. DI LIETO, *J. Mol. Spectrosc.* **109** (1985) 395.
12. A. DI LIETO, P. MINGUZZI, AND M. TONELLI, *Phys. Rev. A*, **33** (1986) 2109.
13. M.D. MARSHALL AND J.S. MUENTER, *J. Mol. Spectrosc.* **83** (1980) 279.
14. H.P. BENZ, A. BAUDER, AND Hs. H. GÜNTARD, *J. Mol. Spectrosc.* **21** (1966) 156.
15. W. ZEIL, *Forsch. Chem. Forsch.* **30** (1972) 103.
16. R. BOCQUET, D. BOUCHER, J. DEMAISON, G. WLODARCZAK, AND G. GRANER, *Europhys. Lett.* **2** (1986) 275.
17. J. DEMAISON, A. DUBRULLE, D. BOUCHER, AND J. BURIE, *J. Chem. Phys.* **67** (1977) 254.
18. G. WLODARCZAK, D. BOUCHER, R. BOCQUET, AND J. DEMAISON, *J. Mol. Spectrosc.* **124** (1987) 53.
19. J. GADHI, G. WLODARCZAK, J. LEGRAND, AND J. DEMAISON, *Z. Naturforsch.* **42a** (1987) 1241.
20. J. SAKAI AND M. KATAYAMA, *Chem. Phys. Lett.* **35** (1975) 395.

21. J.G. LAHAYE, R. VANDENHAUTE, AND A. FAYT, *J. Mol. Spectrosc.* **119** (1986) 267.
22. K. HARADA, K. TANAKA, AND T. TANAKA, unpublished. quoted in Ref.(4).
23. J.S. MUENTER AND V.W. LAURIE, *J. Chem. Phys.* **45** (1966) 855.
24. B. FABRICANT, D. KRIEGER, AND J.S. MUENTER, *J. Chem. Phys.* **67**(1977) 1576.
- 25 I. OZIER AND W.L. MEERTS, *Can. J. Phys.* **62** (1984) 1844.
26. R.L. SHOEMAKER AND W.H. FLYGARE, *J. Amer. Chem. Soc.* **91** (1969) 5417.
- 27 R.L. SHOEMAKER AND W.H. FLYGARE, *J. Amer. Chem. Soc.* **94** (1972) 684.
- 28 W.L. MEERTS AND I. OZIER, *J. Chem. Phys.* **75** (1981) 596.
- 29 E. IBISCH AND U. ANDRESEN, *Z. Naturforsch.* **35a** (1980) 1020.
- 30 W.H. FLYGARE AND R.C. BENSON, *Mol. Phys.* **20** (1971) 225.

Table 1. Experimental data and results.

	CH ₃ ⁷⁹ Br	CH ₃ I	CD ₃ I
J	5 ← 4	4 ← 3	5 ← 4
range of K	1 - 4	1 - 3	1 - 4
maximal electric field (V/cm)	2392	2442	3164
maximal Stark shift (MHz)	120	80	150
number of data	44	48	27
standard deviation of fit (kHz)	43	61	43
μ (D)	1.8203(4)	1.6406(4)	1.6507(4)

a) 1 D = 3.33564 10⁻³⁰ Cm. Absolute uncertainty in parentheses. It takes into account the uncertainty on the electric field.

Table 2. Results for the transition ($J=2, K=1, F=9/2$) \leftarrow ($J=1, K=1, F=7/2$) of CH_3I . Measurements are from Ref.(8). The deviating values are underlined.

E(V/cm)	$\Delta\nu$ (MHz)		
	exp	calc. for $M_F=7/2$	calc. for $M_F=5/2$
140.267	28.82	28.84	<u>24.05</u>
145.997	30.02	30.04	<u>25.18</u>
170.214	35.18	35.14	<u>30.07</u>
318.624	63.10	<u>67.19</u>	63.63
327.189	65.70	<u>69.08</u>	65.74
375.714	77.67	<u>79.87</u>	77.99
394.593	84.03	84.10	<u>82.90</u>

Table 3. Ground state dipole moment of methyl halides (in D).

	X = H	X = D	$\mu(\text{CD}_3\text{X}) - \mu(\text{CH}_3\text{X})$
CX_3F	1.858660(16) ^a	1.867826(27) ^b	0.0092(3)
$\text{CX}_3^{35}\text{Cl}$	1.89628(23) ^c	1.90597(33) ^d	0.0096(3)
$\text{CX}_3^{79}\text{Br}$	1.82167(33) ^e	1.83042(17) ^e	0.0088(4)
$\text{CX}_3^{81}\text{Br}$	1.82179(30) ^e	1.82984(16) ^e	0.0081(3)
CX_3I	1.64062(40) ^f	1.65074(40) ^f	0.0101(4)

a) Ref.(13) b) Ref.(22) c) Ref.(1) d) Ref.(3) e) Ref.(2) f) This work.

CONCLUSION

Conclusion

L'objet de ce travail était de mettre à profit les progrès réalisés en informatique et en instrumentation pour améliorer les méthodes d'analyse des spectres de rotation des molécules symétriques (et linéaires).

Les spectroscopies haute résolution Doppler (transformée de Fourier) ou subDoppler (saturation) permettent de gagner un facteur 10 sur la précision de mesure des fréquences. Ce gain en précision se répercute sur les paramètres et permet, notamment, d'obtenir des constantes inaccessibles par spectroscopie conventionnelle, telles que les constantes spin-rotation.

La spectroscopie submillimétrique permet de mesurer des transitions de J élevé et donc de déterminer des constantes dont les effets n'apparaissent que pour des J élevés, par exemple les constantes sextiques de distorsion centrifuge et les constantes de distorsion centrifuge sur le quadripole. De plus, les mesures submillimétriques permettent d'accroître la précision sur la constante de rotation et sur les constantes quartiques de distorsion centrifuge.

Le développement du Hamiltonien de rotation suivant les puissances de $J(J+1)$ et de K^2 semble tout à fait suffisant. Il n'est donc pas nécessaire de recourir à des modèles plus compliqués sauf pour des molécules très légères ou pour des états en interaction de Coriolis (lorsque celle-ci n'est pas traitée par diagonalisation directe du Hamiltonien).

La méthode des moindres carrés corrélés est parfaitement bien adaptée à la détermination des constantes de structure hyperfine et peut s'appliquer sans difficulté à tous les problèmes où les transitions présentent une structure (effets Stark ou Zeeman, rotation interne ...). La méthode "Jackknife" est une méthode robuste de calcul des variances des paramètres. Elle devrait donc être utilisée systématiquement, de manière à ne pas obtenir des intervalles de confiance trop petits comme cela est souvent le cas.

La détermination des moments dipolaires par spectroscopie microonde de saturation permet d'obtenir une précision équivalente à celle de la spectroscopie laser-Stark, et, surtout, elle fournit des moments plus fiables (c'est à dire exempts de toute interaction). Il est encore possible de d'obtenir de meilleures performances en améliorant la précision de mesure du champ électrique.

Ce travail a montré que les transitions les plus intéressantes sont souvent les moins intenses (transitions $\Delta F = 0$ ou $\Delta F = -1$ dans le cas de la structure hyperfine). Il serait donc utile de compléter notre arsenal de spectromètres en mettant au point une technique permettant de mesurer ces transitions avec une précision équivalente à celle des transitions intenses. La double résonance microonde-microonde (ou radiofréquence-microonde) semble tout indiquée.

L'analyse des spectres de rotation dans un état dégénéré de vibration pose encore quelques problèmes:

1°) un calcul de moindres carrés linéaire converge très lentement et diverge même lorsque les paramètres de départ ne sont pas assez proches de la solution. Il serait intéressant d'essayer une méthode non linéaire.

2°) la méthode traditionnelle des moindres carrés ne permet pas d'éliminer simplement les transitions mal identifiées (sauf s'il n'y en a qu'une). Pour l'analyse du spectre, il serait utile de pouvoir disposer d'une méthode plus robuste (c'est à dire moins sensible aux erreurs d'identification). Une telle méthode, fondée sur la minimisation de la **médiane** des carrés des résidus (au-lieu de la **somme** des carrés des résidus) est en cours de mise au point au laboratoire.

ANNEXE 1

INFLUENCE DES CORRELATIONS

Pour mettre en évidence l'influence des corrélations dans un calcul de moindres carrés, nous allons traiter le cas particulier de l'analyse d'un multiplet (triplet) quadripolaire dont les fréquences sont ν_0 , ν_1 et ν_2 .

Si ν_0 est la transition la plus intense, on forme les différences :

$$y_1 = \nu_1 - \nu_0$$

$$y_2 = \nu_2 - \nu_0$$

Si l'on suppose que les mesures ν_i sont d'égale précision (caractérisées par l'écart-type σ), la matrice des variances-covariances du vecteur y (ses composantes sont y_1 et y_2) s'écrit :

$$V(y) = \begin{pmatrix} 2\sigma^2 & \sigma^2 \\ \sigma^2 & 2\sigma^2 \end{pmatrix} = \sigma^2 \begin{pmatrix} 2 & 1 \\ 1 & 2 \end{pmatrix}$$

Le système d'équations à résoudre s'écrit :

$$\begin{pmatrix} y_1 \\ y_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} \beta$$

L'estimation de β est (voir équation III-12, chapitre III)

$$\hat{\beta}_c = \frac{1}{2} \frac{(2\alpha - \beta) y_1 + (-\alpha + 2\beta) y_2}{\alpha^2 - \alpha\beta + \beta^2}$$

Si l'on avait négligé les corrélations on aurait obtenu :

$$\hat{\beta} = \frac{\alpha y_1 + \beta y_2}{\alpha^2 + \beta^2}$$

On voit que les deux méthodes ne donnent le même résultat que lorsque $\alpha = \beta$.

ANNEXE 2

INTENSITE RELATIVE DES COMPOSANTES HYPERFINES

Le calcul des intensités relatives est souvent nécessaire pour l'identification du spectre.

La transition entre deux états rovibroniques $|\tau' J' \alpha' F'\rangle$ et $|\tau J \alpha F\rangle$ est caractérisée par le couplage entre le moment dipolaire de la molécule $\vec{\mu}$ et l'onde électromagnétique d'excitation.

Celle-ci n'est possible que si l'élément de matrice

$$\langle K' J' I F' | \vec{\mu}^{(1)} | K J I F \rangle \text{ est non nul}^{(*)} ; \quad (\text{A-II-1})$$

où

$\vec{\mu}^{(1)}$ est, tenseur irréductible d'ordre 1, le moment dipolaire de la molécule.

L'intensité de la transition $|K' J' I F'\rangle \leftarrow |K J I F\rangle$ est définie par :

$$S(K' J' I F' \leftarrow K J I F) = \sum_q |\langle K' J' I F' | \vec{\mu}_q^{(1)} | K J I F \rangle|^2 \quad (\text{A-II-2})$$

où

$\mu_q^{(1)}$ sont les composantes du tenseur $\vec{\mu}^{(1)}$ (**)

On montre que l'intensité de la transition s'écrira :

$$S(K' J' I F' \leftarrow K J I F) = (2F+1)(2F'+1) \left\{ \begin{matrix} J & F & I \\ F' & J' & 1 \end{matrix} \right\}^2 |\langle KJ || \mu^{(1)} || KJ' \rangle|^2 \quad (\text{A-II-3})$$

L'intensité relative d'une composante du multiplet est définie par :

$$s(J' I F' \leftarrow J I F) = \frac{S(K' J' I F' \leftarrow K J I F)}{\sum_{F, F'} S(K' J' I F' \leftarrow K J I F)} \quad (\text{A-II-4})$$

qui s'écrit aussi (on remplace S par son expression (A-I-3) et on développe la sommation

$$\sum_{FF'} S(K' J' I F' \leftarrow K J I F) :$$

(*) L'une au moins de ses composantes doit être non nulle.

(**) $\mu_0^{(1)} = \mu_z$ et $\mu_{\pm 1}^{(1)} = \mp \frac{1}{\sqrt{2}} (\mu_x \pm i \mu_y)$

$$s(J'IF' \leftarrow JIF) = \frac{(2F+1)(2F'+1)}{(2I+1)} \left\{ \begin{matrix} J & F & I \\ F' & J' & 1 \end{matrix} \right\}^2 \quad (\text{A-II-5})$$

Il faut noter que s est indépendant du nombre quantique K .

ANNEXE 3

APPROXIMANTS DE PADE

DEFINITIONS :

Soit f une série de fonctions définis par :

$$\forall t \in \mathbb{R} , f(t) = \sum_{i=0}^{\infty} c_i g_i(t)$$

avec

$$g_i(t) = t^i$$

(A-III-1)

Soit v un polynôme arbitraire de degré k ,

$$\forall t \in \mathbb{R} , v(t) = \sum_{i=0}^k b_i t^i$$

(A-III-2)

On associe au polynôme v le polynôme w défini par :

$$\forall t \in \mathbb{R} , w(t) = \sum_{i=0}^{k-1} \left(\sum_{j=0}^{k-1-i} c_j b_{i+j+1} \right) t^i$$

(A-III-3)

On montre ([87 DRA], [80 BRE]) :

$$\forall t \in \mathbb{R} , f(t) - \frac{\tilde{w}(t)}{\tilde{v}(t)} = o(t^k)$$

(A-III-4)

avec

$$\tilde{v}(t) = t^k v(t^{-1})$$

(A-III-5a)

$$\tilde{w}(t) = t^{k-1} w(t^{-1})$$

(A-III-5b)

L'approximant $\frac{\tilde{w}(t)}{\tilde{v}(t)}$ est appelé approximant de Padé , et est noté $\left(\frac{k-1}{k}\right)_f$.

v est dit le polynôme générateur , \tilde{w} est le polynôme numérateur et \tilde{v} est le polynôme dénominateur .

Les approximants de type Padé dont les degrés des polynômes numérateur et dénominateur ont une différence autre que 1 sont définis par :

$$\forall k \in \mathbb{N}, \forall m \in \mathbb{Z} \quad (m \geq 1-k)$$

$$\left(\frac{k-1+m}{k}\right)_f(t) = \sum_{i=0}^{m-1} c_i t^i + t^m \left(\frac{k-1}{k}\right)_{f_m}(t)$$

(A-III-6)

avec

$$\left(\frac{k-1}{k}\right)_{f_m}(t) = \frac{\tilde{w}^{(m)}(t)}{\tilde{v}(t)} \quad (\text{A-III-7})$$

où

$\tilde{w}^{(m)}$ est la dérivée $m^{\text{ième}}$ du polynôme w .

PROPRIETE D'EXISTENCE ET D'UNICITE DES APPROXIMANTS DE PADE

On montre que si le polynôme générateur v est fixé, les approximants de Padé existent et sont uniques [80 BRE].

ORDRE D'APPROXIMATION

On montre que :

$$\forall t \in \mathbb{R}, f(t) - \left(\frac{k-1+m}{k}\right)_f = t^{k+m} \left(\sum_{i=0}^{\infty} \mu_i^{(m)} t^i \right) (v(t))^{-1} \quad (\text{A-III-8})$$

où

$$\mu_i^{(m)} = \sum_{j=0}^k c_{i+j+m} b_j \quad (\text{A-III-9})$$

Si on annule les termes $\mu_0, \mu_1, \dots, \mu_{k-1}$ dans la relation (A-III-8), on obtient une approximation d'ordre $2k$.

ANNEXE 4

CONDITIONNEMENT d'un SYSTEME LINEAIRE

I. Norme d'un vecteur v :

La norme euclidienne d'un vecteur est bien connue: $\|v\| = \sqrt{\sum_i v_i^2}$

Ses propriétés sont les suivantes:

$$\|v\| \geq 0 \quad (\text{A.IV.1})$$

$$\|v\| = 0 \Leftrightarrow v = 0 \quad (\text{A.IV.2})$$

$$\|\alpha v\| = |\alpha| \|v\| \quad (\text{A.IV.3})$$

$$\|u + v\| \leq \|u\| + \|v\| \quad (\text{A.IV.4})$$

II. Norme d'une matrice A :

Pour une matrice carrée, c'est la plus grande valeur propre: $\|A\| = \max_i |\lambda_i(A)|$

Cette norme est invariante lors d'une transformation unitaire.

Ses propriétés sont les suivantes:

$$\|A\| \geq 0 \quad (\text{A.IV.5})$$

$$\|A\| = 0 \Leftrightarrow A = 0 \quad (\text{A.IV.6})$$

$$\|\alpha A\| = |\alpha| \|A\| \quad (\text{A.IV.7})$$

$$\|B + A\| \leq \|B\| + \|A\| \quad (\text{A.IV.8})$$

$$\|AB\| \leq \|A\| \|B\| \quad (\text{A.IV.9})$$

III. Conditionnement :

Soit un système linéaire $Au = b$ (A.IV.10)

Si l'on modifie le deuxième membre b de δb , la solution est modifiée de δu :

$$A(u + \delta u) = b + \delta b \Rightarrow \delta u = A^{-1} \delta b \quad (\text{A.IV.11})$$

$$\text{(A.IV.11)} \Rightarrow \|\delta u\| \leq \|A^{-1}\| \|\delta b\| \quad (\text{A.IV.12})$$

$$\text{(A.IV.10)} \Rightarrow \|b\| \leq \|A\| \|u\| \quad (\text{A.IV.13})$$

$$\text{D'où} \quad \frac{\|\delta u\|}{\|u\|} \leq \{\|A\| \|A^{-1}\|\} \frac{\|\delta b\|}{\|b\|} \quad (\text{A.IV.14})$$

Si l'on modifie A de ΔA , u est modifié de Δu :

$$(A + \Delta A)(u + \Delta u) = b \quad (\text{A.IV.15})$$

En tenant compte de (III.1), (III.6) donne:

$$\Delta u = -A^{-1} \Delta A (u + \Delta u) \quad (\text{A.IV.16})$$

$$\text{soit} \quad \|\Delta u\| \leq \|A^{-1}\| \|\Delta A\| \|u + \Delta u\| \quad (\text{A.IV.17})$$

$$\text{d'où} \quad \frac{\|\Delta u\|}{\|u + \Delta u\|} \leq \{\|A\| \|A^{-1}\|\} \frac{\|\Delta A\|}{\|A\|} \quad (\text{A.IV.18})$$

Dans les deux cas (A.IV.14 et A.IV.18), l'erreur relative sur la solution u est majorée par l'erreur relative sur les données, multipliée par le nombre $\kappa(A) = \{\|A\| \|A^{-1}\|\}$ qui s'appelle conditionnement de la matrice A (condition number).

IV. Propriétés de $\kappa(A)$:

$$A A^{-1} = I \Rightarrow 1 = \|I\| \leq \|A\| \|A^{-1}\| \Rightarrow \kappa(A) \geq 1 \quad (\text{A.IV.19})$$

$$\kappa(A) = \kappa(A^{-1}) \quad (\text{A.IV.20})$$

$$\kappa(\alpha A) = \kappa(A) \quad \forall \alpha \text{ scalaire } \neq 0 \quad (\text{A.IV.21})$$

$$\kappa(A) \text{ est invariant par transformation unitaire} \quad (\text{A.IV.22})$$

V. Conséquences :

Un système linéaire $Au = b$ est d'autant mieux conditionné que $\kappa(A)$ est voisin de 1 (cf. A.IV.14 et A.IV.15).

On ne peut pas améliorer le conditionnement en multipliant toutes les équations par un même scalaire (cf. A.IV.21). Par contre, on peut diminuer $\kappa(A)$ en multipliant chaque ligne (et /ou chaque colonne) par un nombre convenable; c'est le problème de l'équilibrage d'une matrice: il faut trouver deux matrices diagonales et inversibles D_1 et D_2 telles que:

$$\kappa(D_1 A D_2) \text{ min.} \quad (\text{A.IV.23})$$

(on multiplie chaque élément de la ligne i de A par d_i^1 et chaque élément de la colonne j par d_j^2)

On résoud ensuite le système:

$$(D_1 A D_2) v = D_1 b \quad (\text{A.IV.24})$$

Puis on calcule:

$$u = D_2 v \quad (\text{A.IV.24})$$

VI. Exemple de système linéaire mal conditionné $Au=b$

$$\begin{pmatrix} 10 & 7 & 8 & 7 \\ 7 & 5 & 6 & 5 \\ 8 & 6 & 10 & 9 \\ 7 & 5 & 9 & 10 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \\ u_3 \\ u_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 32 \\ 23 \\ 33 \\ 31 \end{pmatrix} \Rightarrow \begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \\ u_3 \\ u_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}$$

Modifions légèrement le deuxième membre:

$$\begin{pmatrix} 10 & 7 & 8 & 7 \\ 7 & 5 & 6 & 5 \\ 8 & 6 & 10 & 9 \\ 7 & 5 & 9 & 10 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} u_1 + \delta u_1 \\ u_2 + \delta u_2 \\ u_3 + \delta u_3 \\ u_4 + \delta u_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 32, 1 \\ 22, 9 \\ 33, 1 \\ 30, 9 \end{pmatrix} \Rightarrow \begin{pmatrix} u_1 + \delta u_1 \\ u_2 + \delta u_2 \\ u_3 + \delta u_3 \\ u_4 + \delta u_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 9, 2 \\ -12, 6 \\ 4, 5 \\ -1, 1 \end{pmatrix}$$

Modifions légèrement la matrice A:

$$\begin{pmatrix} 10 & 7 & 8,1 & 7,2 \\ 7,08 & 5,04 & 6 & 5 \\ 8 & 5,98 & 9,89 & 9 \\ 6,99 & 4,99 & 9 & 9,98 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} u_1 + \Delta u_1 \\ u_2 + \Delta u_2 \\ u_3 + \Delta u_3 \\ u_4 + \Delta u_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 32 \\ 23 \\ 33 \\ 31 \end{pmatrix} \Rightarrow \begin{pmatrix} u_1 + \Delta u_1 \\ u_2 + \Delta u_2 \\ u_3 + \Delta u_3 \\ u_4 + \Delta u_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -81 \\ 137 \\ -34 \\ 22 \end{pmatrix}$$

Les valeurs propres de A sont: $\lambda_1=0,01015 < \lambda_2=0,8431 < \lambda_3=3,858 < \lambda_4=30,2887$
d'où $\kappa(A) = \lambda_4/\lambda_1 = 2984$

$$\frac{\|\delta u\|}{\|u\|} = \frac{16,397}{2} = 8,1985$$

$$\kappa(A) \frac{\|\delta b\|}{\|b\|} = 2984 \frac{0,2}{60,025} = 9,9424$$

On voit que l'on n'est pas loin de l'égalité !

ANNEXE 5

METHODE DES MOINDRES CARRES CORRELES

On a n observations Y_i de meme poids statistique, chacune est affectée d'une erreur ε_i ; et m paramètres β_i ($m \leq n$) vérifiant l'équation matricielle :

$$Y = X \beta + \varepsilon \quad (\text{A-V-1})$$

où

$$Y = (Y_i), \quad \beta = (\beta_i) \quad \text{et} \quad \varepsilon = (\varepsilon_i).$$

X est la matrice des coefficients .

Les observations Y_i sont corrélées, ce qui implique que :

$$E(\varepsilon) = 0 \quad (\text{A-V-2})$$

$V = E(\varepsilon \varepsilon^T) = \sigma^2 W$, où W est une matrice symétrique définie positif ($W \neq I$ matrice identité).

On montre que l'on peut trouver une matrice carré P^T , indépendante de ε , qui transforme ε en γ ($\gamma = P^T \varepsilon$) avec $E(\gamma \gamma^T) = \sigma^2 I$; on a alors :

$$\sigma^2 I = E(\gamma \gamma^T) = E(P^T \varepsilon \varepsilon^T P) = P^T E(\varepsilon \varepsilon^T) P \quad (\text{A-V-3})$$

or

$$E(\varepsilon \varepsilon^T) = \sigma^2 W$$

ce qui donne ,

$$\sigma^2 I = \sigma^2 P^T W P \quad (\text{A-V-4})$$

Si cette transformation existe elle doit vérifier la relation

$$I = P^T W P \quad (\text{A-V-5})$$

W est une matrice réelle , on peut trouver une matrice unitaire U ($U^{-1} = U^T$) telle que :

$$U^T W U = D \quad (\text{A-V-6})$$

où

D est la matrice des valeurs propres de W .

W étant définie positif , ceci implique que ses valeurs propres λ_i sont positives . On peut alors définir la matrice $D^{1/2}$, qui possède les propriétés suivantes :

$$D_{ii}^{1/2} = (\lambda_i)^{1/2}$$

qui possède les propriétés suivantes :

$$D^{1/2} = (D^{1/2})^{-1} = (\lambda_i)^{-1/2} .$$

et (A-V-7)

$$D = D^{1/2} D^{1/2} .$$

Posons que $P = U D^{-1/2}$, on aura :

$$P^T W P = (D^{-1/2})^T U^T W U D^{-1/2} = D^{-1/2} D^{1/2} D^{1/2} D^{-1/2} = I \quad (A-V-8)$$

La matrice $P^T = D^{-1/2} U^T$ transforme bien ε en γ puisque la relation (A-V-5) est vérifiée .

Multiplions les deux membres de la relation (A-V-1) par P^T , on trouve :

$$P^T Y = P^T X \beta + P^T \varepsilon \quad (A-V-9)$$

Les nouvelles données $P^T Y$ sont non corrélées ($\gamma = P^T \varepsilon$ et $E(\gamma \gamma^T) = \sigma^2 I$) , on peut alors appliquer les résultats de la méthode des moindres carrés non corrélés :

$$\hat{\beta}_c = [(P^T X)^T P^T X]^{-1} (P^T X)^T (P^T Y) = (X^T P P^T)^{-1} X^T P P^T Y \quad (A-V-10)$$

De l'équation $P^T W P = I$, on en déduit

$$W = (P^T)^{-1} P^{-1}$$

et $W^{-1} = P P^T$ car $P^T = P^{-1}$ (A-V-11)

d'où :

$$\hat{\beta}_c = (X^T W^{-1} X)^{-1} X^T W^{-1} Y \quad (A-V-12)$$

ou encore

$$\boxed{\hat{\beta}_c = (X^T V^{-1} X)^{-1} X^T V^{-1} Y} \quad (V = \sigma^2 W) \quad (A-V-13)$$

* La matrice variance-covariance des paramètres est égale à

$$\hat{\Theta}_c = \hat{\sigma}^2 [(P^T X)^T (P^T X)]^{-1} \quad (A-V-14)$$

ce qui donne

$$\hat{\Theta}_c = \hat{\sigma}_c^2 (X^T W^{-1} X)^{-1} \quad (W = P P^T) \quad (A-V-15)$$

* La variance des mesures $\hat{\sigma}_c^2$ est égale à :

$$\hat{\sigma}_c^2 = (n-m)^{-1} (P^T \epsilon)^T (P^T \epsilon) = (n-m)^{-1} \epsilon^T P P^T \epsilon \quad (A-V-16)$$

d'où

$$\hat{\sigma}_c^2 = (n-m)^{-1} (Y - X \hat{\beta}_c)^T W^{-1} (Y - X \hat{\beta}_c) \quad (A-V-17)$$

BIBLIOGRAPHIE

- [29 VAN] J.H. VAN-VLECK
Phys. Rev. 33, 467 (1929).
- [36 WIL] E.B. WILSON et J.B. HOWARD
J. Chem. Phys. 4, 260 (1936).
- [39 SAY] A. SAYVETZ
J. Chem. Phys. 7, 383 (1939).
- [40 DAR] B.T. DARLING et D.M. DENNISON
Phys. Rev. 57, 128 (1940).
- [52 JAV] A. JAVAN et C.H. TOWNES
Phys. Rev. 86, 608 (1952).
- [55 RAM] N.F. RAMSEY
"Molecular Beams"
Oxford Univ. Press, London (1955).
- [55 TOW] C.H. TOWNES et A.L. SCHAWLOW
"Microwave Spectroscopy"
Mc Graw Hill, New-York (1955).
- [57 AMA] G. AMAT, G. GOLDSMITH et H.H. NIELSEN
J. Chem. Phys. 27, 838 (1957).
- [58 AMA] G. AMAT et L. HENRY
Cahiers de physique 95, 273 (1958).
- [59 NIE] H.H. NIELSEN
"Handbuch der Physik", Vol. XXXVII/1
Springer Verlag (1959).
- [60 AMA] G. AMAT et L. HENRY
J. Phys. Radium 21, 728 (1960).
- [64 NOR] J.O. NORDLING et J.S. FAULKNER
J. Mol. Spectrosc. 12, 171 (1964).

- [64 TIN] M. TINKHAM
"Group Theory and Quantum Mechanics"
Mc Graw-Hill, New-York (1964).
- [65 DRE] H. DREIZLER et G. DENDL
Z. Naturforsch 20a, 749 (1965).
- [65 DRE1] H. DREIZLER et H.D. RUDOLPH
Z. Naturforsch 20a, 749 (1965).
- [65 KUK] S.G. KUKOLICH
Phys. Rev. A 138, 1322 (1965).
- [66 FOS] P.D. FOSTER, J.A. HODGESON et R.F. CURL
J. Chem. Phys. 45, 3760 (1966).
- [66 WAT] J.K.G. WATSON
J. Chem. Phys. 45, 1360 (1966).
- [67 OKA] T. OKA
J. Chem. Phys. 46, 1935 (1967).
- [68 LEE] R.M. LEES et J.G. BAKER
J. Chem. Phys. 48, 5299 (1968).
- [68 WAT1] J.K.G. WATSON
Mol. Phys. 15, 479 (1968).
- [68 WAT2] J.K.G. WATSON
J. Chem. Phys. 48, 4517 (1968).
- [69 BEV] P.R. BEVINGTON
"Data reduction and error analysis for physical sciences"
Mc Graw Hill, New-York (1969).
- [70 KUK] S.G. KUKOLICH et S.C. WOFSY
J. Chem. Phys. 52, 5477 (1970).

- [70 LEE] R.M. LEES
J. Mol. Spectrosc. 33, 124 (1970).
- [71 AMA] G. AMAT, H.H. NIELSEN et G. TARRAGO
"Rotation-Vibration of Polyatomic Molecules"
Dekker, New-York (1971).
- [72 HOU] J.T. HOUGEN
J. Chem. Phys. 57, 4207 (1972).
- [73 HAM] R.W. HAMMING
"Numerical methods for scientists and engineers"
Mc Graw-Hill (1973).
- [73 LEE] R.M. LEES
J. Mol. Spectrosc. 47, 286 (1973).
- [73 LET] V.S. LETOKHOV
"Fundamental and applied laser physics"
John Wiley, New-York (1973).
- [74 BOR] C.H. BORDE et J.L. HALL
Laser Spectroscopy, Ed. R.G. Brewer et A. Mooradian
p 125, Plenum Press, New-York (1974).
- [74 HIR] T. HIROSE
Bull. Chem. Soc. Jpn 47, 976 (1974).
- [74 MIL] R.G. MILLER
Biometrika 61, 1 (1974).
- [75 BAU] A. BAUER, G. TARRAGO et A. REMY
J. Mol. Spectrosc. 58, 111 (1975).
- [75 NER] R.B. NERF et M.A. SONNENBERG
J. Mol. Spectrosc. 58, 474 (1975).

- [76 ALB] D.L. ALBRITTON, A.L. SCHMELTEKOPF, R.N. ZARE
"Molecular Spectroscopy, Modern Research II"
Academic Press, New-York. (1976).
- [76 ALI] M.R. ALIEV et J.K.G. WATSON
J. Mol. Spectrosc. 74, 282 (1979).
- [77 KAW] K. KAWAGUCHI, C. YAMADA, T. TANAKA et E. HIROTA
J. Mol. Spectrosc. 64, 125 (1977).
- [77 KRO] A. KROSTA
Thèse, Lille (1977).
- [78 CAL] G.L. CALDOW, G. DUXBURY et L.A. EVANS
J. Mol. Spectrosc. 69, 239 (1978).
- [78 DOS] K.F. DOSSEL et D.H. SUTTUR
Z. Naturforsch 34A, 469 (1979).
- [78 LEG] J. LEGRAND, B. SEGARD, A. KROSTA et B. MACKE
Rev. Sci. Instrum. 49, 526 (1978).
- [78 YOU] L.D.G. YOUNG et A.T. YOUNG
J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer 20, 533 (1978).
- [79 ALI] M.R. ALIEV et J.K.G. WATSON
J. Mol. Spectrosc. 74, 282 (1979).
- [79 DOS] K.F. DOSSEL et D.H. SUTTUR
Z. Naturforsch 34A, 469 (1979).
- [79 EFR] B. EFRON
The annals of statistics, vol. 7, N° 1, 1 (1979).
- [80 BOU] D. BOUCHER
Thèse, Lille (1980).

- [80 BRE] C. BREZINSKI
"Padé-type approximation and general orthogonal polynomials"
Birkhäuser Verlag (1980).
- [80 MAR] M.D. MARSHALL et J.S. MUENTER
J. Mol. Spectrosc. 83, 279 (1980).
- [81 BES] J.T. HOUGEN et T. OKA
J. Chem. Phys. 74, 1830 (1981).
- [82 BES] G. BESTMANN et H. DREIZLER
Z. Naturforsch A37, 58 (6982).
- [82 BUR] A.V. BURENIN, O.L. POLYANSKII et S.M.
Opt. Spektrosk. 53, 666 (1982).
- [82 BUR1] J. BURIE, D. BOUCHER, J. DEMAISON et A. DUBRULLE
J. Phys. 43, 1319 (1982).
- [82 PAP] D. PAPOUSEK et M.R. ALIEV
"Molecular Rotational-Vibrational Spectra"
Elsevier-Amsterdam (1982).
- [83 BUR] A.V. BURENIN, O.L. POLYANSKII ET S.M. SHCHAPIN
Opt. Spektrosk. 54, 436 (1983).
- [83 BUR1] A.V. BURENIN, T.M. FEVRAL'SKIKH, E.N. KARYAKIN, O.L. POLYANSKY et
S.M. SHAPIN
J. Mol. Spectrosc. 100, 182 (1983).
- [83 DEV] H. DEVE
Thèse, Lille (1983).
- [84 ALI] M.R. ALIEV et J.T. HOUGEN
J. Mol. Spectrosc. 106, 110 (1984).
- [84 BUR] A.V. BURENIN et V.L.G. TYUTEREV
J. Mol. Spectrosc. 108, 153 (1984).



- [84 GOR] G. GORDY et R.L. COOK
"Microwave Molecular Spectra"
Wiley Interscience, New-York (1984).
- [84 WAT] J.K.G. WATSON, S.G. FOSTER, A.R.W. Mc KELLAR, P. BERNATH, T. AMANO,
F.S. PAN, M.W. CROFTON, R.S. ALTMAN et T. OKA
Canad. J. Phys. 62, 1875 (1984).
- [85 STA] W. STAHL, G. BESTMANN, H. DREIZLER, U. ANDRESEN et R. SCHWARZ
Rev. Sci. Instrum. 56, 1759 (1985).
- [85 WLO] G. WLODARCZAK
Thèse, Lille (1985).
- [86 BOC] R. BOCQUET
Thèse, Lille (1986).
- [86 BOG] M. BOGEY, C. DEMUYNCK, J.L. DESTOMBES
J. Chem. Phys. 84, 10 (1986).
- [86 DEN] M. DENIS
Thèse, Lille (1986).
- [86 GAD] J. GADHI
D.E.A., Lille (1986).
- [86 KIN] A. KINSELLA
Amer. J. Phys. 54, 464 (1986).
- [86 LEE] S.K. LEE, R.H. SCHWENDEMAN et G. MAGERL
J. Mol. Spectrosc. 117, 416 (1986).
- [87 DRA] A. DRAUX et P. VAN INGELANDT
"Polynômes orthogonaux et approximants de Padé"
Technip. Paris (1987).

- [87 LEE] S.K. LEE, R.H. SCHWENDEMAN, R.L. CROWNOVER, D.D. SKATRUD et
F.C. DULUCIA
J. Mol. Spectrosc. 123, 145 (1987).
- [87 MAR] E. MARIAGE
Thèse, Lille (1987).
- [87 MART] L. Martinache
Thèse, Lille (1987).
- [88 BRO] F.X. BROWN, D. DANGOISSE et J. DEMAISON
J. Mol. Spectrosc. 129, 483 (1988).
- [88 LEG] J. LEGRAND
Communication privée (1988).

Résumé :

L'analyse des spectres de rotation des molécules symétriques et linéaire nécessite le traitement par un calcul de moindres-carrés des fréquences des transitions, fréquences qui doivent être mesurées dans des gammes bien choisies. L'objectif est de permettre l'estimation des paramètres moléculaires caractérisant les différentes interactions mises en jeu.

Le présent travail consiste à étudier les différentes étapes dans une étude d'estimation, et voir quels sont les apports nouveaux permettant son amélioration :

-les nouvelles techniques dans l'expérimentation ont été utilisées; spectroscopie haute-résolution Doppler et subDoppler, ainsi que la spectroscopie submillimétrique.

-de nouvelles méthodes statistiques dans l'estimation des paramètres ont été programmées; la méthode des moindres-carrés corrélés pour traiter les différences de fréquences, et la méthode "Jackknife" qui permet d'obtenir des écart-types plus fiables sur les paramètres.

Nous avons aussi comparé pour le calcul de l'énergie de rotation le développement polynomial et celui utilisant les approximants de Padé.

Afin de tester les différentes méthodes de traitement mises au point, nous avons étudié avec soin les spectres de rotation des molécules suivantes :

-le fluorure de méthyle dans les états $v=0$ et $v_6=1$;

-le trioxane dans les états $v=0, v_7=1$ et $v_{20}=1$;

-l'iodure de cyanogène dans les états $v=0$ et $v_2=1$.

Nous avons aussi étudié l'effet Stark dans le spectre millimétrique du bromure de méthyle, de l'iodure de méthyle et de l'iodure de méthyle-d3 .

Mots clés :

- Ajustement
- Jackknife
- Moindres-carrés corrélés
- Padé
- Spectroscopie millimétrique et submillimétrique
- Fluorure de méthyle
- Trioxane
- Iodure de cyanogène
- Bromure de méthyle
- Iodure de méthyle
- Iodure de méthyle-d3