

50376
1990
144

70 895

50376
1990
144

THESE

présentée à

no d'ordre 579

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE
FLANDRES ARTOIS

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE

en

LASERS, MOLECULES
RAYONNEMENT ATMOSPHERIQUE

par

Jean COSLEOU



SPECTRE DE ROTATION CENTIMETRIQUE, MILLIMETRIQUE
ET SUBMILLIMETRIQUE DE L'ACETONITRILE - D₃. ANALYSE
DES ETATS DE VIBRATION JUSQU'A 1100 CM⁻¹

Soutenue le 21 Septembre 1990 devant la Commission d'examen

M. GLORIEUX	Professeur, Université de Lille I	Président
M. ANTTILA	Professeur, Université de Oulu	Rapporteur
M. LOPEZ	Professeur, Université de Valladolid	Rapporteur
M. BOUCHER	Professeur, Université de Lille I	Rapporteur
M. BURGER	Professeur, Université de Wuppertal	Examineur
M. GRANER	Directeur de Recherches CNRS, Orsay	Examineur
M. DEMAISON	Directeur de Recherches CNRS, Lille I	Directeur de Thèse

Le travail présenté dans cette thèse a été effectué au Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne, unité associée au CNRS (U.A. 249) dirigée par Monsieur le Professeur MACKE.

Je remercie Monsieur le Professeur GLORIEUX qui me fait l'honneur de présider le jury. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.

J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur le Professeur ANTTILA pour l'honneur qu'il me fait de juger ce travail ainsi qu'à Monsieur le Professeur BURGER et Monsieur GRANER, Directeur de Recherches au CNRS, qui ont accepté de se joindre au jury. Que tous les trois soient aussi remerciés pour avoir mis à notre disposition certains fichiers informatiques très intéressants pour cette étude.

Mes remerciements vont également à Monsieur le Professeur LOPEZ pour avoir accepté de juger ce travail et pour l'accueil que lui et Monsieur le Professeur ALONSO m'ont réservé dans leur laboratoire.

Je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur DEMAISON, Directeur de Recherches au CNRS, qui a dirigé ce travail et Monsieur le Professeur BOUCHER qui a bien voulu juger ce travail pour les précieux conseils qu'ils m'ont prodigués tout au long de mon séjour au Laboratoire.

J'ai eu le plaisir de connaître et travailler avec J. BURIE, G. WLODARCZAK, R. BOCQUET, W. CHEN, M. LE GUENNEC et H. DELBARRE. Qu'ils trouvent ici l'expression de mon amical souvenir.

Je ne saurai oublier Mademoiselle Martine BLOT qui s'est chargée de la dactylographie de ce mémoire, ce dont je lui suis profondément reconnaissant.

Je remercie également l'ensemble du personnel technique et administratif du laboratoire et de l'U.F.R. de Physique grâce auquel ce travail s'est accompli dans les meilleures conditions ainsi que tous ceux qui ont contribué à la réalisation matérielle de ce document.

"Why do you study hot bands ? is it just a hobby ?

(G. Graner)



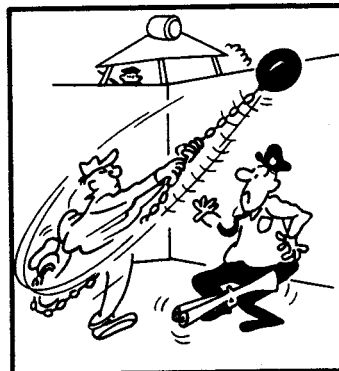
Ground Level



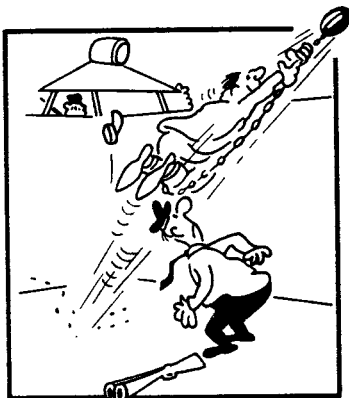
One Quantum



Large J



Transition Moment



Forbidden Transition



Excited State

SOMMAIRE

INTRODUCTION

CHAPITRE A : Vibration-rotation des molécules symétriques

I - Le Hamiltonien de vibration-rotation

- 1.1. Développement du Hamiltonien
- 1.2. Transformation de Van Vleck
- 1.3. Éléments diagonaux du Hamiltonien effectif \tilde{H}

II - Origine et classement des dégénérescences

- 2.1. Classement des dégénérescences
- 2.2. Différentes formes de résonances
 - 2.2.1. Résonances essentielles
 - 2.2.2. Résonances accidentelles
- 2.3. Détermination des niveaux d'énergie en cas de résonance

III - Les différents types de résonances

- 3.1. Résonance de Fermi
- 3.2. Résonance de Coriolis
 - 3.2.1. Effet du 1^{er} ordre
 - 3.2.2. Effet du 2^{ème} ordre
- 3.3. Résonances rotationnelles de type ℓ
 - 3.3.1. Interaction de type q_t
 - a) cas particulier $K\ell_t = 1$
 - b) cas $K\ell_t \neq 1$
 - c) signe et ordre de grandeur de q_t
 - 3.3.2. Interaction de type r_t
 - 3.3.3. Conditions de résonance ℓ
- 3.4. Résonance rotationnelle de type K

IV - Interaction quadrupolaire électrique

V - Effet Stark

VI - Règles de sélection

- 6.1. Transitions permises
- 6.2. Transitions interdites
- 6.3. Déterminabilité des paramètres moléculaires

CHAPITRE B : Etudes antérieures consacrées à l'acétonitrile-d₃

I - Structure de CD₃CN

II - Modes de vibration

III - Etudes dans le domaine microonde

IV - Analyse du spectre infrarouge

- 4.1. Bande à 10 μm
- 4.2. Bande à 5 μm

V - Emissions submillimétriques de CD₃CN

CHAPITRE C : Aspects expérimentaux

I - Spectromètres centimétriques

- 1.1. Spectromètre microonde à transformée de Fourier
- 1.2. Spectromètre centimétrique à modulation Stark

II - Spectromètre millimétrique à détection superhétérodyne

III - Spectromètres submillimétriques

- 3.1. Spectromètre submillimétrique à détection bolométrique
- 3.2. Spectromètre submillimétrique à détection superhétérodyne
 - 3.2.1. L'oscillateur local
 - a) Le laser à gaz carbonique
 - b) Le laser submillimétrique

3.2.2. Propagation des rayonnements issus de la source et de l'oscillateur local

- a) La source submillimétrique accordable
- b) Le diplexeur
- c) La cellule
- d) Le mélangeur

3.2.3. Le récepteur

CHAPITRE D : Analyse du spectre rotationnel de l'acétonitrile - d₃

I - Le spectre submillimétrique de CD₃CN

II - Analyse des espèces isotopiques et des états excités non perturbés

- 2.1. Etat fondamental de vibration des espèces isotopiques
- 2.2. Etat de vibration dégénéré $v_8 = 1$
- 2.3. Etat de vibration $v_8 = 2$

III - Le spectre rotationnel de CH₃CN dans l'état $v_4 = 1$

IV - Spectres des états excités perturbés

- 4.1. Spectres microondes (15 - 46 GHz)
 - 4.1.1. Méthodes d'identification
 - 4.1.2. Résultats
- 4.2. Spectres millimétriques
 - 4.2.1. Etats $v_4 = 1$ et $v_7 = 1$
 - 4.2.2. Etat $v_8 = 3$
 - 4.2.3. Etats $v_{4+8} = 1$ et $v_{7+8} = 1$
 - 4.2.4. Etats $v_3 = 1$ et $v_6 = 1$

V - Emissions submillimétriques

CONCLUSION

ANNEXES

FIGURES

<u>Figure I.1.</u> : Exemple de matrice.....	13
<u>Figure I.2.</u> : Représentation du couplage de Coriolis entre niveaux de même $ K - \ell $ pour $J = 3$	17
<u>Figure II.1.</u> : Niveaux d'énergie de vibration de CD_3CN	35
<u>Figure II.2.</u> : Représentation des interactions entre états de vibration situés autour de $5 \mu m$	40
<u>Figure III.1.</u> : Spectromètre centimétrique à transformée de Fourier.....	47
<u>Figure III.2.</u> : Spectromètre centimétrique à modulation Stark.....	48
<u>Figure III.3.</u> : Spectromètre millimétrique à détection superhétérodyne.....	50
<u>Figure III.4.</u> : Spectromètre submillimétrique à détection bolométrique.....	52
<u>Figure III.5.</u> : Spectromètre submillimétrique à détection superhétérodyne.....	55
<u>Figure III.6.</u> : Schéma du diplexeur.....	59
<u>Figure III.7.</u> : Orientation du lobe d'antenne.....	61
<u>Figure III.8.</u> : Variation du champ en fonction de l'angle Φ dans le plan défini par $\theta = \theta_m$	61
<u>Figure III.9.</u> : Pertes de conversion occasionnées lors du second changement de fréquence :	62
a) en fonction de la fréquence	
b) en fonction de la puissance d'oscillateur local	
<u>Figure IV.1.</u> : Spectre rotationnel de l'acétonitrile - d_3 à 15 GHz....	99
<u>Figure IV.2.</u> : Structure hyperfine des transitions $J = 1 \leftarrow 0$ dans l'état $v_8 = 2$	100
<u>Figure IV.3.</u> : Spectre de CD_3CN dans l'état $v_8 = 1$ ($J = 2 \leftarrow 1$) et composantes Stark des transitions du doublet - ℓ	100
<u>Figure IV.4.</u> : Spectre de rotation de CD_3CN dans les états $v_4 = 1, v_3 = 1$ et $v_{4+8} = 1$	104
<u>Figure IV.5.</u> : Variation de la constante effective de rotation B de $v_7 = 1$ en fonction de $K\ell$	107

TABLEAUX

<u>Tableau II.1.</u> : Modes de vibration de CD ₃ CN.....	36
<u>Tableau II.2.</u> : Constantes de rotation de l'état fondamental de CD ₃ CN	37
<u>Tableau II.3.</u> : Constantes d'interaction quadrupolaire et spin-orbite de CD ₃ CN	38
<u>Tableau II.4.</u> : Caractéristiques des émissions submillimétriques de CD ₃ CN	41
<u>Tableau IV.1.</u> : Transitions de dédoublement - ℓ dans l'état $v_8 = 1$	72
<u>Tableau IV.2.</u> : Paramètres de dédoublement - ℓ dans l'état $v_8 = 1$	72
<u>Tableau IV.3.</u> : Constantes moléculaires de l'acétonitrile - d ₃ dans les états $v_8 = 3, v_4 = 1, v_7 = 1, v_3 = 1$ et $v_{4+8} = 1$	102
<u>Tableau IV.4.</u> : Constantes de CD ₃ CN dans les états v_4 et v_7 et paramètres de l'interaction de Coriolis entre ces états.....	109
<u>Tableau IV.5.</u> : Constantes de CD ₃ CN dans l'état $v_8 = 3$	110
<u>Tableau IV.6.</u> : Constantes de CD ₃ CN dans l'état $v_{7+8} = 1$ et $v_{4+8} = 1$	112
<u>Tableau IV.7.</u> : Constantes de CD ₃ CN dans l'état $v_3 = 1$	112

INTRODUCTION

En raison des qualités spectrales et de puissance des lasers submillimétriques moléculaires, ceux-ci ont été reconnus comme étant des sources performantes en tant qu'outils industriels [88 BER] ou de laboratoire, dans des disciplines aussi diverses que la biophysique [89 YOU], la chimie et la biologie [89 AUS], la physique du solide et de surfaces [88 BAT], la radioastronomie.

Concernant ce dernier exemple, la bande 300 - 3000 GHz contient plusieurs fenêtres atmosphériques permettant des observations à partir de la Terre. De plus nombreuses sont les molécules ayant les transitions les plus intenses dans l'infrarouge lointain : il est donc possible de déterminer leur présence et leur abondance dans les nuages interstellaires.

Cependant les lasers submillimétriques ne permettent qu'une couverture discrète du spectre. Il est donc nécessaire de trouver le plus de molécules possible ayant des émissions dans l'infrarouge lointain. Le nombre de celles-ci est maintenant de 4500 environ [89 DOU] mais la plupart sont faiblement puissantes et par conséquent difficilement utilisables.

Danielewicz [84 DAN] a remarqué que les molécules ayant des émissions intenses satisfaisaient à un certain nombre de conditions : elles doivent posséder un moment dipolaire électrique permanent important, des transitions rovibrationnelles à moins de 60 MHz d'une raie d'émission d'un laser à CO₂, l'état de vibration considéré étant alors souvent en interaction avec des états proches en énergie, et enfin une masse moléculaire peu élevée se traduisant par des transitions rotationnelles dans l'infrarouge lointain.

L'observation des émissions submillimétriques est donc d'un intérêt certain. Elle conduit cependant à se poser le problème de leur identification.

Distinguer les états en jeu lors des processus du pompage et de désexcitation nécessite la connaissance très précise du spectre rovibrationnel de la molécule. L'étude est rendue complexe du fait des nombreuses résonances entre états susceptibles d'être pompés. Mais si ces interactions sont analysées avec succès, les résultats peuvent se révéler très intéressants pour une modélisation du processus de l'émission laser.

L'acétonitrile - d₃ (CD₃CN) se prête particulièrement bien à une telle étude. Cette molécule, qui est à l'origine de plus d'une dizaine d'émissions submillimétriques, satisfait aux critères de Danielewicz : son moment dipolaire permanent est de 3,919 Debye ; les études infrarouges ont montré qu'il existait une large bande d'absorption couvrant en grande partie le spectre d'émission du laser à CO₂ ; enfin l'ordre de grandeur des paramètres de rotation permet de prévoir un spectre de rotation détectable dans la région submillimétrique.

D'après la littérature, l'état de vibration probablement pompé est l'état $v_6 = 1$ dont l'énergie est 1046,45 cm⁻¹ (9,55 μm). Ses paramètres n'ont pu être correctement déterminés par la spectroscopie infrarouge. En outre son spectre rotationnel n'a jamais été observé. Il est très perturbé par l'état $v_3 = 1$ et se trouve parmi le spectre d'états plus bas en énergie dont les transitions sont plus intenses. Son analyse ne peut donc se faire sans un examen préalable de ces états.

Nous avons donc entrepris l'étude des spectres rotationnels des états d'énergie inférieure à 1100 cm⁻¹. Elle a été délicate en raison de la présence d'un niveau de vibration de basse énergie ($v_8 = 334,8$ cm⁻¹) dont les harmoniques et les combinaisons avec les autres états donnent lieu à de multiples résonances intervibrationnelles. Plusieurs niveaux en interaction doivent alors être traités simultanément comme le montre l'analyse récente des bandes autour de 5 μm dans CD₃CN [90 PEK].

L'absence de spectres infrarouges en moyenne ou haute résolution autour de 10 μm n'a pas non plus facilité notre analyse. Enfin le seul examen dans le domaine microonde jusqu'ici réalisé [62 MAT] n'a apporté que des résultats incomplets et peu précis rendant difficile l'identification des spectres que nous avons enregistrés.

Dans ce mémoire nous rappelons d'abord les aspects théoriques de la vibration-rotation dans les toupies symétriques en portant plus spécialement notre attention sur l'analyse des interactions rovibrationnelles.

Le bilan des études antérieures consacrées à l'acétonitrile - d₃ est ensuite présenté précédant la description des spectromètres utilisés pour cette étude.

Nous montrons en particulier les améliorations que nous avons apportées aux spectromètres submillimétriques du laboratoire, travail qui a occupé une grande partie du temps consacré à cette thèse.

Les résultats sont exposés en trois temps : une première partie est consacrée aux états non perturbés. Ceux-ci ont été complètement étudiés. Dans un deuxième temps, nous traitons des spectres basse fréquence des états susceptibles d'être en interaction car les perturbations y sont négligeables. Enfin nous analysons de manière précise les interactions de rotation-vibration. Celles-ci ne l'ont été jusqu'à présent qu'en spectroscopie infrarouge. L'originalité de notre étude réside donc dans l'interprétation des perturbations à partir des spectres millimétriques de CD_3CN dans les états $\nu_4 = 1$, $\nu_7 = 1$, $\nu_8 = 3$, $\nu_3 = 1$ et $\nu_6 = 1$.

Nous avons inclus dans ce mémoire l'analyse des interactions sur l'état $\nu_4 = 1$ de l'acétonitrile (CH_3CN) qui nous a servi de modèle pour démarrer l'étude de l'isotopomère CD_3CN .

CHAPITRE A

VIBRATION-ROTATION DES MOLECULES SYMETRIQUES

Une connaissance approfondie des niveaux d'énergie rovibrationnelle et des intensités des raies de transitions est devenue nécessaire pour l'étude des spectres moléculaires. Elle est la conséquence des récents progrès des techniques spectroscopiques qui ont apporté une meilleure résolution et une plus grande sensibilité. Il est possible maintenant, à partir des spectres d'une grande quantité de molécules, d'analyser certains effets de vibration-rotation d'ordre supérieur.

Ce chapitre est consacré aux interactions se produisant entre les niveaux d'énergie de molécules semi-rigides comme l'acétonitrile- d_3 . Une molécule semi-rigide peut être définie comme ayant un développement de son Hamiltonien qui converge rapidement. Un tel système peut alors être traité par la théorie des perturbations : le Hamiltonien complet de vibration-rotation est transformé en un Hamiltonien effectif opérant sur chaque état vibrationnel.

Les résonances qui apparaissent doivent être prises en compte dans ce développement : leur importance dépend essentiellement de la proximité des niveaux qui interagissent et influe sur la méthode de calcul à employer.

Enfin d'autres effets sont considérés : effet quadrupolaire et effet Stark.

I - Le Hamiltonien de vibration-rotation

1.1. - Développement du Hamiltonien

Watson [68 WAT] a montré que le Hamiltonien de vibration-rotation peut s'écrire sous la forme d'une somme d'un Hamiltonien de vibration H_{vib} lié au potentiel de la molécule et d'un Hamiltonien de rotation H_{rot} proportionnel au moment cinétique total de la molécule \vec{J} , au moment cinétique de vibration $\vec{\pi}$ et au tenseur $\bar{\mu}$ calculé à partir du tenseur moment d'inertie [Annexe 1].

Par l'intermédiaire du potentiel V et de $\mu_{\alpha\beta}$, élément du tenseur $\bar{\mu}$, le Hamiltonien peut être développé selon les puissances des coordonnées normales q_r , de leurs moments conjugués p_r et des moments cinétiques de rotation J_α ($\alpha = x, y, z$). On obtient ainsi pour le potentiel :

$$V = \frac{1}{2} \sum_k \omega_k q_k^2 + \frac{1}{6} \sum_{\ell mn} \phi_{\ell mn} q_\ell q_m q_n + \frac{1}{24} \sum_{k\ell mn} \phi_{k\ell mn} q_k q_\ell q_m q_n + \dots \quad (\text{I-1})$$

où : - ω_k est le nombre d'onde du mode normal k .
- $\phi_{\ell mn}$ et $\phi_{k\ell mn}$ sont les constantes anharmoniques, cubique et quartique respectivement, de l'énergie potentielle.

De même pour $\mu_{\alpha\beta}$:

$$\mu_{\alpha\beta} = \mu_{\alpha\beta}^{(e)} + \sum_k \mu_{\alpha\beta}^{(k)} q_k + \sum_{k\ell} \mu_{\alpha\beta}^{(k\ell)} q_k q_\ell + \dots \quad (\text{I-2})$$

En introduisant (I-1) et (I-2) dans l'expression du Hamiltonien on obtient son développement. Les termes de celui-ci sont notés H_{mn} , suivant la proposition de Aliev et Watson [85 ALI], m étant le nombre d'opérateurs de vibration q_r et/ou p_r et n , le nombre d'opérateurs de rotation J_α .

Dans cette notation, le Hamiltonien s'écrit :

$$\begin{aligned} H = & H_{20} (\kappa^0) + H_{30} (\kappa) + H_{40} (\kappa^2) && \text{(termes de vibration)} \\ & + H_{21} (\kappa^2) + H_{31} (\kappa^3) + H_{23} (\kappa^6) && \text{(termes de Coriolis)} \\ & + H_{02} (\kappa^2) + H_{12} (\kappa^3) + H_{22} (\kappa^3) + H_{04} (\kappa^6) + H_{06} (\kappa^{10}) && \text{(termes de rotation)} \end{aligned} \quad (\text{I-3})$$

Pour évaluer l'ordre de grandeur des coefficients H_{mn} , on utilise le paramètre de Born-Oppenheimer, $\kappa = (\frac{m}{M})^{1/4} \approx 10^{-1}$, où M est la masse d'un nucléon et m celle de l'électron [67 OKA]. Dans le cadre de l'approximation décrite par Born et Oppenheimer, H_{rot}/H_{vib} est de l'ordre de κ^2 . Comme $\kappa^2 \ll 1$, les termes d'interaction du Hamiltonien peuvent être traités par un calcul de perturbation, les termes H_{mn} déterminés par (I-3) étant de l'ordre de grandeur de $\kappa^{m+2n-2} E_v$ où E_v représente l'ordre de grandeur de l'énergie de vibration.

Considérons à présent les termes les plus importants du Hamiltonien de vibration-rotation issus de (I-3). On pourra trouver leur expression en fonction des paramètres moléculaires dans [85 ALI].

La partie vibrationnelle H_{vib} de H se met sous la forme :

$$H_{vib} = H_{20} + H_{30} + H_{40} \quad (I-4)$$

H_{20} est le Hamiltonien de l'oscillateur harmonique - H_{30} et H_{40} sont liés à l'anharmonicité du potentiel $V(q_r)$ et peuvent donner lieu à des effets de résonance.

Le Hamiltonien de rotation H_{rot} s'écrit :

$$H_{rot} = H_{02} + H_{04} + H_{06} \quad (I-5)$$

H_{02} est le Hamiltonien correspondant au rotateur rigide. H_{04} et H_{06} décrivent la distorsion centrifuge. Ils comportent des termes de degré 4 et 6 respectivement suivant les composantes du moment cinétique total.

Les termes d'interaction vibration-rotation se trouvent dans la partie du Hamiltonien H notée H_{vr} qui s'écrit :

$$H_{vr} = H_{12} + H_{21} + H_{22} + H_{23} \quad (I-6)$$

H_{12} et H_{22} décrivent la dépendance vibrationnelle des constantes de rotation (cela vient de la dépendance linéaire et quadratique de μ sur les coordonnées vibrationnelles). H_{22} est aussi à l'origine du dédoublement- ℓ .

H_{21} fait apparaître la contribution au 1^{er} ordre de l'interaction de Coriolis. Celle-ci se présente dans les états de vibration doublement dégénérés des toupies symétriques. H_{23} représente la même contribution à un ordre supérieur.

1.2. - Transformation de Van Vleck

Amat et Coll [71 AMA], puis Aliev et Watson [85 ALI] ont remarqué que les formules de perturbations s'expriment implicitement comme des commutateurs. Le principe de la méthode de transformation de contact de Van Vleck est d'évaluer ces commutateurs selon l'ordre du développement auquel ils apparaissent.

Les problèmes liés à la transformation de Van Vleck et à la détermination des fonctions de transformation ont été largement discutés [82 PAP] [85 ALI].

Montrons l'incidence d'une telle méthode sur la matrice de H. Celle-ci est écrite dans la base des états propres de l'oscillateur harmonique $|v, \ell\rangle$ et du rotateur rigide $|J, K\rangle$ et présente des éléments non diagonaux en v. Le Hamiltonien subit des transformations de Van Vleck successives afin d'être diagonal par bloc dans la base $|v, \ell\rangle$. Une sous-matrice correspond alors à un Hamiltonien de rotation effectif qui opère seulement sur chaque ensemble dégénéré d'états de vibration. Les énergies sont les valeurs propres de chaque sous-matrice après diagonalisation.

Une interprétation équivalente peut se faire à partir de la théorie des perturbations et de la représentation matricielle : H est diagonalisé dans la base $|v, \ell\rangle$, les éléments non diagonaux étant considérés comme des corrections du deuxième ordre.

Ce type de traitement nécessite que $|\langle v, \ell | H | v', \ell' \rangle|^2 \ll E_v^0 - E_{v'}^0$. Autrement dit, l'espace entre les niveaux d'énergie de rotation doit être petit devant celui entre les niveaux de vibration. De plus, aucun niveau vibrationnel dégénéré n'entre en jeu dans le calcul de perturbation.

1.3. - Eléments diagonaux du Hamiltonien effectif \tilde{H}

Les éléments de matrice diagonaux de \tilde{H} pour une toupie symétrique sont donnés par :

$$\langle v, \ell, J, K | \frac{\tilde{H}}{hc} | v, \ell, J, K \rangle = G(v, \ell) + F_v(J, K) \quad (\text{I-7})$$

où $G(v, \ell)$ contient seulement les nombres quantiques vibrationnels et $F_v(J, K)$ est une valeur propre du Hamiltonien rotationnel effectif dans l'état de vibration caractérisé par v et ℓ .

Le terme de vibration s'écrit :

$$\begin{aligned}
 G(v, \ell) = & \sum_r \omega_r \left(v_r + \frac{d_r}{2} \right) + \sum_{s \geq s'} x_{ss'} \left(v_s + \frac{d_s}{2} \right) \left(v_{s'} + \frac{d_{s'}}{2} \right) \\
 & + \sum_{s, t} x_{st} \left(v_s + \frac{d_s}{2} \right) \left(v_t + \frac{d_t}{2} \right) + \sum_{t \geq t'} x_{tt'} \left(v_t + \frac{d_t}{2} \right) \left(v_{t'} + \frac{d_{t'}}{2} \right) \\
 & + \sum_{t \geq t'} g_{tt'} \ell_{tt'}
 \end{aligned} \tag{I-8}$$

- où :
- ω_r est la fréquence de vibration
 - $x_{tt'}$ et $g_{tt'}$ sont des constantes d'anharmonicité de deux ordres de grandeur plus faibles que ω_t . Leur expression en fonction des paramètres moléculaires a été donnée par Mills [72 MIL].
 - d_r est l'ordre de dégénérescence de la vibration r .

Le terme rotationnel se développe suivant :

$$\begin{aligned}
 F_v(J, K) = & B_v J(J+1) + (A_v - B_v)K^2 - (D_J)_v J^2(J+1)^2 - (D_{JK})_v J(J+1)K^2 \\
 & - (D_K)_v K^4 + (H_J)_v J^3(J+1)^3 + (H_{JK})_v J^2(J+1)^2 K^2 \\
 & + (H_{KJ})_v J(J+1)K^4 + (H_K)_v K^6 + \dots
 \end{aligned} \tag{I-9}$$

- où :
- A_v, B_v sont des constantes de rotation effectives.
 - $(D_J)_v, (D_{JK})_v$ et $(D_K)_v$ sont les constantes quartiques de distorsion centrifuge ; $(H_J)_v, (H_{JK})_v, (H_{KJ})_v$ et $(H_K)_v$, les constantes sextiques de distorsion centrifuge. Les relations les liant aux paramètres moléculaires se trouvent dans [72 MIL].

Cas d'une vibration dégénérée :

Entre les deux modes d'une vibration doublement dégénérée existe une interaction créée par la rotation de l'axe principal de symétrie de la molécule. L'élément de matrice de \tilde{H}_{21} et \tilde{H}_{23} correspondant à cette interaction de Coriolis est diagonal dans la base des fonctions d'onde de vibration et de rotation et sa contribution à l'énergie est :

$$[-2 A_v \zeta + (\eta_J)_v J(J+1) + (\eta_K)_v K^2] K \ell \tag{I-10}$$

- où :
- ζ est la constante de Coriolis
 - $(\eta_J)_v$ et $(\eta_K)_v$ expriment la dépendance rotationnelle de $A\zeta$.

L'ordre de grandeur des différents paramètres intervenant dans les relations (I-8), (I-9) et (I-10) est donné dans le tableau ci-dessous :

Constantes	Ordre de grandeur [67 OKA]
ω_r	E_v
$x_{tt'}, g_{tt'}$	$\kappa^2 E_v$
$A, B, A\zeta$	$\kappa^2 E_v$
$D_J, D_{JK}, D_K, \eta_J, \eta_K$	$\kappa^6 E_v$
H_J, H_{JK}, H_{KJ}, H_K	$\kappa^8 E_v$

Il est maintenant possible d'évaluer l'importance de la contribution de chaque paramètre connaissant son ordre de grandeur. Si le résultat d'un calcul est sensiblement différent de celui à priori espéré alors une des hypothèses faites lors de l'analyse doit être erronée :

- soit un terme n'a pas été introduit dans le calcul et son influence s'est reportée sur un terme intrinséquement plus petit et dont la valeur est anormale.

- soit une résonance entre états quasi dégénérés a été omise.

Nous allons étudier comment résoudre un tel problème dans la deuxième partie de ce chapitre.

II - Origine et classement des dégénérescences

2.1. - Classement des dégénérescences

Deux niveaux, ou plus, doivent être traités simultanément si la séparation entre eux est petite devant les éléments de matrice les reliant. Puisque ces éléments non diagonaux sont habituellement petits devant les fréquences de vibration, la condition nécessaire pour avoir une résonance est l'existence d'un ensemble d'entiers positifs, négatifs ou nuls n_k tels que :

$$\sum_k n_k \omega_k = 0(\omega_{vib}) \approx 0 \quad (I-11)$$

où $0(\omega_{vib})$ est petit devant ω_k .

Des exemples de relation sont :

$$\omega_k - \omega_\ell \approx 0 \quad (\text{I-12})$$

$$\omega_k - \omega_\ell - \omega_m \approx 0 \quad (\text{I-13})$$

Un paramètre utile pour classer les dégénérescences est le rang défini par [85 ALI]

$$r = \sum_k |n_k| \quad (\text{I-14})$$

Les deux exemples ci-dessus sont ainsi des dégénérescences de rang deux et trois respectivement.

L'hypothèse du modèle semi-rigide exclut toute dégénérescence de rang un. Celles de rang supérieur à trois peuvent être réductibles ou irréductibles. Par exemple la relation du 4^{ème} rang $\omega_k + \omega_\ell \approx \omega_m + \omega_n$ peut résulter des deux relations de 2^{ème} rang $\omega_k \approx \omega_m$ et $\omega_\ell \approx \omega_n$: elle est alors réductible ; mais elle peut ne provenir d'aucune relation de rang plus bas et est dans ce cas irréductible. De manière générale, toute relation du type $n_k \omega_k \approx n_\ell \omega_\ell$ où $n_k \geq 2$ est réductible.

Le terme \tilde{H}_{mn} du Hamiltonien effectif peut avoir des éléments de matrice entre deux niveaux tels que la dégénérescence est de rang r seulement si $m \geq r$. Ainsi plus les éléments de matrice sont petits, plus le rang r est élevé.

2.2. - Différentes formes de résonances

L'expression (I-7) représente les éléments de matrice diagonaux du Hamiltonien effectif. Quand se produit une résonance, les éléments de matrice de type

$$\langle v, \ell_t, J, K | \tilde{H} | v, \ell_t + \Delta\ell_t, J, K + \Delta K \rangle \quad (\text{I-15})$$

vibrationnellement non diagonaux, doivent être pris en compte. Amat et Coll [71 AMA] ont développé un processus de détermination systématique des interactions résonantes possibles entre des niveaux rovibrationnels d'états différents.

Selon les auteurs, les éléments de type (I-15) sont non nuls si les nombres quantiques ℓ_t et K vérifient la relation

$$-\Delta K + \sum_t \eta_t \ell_t = pN \quad (\text{I-16})$$

où N est l'ordre de l'axe de symétrie de la molécule

p est un entier positif, négatif ou nul

η_t est égal à 1 pour les types de symétrie E_1 et vaut 2 pour les types E_2 .

Dans le cas des toupies symétriques de type C_{3v} , la règle d'Amat s'écrit :

$$-\Delta K + \sum_t \Delta \ell_t = 3p = 0, \pm 3, \pm 6, \dots \quad (\text{I-17})$$

Blass a appliqué cette loi pour déterminer, jusqu'au 3^{ème} rang de dégénérescence et à l'ordre 2 du Hamiltonien effectif, toutes les interactions permises entre des états appartenant à des états de vibration différents [87 BLA].

2.2.1. - Résonances essentielles

Les molécules qui possèdent des axes de symétrie d'ordre élevé ont un certain nombre de fréquences de vibration dégénérées par raison de symétrie.

Cette dégénérescence est de type $\omega_{ta} - \omega_{tb} = 0$ entre deux composantes t_a et t_b du même mode dégénéré. Elle est du deuxième rang. Pour des niveaux plus élevés, tels $2\omega_t$, cette dégénérescence disparaît en partie à cause de l'anharmonicité. De telles dégénérescences sont appelées dégénérescences essentielles. Nous décrivons plus loin ces interactions rovibrationnelles.

2.2.2. - Résonances accidentelles

Une dégénérescence qui n'est pas la conséquence de la symétrie de la molécule est une dégénérescence accidentelle et les éléments de matrice non diagonaux produisent des résonances accidentelles. Une dégénérescence irréductible de rang supérieur à deux doit être accidentelle. Quand $r = 2$, $\omega_k - \omega_\ell \approx 0$, les modes q_k et q_ℓ ont souvent des symétries différentes et sont couplés par les opérateurs rotationnels comme \tilde{H}_{21} .

2.3. - Détermination des niveaux d'énergie en cas de résonance

Lors d'une résonance, la base la plus appropriée pour un calcul de perturbation est le produit des fonctions d'onde $|v, \ell\rangle \otimes |J, K\rangle$ que nous noterons $|v, \ell, J, K\rangle$.

La matrice présente alors des éléments diagonaux et non diagonaux en v . Un exemple de cette matrice est représenté figure I-1 lorsque deux niveaux sont en interaction.

V_1	W			
W	V_2			
		V_3		
			V_4	
				V_5

Figure I-1

Quand deux états de vibration, v_1 et v_2 , ont sensiblement la même énergie, $E_{v_1} \approx E_{v_2}$, le terme W couplant v_1 et v_2 ne peut être négligé. Si les autres états de vibration ont des énergies très différentes de E_{v_1} et E_{v_2} , les termes liant ces états avec v_1 et v_2 disparaissent et seuls ceux connectant v_1 et v_2 doivent être maintenus. La sous-matrice 2×2 , composée des éléments diagonaux et non diagonaux des deux états en interaction v_1 et v_2 , peut être séparée du reste de la matrice.

Les niveaux d'énergie sont :

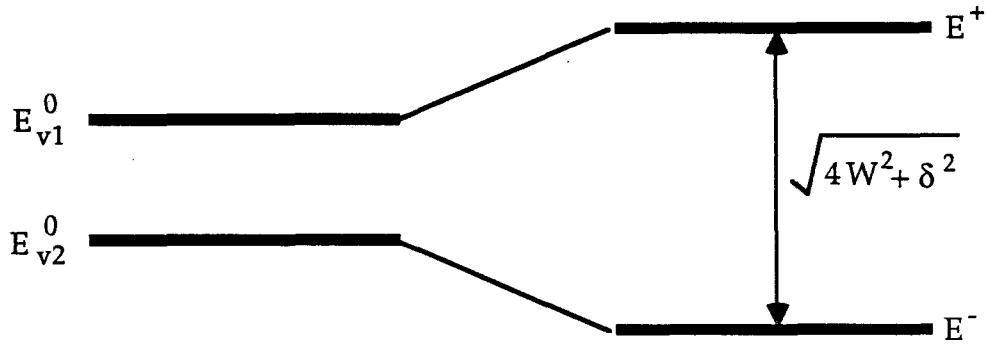
$$E_{v_1}^0 = \langle v_1, \ell_1, J_1, K_1 | \tilde{H}^2 | v_1, \ell_1, J_1, K_1 \rangle$$

$$E_{v_2}^0 = \langle v_2, \ell_2, J_2, K_2 | \tilde{H} | v_2, \ell_2, J_2, K_2 \rangle$$

$$W = \langle v_1, \ell_1, J_1, K_1 | \tilde{H} | v_2, \ell_2, J_2, K_2 \rangle$$

La diagonalisation de la sous-matrice donne :

$$E^{\pm} = \frac{E_{v1}^0 + E_{v2}^0}{2} \pm \sqrt{\frac{\delta^2}{4} + W^2} \quad \text{où } \delta = E_{v1}^0 - E_{v2}^0$$



Les états propres sont :

$$\begin{aligned} |v^+, \ell^+, J^+, K^+ \rangle &= a |v_1, \ell_1, J_1, K_1 \rangle + b |v_2, \ell_2, J_2, K_2 \rangle \\ |v^-, \ell^-, J^-, K^- \rangle &= -b |v_1, \ell_1, J_1, K_1 \rangle + a |v_2, \ell_2, J_2, K_2 \rangle \end{aligned}$$

où $a = \left[\frac{(4W^2 + \delta^2)^{1/2} + \delta}{2(4W^2 + \delta^2)^{1/2}} \right]^{1/2}$ et $b = \sqrt{1-a^2}$ sont les coefficients de mélange des états $|v_1, \ell_1, J_1, K_1 \rangle$ et $|v_2, \ell_2, J_2, K_2 \rangle$

III - Les différents types de résonances

Outre les termes diagonaux définis par (I-7), le Hamiltonien transformé présente des termes non diagonaux en K et ℓ dans la base $|v_t, \ell_t, J, K \rangle$.

Nous pouvons définir les termes les plus importants à partir de la règle d'Amat (I-17).

- résonance de Fermi : $\Delta\ell = \Delta K = 0$ ($p = 0$)
- résonance de Coriolis : $\Delta\ell = \Delta K = \pm 1$ ($p = 0$)
- résonances rotationnelles de type ℓ :
 - $\Delta\ell = \Delta K = \pm 2$ ($p = 0$)
 - $\Delta\ell = \pm 2 \quad \Delta K = \bar{1}$ ($p = \pm 1$)
- résonances rotationnelles de type K :
 - $\Delta\ell = 0 \quad \Delta K = \pm 3$ ($p = \bar{3}$)

3.1. - Résonance de Fermi

Dans une dégénérescence de 3^{ème} rang $\omega_k - \omega_l - \omega_m \approx 0$, si les vibrations ω_k et $(\omega_l + \omega_m)$ ont des composantes de même symétrie, elles peuvent interagir par l'intermédiaire du terme anharmonique \tilde{H}_{30} , c'est à dire les termes cubiques de l'énergie potentielle.

Dans un développement au 2nd ordre, ces termes s'écrivent :

$$x_{rr} = \frac{1}{16} \phi_{rrrr} - \frac{1}{16} \sum_s \phi_{rrs}^2 \frac{8\omega_r^2 - 3\omega_s^2}{\omega_s(4\omega_r^2 - \omega_s^2)} \quad (I-18)$$

$$x_{rs} = \frac{1}{4} \phi_{rrss} - \frac{1}{4} \sum_t \frac{\phi_{rrt} \phi_{sst}}{\omega_t} - \frac{1}{2} \sum_t \left\{ \frac{\phi_{rst}^2 \omega_t (+\omega_t^2 - \omega_r^2 - \omega_s^2)}{\Omega_{rst}} \right\} + A\zeta^2 \left[\left(\frac{\omega_r}{\omega_s} \right) + \left(\frac{\omega_s}{\omega_r} \right) \right] \quad (I-19)$$

où : $\Omega_{rst} = (\omega_r + \omega_s + \omega_t) (-\omega_r + \omega_s + \omega_t) (\omega_r - \omega_s + \omega_t) (\omega_r + \omega_s - \omega_t)$

Les paramètres ϕ ont été introduits dans la 1^{ère} section de ce chapitre. Dans ces expressions, les dénominateurs s'annulent quand :

$$\left. \begin{array}{l} \omega_s = 2\omega_r \\ \omega_r = \omega_s + \omega_t \\ \omega_r = \omega_s - \omega_t \end{array} \right\} \text{pour } \phi_{rrs}$$

$$\left. \begin{array}{l} \omega_r = \omega_s + \omega_t \\ \omega_r = \omega_s - \omega_t \end{array} \right\} \text{pour } \phi_{rst}$$

On appelle ces résonances des résonances de Fermi. Elles ont l'avantage de donner une information directe sur les constantes cubiques du potentiel.

\tilde{H}_{40} produit deux formes de résonances anharmoniques. La première apparaît pour des dégénérescences du type $\omega_k + \omega_l \approx \omega_m + \omega_n$ qui sont une généralisation de la résonance dite de Darling Dennison $2\omega_r \approx 2\omega_m$ déterminée sur les termes quartiques ϕ_{rrss} . La seconde résonance apparaît pour $\omega_k \approx \omega_l + \omega_m + \omega_n$.

3.2. - Résonance de Coriolis

Les interactions de Coriolis dans les toupies symétriques proviennent principalement des éléments de matrice de \tilde{H}_{21} reliant des niveaux $n\omega_k$ et $n\omega_\ell$. Ces effets sont de deux sortes.

3.2.1. - Effet du 1^{er} ordre

En raison de la rotation autour de l'axe principal de symétrie z il se produit une interaction entre les deux modes dégénérés d'une même vibration. Cet effet a déjà été présenté dans le paragraphe (1-3).

3.2.2. - Effet du 2^{ème} ordre

Il a lieu entre un mode dégénéré v_t et un mode non dégénéré v_s suite à la rotation autour des axes x et y. Ces interactions ne causent en général que des perturbations mineures. Elles sont communément appelées interaction de Coriolis du 2^{ème} ordre puisqu'elles apparaissent comme des termes de perturbations non diagonaux dans la matrice du Hamiltonien.

Ces perturbations peuvent pourtant devenir plus importantes que les effets du 1^{er} ordre lorsque des niveaux en interaction sont accidentellement dégénérés.

Di Lauro et Mills [66 DIL] ont montré comment construire la matrice du Hamiltonien afin que les effets de l'interaction de Coriolis soient pris en compte.

Considérons la matrice de H dans la base des fonctions de rotation-vibration $|v_s, v_t, J, K\rangle$ ou v_s est la vibration non dégénérée et v_t la vibration dégénérée. Pour simplifier la présentation et parce que aucune autre situation ne s'est présentée lors de l'étude des spectres, nous nous limiterons aux seuls états $v_s = v_t = 1$.

Les règles de sélections sont :

$$\Delta K = \Delta \ell = \pm 1 \quad (\text{I-20})$$

Cela se traduit par le fait que l'état $|0, 1+1, J, K+1\rangle$ interagit avec l'état $|1, 0, J, K\rangle$, lequel interagit avec $|0, 1-1, J, K-1\rangle$. Ainsi pour chaque valeur de J, la matrice se factorise en blocs (3x3) séparés, comme le montre la figure (I-2), chacun étant caractérisé par une valeur particulière de $|K-\ell|$.

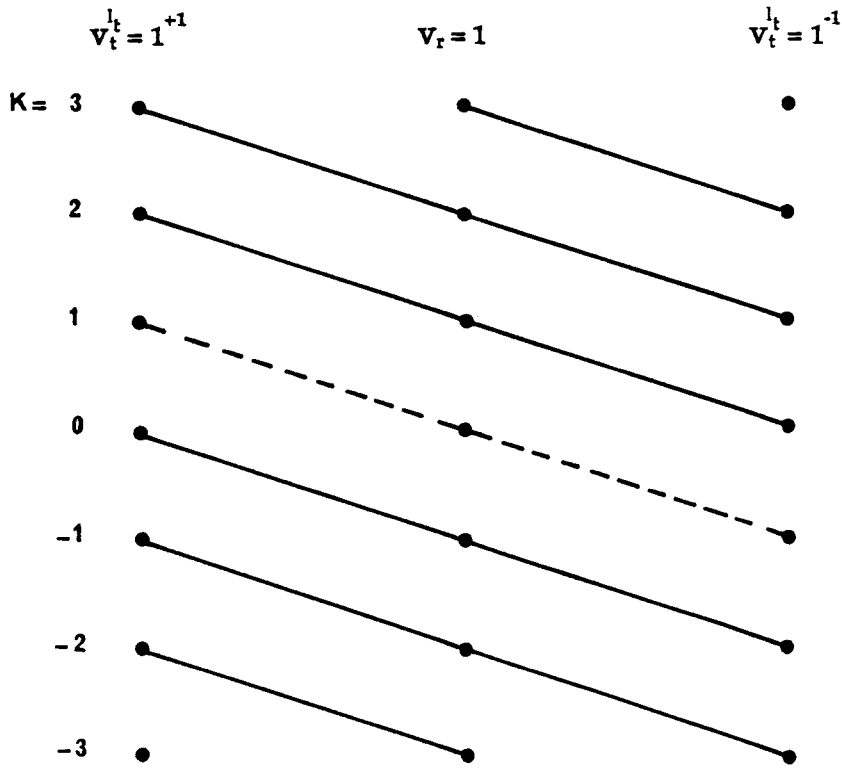


Figure I-2

Représentation du couplage de Coriolis entre niveaux de même $|K - \ell|$ pour $J=3$.
La ligne en pointillés relie les états contribuant au dédoublement - ℓ "géant".

En plus de ces blocs (3x3), il existe deux blocs (2x2) pour lesquels $K - \ell = \pm J$ et deux blocs (1x1) [états non perturbés] où $K - \ell = \pm (J+1)$.

Un bloc (3x3) a la forme générale :

$$\begin{array}{ccc}
 |0, 1+1, J, K+1 \rangle & |1, 0, J, K \rangle & |0, 1-1, J, K-1 \rangle \\
 \left[\begin{array}{ccc}
 \omega_t + F(J, K+1) - 2A\zeta^z(K+1) & \sqrt{2} B^e \Omega_{st} \zeta_{st} [J, K] & 0 \\
 & \omega_s + F(J, K) & -\sqrt{2} B^e \Omega_{st} \zeta_{st} [J, K-1] \\
 \text{(Hermitique)} & & \omega_t + F(J, K-1) + 2A\zeta(K-1)
 \end{array} \right] \quad \text{(I-21)
 \end{array}$$

où - $F(J, K)$ est le terme rotationnel de l'énergie défini par (I-9)

$$- [J, K] = [J(J+1) - K(K+1)]^{1/2} \quad \text{(I-22)}$$

$$- \Omega_{st} = \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\omega_s}{\omega_t} \right)^{1/2} + \left(\frac{\omega_t}{\omega_s} \right)^{1/2} \right] \quad \text{(I-23)}$$

Nielsen et Coll [59 GAR] ont remarqué que pour chaque J il n'y a qu'une matrice où $K = 0$ et $|K - \ell| = 0$ impliquant de la même manière les niveaux $K = \ell = \pm 1$ de l'état de vibration dégénéré. Ils ont montré que la matrice pouvait être factorisée si on prenait comme base les états $|1, 0, J, K\rangle$, $|A_+\rangle$ et $|A_-\rangle$ où :

$$|A_{\pm}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|0, 1^{+1}, J, +1\rangle \pm |0, 1^{-1}, J, -1\rangle]$$

La matrice transformée est donc :

$$\left[\begin{array}{ccc} |A_+\rangle & |1, 0, J, K\rangle & |A_-\rangle \\ \omega_t + F(J, 1) - 2A\zeta^2 & 0 & 0 \\ & \omega_s + F(J, 0) & 2B\Omega_{st}\zeta_{st}[J(J+1)]^{1/2} \\ \text{(Hermitique)} & & \omega_t + F(J, 1) - 2A\zeta^2 \end{array} \right] \quad (\text{I-24})$$

Ainsi la paire de niveaux dégénérés $K = \ell = \pm 1$ de l'état v_t est séparée en deux composantes A_+ et A_- . A_- interagit avec le niveau $K = 0$ de v_s tandis que A_+ est non perturbé. Nielsen a appelé cette séparation "dédoublément de type ℓ géant". Ce dédoublément des niveaux est plus grand de deux ou trois ordres de grandeur que le dédoublément de type ℓ classique que nous présenterons au paragraphe suivant.

La symétrie des niveaux A_+ et A_- est donnée dans le tableau ci-dessous :

	J pair	J impair
A_+	A_2	A_1
A_-	A_1	A_2

Lorsque la résonance n'est pas trop forte, il est possible de faire deux remarques :

- le paramètre du dédoublément est du même ordre de grandeur que les constantes α et l'amplitude de la séparation est proportionnelle à $J(J+1)$.

- un développement de l'énergie par un calcul de perturbation peut être appliqué. La correction au 2^{ème} ordre de l'énergie du niveau rovibrationnel non perturbé est :

$$\begin{aligned}
\Delta E_r = E_r - E_r^{(0)} &= \frac{|\langle 0, 1^{+1}, J, K+1 | W | 1, 0, J, K \rangle|^2}{E_r^{(0)} - E_s^{(0),+1}} + \frac{|\langle 0, 1^{-1}, J, K-1 | W | 1, 0, J, K \rangle|^2}{E_r^{(0)} - E_s^{(0),-1}} \\
&= \Delta B_r J(J+1) + \Delta(A_r - B_r) K^2 - \Delta D_{J,r} J^2(J+1)^2 \\
&\quad - \Delta D_{JK,r} J(J+1)K^2 - \Delta D_{K,r} K^4 \tag{I-25}
\end{aligned}$$

Les corrections ΔB_r , $\Delta(A_r - B_r)$, $\Delta D_{J,r}$, $\Delta D_{JK,r}$, $\Delta D_{K,r}$ sont fonctions des paramètres introduits dans (I-9). Ces relations se trouvent en annexe 3.

3.3. - Résonances rotationnelles de type ℓ

L'équation (I-7) donnant les éléments diagonaux du Hamiltonien transformé est une formule approximative des niveaux d'énergie puisqu'il existe un certain nombre d'éléments non diagonaux dont les plus importants sont associés aux résonances de type ℓ . Ces éléments sont liés à plusieurs sortes d'interactions qui diffèrent les unes des autres par les règles de sélection sur les nombres quantiques K et ℓ auxquelles elles obéissent [70 CAR].

- a> $\Delta \ell_t = \Delta K = \pm 2$: interaction de type q_t^+
- b> $\Delta \ell_t = \pm 2 \Delta K = \mp 2$: interaction de type q_t^-
- c> $\Delta \ell_t = \pm 2 \Delta K = \mp 1$: interaction de type r_t

Nous pouvons déduire de la règle d'Amat (I-17) que seules les interactions de type q_t^+ et r_t ont lieu pour les toupies symétriques de type C_{3v} que nous étudions.

Nous ne discuterons donc pas de l'interaction q_t^- . La constante q_t^+ sera simplement notée q_t puisqu'il ne peut y avoir aucune ambiguïté.

3.3.1. - Interaction de type q_t

L'élément de matrice responsable de cette interaction est :

$$\begin{aligned}
\langle \ell_t, K | \tilde{H}_{22} | \ell_t \pm 2, K \pm 2 \rangle &= -\frac{q_t}{4} \{ (J(J+1) - K(K+1)) (J(J+1) - (K \pm 1)(K \pm 2)) \\
&\quad \times [(v_t \pm \ell_t + 2) (v_t \mp \ell_t)] \}^{1/2} \tag{I-26}
\end{aligned}$$

où q_t est la constante de dédoublement $-\ell$ suivant la définition de Oka [67 OKA] plus grande d'un facteur 4 que celle définie par Amat et Coll [71 AMA].

a> cas particulier $K\ell_t = 1$

L'élément de matrice caractérisant le couplage entre les niveaux $K = \ell_t = -1$ et $K = \ell_t = 1$ est :

$$\langle -1, -1 | \tilde{H}_{22} | 1, 1 \rangle = -\frac{q_t}{4} J(J+1) (v_t + 1) \quad (\text{I-27})$$

La matrice de \tilde{H} dans le sous-espace de base $\{ | -1, -1 \rangle, | 1, 1 \rangle \}$ s'écrit :

$$\begin{bmatrix} E_0 & -\frac{q_t}{4} J(J+1) (v_t + 1) \\ -\frac{q_t}{4} J(J+1) (v_t + 1) & E_0 \end{bmatrix} \quad (\text{I-28})$$

où E_0 représente les termes diagonaux de \tilde{H}

Les valeurs propres de cette matrice sont $E_0 + E_1$ où

$$\begin{aligned} E_1 &= \pm \frac{q_t}{4} J(J+1) (v_t + 1) \\ &= \pm \frac{q_t}{2} J(J+1) \quad \text{si } v_t = 1 \end{aligned} \quad (\text{I-29})$$

Cette interaction lève la dégénérescence du niveau $K\ell_t = +1$ qui se dédouble en deux niveaux séparés de $q_t J(J+1)$.

b> cas $K\ell_t \neq 1$

En traitant l'interaction q_t par un calcul de perturbation au 2^{ème} ordre, la correction E_1 apportée à E_0 a pour expression :

$$E_1 = \frac{|\langle \ell_t, K | \tilde{H}_{22} | \ell_t + 2, K + 2 \rangle|^2}{E_{J,K,\ell_t} - E_{J,K+2,\ell_t+2}} + \frac{|\langle \ell_t, K | \tilde{H}_{22} | \ell_t - 2, K - 2 \rangle|^2}{E_{J,K,\ell_t} - E_{J,K-2,\ell_t-2}} \quad (\text{I-30})$$

Si $v_t = 1$ alors ℓ_t ne peut prendre que les valeurs ± 1 si bien que seul un des termes de l'expression (III-13) est non nul. La conséquence de l'interaction est que les niveaux sont déplacés d'une quantité E_1 ayant pour expression :

$$E_1 = q_t \frac{2 [J(J+1) - K\ell_t(K\ell_t - 1)] [J(J+1) - (K\ell_t - 1)(K\ell_t - 2)]}{16(A_v - B_v - A_v \zeta) (K\ell_t - 1)} \quad (\text{I-31})$$

c> Signe et ordre de grandeur de q_t

Le signe de q_t est obtenu en utilisant la convention de phase de Hougen [62 HOU] pour les états propres de $H_{\text{rot}}^{(2)}$ et la convention de phase de Cartwright et Mills [70 CAR] concernant la symétrie des deux composantes du doublet - ℓ . Lorsque $v_t = 1$, le niveau $K\ell_t = +1$ est séparé en deux sous-niveaux de symétrie A_1 et A_2 classés selon le signe de q_t :

parite de J type de symétrie	$q_t > 0$		$q_t < 0$	
	pair	impair	pair	impair
A_1	supérieur	inférieur	inférieur	supérieur
A_2	inférieur	supérieur	supérieur	inférieur

Au vu des résultats de ce tableau, l'énergie des sous-niveaux ne dépend pas du signe de q_t et leur type de symétrie permute quand le signe de q_t s'inverse. Ces changements de symétrie n'induisent pas en général une variation de l'intensité des raies $|k - \ell| = 0$ ou des transitions directes de dédoublement - ℓ . De ce fait, l'analyse du spectre de rotation ne permet pas d'obtenir le signe de q_t .

Ce signe peut-être déterminé de deux façons différentes :

- en étudiant l'influence de la résonance de type ℓ sur l'intensité des raies du spectre infrarouge.
- en identifiant expérimentalement le type de symétrie des niveaux $|K - \ell| = 0$ dans une expérience de double résonance infrarouge - microonde [76 HER], [80 ARI], [85 MIT].

L'expression de q_t a été donnée par Oka qui, pour ce faire, a employé un calcul de perturbation [67 OKA] :

$$q_t = \frac{2B^2}{\omega_t} \left\{ -\frac{3(a_t^{xz})^2}{4IA} + \sum_s [(\zeta_{st}^{(y)})^2 - (\zeta_{st}^{(x)})^2] \frac{3\omega_t^2 - \omega_s^2}{\omega_t - \omega_s} \right\} + \text{termes anharmoniques} \quad (\text{I-32})$$

où a_t^{xz} est, comme $\zeta^{(\alpha)}$, une constante d'interaction vibration-rotation qui apparaît lors du développement du Hamiltonien.

q_t est donc de l'ordre de grandeur de $\frac{B^2}{\omega_t}$.

Notons que le deuxième terme de (I-32) qui provient d'une interaction de Coriolis du 2nd ordre contient un dénominateur résonant. Le traitement de perturbation peut donc s'avérer non approprié en cas de résonance des Coriolis forte.

3.3.2. - Interaction de type r_t

L'élément de matrice responsable de cette interaction est :

$$\langle \ell_t, K | \tilde{H}_{22} | \ell_t \pm 2, K \mp 1 \rangle = r_t (2k \mp 1) \left\{ [J(J+1) - K(K \mp 1)] \right. \\ \left. \times (v_t \pm \ell \pm 2) (v_t \mp \ell_t) \right\}^{1/2} \quad (I-33)$$

Un calcul de perturbation au 2nd ordre montre que ce terme apporte une correction E_1 à l'énergie telle que lorsque $v_t = 1$:

$$E_1 = -4r_t^2 \frac{[2K\ell_t + 1] [J(J+1) - K\ell_t(K\ell_t + 1)]}{A_v - B_v - 2A_v\zeta} \quad (I-34)$$

Cependant, même lorsque ce calcul est justifié, cette constante d'interaction r_t n'est pas déterminable expérimentalement. En effet E_1 peut se développer selon :

$$E_1 = -\xi J(J+1) - 2\xi J(J+1)K\ell + 2\xi K^3\ell + 3\xi K^2 + \xi K\ell \quad (I-35)$$

$$\text{où } \xi = \frac{4r_t^2}{A_v - B_v - 2A_v\zeta} \quad (I-36)$$

Il est alors possible de voir que la contribution de cette interaction se répartit sur le paramètre B , η_J , η_K , $A - B$ et $A\zeta$ qui deviennent $B - \xi$, $\eta_J - 2\xi$, $A - B + 3\xi$, $2A\zeta + \xi$ et $\eta_K + 2\xi$. Comme ξ (ou r_t) n'est pas connu expérimentalement, il est fixé à zéro dans les calculs. Le seul effet est alors une modification légère des paramètres.

3.3.3. - Conditions de résonance - ℓ

Outre les effets de dédoublement - ℓ que nous venons de décrire, il est aussi possible d'avoir des résonances accidentelles dues à des interactions de type q_t ou r_t lorsque les constantes de rotation ont des valeurs telles que les niveaux interagissant deviennent quasi dégénérés.

Comme q_t est généralement petit devant les constantes de rotation, la condition pour avoir une importante résonance - ℓ est que :

$$|E_{J,K} - E_{J,K\pm 2}| \leq |\langle \ell_t, K | \tilde{H}_{22} | \ell_t \pm 2, K \pm 2 \rangle|$$

Cartwright et Mills ont résumé ces conditions de résonances en termes de relation entre les constantes de rotation A, B et ζ_t [70 CAR].

$$q_t(\pm 2, \pm 2) \left\{ \begin{array}{ll} A_v - B_v - A_v \zeta_t \approx 0 & \rightarrow \zeta_t \approx 1 - \frac{B}{A} \\ \text{toupie allongée : } A \gg B & \rightarrow \zeta_t \approx 1 \end{array} \right. \quad (\text{I-37})$$

$$r_t(\pm 2, \bar{+}1) \left\{ \begin{array}{ll} A_v - B_v + 2A_v \zeta_t \approx 0 & \rightarrow \zeta_t \approx \frac{1}{2} \left(\frac{B}{A} - 1 \right) \\ \text{toupie allongée : } A \gg B & \rightarrow \zeta_t \approx -\frac{1}{2} \end{array} \right. \quad (\text{I-38})$$

3.4. - Résonances rotationnelles de type K

Cette interaction mélange les états $|J, K\rangle$ et $|J, K \pm 3\rangle$. Elle est due à la présence du terme non diagonal $\langle K | \tilde{H}' | K \pm 3 \rangle$ où

$$\tilde{H}' = \frac{h^4}{4} \tau_{xxxx} \left\{ (J_+^3 + J_-^3) J_z + J_z (J_+^3 + J_-^3) \right\} \quad (\text{I-39})$$

avec τ_{xxxx} : constante de distorsion centrifuge quartique
 J_z, J_+, J_- : opérateurs moments cinétiques.

En l'absence de ce terme, les niveaux rotationnels sont doublement dégénérés quand $K \neq 0$. L'existence de ce terme provoque un déplacement des niveaux tels que $K \neq 3n$ (niveaux de symétrie E) et dédouble les niveaux tels que $K = 3n$ en deux composantes de symétrie A_1 et A_2 respectivement.

La correction à l'énergie de vibration-rotation est donnée par [88 SAR] :

$$E = E_C^+ + E_C^- \quad (\text{I-40})$$

$$\begin{aligned} \text{où : } E_C^\pm &= \epsilon^2 [J(J+1) - K(K\pm 1)] [J(J+1) - (K\pm 1)(K\pm 2)] \\ &\quad \times [J(J+1) - K(K\pm 2)(K\pm 3)] (2K\pm 3)^2 C^{-1}(\pm) \\ C(\pm) &= -3(A_v - B_v) (2K\pm 3) + 6 A_v \zeta \end{aligned}$$

IV - Interaction quadrupolaire électrique

Elle résulte d'une distribution non sphérique de la charge nucléaire (le spin nucléaire I est différent de 0 et $\frac{1}{2}$) qui donne lieu à un moment quadrupolaire électrique et d'une distribution non sphérique des charges électriques autour du noyau créant un gradient du champ électrique.

En l'absence de champ extérieur, le spin nucléaire \vec{I} est couplé au moment cinétique de rotation \vec{J} . Le moment cinétique total est $\vec{F} = \vec{I} + \vec{J}$. F est un bon nombre quantique qui prend les valeurs allant de $|I - J|$ à $I + J$. Ainsi comme le noyau de l'atome d'azote dans CD_3CN possède un spin égal à 1, chaque niveau d'énergie se subdivise en trois sous-niveaux correspondant à $F = J, J \pm 1$.

Les atomes de Deutérium possèdent eux aussi un spin égal à 1 : il se produit donc de la même façon une séparation des niveaux, laquelle est beaucoup plus faible que celle créée par l'azote.

Les règles de sélection sur F sont $\Delta F = 0, \pm 1$.

L'expression de la correction quadrupolaire à l'énergie s'obtient en déterminant le Hamiltonien d'interaction entre le noyau et le champ électrique [66 BEN].

Si l'on ne tient pas compte de la distorsion centrifuge [84 ALI] qu'il ne nous a pas été possible d'observer dans notre étude, cette correction s'écrit :

$$E_Q = eqQ_0 \left[\frac{3K^2}{J(J+1)} - 1 \right] Y(I, J, F) \quad (I-41)$$

où : - eqQ_0 est la constante de couplage quadrupolaire
- $Y(I, J, F)$ est la fonction de Casimir

$$Y(I, J, F) = \frac{3/4 [C(C+1) - I(I+1)J(J+1)]}{2I(2I-1)(2J-1)(2J+3)} \quad (I-42)$$

$$\text{avec } C = F(F+1) - I(I+1) - J(J+1)$$

Les intensités relatives des composantes hyperfines sont tabulées dans [84 GOR].

V - Effet Stark

L'effet Stark est particulièrement utile dans l'étude des spectres microondes. Il permet une détermination précise du moment dipolaire de la molécule. Il est surtout une aide précieuse à la détection et à l'identification des transitions.

Le Hamiltonien caractérisant l'effet Stark s'exprime par :

$$\begin{aligned} H_S &= -\vec{\mu} \cdot \vec{E} \\ &= -\mu E \phi_{ZZ} \end{aligned} \quad (I-43)$$

où : - μ est la composante du moment dipolaire $\vec{\mu}$ selon l'axe de symétrie z de la molécule.
- E est l'amplitude du champ électrique dirigé selon Z.
- ϕ_{ZZ} représente le cosinus directeur de la direction z par rapport à la direction Z prise comme référence.

La correction à l'énergie peut être calculée à partir de la théorie des perturbations lors de l'étude des transitions microondes. Au 1^{er} ordre elle s'écrit :

$$E_S^{(1)} = -\frac{\mu E K M_J}{J(J+1)} \quad (\text{I-44})$$

De cette relation, il ressort qu'il n'y a pas d'effet Stark du 1^{er} ordre pour les niveaux $K = 0$ d'une toupie symétrique.

La correction au 2nd ordre est :

$$E_S^{(2)} = \frac{\mu^2 E^2}{2h B} \left\{ \frac{(J^2 - K^2)(J^2 - M_J^2)}{J^3(2J-1)(2J+1)} - \frac{[(J+1)^2 - K^2][(J+1)^2 - M_J^2]}{(J+1)^3(2J+1)(2J+3)} \right\} \quad (\text{I-45})$$

Les règles de sélection sur M_J pour des transitions rotationnelles sont :

$$\Delta M_J = 0$$

$$\Delta M_J = \pm 1$$

Le premier cas s'applique lorsque la polarisation du rayonnement microonde est parallèle au champ Stark \vec{E} tandis que la seconde règle n'est valable que si la polarisation est perpendiculaire à \vec{E} .

Le spectromètre centimétrique à excitation Stark que nous décrivons plus en détail dans le troisième chapitre utilise une cellule où la polarisation du signal et champ Stark sont parallèles. Il n'est donc possible d'observer que des transitions obéissant à la règle $\Delta M_J = 0$.

Lorsqu'un champ électrique est appliqué, le déplacement en fréquence des transitions $K \neq 0$ est caractérisé par un effet du 1^{er} ordre. Il s'écrit :

$$\Delta\nu^{(1)} = 2\left(\frac{\mu E}{h}\right) \frac{K M_J}{J(J+1)(J+2)} \quad (\text{I-46})$$

Il faut y ajouter la contribution du 2nd ordre lorsque μE devient important.

Pour les transitions $K = 0$, le déplacement du 2nd ordre, est :

$$\Delta v^{(2)} = \frac{8}{15} \left(\frac{\mu E}{h} \right)^2 \frac{1}{v_0} \quad (\text{I-48})$$

où v_0 représente la fréquence de la transition de rotation non perturbée (ie : lorsque aucun champ n'est appliqué).

Les intensités relatives des composantes Stark sont données par la relation $(J + 1)^2 - M_J^2$ dans le cas de transitions $\Delta J = 1, \Delta M_J = 0$ [55 TOW].

VI - Règles de sélection

6.1. - Transitions permises

Une transition entre deux états de rotation-vibration $|v'', \ell'', J'', K''\rangle$ et $|v', \ell', J', K'\rangle$ est permise si l'élément de matrice $\langle v', \ell', J', K' | \mu_z | v'', \ell'', J'', K'' \rangle$ est non nul [μ_z représente la projection du moment dipolaire $\vec{\mu}$ sur un axe fixe Z de l'espace].

Dans les spectres microondes, les transitions de rotation pure ($\Delta v = 0$) ont pour règles de sélection

$$\Delta J = \pm 1 \quad \Delta K = 0 \quad \Delta \ell = 0 \quad (\text{I-49})$$

La règle $\Delta \ell = 0$ s'applique dans un état de vibration doublement dégénéré. Dans ce dernier cas il existe néanmoins la possibilité de transition entre les deux composantes du doublet - ℓ correspondant à la règle de sélection

$$\Delta J = 0 \quad \Delta K = \Delta \ell = \pm 2 \quad (\text{I-50})$$

Ces transitions permettent une détermination de la constante q de dédoublement - ℓ . Ainsi nous avons mesuré les fréquences de telles transitions dans l'état dégénéré $v_8 = 1$ de CD_3CN et avons obtenu une valeur de $q(v_8 = 1)$ très précise.

En ce qui concerne les spectres infrarouges, les transitions rovibrationnelles correspondent à Δv égal à 1 ou plus. Une transition de l'état fondamental vers un état excité non dégénéré (bande parallèle) obéit à :

$$\begin{aligned} \Delta K &= 0 \\ \Delta J &= \pm 1 \quad \text{si } K = 0 \\ \Delta J &= 0, \pm 1 \quad \text{si } K \neq 0 \end{aligned} \quad (\text{I-51})$$

Si elle s'effectue vers un niveau dégénéré (bande perpendiculaire), les règles de sélection deviennent :

$$\Delta J = 0, \pm 1 \quad \Delta K = \Delta \ell = \pm 1 \quad (\text{I-52})$$

6.2. - Transitions interdites

On qualifie une transition d' "interdite" lorsqu'elle n'obéit pas aux règles de sélection précisées dans le paragraphe précédent.

L'origine peut se trouver dans le modèle semi-rigide, lequel ne tient pas compte d'un certain nombre de degrés de liberté des modes de vibration, ce qui exigerait un modèle non rigide.

Voyons cependant comment certaines transitions interdites peuvent néanmoins se produire.

Les règles de sélection du paragraphe 6.1. ne sont qu'approchées car K n'est pas un "bon" nombre quantique pour les toupies symétriques. Hougen [62 HOU] a défini le nombre quantique G qui, pour les molécules de types C_{3v} et dans un état électronique totalement symétrique, a pour expression

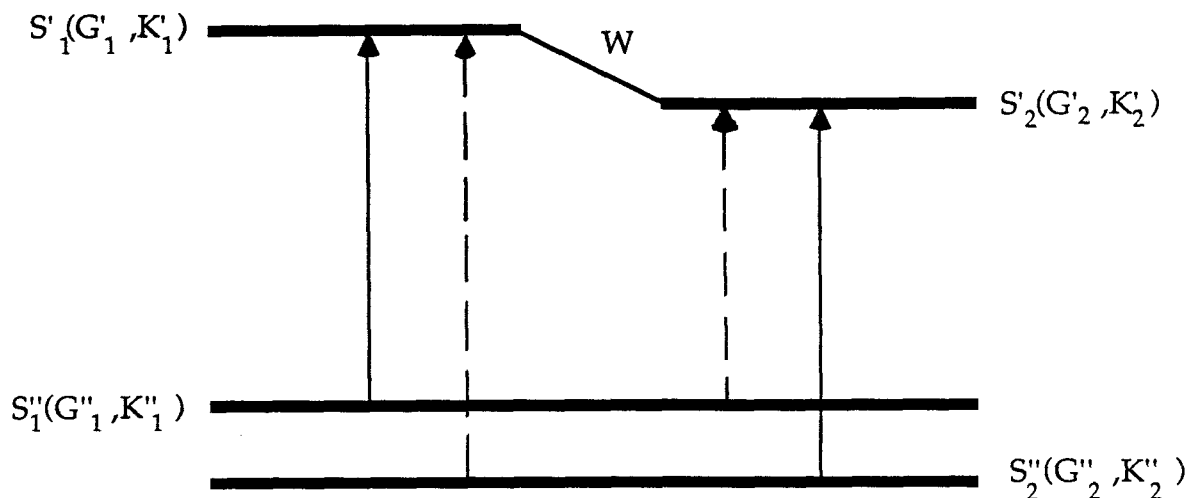
$$G = G_v - K \quad \text{où } G_v = \sum_j s_j \ell_j \quad (\text{I-53})$$

Dans l'état fondamental $G'' = -K$ et dans un état de vibration doublement dégénéré $G_v = \pm \ell$ d'où $G' = \pm \ell - K$. Les transitions de vibration-rotation peuvent être classées en trois catégories :

- a) Transitions strictement interdites : $\Delta G \neq \text{tn}$ ($n = 3$ pour les toupies de type C_{3v}).
- b) Transitions permises : $\Delta G = \text{tn}$ et $\Delta K = 0, + 1$.
- c) Transitions interdites dans le modèle semi-rigide mais permises dans une approximation supérieure : $\Delta G = \text{tn}$.

Il faut remarquer que ces règles de sélection sur le nombre quantique G sont identiques à la règle d'Amat introduite dans la deuxième partie de ce chapitre.

Les transitions de type (c) sont dans certains cas observables. Prenons l'exemple de deux niveaux rotationnels de l'état fondamental de vibration \dot{S}_1 et \dot{S}_2 et de deux niveaux \dot{S}_1 et \dot{S}_2 appartenant à des états de vibration excités :



Les transitions $\dot{S}_1 \rightarrow \dot{S}_1$ et $\dot{S}_2 \rightarrow \dot{S}_2$ sont permises. La transition "interdite" $\dot{S}_2 \rightarrow \dot{S}_1$ est induite par une perturbation entre \dot{S}_1 et \dot{S}_2 (le transition $\dot{S}_1 \rightarrow \dot{S}_2$ est aussi de type (c)). Les conditions nécessaires à l'observation de ces transitions interdites sont :

→ les nombres quantiques G des états \dot{S}_1 , \dot{S}_1 , \dot{S}_2 , \dot{S}_2 doivent vérifier les relations (pour des toupies de type C_{3v}) :

$$\begin{aligned} \dot{G}_1 - \dot{G}_1 &= 3t_1 \\ \dot{G}_2 - \dot{G}_2 &= 3t_2 \\ \dot{G}_1 - \dot{G}_2 &= 3t_3 \end{aligned} \quad \text{avec } t_1, t_2, t_3 \text{ entiers}$$

→ Les états \dot{S}_1 , \dot{S}_2 doivent être résonants, c'est à dire être couplés par un des termes d'interactions décrit dans la section III de ce chapitre. Ainsi l'étude de niveaux couplés par une interaction de Coriolis permet d'observer des transitions interdites.

6.3. Déterminabilité des paramètres moléculaires

Les fréquences mesurées au laboratoire correspondent à des transitions de rotation pure obéissant aux règles de sélection (I-49).

Les paramètres moléculaires intervenant dans l'expression de l'énergie de rotation (I-9) et des éventuelles contributions des interactions présentées dans la troisième partie de ce chapitre (sauf r_t , cf paragraphe 3.3.2) peuvent tous être déterminés à l'exception de A , D_K , H_K et η_K qui, en raison de la règle $\Delta K = 0$, disparaissent lors de l'établissement des expressions des fréquences. Lors de l'identification, ces paramètres non ajustables sont maintenus constants.

Leur valeur peut être néanmoins obtenue à partir de l'analyse de spectre infrarouge ($\Delta K = \pm 1$) ou Raman ($\Delta K = \pm 2$).

Une détermination est aussi possible à partir de l'observation de transitions interdites. Si nous reprenons l'exemple de la section précédent la fréquence de la transition $S_2'' \rightarrow S_1'$ est (si $J(S_2'') = J(S_1')$)

$$\nu = (A_0 - B_0) (K_1''^2 - K_2''^2) - D_{J,K,O} J''(J'' + 1) (K_1''^2 - K_2''^2) - D_{K,O} (K_1''^4 - K_2''^4) \quad (I-59)$$

La mesure d'un nombre suffisant de ces transitions interdites permet de déterminer A_0 et D_{K0} .

Bürger et Coll [84 BUR] ont montré que, à partir de l'analyse simultanée des états $\nu_t^{\pm 1}$, $2\nu_t^{\pm 2}$ et $2\nu_t^{\pm 2} - \nu_t^{\pm 1}$, il est possible d'établir des relations entre les paramètres moléculaires, B , D_J , D_{JK} étant connus par la spectroscopie millimétrique, et d'en déduire les valeurs des autres constantes.

CHAPITRE B

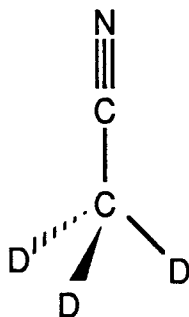
ETUDES ANTERIEURES
CONSACREES A
L'ACETONITRILE - d_3

CD₃CN a été moins étudié que CH₃CN bien que leurs spectres soient similaires. Cela peut s'expliquer par le fait que les espèces deutérées suscitent moins d'intérêt en raison de leur faible abondance naturelle. Un motif supplémentaire est la grande complexité du spectre infrarouge à 10 μm et le peu d'informations précises d'origine microonde.

Dans ce chapitre, nous rappelons les différents résultats concernant l'acétonitrile-d₃ et ses isotopomères ¹³C et ¹⁵N.

I - Structure de CD₃CN

CD₃CN est une toupie symétrique de type C_{3v} dont l'axe de symétrie est l'axe C-C ≡ N.



Les calculs de structure ont conduit à des résultats de qualité grâce à la détermination précise du champ de force harmonique de la molécule d'une part [78 DUN], des constantes de rotation dans l'état fondamental de vibration d'autre part [79 DEM].

Le tableau ci-dessous regroupe les données les plus récentes caractérisant la structure r_z de CD_3CN [79 DEM].

$r(C-C)$ Å	$r(C\equiv N)$ Å	$r(C-D)$ Å	C-C-D °	D-C-D °
1,4617(6)	1,1567(6)	1,0947(24)	109,85(10)	109,09

II - Modes de vibration

La molécule possède quatre modes de vibration non dégénérés (symétrie de type A_1) et quatre modes de vibration dégénérés (E). La description de ces modes (fréquences de vibration, facteur d'intensité de Boltzmann, type de mouvement) est résumée dans le tableau II-1.

Des huit fréquences ν_8 est la plus basse. Le mode ν_8 a donc le spectre le plus intense (facteur de Boltzmann le plus élevé). Les spectres rotationnels des modes normaux ν_4 , ν_7 , ν_3 et ν_6 sont aussi observables dans le domaine microonde mais l'intensité des deux derniers est plus faible de deux ordres de grandeurs par rapport à celle de ν_8 . Les spectres de ν_1 , ν_2 et ν_5 ne sont visibles qu'en spectroscopie infrarouge (niveaux peu peuplés).

Le diagramme des niveaux d'énergie de vibration non perturbés est représenté figure II-1. En raison de leur proximité, certains états sont susceptibles d'interagir : c'est le cas par exemple de ν_4 et ν_7 , ν_3 et ν_6 (Coriolis), ν_6 et $\nu_4 + \nu_6$ (Fermi). Nous reviendrons plus loin sur les incidences de ces interactions sur le spectre de CD_3CN .

III - Etudes dans le domaine microonde

Les analyses effectuées jusqu'à présent concernent principalement l'état fondamental de vibration afin de déterminer précisément les paramètres de rotation et de distorsion centrifuge qui interviennent dans les calculs de structure de la molécule (tableau II-2).

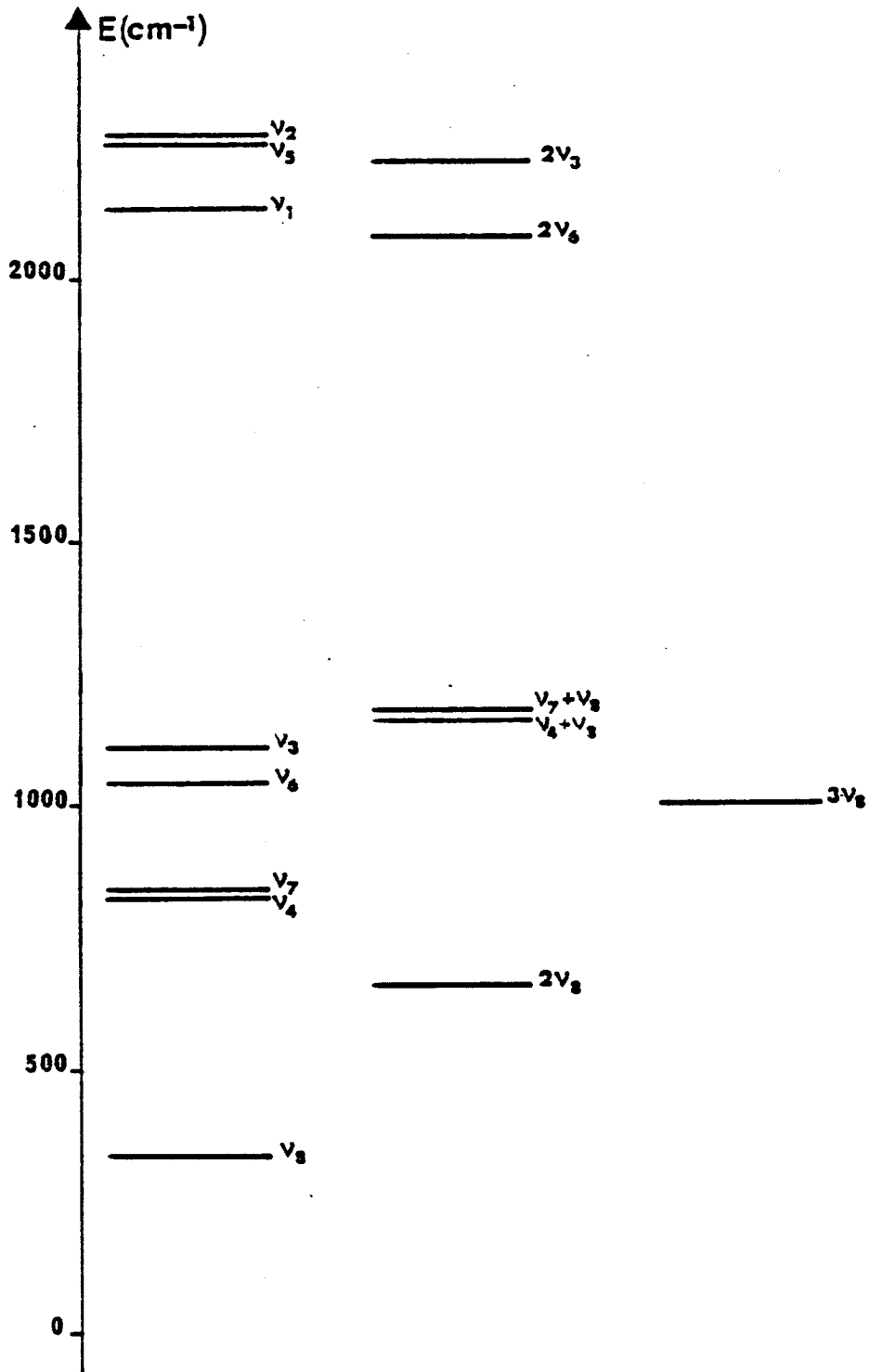


Figure II - 1 : Niveaux d'énergie de vibration de CD₃CN

	Vibration	fréquence (cm ⁻¹)	facteur de Boltzmann	attribution
type A1	v1	2128.8	2.4 10 ⁻⁵	allongement C-D
	v2	2273.5	1.1 10 ⁻⁵	allongement C≡N
	v3	1110	3.9 10 ⁻³	déformation C-D ₃
	v4	827.5	1.6 10 ⁻²	allongement C-C
type E	v5	2256.56	1.3 10 ⁻⁵	allongement C-D
	v6	1046.45	5.4 10 ⁻³	déformation C-D ₃
	v7	847.11	1.5 10 ⁻²	oscillation C-D ₃
	v8	334.8	1.9 10 ⁻¹	pliage C-C≡N

tableau II-1 : Modes de vibration de CD₃CN

Référence	[50 KES]	[63 FLE]	[73 MAS]	[77 MOS]	[78 DUN]	[79 DEM]	Ce travail
Bande spectrale	40-50 GHz	2-15 μm	600-2200 cm^{-1}	200-700 GHz	600-2200 cm^{-1}	50-240 GHz	390-1030 GHz
A (MHz)		76860	78845				
B (MHz)	7857,93			7857,9689 (43)		7857,98222 (13)	7857,98361 (28)
D _J (kHz)				2,7455 (51)		2,7451 (11)	2,76083 (28)
D _{JK} (kHz)	140			110,6333 (70)		110,661 (27)	110,6635 (60)
D _K (kHz)					643		
H _J (Hz)				-0,0043 (14)		-0,041 (26)	
H _{JK} (Hz)				0,5849		0,586 (72)	0,5882 (28)
H _{KJ} (Hz)				2,066 (18)		2,107 (76)	2,115 (22)

Tableau II-2 : Constantes de rotation de l'état fondamental de CD₃CN

Steiner et Gordy ont obtenu par spectrométrie Stark le moment dipolaire permanent de CD_3CN [66 STE] :

$$\mu = 3,919 (4) \text{ D}$$

Les constantes de couplage quadrupolaire et d'interaction spin-rotation ont été déterminées par Murray et Kukolich à l'aide d'un maser à jet moléculaire [83 MUR] (tableau II-3).

		[83 MUR]
interaction	$eqQ_{zz}(\text{N})$	-4229,4(6)
quadrupolaire (kHz)	$eqQ_{zz}(\text{D})$	169,8(45)
interaction	$\text{C}(\text{N})$	1,7(1)
spin-rotation (kHz)	$\text{C}(\text{D})$	0,00(3)

Tableau II-3 : Constantes d'interactions quadrupolaires et spin-orbite de CD_3CN

La seule étude du spectre rotationnel des principaux états de vibration a été menée par Matsumura et Coll [62 MAT].

Les transitions $J = 2 \leftarrow 1$ des états excités les plus bas ont été mesurées vers 31 GHz. Cette étude a permis de situer les spectres des différents modes les uns par rapport aux autres en comparant l'intensité des raies d'absorption, en identifiant les transitions séparées par le dédoublement - ℓ (modes dégénérés) et d'observer l'interaction de Coriolis entre les modes ν_4 et ν_7 . Une incertitude demeure quant à la position du spectre de l'état dégénéré ν_6 .

Des expériences à deux photons ont été réalisées par Oka et Shimizu dans le domaine microonde afin d'étudier les transitions induites par collision [70 OKA] : des émissions induites $J = 0 \leftarrow 1$ à 15639,8 MHz ont été observées.

IV - Analyse du spectre infrarouge

Les études infrarouges ont été essentiellement consacrées aux nombreuses interactions entre les modes de vibration. Masri et Coll [73 MAS] ont analysé le spectre des bandes fondamentales et identifié un certain nombre d'interactions malgré la faible résolution de leur spectromètre. Duncan et Coll [78 DUN] ont étudié les résonances de Fermi.

Les modes peuvent être classés en deux groupes : ceux qui se situent vers $10 \mu\text{m}$ (1000 cm^{-1}), les autres vers $5 \mu\text{m}$ (2000 cm^{-1}). Nous allons présenter les résultats obtenus en spectroscopie infrarouge en nous référant à ces deux régions spectrales.

4.1. - Bandes à $10 \mu\text{m}$

Masri et Coll [73 MAS] puis Kondo et Person [74 KON] ont analysé les interactions de Coriolis de type xy entre les états ν_4 et ν_7 et entre ν_3 et ν_6 . La première avait été observée auparavant [62 MAT] mais les auteurs n'ont pu déterminer le signe du paramètre d'interaction, $\zeta_{4,7}^y$. Ce signe, qui explique la perturbation d'intensité des raies, a été trouvé par la spectroscopie infrarouge : il est négatif pour l'interaction $\nu_4 - \nu_7$ et positif pour $\nu_3 - \nu_6$.

Duncan et Col [78 DUN] supposent qu'une résonance de Fermi peut exister entre les modes ν_4 et $2\nu_8$ et ν_4 et $3\nu_8$ tout en étant réservé quant à la possibilité physique d'une interaction entre un niveau $\nu = 1$ et un niveau triplement excité.

Matsuura et Coll [82 MAT] ont identifié une résonance de Fermi entre ν_6 et $\nu_4 + \nu_8$.

4.2. - Bandes à $5 \mu\text{m}$

Le diagramme des niveaux d'énergie montre que sont très proches les uns des autres les états ν_1 , ν_2 et ν_5 mais aussi $2\nu_3$, $\nu_3 + \nu_6$ et $2\nu_6$. Après Masri et Coll [73 MAS] et Duncan et Coll [78 DUN], Pekkala et Coll [90 PEK], avec un spectromètre à transformée de Fourier ayant une résolution de $0,0054 \text{ cm}^{-1}$, ont étudié cette région très complexe comme le montre la figure II-2 où sont représentées les interactions.

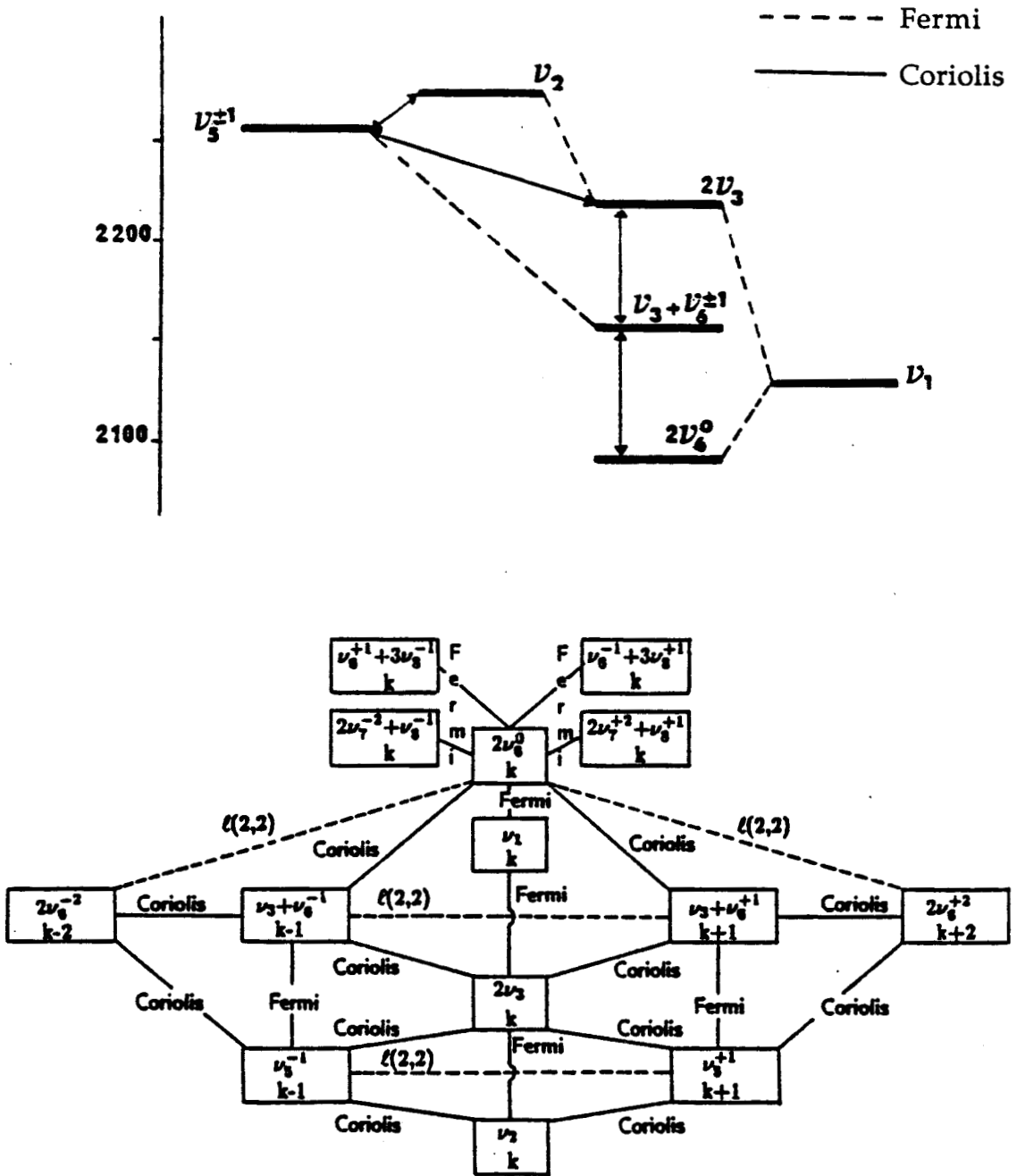


Figure II - 2 : Représentation des interactions entre états de vibration situés autour de 5 μm (d'après [90 PEK])

Les niveaux $2v_6^0$, $v_3 + v_6^{\pm 1}$ sont couplés par des interactions de Coriolis qui trouvent leur origine dans la forte interaction entre v_3 et v_6 . Des résonances de Fermi se produisent entre les états v_1 et $2v_3$ et entre v_1 et $2v_6^0$.

V - Emissions submillimétriques de CD₃CN

Peu d'émissions laser de l'acétonitrile-d₃ ont été observées jusqu'à présent. Les premières, au nombre de trois, ont été mesurées par Dyubko et Fesenko [78 DYU]. Ce nombre a été porté à 13 par Gastaud et Coll [89 GAS].

D'après ces auteurs, seule la bande v_6 , située à $1046,45 \text{ cm}^{-1}$ ($9.55 \mu\text{m}$), est responsable de l'absorption du rayonnement de pompe infrarouge ($9-10 \mu\text{m}$) émis par un laser à CO₂.

Comme nous l'avons montré, les études microondes et infrarouges n'ont pas permis de disposer de données précises. Les tentatives d'identification des émissions submillimétriques de CD₃CN sont donc peu sûres.

Les résultats sont regroupés dans le tableau II-4.

transition de pompe (laser à CO ₂)	fréquence de pompe (cm ⁻¹)	longueur d'onde de l'émission IRL ^(a) (μm)
9P(52)	1014,518	476,92
9P(40)	1027,382	341,64
9P(30)	1037,434	516,67
9P(22)	1045,022	329,66
9P(8)	1057,300	456,00
		466,32
9R(36)	1087,948	391,67
9R(30)	1084,635	342,33
9R(24)	1081,087	305,87
9R(6)	1069,014	532,22 ^(b)
		520,83
9R(4)	1067,539	331,03
9R(2)	1066,037	282,12

Tableau II-4 : Caractéristiques des émissions submillimétriques de CD₃CN

a) Réf [89 GAS]

b) mesurée par [79 DYU] avec la transition de pompe 9R(4)

CHAPITRE C

ASPECTS
EXPERIMENTAUX

Comme conséquence de la détermination peu précise des paramètres de rotation, nous avons dû entamer notre analyse avec les transitions $J = 1 \leftarrow 0$, $J = 2 \leftarrow 1$ et $J = 3 \leftarrow 2$. Il s'agit du spectre le plus simple possible puisque la structure en K est peu étendue, qu'une éventuelle interaction entre modes de vibration n'a qu'une faible influence et que la structure quadrupolaire, lorsqu'elle est résolue, aide à l'identification.

Matsumura et Coll ayant déduit les paramètres des états $v = 0$, $v_8 = 1$ et 2 , $v_4 = 1$, $v_7 = 1$, à partir des transitions $J = 2 \leftarrow 1$ [62 MAT], les raies $J = 1 \leftarrow 0$ de ces mêmes états ont été mesurées par Dreizler (Université de Kiel) à l'aide d'un spectromètre microonde à transformée de Fourier à haute résolution. Nous avons alors pu avoir un jeu de données précises sur les principaux états de vibration. En outre la structure quadrupolaire a été observée complétant notre information sur CD_3CN .

Cependant les états qui étaient insuffisamment connus n'ont pu être mesurés. Nous avons donc employé le spectromètre centimétrique à modulation Stark de l'Université de Valladolid. Le principe de la spectrométrie Stark autorise l'examen de larges bandes spectrales. Certains états ont ainsi été identifiés alors qu'ils ne l'avaient pas été jusqu'à présent.

Une fois réalisé ce travail d'identification du spectre centimétrique nous avons mesuré des transitions à plus haute fréquence à l'aide des spectromètres millimétrique et submillimétrique du laboratoire. Dans ce domaine spectral la structure en K est très étalée et les effets des perturbations ne sont plus négligeables. La contribution de distorsion centrifuge est donc importante et permet la détermination des paramètres jusqu'aux termes sextiques.

Enfin avec un spectromètre submillimétrique à détection super-hétérodyne des transitions de J élevé ont été mesurées (lorsque l'intensité des raies l'a permis) afin d'accroître la précision des constantes moléculaires. En utilisant ce même spectromètre, des émissions submillimétriques de CD_3CN ont été observées.

Ce chapitre est consacré à la description des spectromètres dont nous avons relaté l'utilisation dans cette introduction.

I - Spectromètres centimétriques

1.1. - Spectromètre microonde à transformée de Fourier

Nous rappelons ici seulement les principales caractéristiques de ce spectromètre qui a déjà fait l'objet de nombreuses descriptions dont [86 DRE].

L'instrument est opérationnel sur la bande 4-36 GHz. Son principe consiste à détecter des signaux transitoires cohérents émis par des molécules à l'extinction d'une excitation par impulsions électromagnétiques et à en faire la transformée de Fourier. Le schéma synoptique est représenté figure III-1.

Ses qualités sont une bonne résolution et une grande sensibilité (10^{-10} cm^{-1}). Cette dernière est cependant limitée par l'élargissement des raies, qu'il soit lié à l'effet Doppler ou aux collisions. La précision des mesures est de 1 à 15 kHz selon le rapport signal sur bruit et le temps de mesure.

Le principal inconvénient réside dans la faible gamme de fréquence qu'il est possible d'explorer pour conserver au spectromètre ses propriétés. Un second vient du calibrage de l'intensité lors du traitement du signal. Ce calibrage s'effectue en considérant la transition la plus intense dans la bande spectrale étudiée ; il s'en suit qu'une raie relativement faible située au voisinage de la transition intense ne peut être observée.

1.2. - Spectromètre centimétrique à modulation Stark (figure III - 2)

J.L. Alonso et J.C. Lopez de l'Université de Valladolid ont mis au point ce spectromètre qui permet l'investigation du spectre entre 12 et 40 GHz [88 LOP].

Pour couvrir cette gamme de fréquence deux sources sont disponibles : ce sont deux carnotrons émettant dans les bandes 12,4 - 18 GHz et 26 - 40 GHz. Ces sources sont asservies en phase sur l'harmonique approprié d'un synthétiseur de fréquence [0,1 - 1050 MHz] qui sert de source de référence. La fréquence intermédiaire de la chaîne de stabilisation est 20 MHz.

La cellule est de construction standard à électrode centrale isolée du guide par une bande de téflon de chaque côté. La tension de modulation varie de 0 à 2000 volts en continu ou en créneau à la fréquence de 33,333 kHz.

Le rayonnement est détecté puis amplifié de manière synchrone. Un microordinateur Hewlett-Packard traite le signal détecté (moyennage, lissage, mesure de fréquence).

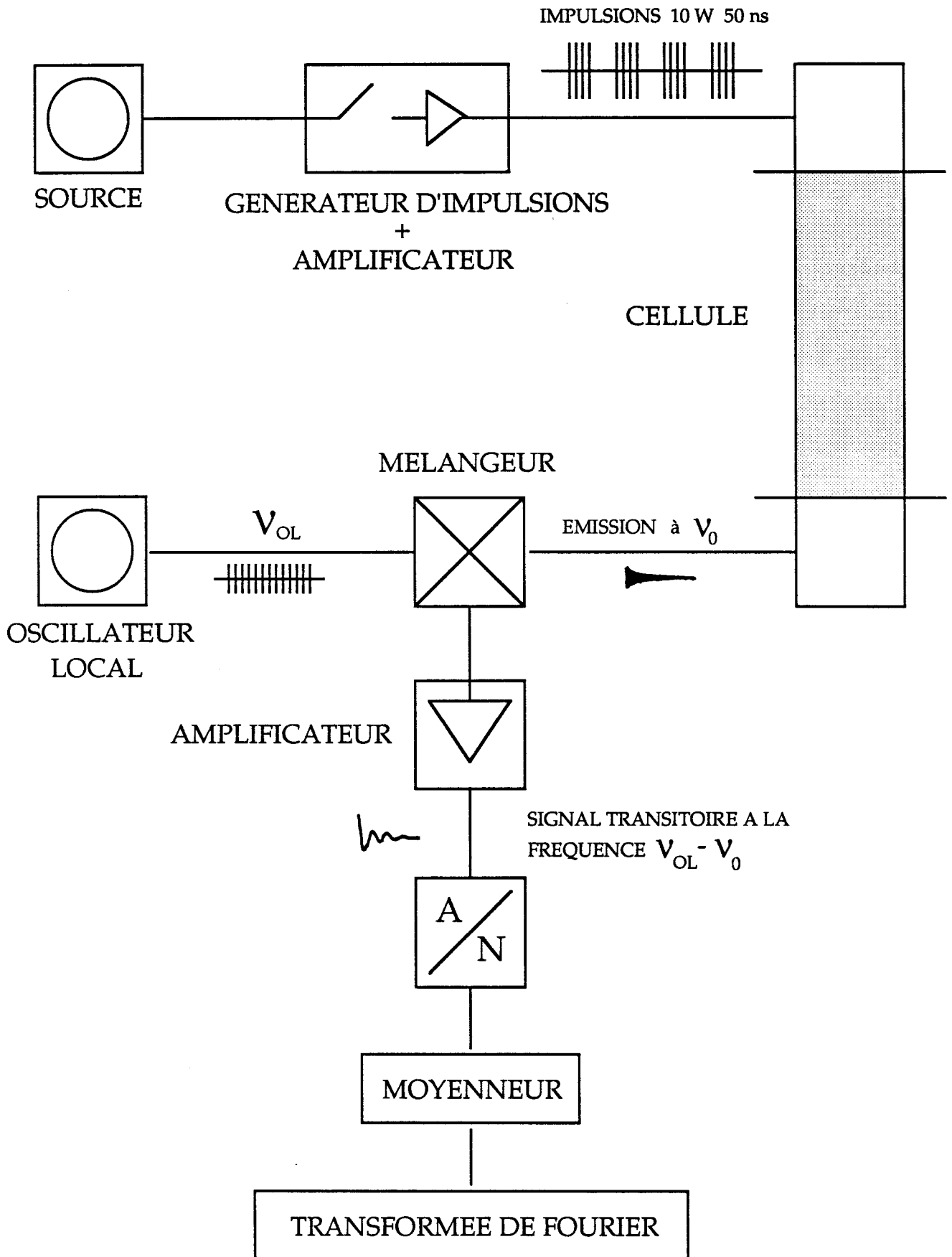


Figure III-1: Spectromètre Centimétrique à Transformée de Fourier

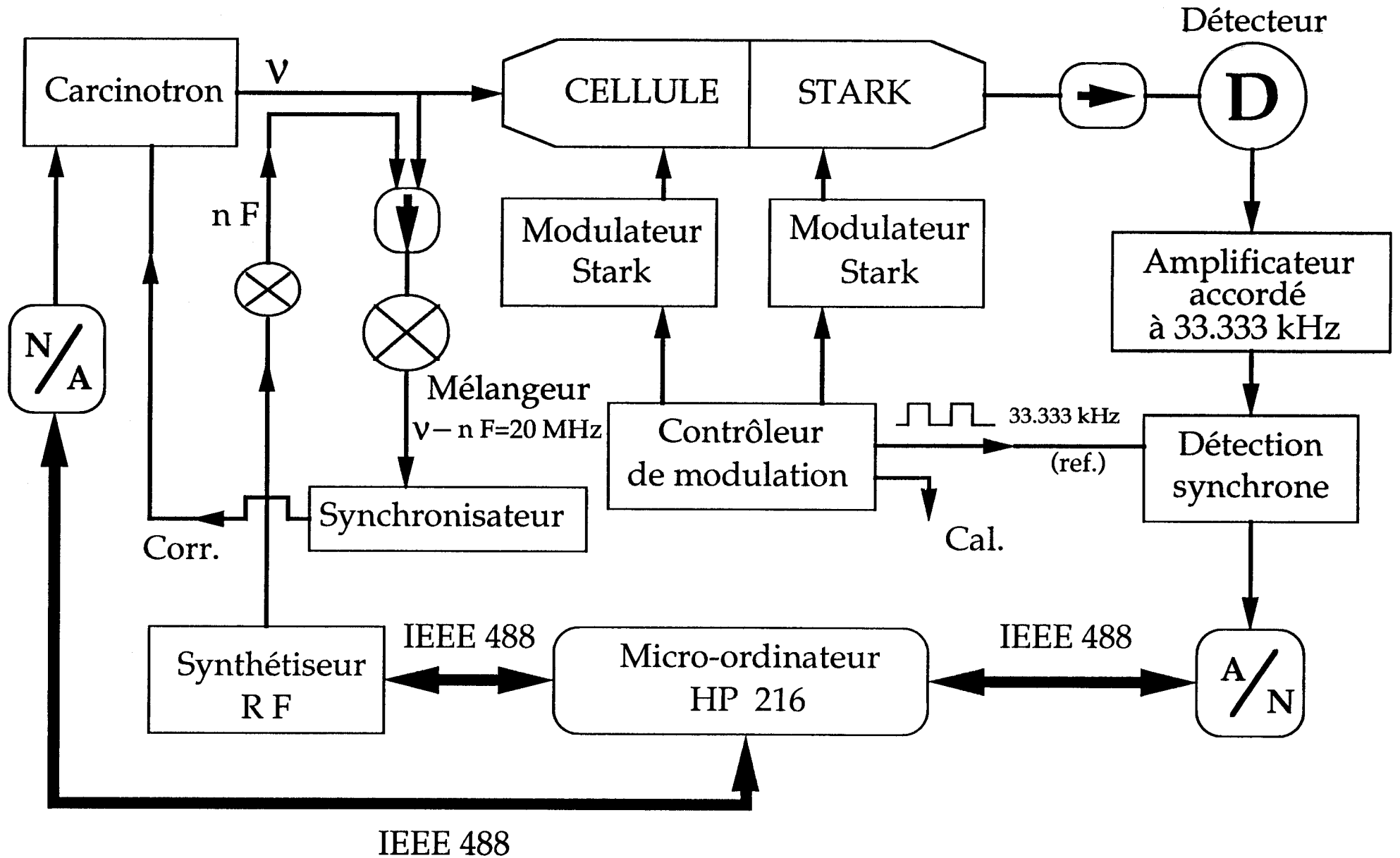


Figure III-2: Spectromètre Centimétrique à Modulation Stark

La sensibilité du spectromètre est estimée à 10^{-11} cm^{-1} et la résolution à 50 kHz. Outre ces propriétés, rappelons qu'il permet de balayer facilement de grandes gammes de fréquence.

L'effet Stark est d'une réelle utilité pour l'étude de spectres nouveaux quand le nombre quantique J est encore petit. Il devient gênant lorsque le spectre devient dense (J élevé) : par exemple certaines transitions peuvent disparaître dans les composantes Stark qui sont en grand nombre.

II - Spectromètre millimétrique à détection superhétérodyne (figure III - 3)

Ce spectromètre a été maintes fois présenté. Citons par exemple [82 BUR].

Rappelons quelques caractéristiques :

La source est un klystron ou une diode Gunn dont on multiplie la fréquence. Le multiplicateur est une diode Schottky placée dans une structure en guide croisé. La région spectrale effective s'étale de 40 à 300 GHz (fréquences fondamentale et harmoniques 2 à 5).

La détection est de type superhétérodyne afin d'augmenter la sensibilité du dispositif et de déterminer sans ambiguïté le rang d'harmonique de la fréquence source. L'oscillateur local est une diode Gunn dont on mélange le rayonnement avec celui issu de la source par interaction sur un élément non linéaire. Le signal issu de ce battement, de fréquence constante égale à 590 MHz, est amplifié puis détecté.

Deux modes de fonctionnement sont possibles :

a) Spectromètre à double modulation :

Un calculateur pilote la source en défilement continu. Il est alors possible de relever le spectre sur des gammes de plusieurs centaines de MégaHertz et d'avoir ainsi une vue d'ensemble du spectre.

b) Spectromètre vidéo :

Un microordinateur moyenne et traite le signal détecté. En balayant autour d'une fréquence centrale fixe sur des intervalles spectraux réduits à quelques largeurs de raie, on peut déterminer les fréquences expérimentales : la précision des mesures est meilleure que 50 kHz. La sensibilité dépend de la qualité des sources et du rang d'harmonique.

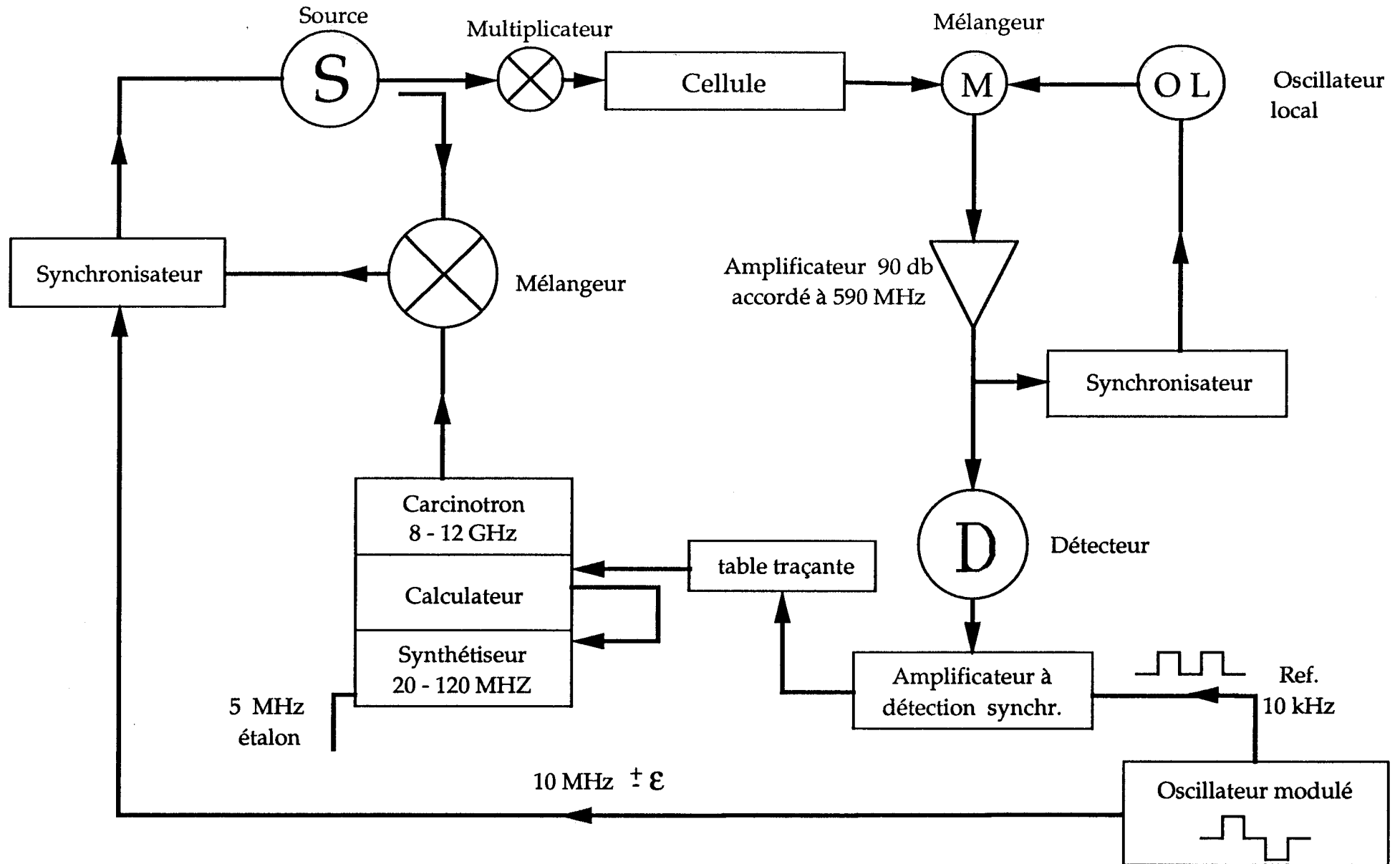


Figure III-3: Spectromètre Millimétrique à Détection Superhétérodyne

III - Spectromètres submillimétriques

3.1. - Spectromètre submillimétrique à détection bolométrique

Les sources sont des carcinotrons Thomson C.S.F. dont les bandes spectrales sont 340 - 405 GHz et 420 - 480 GHz. Les premières mesures ont été réalisées avec un bolomètre à Antimoniure d'Indium (InSb) refroidi à l'Hélium liquide. Celui ci avait permis auparavant des mesures jusqu'à 1000 GHz (Harmonique 13 de la fréquence d'un klystron) [89 BOU].

Une nouvelle version de ce spectromètre vient d'être mise au point. Elle améliore le pilotage de la source, le traitement au signal et la détection (figure III - 4).

A partir d'un logiciel d'instrumentation, Labview, édité par National Instrument, nous pouvons piloter les différentes étapes des chaînes de stabilisation, réaliser l'acquisition du signal, la soustraction du bruit et de la ligne de base, la mesure de fréquence.

Le programme principal est constitué de deux parties :

a) Le pilotage de la source :

La source est asservie à 520 MHz sur un carcinotron centimétrique [35,5 - 39,5 GHz], lui même synchronisé à 320 MHz sur une source étalon [4,4 - 4,9 GHz]. La source étalon est asservie sur l'harmonique 48 d'un synthétiseur ADRET.

Un synchronisateur compare en phase après division par 32 le signal de battement avec un signal de référence délivré par un synthétiseur. Un signal d'erreur est appliqué à la source afin de la verrouiller.

Dans cette expérience deux synchronisateurs construits au laboratoire [86 BOG] asservissent pour l'un le battement à 320 MHz sur la fréquence de référence délivrée par un synthétiseur HP 3325 B ("Synthétiseur 1" sur la figure III-4) servant à la wobulation et pour l'autre le battement à 520 MHz sur un synthétiseur Phillips ["Synthétiseur 2"].

Le logiciel permet, par l'intermédiaire d'une carte IEEE, de programmer les trois synthétiseurs, en particulier la wobulation [synthétiseur 1]. D'autre part, une autre carte effectue les conversions Numérique → Analogique pour amener le carcinotron centimétrique dans la plage de stabilisation du synchronisateur à 320 MHz et Analogique → Numérique pour recueillir le signal issu du détecteur et le stocker en mémoire.

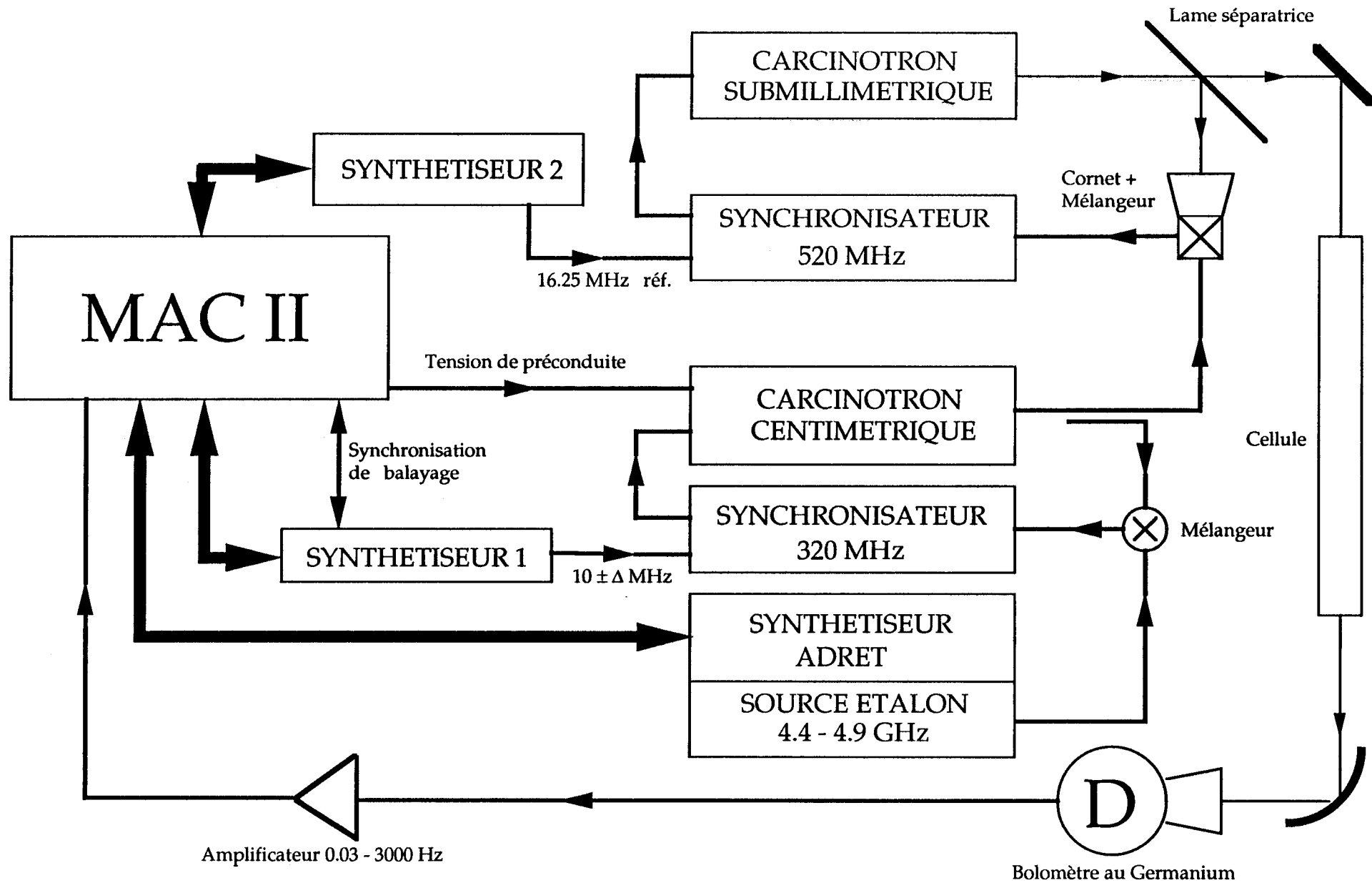


Figure III-4: Spectromètre Submillimétrique à Détection Bolométrique

b) Le traitement du signal :

Le moyennage sert à extraire le signal du bruit. Il faut aussi éliminer la ligne de base due aux ondes stationnaires présentes entre la source et le détecteur et qui créent une variation de la puissance du rayonnement détectée sur la largeur de la gamme de balayage. Cette ligne de base est calculée par régression polynomiale utilisant des points de part et d'autre du signal d'absorption.

Grâce au logiciel le signal moyenné est corrigé de sa ligne de base à la visualisation pendant la phase d'acquisition. Pendant la phase de traitement, on peut disposer du signal non traité pour recalculer la ligne de base en fonction de la position de la raie : la correction de ligne de base entraîne une déformation du sommet de la raie si celle-ci est décentrée et une erreur dans la mesure de la fréquence.

Sont aussi disponibles, les procédures de lissage, filtrage et mesure de la fréquence des raies d'absorption.

Le détecteur est un bolomètre au Germanium construit par QMC Instrument. Le rayonnement est couplé au semi-conducteur par un cône de Winston, dispositif achromatique conçu pour collecter toute la radiation et la diriger dans une cavité où est placé le détecteur [Annexe 4]. Le rayonnement est focalisé par un miroir parabolique hors axe de focale 50 mm construit au laboratoire selon la méthode d'Erickson [79 ERI].

Deux filtres sont placés devant le cône pour éliminer les radiations parasites et augmenter la tenue au froid du détecteur.

Les caractéristiques électriques et optiques du détecteur sont résumées ci-dessous :

- N.E.P. électrique : $2 \cdot 10^{-13} \text{ W} \cdot \text{Hz}^{1/2}$
- Bande passante électrique : 185 Hz à -3 db
- Bande passante optique : $5\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$ (150 - 12000 GHz)
- Cône de Winston :
 - . $F_T = 3,5$ (angle d'ouverture $\cong 8$ degrés)
 - . diamètre d'entrée = 15 mm
 - . diamètre de sortie = 2,2 mm

La puissance incidente ne peut excéder $20 \mu\text{W}$, puissance au-delà de laquelle le détecteur présente un comportement non linéaire et perd en sensibilité.

3.2. - Spectromètre submillimétrique à détection superhétérodyne (figure III - 5)

Le principe de ce spectromètre a été décrit précédemment [89 BOU]. Son originalité réside dans la détection superhétérodyne d'un signal de fréquence élevée.

Certaines améliorations de la version originale concernant l'oscillateur local, le couplage optique et le récepteur ont été menées afin de diminuer les pertes introduites par les dispositifs quasi-optiques et d'optimiser la détection d'un signal très faible (-50 dbm environ).

Nous présentons maintenant ces modifications :

3.2.1. - L'oscillateur local

Pour avoir une bonne détection, il est nécessaire de disposer d'une puissance d'oscillateur local élevée et stable sur une grande période. Actuellement la seule source cohérente disponible à des fréquences supérieures à 800 GHz est un laser moléculaire optiquement pompé par un laser à gaz carbonique. Puissance et stabilité sont alors des propriétés dépendant de manière sensible de la qualité du faisceau de pompe infrarouge.

a) Le laser à gaz carbonique

Le laser CO₂, le PL6, est commercialisé par Edimburgh Instrument. C'est un résonateur plan-concave en forme de U. Chacune des deux sections où se produisent les décharges est constituée d'un tube refroidi d'une longueur de 154 cm et dont les parois internes sont profilées afin d'éliminer les modes transverses indésirables. Les extrémités basse tension des deux tubes sont terminées par une chambre à vide où se trouvent les deux miroirs qui complètent la cavité. Toutes les optiques sont tenues dans un support en invar si bien que la cavité, longue de 388 cm, est dans son ensemble mécaniquement rigide et thermiquement stable.

A une des extrémités de la cavité, un réseau de diffraction (90 traits/mm ; angle de blaze pour 10 μm) est tenu dans une monture refroidie. Le coupleur de sortie est un miroir semi-réfléchissant (coefficient de réflexion : 60 %), de rayon de courbure égal à 20 mètres, placé dans une céramique piezo électrique permettant un réglage fin de la longueur de cavité.

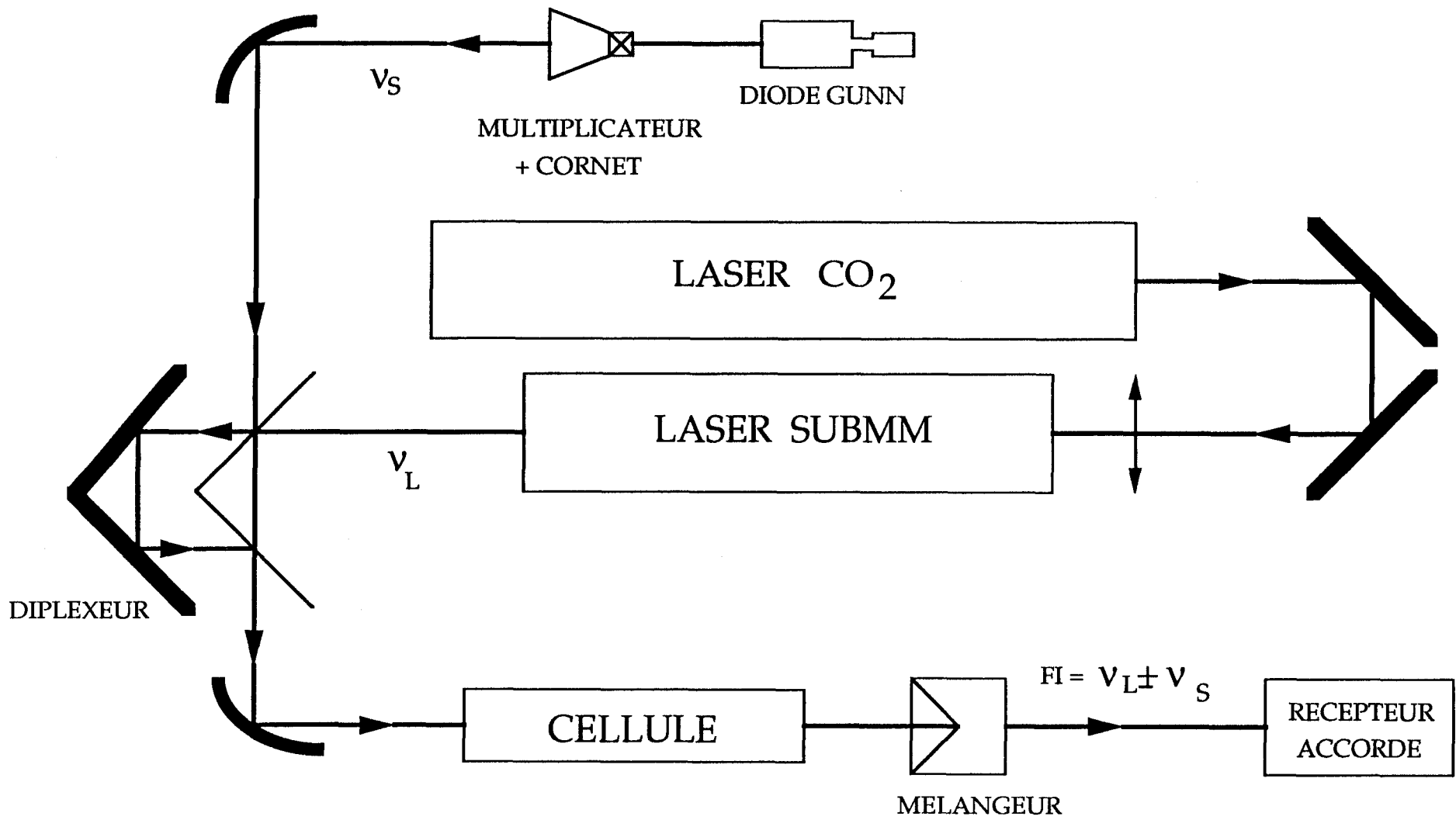


Figure III-5: Spectromètre Submillimétrique à Détection Superhétérodyne

L'excitation du mélange gazeux (Hélium - Azote - Dioxyde de Carbone) est fournie par une alimentation à découpage qui délivre une tension de 40 kV et un courant de 40 mA dans chacun des tubes. A partir de cette alimentation, il est possible également de moduler la décharge avec un générateur basse fréquence évitant ainsi l'utilisation d'un hacheur mécanique pour détecter le rayonnement submillimétrique.

Le faisceau, faiblement divergent, a une puissance élevée pouvant atteindre 200 Watts sur les raies les plus intenses. La polarisation du champ émis est rectiligne. Le mode est supposé être à 90 % TEM₀₀. Cependant à l'endroit du couplage du faisceau infrarouge dans la cavité submillimétrique distant de deux mètres environ du PL6, il subsiste encore des modes supérieurs augmentant la taille du faisceau et rendant donc son couplage plus délicat.

b) Le laser submillimétrique

Il est formé d'une cavité guide d'onde plan-plan munie d'un tube de quartz de 1,60 m de long et 35 mm de diamètre. Le rayonnement infrarouge est focalisé à l'intérieur de cette cavité à travers un trou de 4,5 mm percé au centre de l'un des miroirs. Le couplage de la cavité avec l'extérieur est assuré par une grille capacitive mise au point au laboratoire [88 CHE]. Son action, grâce à sa haute réflectivité de la radiation infrarouge et sa transmissivité partielle dans l'infrarouge lointain, est identique à celle d'un filtre passe-bas. L'efficacité du couplage peut être optimisée. Enfin la divergence du faisceau submillimétrique est plus faible qu'avec un coupleur à trou, celui-ci créant une importante diffraction.

Plusieurs solutions se sont présentées pour le couplage de la radiation de pompe dans la cavité submillimétrique. La première utilise deux lentilles dans le but d'éviter les pertes par diffraction dans le trou de couplage et d'obtenir une divergence du faisceau infrarouge pour que celui-ci ait une taille égale à celle du tube à l'autre extrémité de la cavité [86 PIA] [87 MAR]. Ces conditions nécessitent d'optimiser les distances réseau - 1^{ère} lentille, 1^{ère} lentille - 2^{ème} lentille et 2^{ème} lentille - trou de couplage. Ces réglages sont très critiques avec la difficulté supplémentaire de l'alignement des optiques qui est toujours délicat. De plus l'emploi d'éléments de transmission, même traités par une couche antireflet, n'empêche pas une partie (1 - 2 % estimé) de la puissance de retourner vers le laser CO₂ et de créer une instabilité d'autant plus grande que le faisceau est puissant.

Une deuxième technique est l'emploi d'un guide d'onde en alumine qui nécessite l'usage d'une seule lentille. Les premiers tests ont montré qu'il était possible de transmettre plus de 95 % de la puissance à la condition que le mode transverse du faisceau soit TEM₀₀. Nous avons abandonné cette solution par crainte de la forte puissance du PL6 qui provoquerait un échauffement préjudiciable du guide d'onde.

Nous avons adopté une solution intermédiaire en focalisant le faisceau infrarouge par une seule lentille ($f = 290$ mm) sur le trou de couplage de 4,5 mm. Les retours de puissance vers le laser CO₂ sont diminués. Le faisceau diverge très vite mais la stabilité du rayonnement submillimétrique n'est pas affectée ni sa puissance.

La partie du domaine submillimétrique étudiée ($\nu \leq 1200$ GHz) est couverte de manière discrète et les possibilités d'accord sont seulement de quelques GigaHertz autour de la fréquence centrale. Il est donc nécessaire d'utiliser un grand nombre de transitions actives et intenses.

Jusqu'ici les émissions dont nous disposions permettaient d'étudier environ 5 % du spectre. Nous en avons observé depuis un grand nombre grâce au dispositif que nous venons de présenter. Toutes ne sont pas utilisables dans une expérience d'hétérodynage car leur puissance est trop faible. Cependant nous pouvons maintenant analyser le spectre presque totalement jusqu'à 1000 GHz.

3.2.2. - Propagation des rayonnements issus de la source et de l'oscillateur local

a) La source submillimétrique accordable :

Il s'agit d'une diode Gunn dont la fréquence est multipliée par une diode Schottky. La puissance des rayonnements émis (harmoniques de la fréquence source) est très faible dès que le rang d'harmonique est élevé : l'atténuation est de 10 db pour l'harmonique 2 et 5 db par rang supplémentaire. Ces signaux générés par le multiplicateur sont émis en même temps par un cornet conique réalisé par Custom Microwave (diamètre d'entrée = 25 mm ; longueur = 100 mm).

D'après le constructeur, le lobe principal de radiation d'un cornet conique est elliptique en coupe transverse avec une largeur de faisceau dans le plan H 1,25 fois plus grande que celle dans le plan E. L'ouverture à -3db est donnée par :

$$* 69 \frac{\lambda}{D} \text{ degrés dans le plan H}$$

$$* 55 \frac{\lambda}{D} \text{ degrés dans le plan E}$$

où λ est la longueur d'onde et D le diamètre d'ouverture du cornet.

En raison de la faible différence de largeur dans les plans E et H on peut considérer que le faisceau issu du cornet a une structure gaussienne. L'étendue du faisceau minimum ("beam waist") est

$$w_{0,H} = 0,31 D$$

et est indépendante de la fréquence.

Le lieu où la taille du faisceau est $w_{0,H}$ (ie : centre de courbure de l'onde sphérique (en champ lointain)) peut être situé derrière l'ouverture du cornet.

Une expression approchée de gain du cornet conique est [82 GOL]

$$G(\text{db}) \cong 20 \log \left(\frac{2\pi w_{0,H}}{\lambda} \right)$$

Pour décrire la propagation du faisceau sortant du cornet, nous allons utiliser les formules de l'optique gaussienne [Annexe 5]. La divergence d'un faisceau gaussien est inversement proportionnelle à la fréquence. Les rayonnements issus du cornet correspondant à des harmoniques élevés sont donc moins divergents que ceux de faible fréquence.

b) Le diplexeur :

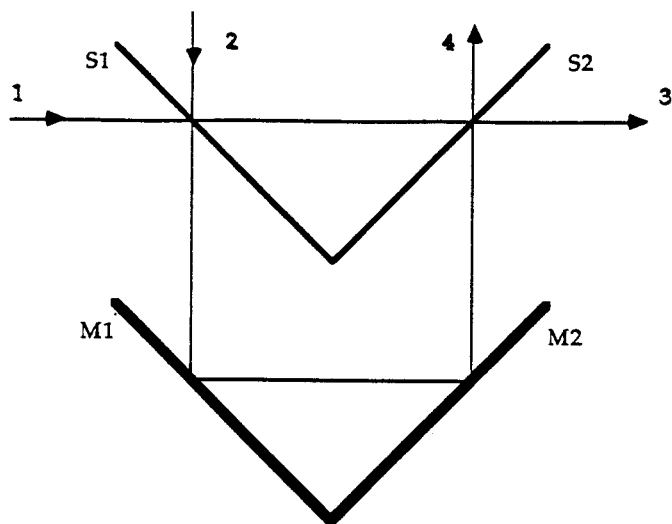
Le couplage sur un mélangeur du rayonnement étudié avec celui provenant de l'oscillateur local est très important dans notre expérience.

La technique la plus simple utilise une lame séparatrice. Elle entraîne malheureusement la perte de 50 % de la puissance de chacun des faisceaux, perte qui peut être réduite à 25 % mais qui reste trop importante compte tenu du faible niveau des signaux.

Pour palier cet inconvénient, un dispositif a été proposé par Martin et Puppelt [69 MAR] : le diplexeur. Il possède quatre voies entrées-sorties. Le faisceau à l'entrée est divisé en deux par un séparateur et reformé à la sortie [Figure III - 6].

Le diplexeur peut être utilisé comme interféromètre à division d'amplitude (séparateur = lame de mylar) ou comme interféromètre polarisant (séparateur = polariseur incliné à 45° par rapport à la polarisation incidente). Ce dernier est surtout efficace dans les expériences de bandes latérales où le filtrage de la porteuse doit être important [85 FAR] [87 BUS].

Dans une expérience d'hétérodynage, les conditions d'utilisation correspondent à un passage simultané du rayonnement submillimétrique et du rayonnement accordable. Si le couplage est optimisé, la transmission est en théorie de 100 % pour chacun des deux faisceaux.



M1, M2: Miroirs mobiles

S1, S2: Lames séparatrices

FIGURE III-6 : Schéma du Diplexeur

La voie 1 → 3 est idéale pour être le chemin suivi par le signal en raison des faibles pertes sur la lame séparatrice [Annexe 6]. L'oscillateur entre par la voie 2, la voie 3 conduisant les deux rayonnements vers le mélangeur. Cette disposition permet en outre la rejection vers la voie 4 du bruit de l'oscillateur local aux fréquences du signal et image.

Pour des raisons de diffraction, le diamètre d'entrée des voies de diplexeur doit avoir une valeur minimale égale à 30λ environ. Une bonne recombinaison des faisceaux transmis et réfléchis en sortie de diplexeur nécessite que le diamètre minimum du faisceau, w_0 , vérifie la relation [79 ERI].

$$w_0 \geq 5 \sqrt{\frac{\Delta \cdot \lambda}{2\pi}}$$

où $\Delta = 2x$ est la différence de marche introduite par le diplexeur. Cela signifie aussi que la divergence θ du faisceau doit être telle que

$$\theta \leq \frac{2 w_0^2}{25 \Delta}$$

Pour respecter cette condition, les faisceaux issus du cornet et de l'oscillateur local, de divergences à peu près égales, sont réfléchis vers le diplexeur par des miroirs paraboliques hors axe de focale 150 mm.

A la sortie du diplexeur les deux faisceaux se propagent dans la même direction à travers la cellule d'absorption.

c) La cellule

Elle est constituée d'un tube de pyrex surdimensionné, long de 150 cm. Les faisceaux sont faiblement guidés en raison de son grand diamètre (40 mm).

La cellule est fermée par deux feuilles de mylar placées à incidence de Brewster (l'incidence normale entraîne une perte estimée à 30 %).

d) Le mélangeur

Il est constitué d'une diode à pointe de technologie Schottky associée à une antenne de réception placée dans un réflecteur trièdre commercialisé par la société Farran.

Le diagramme de rayonnement du mélangeur est constitué d'un lobe principal suivant lequel doit être dirigé le faisceau éclairant la diode (figure III - 7). Le champ électrique doit se trouver dans le plan de réception défini par la direction de l'antenne et le vecteur d'onde du rayonnement (figure III - 8). Le mélangeur est donc placé de façon à recevoir l'onde submillimétrique dans la configuration de polarisation imposée par le diplexeur.

Après la cellule les rayonnements arrivent avec un diamètre de 4 cm environ sur un miroir ellipsoïdal de focale 50 mm, dernière optique avant le mélangeur. Les faisceaux focalisés sont plus larges que le lobe de réception de l'antenne, causant une perte, la plus importante sur l'ensemble du chemin optique, évaluée à 30 %. Ce problème peut cependant être résolu soit en utilisant un miroir de focale plus longue, soit en réduisant la taille des faisceaux.

3.2.3. - Le récepteur :

Le mélangeur hyperfréquence sur lequel s'effectue le battement entre le signal source et le rayonnement issu de l'oscillateur local est le premier élément du récepteur. Le signal issu de ce battement est observé selon les conditions expérimentales entre - 40 dbm et - 50 dbm (10 - 100 nW) et doit donc être amplifié. Un premier amplificateur couvre la bande 2 - 4 GHz et a un gain de 38 db. Un second opère entre 4 et 8 GHz et son gain est de 26 db.

Un deuxième mélangeur permet un nouveau changement de fréquence, laquelle est égale à la fréquence d'accord du second étage d'amplification qui suit. Les pertes de conversion occasionnées varient de 4,5 à 7,5 db selon la fréquence (figure III - 9 a). Elles ne dépendent plus de la puissance d'oscillateur local à partir du moment où celle-ci est supérieure à 4 dbm (2,5 mW) (figure III - 9 b).

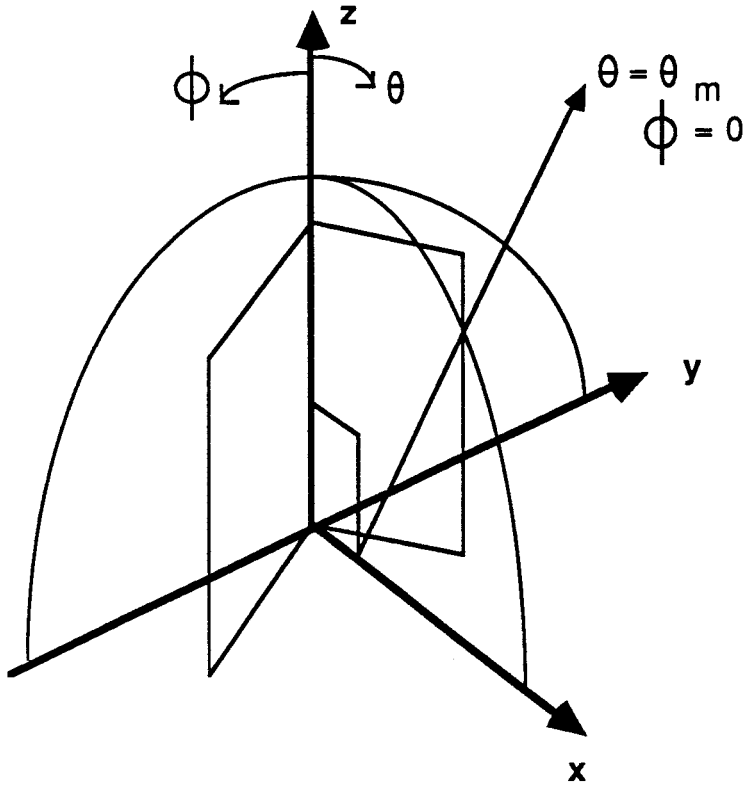


Figure III - 7 : Orientation du lobe d'antenne

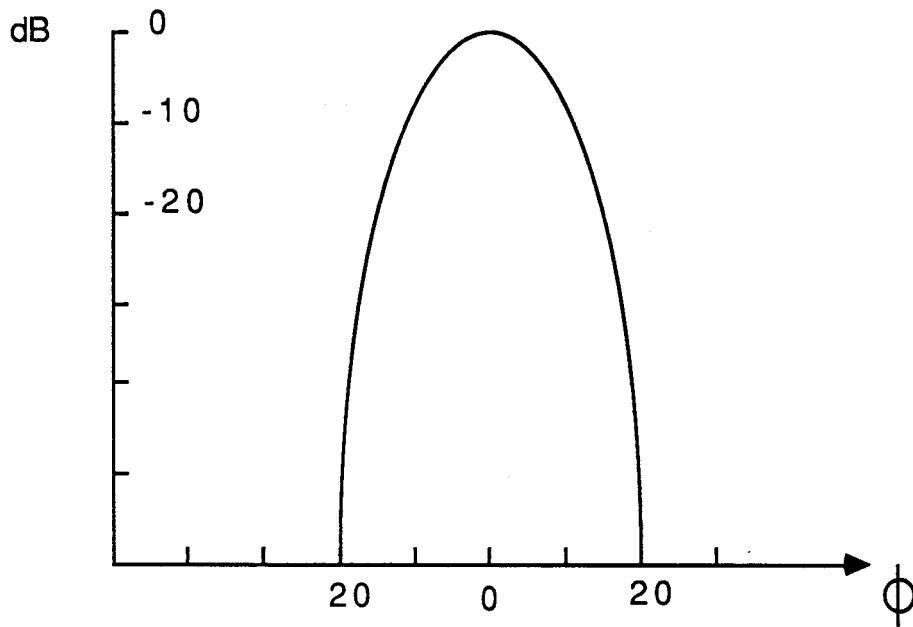


Figure III - 8 : Variation du champ en fonction de l'angle ϕ dans le plan défini par $\theta = \theta_m$

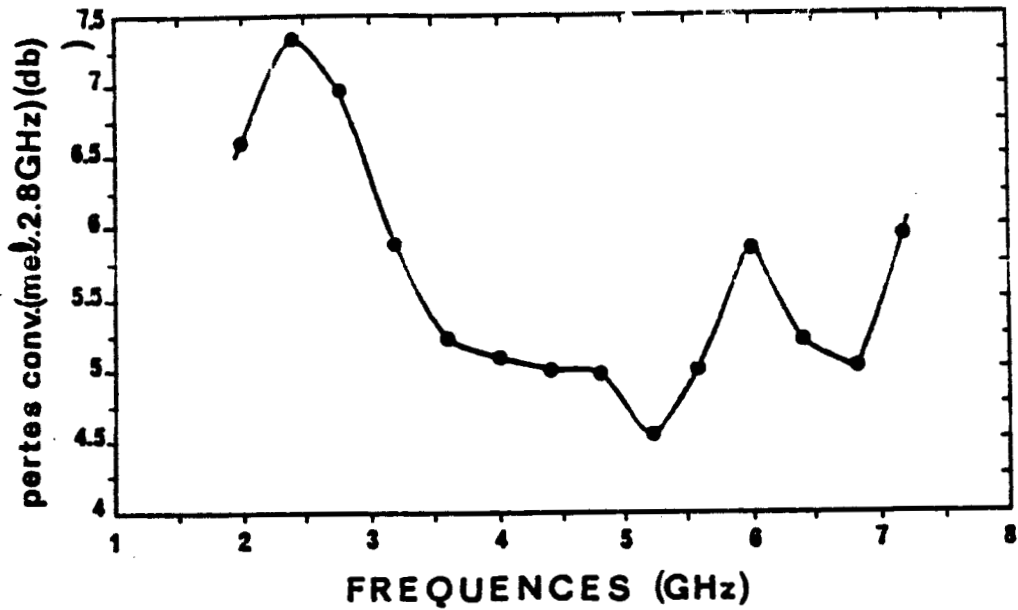


Figure III - 9a)

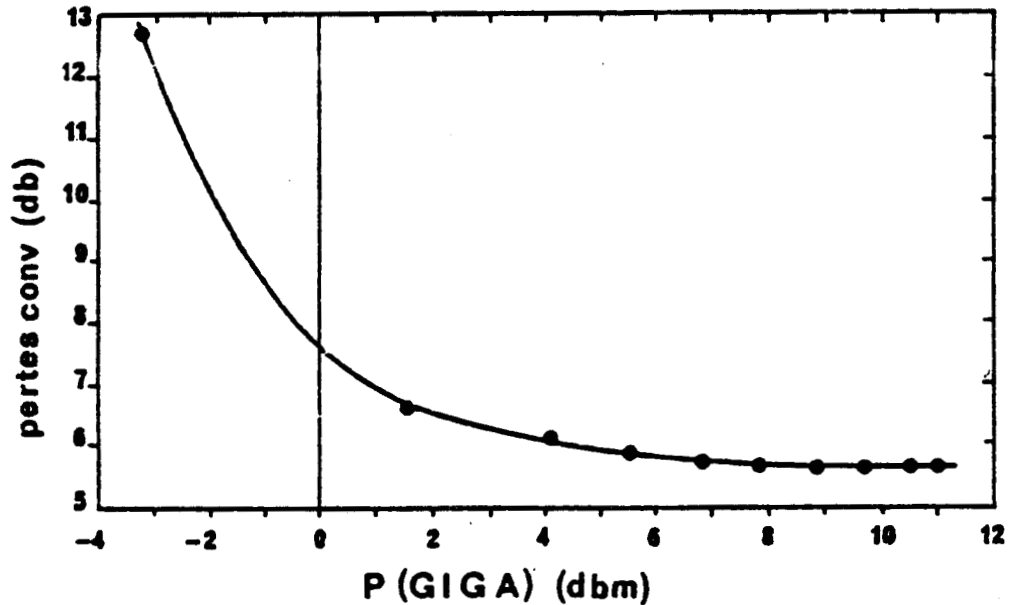


Figure III - 9b)

Figure III - 9 : Pertes de conversions occasionnées lors du second changement de fréquence :

a) en fonction de la fréquence (la fréquence

intermédiaire est constante à 590 MHz)

b) en fonction de la puissance d'oscillateur local.

L'oscillateur local est une source Giga Instrument émettant entre 2 et 8 GHz. Il est asservi à 590 MHz par un synchronisateur pour que la fréquence intermédiaire n° 2 demeure constante.

Le récepteur accordé à 590 MHz est similaire à celui décrit dans [82 BUR]. Il est constitué de trois amplificateurs et d'une diode détectrice. Les deux premiers amplificateurs, large bande, ont un gain fixe [MITEQ AFS 30 : gain = 42 db ; MITEQ AM - 3A - 0510 : gain : 39 db]. Le troisième a un gain variable. Sa bande passante est de 5 MHz. Elle est de ce fait celle de l'ensemble de la chaîne d'amplification. La température de bruit de cette dernière a été mesurée à 87 K, soit un facteur de bruit F égal à 1,29. Ce paramètre est très proche de la valeur annoncée par le constructeur ($F = 1,2$) compte tenu de la précision des mesures estimée à 10 %.

En résumé, le spectromètre submillimétrique à détection superhétérodyne a gagné en stabilité et en sensibilité :

- stabilité : la puissance d'oscillateur local est constante sur une grande période relativement au temps d'une expérience (balayage d'une bande de fréquence de quelques MegaHertz ; moyennage).

- sensibilité : le gain de puissance d'oscillateur local, le meilleur couplage des rayonnements sur le mélangeur et la qualité du récepteur superhétérodyne permettent d'observer des transitions de très faible intensité. Ainsi la structure quadrupolaire des transitions $J = 46 \leftarrow 45$, $K = 15$ a été observée alors qu'elle n'avait pu l'être avec la précédente version du spectromètre.

CHAPITRE D

ANALYSE DU SPECTRE ROTATIONNEL DE L'ACETONITRILE - d_3

Nous présentons dans ce chapitre les résultats obtenus à l'issue de notre étude du spectre de rotation de CD_3CN .

Certains ont fait l'objet de publications rassemblées dans ce mémoire. Elles traitent de l'identification des transitions de l'état fondamental de vibration et des états excités les plus peuplés $\nu_8 = 1$ et $\nu_8 = 2$. Ces états sont en outre isolés en première approximation.

Nous nous consacrons ensuite aux états moins peuplés et perturbés. L'analyse des spectres de J faibles est d'abord abordée suivie de celle des spectres millimétriques et des interactions proprement dites.

Auparavant et afin de montrer les difficultés d'une telle entreprise, nous analysons les perturbations sur l'état $\nu_4 = 1$ de CH_3CN .

I - Le spectre submillimétrique de CD_3CN

Le spectre rotationnel avait déjà été mesuré jusqu'à 240 GHz ($J \leq 14$) [79 DEM]. Nous avons complété l'étude par des mesures de 390 GHz ($J = 25 \leftarrow 24$) à 1030 GHz ($J = 66 \leftarrow 65$).

Contrairement à CH_3CN où même une constante octique de distorsion centrifuge L_{JJJK} a pu être déterminée [88 BRO], il n'a pas été possible de préciser exactement la valeur de la constante sextique H_J . Une estimation montre que la contribution de H_J aux fréquences mesurées les plus élevées est de l'ordre de grandeur de la précision expérimentale. Ceci peut expliquer l'impossibilité de déterminer H_J .

Dans la publication qui suit sont présentées les transitions de J supérieurs à 43 mesurées avec le spectromètre submillimétrique accordable mis au point par Piau et Coll [87 PIA]. L'accordabilité est alors de 2 à 4 GHz autour de chaque fréquence d'émission du laser infrarouge lointain.

Avec le spectromètre submillimétrique décrit dans le chapitre précédent, il est possible de balayer de 2 à 8 GHz autour de la fréquence laser. Nous avons alors mesuré les transitions :

$J = 44 \leftarrow 43$	$K = 15$	$\nu = 688425.167 \text{ MHz}$
	$K = 16$	$\nu = 688132.233 \text{ MHz}$
	$K = 17$	$\nu = 687821.337 \text{ MHz}$
	$K = 18$	$\nu = 687491.877 \text{ MHz}$

NOTES

The Submillimeter-Wave Spectrum of CD₃CN

Acetonitrile-*d*₃ (CD₃CN) is a light molecule with a large dipole moment: $\mu = 3.919$ D (*1*). Since many overlapping fundamental and hot bands are active at $10 \mu\text{m}$ (*2*), this molecule should be a good candidate to produce far-infrared emissions when pumped by a CO₂ laser. In fact laser action was only reported by Dyubko and Fesenko (*2, 3*). More generally, the vibrational and rotational spectra of this molecule have been very little studied (*2*). To assign submillimeter-wave emissions and high-resolution vibrational spectra without ambiguity, it is very useful to have at one's disposal accurate rotational parameters. The ground state rotational spectrum of CD₃CN has been already measured up to 240 GHz ($J \leq 14$) (*4*), but it is not yet sufficient to determine very accurate centrifugal distortion constants, especially the sextic ones.

Recently, the far-infrared rotational spectrum of CH₃CN has been investigated, both by Fourier spectroscopy up to $J = 90$ (*5*) and by submillimeter-wave spectroscopy up to $J = 68$ (*6*). This permitted the accurate determination of the sextic constants H_J , H_{JK} , and H_{KJ} , and even of an octic constant L_{JJJK} . To study the dependence of the sextic constants on isotopic substitution it would be interesting to determine them accurately for CD₃CN.

The aim of the present work was to measure the submillimeter-wave rotational spectrum of CD₃CN and to derive accurate rotational and centrifugal distortion constants.

TABLE I

Newly Observed $J + 1 \leftarrow J$ Transitions of CD₃CN (MHz)

J	K	Exp.	e.-c.	J	K	Exp.	e.-c.
14	0	235 702.240	0.003	43	6	690 219.100	0.384
14	1	235 698.880	-0.045	43	7	690 095.600	0.672
14	2	235 688.940	-0.050	43	8	689 952.900	0.726
14	3	235 672.440	0.006	43	9	689 791.200	0.712
14	4	235 649.280	0.018	43	10	689 610.700	0.794
14	5	235 619.440	-0.038	43	11	689 411.700	1.227
14	6	235 583.040	-0.049	43	12	689 192.800	0.566
14	7	235 540.140	0.037	43	13	688 956.000	0.759
14	8	235 490.520	-0.011	45	13	720 183.200	-0.042
14	10	235 371.630	-0.045	45	14	719 916.600	0.146
14	11	235 302.370	-0.048	45	15	719 630.300	0.079
14	14	235 055.510	-0.020	48	0	768 782.400	-0.757
24	0	392 726.765	0.137	48	1	768 771.800	-0.789
24	1	392 721.288	0.156	48	2	768 740.500	-0.387
24	2	392 704.735	0.091	48	3	768 687.700	-0.359
24	3	392 677.237	0.068	48	4	768 613.600	-0.518
24	4	392 638.758	0.045	48	5	768 518.400	-0.680
24	5	392 589.216	-0.068	48	6	768 402.400	-0.569
24	6	392 528.937	0.042	48	7	768 265.400	-0.411
24	9	392 282.163	0.050	48	8	768 107.100	-0.539
24	12	391 937.378	0.040	48	9	767 928.200	-0.290
24	14	391 653.374	-0.020	48	10	767 727.200	-1.206
24	15	391 495.265	-0.025	48	11	767 506.800	-0.636
24	18	390 957.019	0.126	48	12	767 265.000	-0.630
24	21	390 323.187	-0.092	65	7 1	033 397.400	0.436
43	0	690 562.200	0.358	65	8 1	033 188.900	0.430
43	1	690 552.500	0.195	65	9 1	032 952.400	0.072
43	2	690 523.700	0.007	65	10 1	032 689.000	0.405
43	3	690 476.400	0.384	65	11 1	032 397.200	-0.136
43	4	690 409.700	0.418	65	12 1	032 078.200	-0.420
43	5	690 323.700	0.191	65	13 1	031 732.200	-0.325

TABLE II

Ground State Molecular Constants and Correlation Coefficients for CD₃CN

B/MHz	7857.98361(28)	1.000				
D _J /kHz	2.76083(28)	0.489	1.000			
D _{JK} /kHz	110.6635 (60)	0.636	0.112	1.000		
H _{JK} /Hz	0.5882 (28)	0.435	0.852	0.213	1.000	
H _{KJ} /Hz	2.115 (22)	0.298	-0.209	0.792	-0.212	1.000
No. Data	105					

Standard deviation in parentheses, shown in units of the last digit.

The lines at 392 GHz were measured with a source-modulated spectrometer using a phase-stabilized submillimeter BWO (Thomson) as source and a He-cooled InSb bolometer as detector. The accuracy of the measurements is better than 100 kHz.

The other lines were measured with the submillimeter-wave spectrometer previously described in Ref. (7). The tunable submillimeter-wave radiation is produced by the nonlinear 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 superheterodyne detection. Both mixer and heterodyne detector are corner cube Schottky diodes. The following emissions of CH₂F₂ were used: 689.2551 GHz pumped by the 9R06 CO₂ line, 716.7433 GHz pumped by the 9R12 line, and 1035.5527 GHz pumped by the 9P04 line. The 761.6083-GHz emission of H¹³COOH pumped by the 9R18 CO₂ line was also used. The accuracy of the measurements is about 500 kHz.

The newly measured frequencies are listed in Table I.

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

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

A weighted least-squares program was used to fit the experimental frequencies. The measurements of Ref. (4) were also taken into account. The parameters derived from the fit are given in Table II. A tentative attempt to determine H_J gives $H_J = -0.026(88)10^{-3}$ Hz and increases the reduced χ^2 of the fit. Clearly H_J is not determinable from the experimental data of Table I, although it could be easily determined from similar data for CH₃CN (6). The influence of the isotopic substitution on the sextic constants has been little investigated. In order to give an estimate of H_J , let us consider as an example the case of methyl iodide which was previously studied (8): $H_J(\text{CH}_3\text{I})/H_J(\text{CD}_3\text{I}) = 2.26$. This ratio is near the value $[B(\text{CH}_3\text{I})/B(\text{CD}_3\text{I})]^3 = 1.92$ which should be obtained in the diatomic approximation. If we adopt this ratio of 2.26 with $H_J(\text{CH}_3\text{CN}) = -0.203 \times 10^{-3}$ Hz, we obtain $H_J(\text{CD}_3\text{CN}) \approx -0.09 \times 10^{-3}$ Hz. The contribution of H_J to the frequencies of the $J = 66 \leftarrow 65$ lines (the highest J measured) is then only 676 kHz, i.e., the same order of magnitude as the experimental accuracy. This could explain the failure of our attempt to determine H_J .

ACKNOWLEDGMENTS

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

REFERENCES

1. A. P. STEINER AND W. GORDY, *J. Mol. Spectrosc.* 21, 291-301 (1966).
2. M. INGUSCIO, in "Reviews of Infrared and Millimeter Waves" (K. J. Button, M. Inguscio, and F. Strumia, Eds.), Vol. 2, p. 193, Plenum, New York, 1984.
3. S. F. DYUBKO AND L. D. FESENKO, "Proceedings, 3rd Int. Conf. SUBMM Waves and Their Applications," p. 70, Guilford, University of Surrey, 1978.

4. J. DEMAISON, A. DUBRULLE, D. BOUCHER, J. BURIE, AND V. TYPKE, *J. Mol. Spectrosc.* **76**, 1-16 (1979).
5. M. CARLOTTI, G. DI LONARDO, L. FUSINA, AND B. CARLI, *J. Mol. Spectrosc.* **129**, 314-325 (1988).
6. F. X. BROWN, D. DANGOISSE, AND J. DEMAISON, *J. Mol. Spectrosc.* **129**, 483-485 (1988).
7. G. PIAU, F. X. BROWN, D. DANGOISSE, AND P. GLORIEUX, *IEEE J. Quantum Electron.* **QE-23**, 1388-1391 (1987).
8. G. WŁODARCZAK, D. BOUCHER, R. BOCQUET, AND J. DEMAISON, *J. Mol. Spectrosc.* **124**, 53-65 (1987).

F. X. BROWN
J. COSLEOU
D. DANGOISSE
J. DEMAISON
G. WŁODARCZAK

*Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne
Associé au CNRS
Université de Lille I, P5
F59655 Villeneuve d'Ascq, Cédex, France
Received September 16, 1988*

II - Analyse des espèces isotopiques et des états excités non perturbés

2.1. - Etat fondamental de vibration des espèces isotopiques

Les fréquences des isotopes $^{13}\text{CD}_3\text{CN}$ et $\text{CD}_3\text{C}^{15}\text{N}$ ont été mesurées. Les constantes sextiques ne sont pas aussi précises que celles de l'espèce mère. Dans un calcul de structure elles ne sauraient avoir aucune influence.

2.2. - Etat de vibration dégénéré $v_8 = 1$

La structure rotationnelle de l'état $v_8 = 1$ pour CD_3CN et $^{13}\text{CD}_3\text{CN}$ a été analysée jusqu'à 390 GHz. La ressemblance du spectre avec celui de CH_3CN identifié par Bocquet et Coll [88 BOC] a simplifié l'attribution des nombres quantiques aux transitions observées.

En plus des résultats présentés dans l'article qui suit, il nous a été possible, avec le spectromètre à modulation Stark de Valladolid, de mesurer des transitions caractérisées par $\Delta J = 0$, $\Delta K = \Delta \ell = \pm 2$ et dues à la résonance de type ℓ (cf Chapitre A § III-3).

Leur fréquence est donnée par :

$$\begin{aligned} \nu &= \frac{1}{2} \{ q_0 - q_1 J(J+1) + q_2 J^2(J+1)^2 \} (v+1) J(J+1) \\ &= \{ q_0 - q_1 J(J+1) + q_2 J^2(J+1)^2 \} J(J+1) \quad \text{puisque } v_8 = 1 \quad (\text{IV} - 1) \end{aligned}$$

En combinant ces fréquences avec celles mesurées dans le domaine millimétrique ($\Delta J = 1$, $\Delta K = \Delta \ell = 0$), nous avons déterminé très précisément les paramètres q_0 , q_1 , q_2 de dédoublement - ℓ (tableau IV 1 et 2).

Une étude analogue sur CH_3CN a été menée par Lafferty [68 LAF]. Cependant la constante q_2 n'a pu être déterminée car seulement 11 mesures de transitions directes de dédoublement - ℓ ont été effectuées avec une valeur maximum de J insuffisamment élevée ($J(\text{max}) = 34$).

J	ΔJ	f. exp.	e. -c.
1	1	56.18	0.04
8	1	252.84	0.00
9	1	280.84	0.06
17	1	504.91	- 0.02
24	1	699.85	0.01
30	0	13031.02	- 0.02
31	0	13896.93	0.02
32	0	14790.44	0.03
33	0	15711.53	0.00
34	0	16660.09	- 0.01
35	0	17636.13	- 0.02
45	0	28898.17	0.02
48	0	32805.37	- 0.01
49	0	34161.50	0.02
50	0	35544.49	- 0.01
51	0	36954.20	- 0.01
52	0	38390.62	- 0.02
53	0	39853.64	0.02

tableau IV - 1 : Transitions de dédoublement - ℓ
dans l'état $v_g = 1$ (en MHz)

q_0 (MHz)	14.0540943 (374)
q_1 (Hz)	45.6345064 (416)
q_2 (Hz)	0.1977 (106) 10^{-3}
σ (kHz)	22

tableau IV - 2 : Paramètres de dédoublement - ℓ
dans l'état $v_g = 1$

2.3. - Etat de vibration $v_8 = 2$

L'analyse du spectre de l'état doublement excité $v_8 = 2$ s'est avérée beaucoup plus difficile. Il aurait été possible de la commencer en utilisant les constantes de $v_8 = 1$ mais le paramètre $x_{\ell\ell}$, inconnu, a empêché une prédiction convenable du spectre.

En appliquant une méthode graphique semblable à celle proposée par A. Bauer [71 BAU], nous avons débuté une identification confirmée par la suite par un calcul de moindres carrés. Les paramètres sont déterminés avec une bonne précision.

The Rotational Spectrum of Methyl Cyanide- d_3 : Analysis of the Isotopic Species and the Low-Lying Excited States

J. COSLEOU, G. WLODARCZAK, J. BURIE, AND J. DEMAISON

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

The rotational spectrum of methyl cyanide- d_3 has been measured up to 400 GHz. The ground state spectra of the ^{13}C and ^{15}N isotopomers have been analyzed. These data have been used to notably improve the accuracy of the rotational and centrifugal distortion constants. The rotational spectra of the degenerate vibrational states $\nu_3 = 1$ and $\nu_3 = 2$ have also been analyzed. Accurate rotational, centrifugal distortion, and vibration-rotation interaction constants have been determined. © 1989 Academic Press, Inc.

INTRODUCTION

The rotational spectrum of CH_3CN (methyl cyanide) has already been extensively studied in its ground state (1) and in its low-lying excited states: $\nu_3 = 1, 2$ and $\nu_4 = 1$ (2). The spectra of the ^{13}C and ^{15}N isotopomers have also been studied in their ground vibrational states (3, 4). The situation is not so favorable for the perdeuterated species CD_3CN : the ground states of the isotopomers have been measured up to 240 GHz (3, 4), but only the $J = 2 \leftarrow 1$ transitions of the low lying excited states were measured (5). However, it would be very useful to determine accurate rotational constants for CD_3CN also and this could help in the analysis of the very complex vibrational spectra and in the identification of the submillimeter emissions (6). In fact, very few investigations of the high-resolution infrared spectrum at $10 \mu\text{m}$ have been published (see Ref. (6) for a review), the highest resolution work being that of Matsuura and Murata (7), who have measured the ν_6 band with a resolution of 0.08 cm^{-1} and have analyzed the Coriolis interaction between ν_3 and ν_6 . This lack of studies is probably due to the combined facts that the infrared spectrum is very complex at $10 \mu\text{m}$ (many overlapping and interacting fundamental and hot bands are active in that region: see for instance Fig. 1 of Ref. (8)) and that there is not much microwave information to help in the analysis.

This is the reason why we have undertaken the analysis of the rotational spectra of CD_3CN . The rotational ground state of the parent species CD_3CN was measured up to 1033 GHz in an unsuccessful attempt to determine the sextic constant H_J and its analysis was published separately (9).

The infrared spectrum of CD_3CN around $5 \mu\text{m}$ have very recently been measured at a resolution of 0.054 cm^{-1} by Fourier spectroscopy (10). The results of that analysis, when published, could be very useful to help to understand the infrared spectrum at $10 \mu\text{m}$.

EXPERIMENTAL DETAILS

The lines between 350 and 400 GHz have been measured with a source-modulated spectrometer using a phase-stabilized submillimeter BWO (Thomson-CSF) as source. 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 frequency after digital filtering.

Under 340 GHz the transitions were measured with a computer-controlled millimeter-wave spectrometer using superheterodyne detection. This spectrometer uses as source oscillator as well as local oscillator gunn diodes (40–70 GHz). For the harmonic generation as well as for the detection Schottky diodes are used. Details of an earlier version of this instrument are reported elsewhere (11).

The transitions $J = 1 \leftarrow 0$ of the states $v_8 = 1, 2$ were measured in Kiel by microwave Fourier transform spectroscopy (12). These frequencies were corrected for the quadrupole interaction.

The sample was purchased from Fluka Corp. (Milwaukee). All spectra were measured at room temperature and at pressures below 10 mTorr. The accuracy of the measurements depends on the line width (nonresolved quadrupole structure) and the S/N ratio. It is between 30 and 100 kHz.

ANALYSIS OF THE SPECTRA

Ground States

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

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

The newly measured frequencies of the ^{13}C and ^{15}N isotopic species are listed in Table I. A least-squares program was used to fit the experimental frequencies. The derived parameters are given in Table II. The constants of the parent species (9) are also listed for sake of comparison. The sextic constants H_{JK} and H_{KJ} are not accurately determined and should be considered only as fitting parameters.

 $v_8 = 1$ and $v_8 = 2$ States

For a degenerate excited state the diagonal matrix elements may be written (13, 14)

$$\begin{aligned} \langle JKI | H | JKI \rangle = & E_v + X_{II}I^2 + (B + B_3I^2)J(J + 1) + (A - B)K^2 - 2(A\zeta)KI \\ & - D_JJ^2(J + 1)^2 - D_{JK}J(J + 1)K^2 - D_KK^4 \\ & + H_JJ^3(J + 1)^3 + H_{JK}J^2(J + 1)^2K^2 \\ & + H_{KJ}J(J + 1)K^4 + \eta_JJ(J + 1)KI + \eta_{JJ}J^2(J + 1)^2KI + \eta_{JK}J(J + 1)K^3I \quad (2) \end{aligned}$$

ROTATIONAL SPECTRUM OF CD₃CN

49

TABLE I

Measured Rotational Frequencies (MHz) of ¹³C and ¹⁵N Isotopic Species of CD₃CN in the Ground Vibrational State

¹³ CD ₃ CN				CD ₃ ¹³ CN				CD ₃ C ¹⁵ N			
J	K	Fexp.	e.-c.	J	K	Fexp.	e.-c.	J	K	Fexp.	e.-c.
8	0	138 507.69	-0.08	8	0	141 265.54	-0.02	3	0	60 953.70	-0.10
8	1	138 505.86	0.02	8	1	141 263.61	0.03	3	2	60 950.28	-0.14
8	2	138 500.12	0.04	8	2	141 257.60	-0.06	3	3	60 946.20	-0.01
8	3	138 490.46	-0.01	8	3	141 247.74	-0.06	8	0	137 139.97	-0.05
8	4	138 476.98	-0.04	8	4	141 234.02	0.04	8	1	137 138.13	0.01
8	5	138 459.80	0.07	8	5	141 216.24	0.01	8	2	137 132.46	0.03
9	0	153 895.48	-0.02	9	0	156 959.60	-0.03	8	3	137 122.94	-0.01
9	1	153 893.36	0.00	9	1	156 957.32	-0.12	8	4	137 109.67	-0.01
9	2	153 886.96	0.00	9	4	156 924.46	-0.10	8	5	137 092.56	-0.06
9	3	153 876.32	0.04	9	5	156 904.92	0.09	8	6	137 071.80	0.02
9	4	153 861.36	0.02	9	6	156 880.85	0.12	9	0	152 375.84	0.00
9	5	153 842.14	0.00	9	7	156 852.32	0.06	9	1	152 373.76	0.03
9	6	153 818.77	0.09	9	8	156 819.33	-0.08	9	2	152 367.40	-0.01
9	7	153 791.04	0.07	9	9	156 782.19	-0.01	9	3	152 356.96	0.08
9	8	153 759.00	-0.01	13	0	219 728.53	-0.10	9	4	152 342.12	-0.02
9	9	153 722.78	-0.04	13	1	219 725.64	0.07	9	5	152 323.20	0.01
13	0	215 439.43	0.01	13	2	219 716.47	0.10	9	6	152 300.05	0.02
13	1	215 436.49	0.06	13	3	219 701.03	-0.01	9	7	152 272.72	0.04
13	2	215 427.46	-0.01	13	4	219 679.60	0.02	9	8	152 241.12	-0.02
13	3	215 412.55	0.01	13	5	219 652.00	0.00	9	9	152 205.44	0.02
13	4	215 391.61	-0.04	14	0	235 418.76	0.03	13	0	213 312.29	-0.04
13	5	215 364.78	-0.01	14	1	235 415.47	5.02	13	1	213 309.37	-0.01
13	6	215 331.98	0.00	14	2	235 405.60	0.01	13	2	213 300.50	-0.04
13	7	215 293.22	0.00	14	3	235 389.20	0.03	13	3	213 285.88	0.07
14	0	230 823.30	-0.03	14	5	235 336.64	-0.01	13	4	213 255.20	0.01
14	1	230 820.09	-0.04	14	7	235 257.84	-0.05	13	6	213 206.33	0.02
14	2	230 810.54	0.01	24	0	392 254.02	-0.05	13	7	213 168.04	-0.02
14	3	230 794.51	-0.03	24	1	392 248.59	-0.04	13	8	213 123.87	-0.08
14	4	230 772.14	-0.02	24	3	392 204.94	-0.10	13	9	213 073.99	0.01
14	5	230 743.44	0.05	24	5	392 118.02	0.14	14	0	228 544.44	-0.01
14	7	230 666.64	-0.09	24	7	391 987.14	-0.07	14	1	228 541.32	0.03
25	0	399 969.11	-0.09	24	9	391 812.99	-0.11	14	2	228 531.84	0.02
25	1	399 963.66	-0.02	24	10	391 709.75	-0.02	14	3	228 516.00	-0.04
25	3	399 919.70	0.18	24	11	391 595.67	0.04	14	4	228 494.02	0.06
25	4	399 881.03	0.12	24	12	391 470.75	0.07	14	5	228 465.54	-0.03
25	7	399 698.91	-0.10					14	6	228 430.86	-0.03
25	6	399 770.76	0.13					14	7	228 389.92	0.00
25	9	399 522.79	-0.08					14	8	228 342.75	0.08
25	10	399 418.35	-0.05					14	9	228 289.12	-0.03
25	12	399 176.89	0.10					14	12	228 090.54	-0.56
25	13	399 039.72	0.00					25	0	396 022.95	0.03
								25	1	396 017.59	0.12
								25	3	395 973.75	-0.17
								25	5	395 886.89	0.03
								25	6	395 826.96	-0.07
								25	8	395 674.84	-0.02
								25	9	395 582.48	-0.06
								25	10	395 479.54	0.12
								25	11	395 365.56	0.02
								25	12	395 240.88	-0.03

TABLE II

Ground State Molecular Constants for Methyl Cyanide-d₃

	CD ₃ CN	¹³ CD ₃ CN	CD ₃ ¹³ CN	CD ₃ C ¹⁵ N
B/MHz	7857.98361(28)	7695.30617 (66)	7848.53388(109)	7619.30697 (61)
D _J /kHz	2.76083(28)	2.65605(130)	2.76196(221)	2.57515(122)
D _{JK} /kHz	110.6635 (60)	106.886 (22)	109.748 (40)	105.464 (21)
H _{JK} /Hz	0.5882 (28)	0.547 (31)	0.611 (52)	0.560 (25)
H _{KJ} /Hz	2.115 (22)	2.25 (27)	1.25 (53)	1.89 (30)
No. Data	105	41	35	50
ρ(B, D _J) ^a	---	0.778	0.807	0.757

Standard deviation in parentheses, shown in units of the last digit.

a) greatest correlation coefficient.

TABLE III

Rotational Frequencies of CD₃CN in the $\nu_8 = 1$ State

J	K	l	Fexp.	e.-c.	J	K	l	Fexp.	e.-c.
0	0	-1	15 760.16	0.01	12	-6	-1	204 795.78	0.10
1	-1	-1	31 493.42	0.72	12	-3	-1	204 857.42	0.07
1	1	1	31 549.10	0.16	12	0	-1	204 845.18	0.00
1	0	-1	31 520.92	0.72	12	3	-1	204 808.48	-0.08
8	-7	-1	141 768.43	0.32	12	6	-1	204 712.17	-0.21
8	-4	-1	141 821.05	0.09	12	9	-1	204 563.45	-0.45
8	-1	-1	141 962.27	-0.05	12	12	-1	204 363.48	-0.51
8	2	-1	141 814.77	-0.02	12	10	1	204 502.57	-0.38
8	5	-1	141 759.80	-0.07	12	7	1	204 668.37	-0.27
8	8	-1	141 668.70	-0.04	12	4	1	204 782.30	-0.11
8	1	1	141 709.00	-0.38	12	2	1	204 871.32	0.08
8	-6	-1	141 789.88	3.26	12	5	1	204 821.47	0.08
8	-3	-1	141 831.12	0.07	12	8	1	204 727.64	0.12
8	0	-1	141 829.22	0.00	12	11	1	204 583.07	0.33
8	3	-1	141 800.51	-0.07	17	-1	-1	283 369.87	0.04
8	6	-1	141 733.46	-0.02	17	1	1	283 874.78	-0.02
8	-4	1	141 782.16	-0.08	17	-3	-1	283 624.93	0.05
8	-1	1	141 824.66	-0.01	24	-16	-1	392 627.43	0.07
8	2	1	141 838.51	0.02	24	-13	-1	393 068.56	-0.10
8	5	1	141 807.43	0.20	24	-10	-1	393 412.64	-0.19
8	8	1	141 743.03	0.39	24	-7	-1	393 660.42	-0.26
9	-7	-1	157 518.45	0.28	24	-4	-1	393 818.80	-0.16
9	-4	-1	157 577.17	0.11	24	-1	-1	394 184.80	-0.02
9	-1	-1	157 452.87	0.13	24	2	-1	393 751.56	0.03
9	2	-1	157 569.50	0.01	24	5	-1	393 612.17	0.22
9	5	-1	157 508.50	-0.14	24	8	-1	393 364.39	0.34
9	8	-1	157 407.47	0.00	24	11	-1	393 015.75	0.22
9	1	1	157 733.71	-0.04	24	14	-1	392 568.48	-0.08
9	-9	-1	157 457.55	0.40	24	17	-1	392 024.36	-0.03
9	-6	-1	157 542.29	0.13	24	1	1	393 484.95	-0.07
9	-3	-1	157 588.50	0.05	24	-15	-1	392 785.24	-0.01
9	0	-1	157 584.00	-0.82	24	-12	-1	393 193.90	-0.26
9	3	-1	157 553.70	-0.09	24	-9	-1	393 505.78	-0.25
9	6	-1	157 479.20	-0.15	24	-6	-1	393 722.49	-0.08
9	-7	1	157 445.54	-0.09	24	-3	-1	393 859.10	0.06
9	-4	1	157 533.39	-0.09	24	0	-1	393 743.70	-0.20
9	-1	1	157 580.31	0.01	24	3	-1	393 718.60	0.22
9	2	1	157 597.26	0.03	24	6	-1	393 540.86	0.13
9	5	1	157 511.79	0.08	24	9	-1	393 258.98	0.06
9	8	1	157 490.20	0.34	24	12	-1	392 877.67	0.27
12	-10	-1	204 636.94	0.24	24	15	-1	392 398.04	0.10
12	-7	-1	204 764.52	0.10	24	18	-1	391 821.94	0.00
12	-4	-1	204 841.79	0.04	24	-10	1	393 142.98	0.26
12	-1	-1	205 043.70	0.05	24	-7	1	393 458.20	0.17
12	2	-1	204 828.53	-0.02	24	-4	1	393 671.50	0.12
12	5	-1	204 750.17	-0.15	24	-1	1	393 766.59	-0.04
12	8	-1	204 618.86	-0.28	24	2	1	393 915.06	0.16
12	11	-1	204 435.86	-0.45	24	5	1	393 774.67	-0.20
12	1	1	204 678.64	0.11	24	8	1	393 588.32	-0.29
12	-12	-1	204 523.47	0.38	24	11	1	393 308.78	-0.10
12	-9	-1	204 685.10	0.15	24	14	1	392 932.35	0.00

TABLE IV

Rotational Frequencies (MHz) of ¹³CD₃CN in the $\nu_8 = 1$ State

J	K	l	Fexp.	e.-c.	J	K	l	Fexp.	e.-c.
8	-5	1	141 576.35	0.15	9	-1	1	157 375.42	-0.18
8	-2	1	141 630.66	-0.04	9	2	1	157 393.69	0.71
8	1	1	141 523.29	0.07	9	5	1	157 357.79	-0.16
8	4	1	141 637.35	-0.03	12	5	-1	204 484.84	-0.07
8	7	1	141 585.15	-0.02	12	1	1	204 409.67	0.02
8	-6	-1	141 606.28	-0.20	12	-6	-1	204 530.79	-0.33
8	-3	-1	141 647.55	0.27	12	-3	-1	204 592.66	0.79
8	0	-1	141 644.62	-0.34	12	3	-1	204 542.60	-0.02
8	3	-1	141 616.56	-0.04	12	6	-1	204 447.17	-0.07
8	-7	1	141 519.96	0.26	12	-7	1	204 403.81	0.08
8	-4	1	141 598.57	0.15	12	-4	1	204 516.67	-0.05
8	-1	1	141 640.39	-0.11	12	-1	1	204 575.01	-0.43
8	5	1	141 623.80	-0.05	12	5	1	204 556.40	-0.07
9	-4	-1	157 373.14	0.08	22	-8	1	361 452.75	-0.21
9	-1	-1	157 245.96	0.07	22	-5	1	361 679.30	-0.11
9	5	-1	157 304.58	0.02	22	1	1	361 555.12	-0.08
9	-6	-1	157 338.35	-0.25	22	7	1	361 723.46	0.08
9	-3	-1	157 384.53	0.27	22	0	-1	361 806.70	0.22
9	0	-1	157 379.42	-0.60	22	9	-1	361 356.79	3.16
9	3	-1	157 273.30	-0.04	22	-7	1	361 538.90	0.01
9	6	-1	157 275.54	0.11	22	2	1	361 945.25	-0.07
9	-4	1	157 329.22	0.02					

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

$$\langle JKI|H|JK' \pm 2, l \pm 2 \rangle = \frac{1}{4} \{q_0 - q_J J(J+1)\} \times \{J(J+1) - K(K \pm 1)\}^{1/2} \\ \times \{J(J+1) - (K \pm 1)(K \pm 2)\}^{1/2} \{v + l + 1 \pm 1\} (v - l + 1 \mp 1)^{1/2} \quad (3)$$

The q_0 parameter is the l -doubling constant as defined by Oka (15), and it is greater than Amat's l -doubling constant by a factor of 4. The relative phases of the basis functions used here are $\rho = \delta = 0$ following Yamada's definition (16). This nondiagonal matrix element is often treated by a perturbation calculation. But for the states considered, strong accidental resonances occur between low K levels of high J . This prevents the use of the perturbation method and the calculations were carried out by direct diagonalization of the Hamiltonian (14). The coefficients of the other off-di-

TABLE V
Rotational Frequencies (MHz) of CD₃CN in the $v_8 = 2$ State

J	K	l	Fexp.	e.-c.	J	K	l	Fexp.	e.-c.	J	K	l	Fexp.	e.-c.	J	K	l	Fexp.	e.-c.
0	0	0	15 802.90	0.00	9	-6	0	157 940.70	-0.01	17	1	-2	284 442.90	-0.15	21	-2	0	347 440.30	-0.13
0	0	2	15 803.50	-0.04	9	-3	0	157 984.10	0.03	17	4	-2	284 229.20	0.17	21	1	0	347 471.37	-0.22
2	-1	-2	47 406.80	0.08	9	0	0	158 011.80	-0.03	17	7	-2	284 059.20	-0.26	21	4	0	347 862.48	-0.10
2	-2	-2	47 414.20	0.16	9	2	2	158 041.10	-0.23	17	-9	0	284 068.00	0.20	21	7	0	347 327.23	0.13
2	0	0	47 408.40	0.11	9	-7	-2	157 988.10	-0.11	17	-6	0	284 263.30	-0.02	21	10	0	347 063.23	0.19
2	2	2	47 414.20	0.30	9	-4	-2	158 031.20	-0.27	17	-3	0	284 269.90	0.07	21	-9	2	346 941.88	-0.17
2	-1	-2	47 412.90	0.02	9	-1	-2	158 035.50	-0.31	17	0	0	284 351.60	-0.04	21	-6	2	347 216.47	0.17
2	2	-2	47 401.80	0.40	9	2	-2	157 913.60	-0.18	17	2	2	284 450.15	-0.02	21	-3	2	347 341.94	0.43
2	-2	0	47 406.00	0.39	9	5	-2	157 913.60	-0.27	17	-13	-2	283 965.05	-0.16	21	0	2	347 615.20	0.13
2	1	0	47 407.40	-0.22	9	8	-2	157 797.90	-0.21	17	-10	-2	284 186.40	-0.17	21	3	2	347 529.30	0.11
2	0	2	47 410.50	0.07	9	-8	0	157 876.60	0.30	17	-7	-2	284 356.90	-0.07	21	3	2	347 372.39	-0.67
3	-1	-2	63 218.70	-0.18	9	-5	0	157 969.30	-0.07	17	-4	-2	284 417.20	-0.02	21	9	2	347 329.30	0.11
3	-2	-2	63 218.70	0.50	9	-2	0	158 001.00	-0.03	17	-1	-2	284 432.70	-0.05	21	12	2	347 131.05	-0.02
3	0	0	63 210.60	0.04	9	1	0	158 009.20	-0.03	17	2	-2	284 035.30	-0.06	24	-14	-2	394 191.95	-0.05
3	3	0	63 202.60	0.32	9	4	0	158 061.10	0.03	17	5	-2	284 184.10	-0.06	24	-11	-2	394 532.54	0.08
3	2	2	63 218.70	0.15	9	7	0	157 910.60	0.25	17	8	-2	283 983.05	-0.25	24	-8	-2	394 775.45	0.08
3	-1	-2	63 216.90	-0.06	9	-9	2	157 750.20	-0.23	17	-11	0	283 905.90	0.24	24	-5	-2	394 922.33	0.11
3	2	-2	63 198.90	0.01	9	-6	2	157 879.60	-0.35	17	-8	0	284 138.20	0.02	24	-2	-2	395 024.30	0.32
3	-2	0	63 207.10	0.17	9	-3	2	157 963.90	-0.27	17	-5	0	284 332.80	-0.09	24	1	-2	395 051.20	0.05
3	1	0	63 209.70	0.04	9	0	2	158 029.30	-0.31	17	2	-2	284 324.20	0.01	24	4	-2	394 637.75	0.39
3	0	2	63 213.70	-0.09	9	3	2	158 036.90	-0.23	17	1	0	284 345.40	0.02	24	7	-2	394 425.39	0.22
3	3	2	63 218.70	0.68	9	6	2	158 006.80	-0.24	17	4	0	284 620.15	-0.06	24	10	-2	394 079.81	-0.28
8	-5	-2	142 220.80	-0.23	9	9	2	157 937.40	0.12	17	7	0	284 202.60	0.14	24	-12	0	394 105.95	0.22
8	-2	-2	142 238.20	-0.03	12	-11	-2	205 219.70	0.02	17	10	0	283 990.70	0.28	24	-9	0	394 462.60	-0.23
8	1	-2	142 220.80	0.09	12	-8	-2	205 345.20	0.16	17	-9	2	283 898.30	-0.40	24	-6	0	394 753.88	-0.31
8	2	-2	142 137.90	0.62	12	-5	-2	205 418.40	-0.47	17	-6	2	284 126.60	-0.13	24	-3	0	394 641.88	-0.23
8	4	-2	142 151.20	-0.04	12	-2	-2	205 448.40	0.05	17	-3	2	284 249.20	0.07	24	0	0	394 803.72	-0.59
8	7	-2	142 059.50	-0.01	12	1	-2	205 430.60	-0.09	17	3	2	284 428.90	0.07	24	2	2	394 936.78	-0.04
8	-6	0	142 148.30	0.39	12	4	-2	205 310.40	0.08	17	6	2	284 371.30	-0.12	24	-13	-2	394 316.35	0.00
8	-3	0	142 190.40	0.35	12	-6	0	205 316.60	0.35	17	9	2	284 244.50	-0.08	24	-10	-2	394 624.33	0.09
8	0	0	142 213.60	-0.01	12	-3	0	205 356.70	0.31	17	12	2	284 046.70	-0.19	24	-7	-2	394 834.99	0.16
8	2	2	142 233.90	-0.22	12	0	0	205 399.90	0.07	21	-11	-2	347 221.37	0.05	24	-4	-2	394 950.74	0.04
8	8	2	142 170.40	0.14	12	2	2	205 435.90	-0.04	21	-8	-2	347 434.70	0.12	24	-1	-2	394 985.94	-0.19
8	-7	-2	142 191.40	0.24	12	-10	-2	205 267.20	0.00	21	-5	-2	347 562.57	0.07	24	2	-2	394 344.39	-0.10
8	4	-2	142 230.10	3.10	12	-7	-2	205 375.40	0.04	21	-2	-2	347 580.31	0.03	24	5	-2	394 587.93	0.43
8	-1	-2	142 233.40	-0.17	12	-4	-2	205 432.10	-0.05	21	1	-2	347 650.20	-0.27	24	8	-2	394 322.63	0.25
8	5	-2	142 125.00	-0.07	12	-1	-2	205 439.50	-0.01	21	4	-2	347 332.70	0.39	24	11	-2	393 941.14	-0.39
8	8	-2	142 020.64	0.08	12	2	-2	205 221.60	0.07	21	7	-2	347 136.10	0.04	24	-11	0	394 234.64	-0.01
8	-5	0	142 173.10	0.17	12	5	-2	205 274.40	-0.08	21	10	-2	346 829.05	-0.42	24	-8	0	394 563.21	-0.35
8	2	0	142 204.30	0.06	12	8	-2	205 125.60	-0.07	21	-12	0	346 846.32	0.58	24	-5	0	394 880.52	-0.65
8	1	0	142 211.40	0.06	12	-5	0	205 357.90	0.33	21	-9	0	347 158.60	0.12	24	-2	0	394 752.09	-0.44
8	4	0	142 243.80	0.10	12	-2	0	203 384.30	0.32	21	-6	0	347 406.60	-0.20	24	1	0	394 792.22	-0.63
8	7	0	142 121.10	0.25	12	1	0	205 396.30	0.20	21	-3	0	347 356.30	0.06	24	4	0	395 270.95	0.01
8	-6	2	142 094.60	0.21	12	4	0	205 524.00	0.33	21	0	0	347 480.45	-0.12	24	7	0	394 353.45	-0.06
8	-3	2	142 171.40	-0.04	12	7	0	205 275.80	0.40	21	2	2	347 640.25	0.23	24	10	0	393 966.82	0.31
8	0	2	142 227.70	0.56	12	-6	2	205 231.20	0.01	21	-13	-2	347 030.97	-0.25	24	13	0	394 514.72	0.33
8	3	2	142 235.00	-0.03	12	-3	2	205 334.20	0.09	21	-10	-2	347 301.97	-0.01	24	-9	2	394 207.13	-0.03
8	6	2	142 208.00	-0.09	12	0	2	205 433.30	0.04	21	-4	-2	347 586.86	0.11	24	-6	2	394 634.02	0.41
9	-8	-2	157 964.90	-0.06	12	3	2	205 439.50	-0.33	21	-1	-2	347 612.34	0.15	24	0	2	394 995.50	0.13
9	-5	-2	158 021.20	-0.25	12	6	2	205 399.90	-0.06	21	2	-2	347 074.82	0.12	24	-3	2	394 307.13	-0.03
9	-2	-2	158 035.50	-0.20	12	9	2	205 308.90	-0.09	21	5	-2	347 283.53	0.17	24	3	2	394 705.29	0.09
9	1	-2	158 022.90	-0.26	17	-11	-2	284 120.60	-0.08	21	8	-2	347 044.34	-0.04	24	6	2	394 883.83	0.12
9	4	-2	157 942.30	-0.32	17	-8	-2	284 294.60	-0.10	21	-11	0	346 959.22	0.32	24	9	2	394 429.95	0.12
9	7	-2	157 841.00	-0.31	17	-5	-2	284 398.10	-0.03	21	-8	0	347 246.04	-0.10	24	12	2	394 429.95	0.09
9	9	0	157 838.50	0.37	17	-2	-2	284 417.20	-0.08	21	-5	0	347 506.41	-0.17	24	15	2	394 356.72	-0.09

agonal elements (13, 14) are not determinable from a pure rotational analysis and are not listed here. The axial rotational constant A and the centrifugal distortion constant D_K are not determinable from the experimental data. A was previously calculated through the analyses of the ν_5 , ν_6 , and $\nu_5 + \nu_6$ bands (17). The derived value $A = 2.63(2) \text{ cm}^{-1}$ was used in this work. For D_K we adopted the value calculated from the force field (8), $D_K = 643 \text{ kHz}$. These two parameters do not have much influence on the quality of the fit, but some parameters are sensitive to this choice: for $\nu_8 = 1$, $\partial(A\zeta)/\partial D_K = -6.2$ and $\partial(A\zeta)/\partial A = 1$, and for $\nu_8 = 2$, $\partial(A\zeta)/\partial A = 1$, $\partial X_{II}/\partial A = 1$, $\partial(A\zeta)/\partial D_K = -55$, and $\partial X_{II}/\partial D_K = 48.5$. It may be noted that the fits are slightly better with D_K fixed at zero. This could be explained by the fact that the value of η_K is not known, but is expected to be of the same order of magnitude as D_K , so these two constants may partially compensate for each other.

As the ν_8 fundamental occurs at only 334.8 cm^{-1} (8), its corresponding rotational spectra are intense. Furthermore, the assignment of the $\nu_8 = 1$ states (parent species and $\text{CD}_3^{13}\text{CN}$) was straightforward because these spectra are very similar to the $\nu_8 = 1$ spectrum of CH_3CN (2) (see Tables III and IV).

The assignment of the $\nu_8 = 2$ spectrum (see Table V) was more difficult. We had

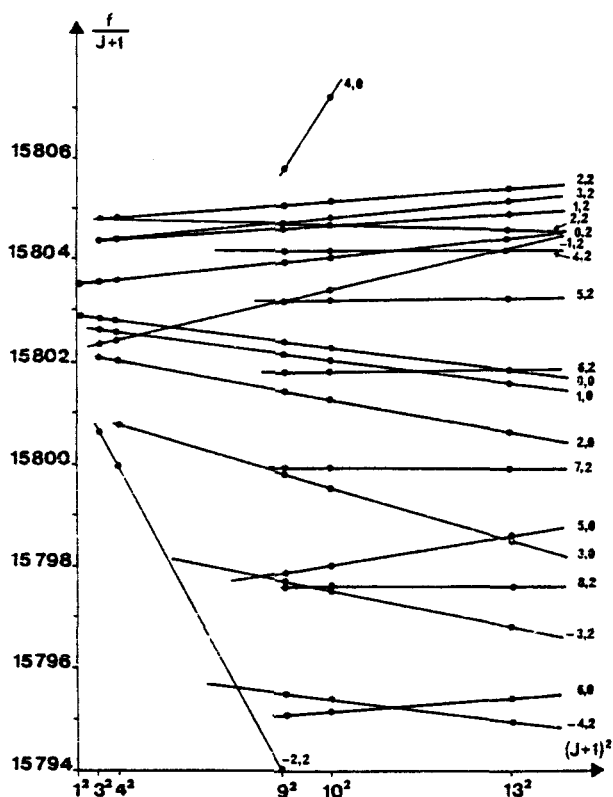


FIG. 1. Plot of $\nu/(J+1)$ versus $(J+1)^2$ for the $\nu_8 = 2$ state of CD_3CN . Each straight line is labelled by the quantum numbers (K, l) .

the constants of the $v_8 = 1$ state, but X_{ll} was still unknown. So it was not possible to make a good prediction of the spectrum. To start the identification, a graphical method was used (18). The frequency expression of a transition $J + 1 \leftarrow J$ may be written

$$\nu = (J + 1)A(K, l) + (J + 1)^3 B(K, l), \quad (4)$$

where $A(K, l)$ and $B(K, l)$ are complicated functions of K and l . If $\nu/(J + 1)$ is plotted as a function of $(J + 1)^2$, a set of straight lines is obtained (see Fig. 1), each line corresponding to a particular value of $|K|$ if $l = 0$ or Kl if $l = \pm 2$. Comparing the intensities of the transitions (the most intense ones correspond to the lowest values of $|K - l|$, which are multiples of 3), and taking into account the minimum value of J of each straight line ($K \leq J$), it was possible to propose K and l values for some straight lines. To check that identification, $A(K, l)$ and $B(K, l)$ were plotted versus K . For $A(K, l)$ parabolic curves should be obtained, and for $B(K, l)$ hyperbolic ones. Finally many trial least-squares calculations had to be performed to check the assignment and to determine which constants are significant. The results are listed in Table VI.

For CD₃¹³CN, $v_8 = 1$, the sextic constant H_{JK} is not well determined and its value is far from that obtained for the parent species. It is very likely due to the fact that H_{KJ} could not be determined. So H_{JK} should be considered as a fitting parameter. It may be noted that, although direct diagonalization was used, the standard deviation of the fits is significantly higher (≥ 230 kHz) than the experimental accuracy (never worse than 100 kHz). This probably shows that the theoretical model is no longer sufficient for the high J lines measured. However, to investigate this possibility, it would be necessary to measure still higher J transitions.

TABLE VI

Molecular Constants of Methyl Cyanide-*d*₃ in the $v_8 = 1$ and $v_8 = 2$ States

	CD ₃ ¹³ CN, $v_8=1$	CD ₃ CN, $v_8=1$	CD ₃ CN, $v_8=2$
B	MHz 7869.7452 (50)	7879.9669 (23)	7901.4569 (24)
B ₃	kHz		79.09 (27)
D _J	kHz 2.8673 (65)	2.8233 (23)	2.9217 (63)
D _{JK}	kHz 109.63 (20)	111.019 (45)	111.492 (39)
η_J	kHz 257.81 (36)	256.91 (19)	260.54 (15)
η_{JJ}	Hz 0 ^a	0 ^a	-1.82 (14)
η_{JK}	Hz 0 ^a	-16.99 (105)	-15.1 (12)
H _J	Hz 0 ^a	0 ^a	0.0209 (56)
H _{JK}	Hz 1.48 (21)	0.523 (40)	0.572 (38)
H _{KJ}	Hz 0 ^a	2.014 (145)	2.34 (23)
q ₀	MHz 14.306 (22)	14.0604(100)	13.97 (22)
q _J	Hz 139 (26)	52 (11)	56 (15)
A _z	MHz 62178 (29)	62151 (17)	62184 (14)
X _{ll}	MHz		87556 (25)
No. Data	43	102	220
ρ_{\max}^b	(D _{JK} , H _{JK})=-0.939	(D _{JK} , H _{JK})=-0.982	(X _{ll} , A _z)=-0.993
σ^c	MHz 0.269	0.237	0.229

The errors shown in parentheses are in units of the last digit and are standard errors. All the fits were made using fixed values for A and D_K: A = 78900 MHz, D_K = 643 kHz.

a) fixed value.

b) greatest correlation coefficient.

c) standard deviation of the fit.

The rotational spectrum of the $\nu_4 = 1$ vibrational state (C-C stretch) at 831.33 cm^{-1} was also observed and its low K transitions were identified. But as this state is near the $\nu_7 = 1$ state ($\nu_7 - \nu_4 = 15.7 \text{ cm}^{-1}$ (8)), a strong Coriolis interaction occurs and Eq. (1) cannot be used to obtain a good fit of the spectrum. To analyze this Coriolis interaction, it would be necessary to assign as well the rotational spectrum of the $\nu_7 = 1$ state.

ACKNOWLEDGMENTS

This investigation has been supported in part by the Centre National de la Recherche Scientifique (GDR PCMI) and by the Région Nord/Pas-de-Calais. We thank Professor Dreizler, Mr. Ehrlichmann, and Mr. Grabow (Kiel), who have measured the transitions $J = 1 \leftarrow 0$ in the $\nu_4 = 1, 2$ states of CD_3CN .

RECEIVED: March 24, 1989

REFERENCES

1. F. X. BROWN, D. DANGOISSE, AND J. DEMAISON, *J. Mol. Spectrosc.* **129**, 483-485 (1988).
2. R. BOCQUET, G. WLODARCZAK, A. BAUER, AND J. DEMAISON, *J. Mol. Spectrosc.* **127**, 382-389 (1988).
3. J. DEMAISON, A. DUBRULLE, D. BOUCHER, J. BURIE, AND V. TYPKKE, *J. Mol. Spectrosc.* **76**, 1-16 (1979).
4. D. BOUCHER, J. BURIE, A. BAUER, A. DUBRULLE, AND J. DEMAISON, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **9**, 659-719 (1980).
5. C. MATSUMURA, E. HIROTA, T. OKA, AND Y. MORINO, *J. Mol. Spectrosc.* **9**, 366-380 (1962).
6. M. INGUSCIO, in "Reviews of Infrared and Millimeter Waves" (K. J. Button, M. Inguscio, and F. Strumia, Eds.), Vol. 2, p. 193, Plenum, New York, 1984.
7. H. MATSUURA AND H. MURATA, *Bull. Chem. Soc. Japan* **55**, 3129-3134 (1982).
8. J. L. DUNCAN, D. C. MCKEAN, F. TULLINI, G. D. NIVELLINI, AND J. PEREZ PEÑA, *J. Mol. Spectrosc.* **69**, 123-140 (1978).
9. F. X. BROWN, J. COSLEOU, D. DANGOISSE, J. DEMAISON, AND G. WLODARCZAK, *J. Mol. Spectrosc.* **134**, 234-236 (1989).
10. K. PEKKALA, R. ANTTILA, G. GRANER, AND G. GUELACHVILI, in "10th Colloquium on High Resolution Molecular Spectroscopy, Dijon, September 1987," Paper Q13.
11. J. BURIE, D. BOUCHER, J. DEMAISON, AND A. DUBRULLE, *J. Phys. (Orsay, Fr.)* **43**, 1319-1325 (1982).
12. H. DREIZLER, private communication.
13. G. AMAT, H. H. NIELSEN, AND G. TARRAGO, "Rotation-Vibration of Polyatomic Molecules," Dekker, New York, 1971.
14. A. BAUER, G. TARRAGO, AND A. REMY, *J. Mol. Spectrosc.* **58**, 111-124 (1975).
15. T. OKA, *J. Chem. Phys.* **47**, 5410-5426 (1967).
16. K. YAMADA, *Z. Naturforsch. A* **38**, 821-834 (1983).
17. F. N. MASRI, J. L. DUNCAN, AND G. K. SPIERS, *J. Mol. Spectrosc.* **47**, 163-178 (1973).
18. A. BAUER, *J. Mol. Spectrosc.* **40**, 183-206 (1971).

III - Le spectre rotationnel de CH₃CN dans l'état $\nu_4 = 1$

Le spectre rotationnel de CH₃CN est semblable à celui de CD₃CN, en particulier l'état $\nu_4 = 1$ qui est en interaction avec de nombreux états voisins.

Lorsqu'on essaie de déterminer directement les paramètres de l'équation (I - 9) du chapitre A à partir des fréquences mesurées de $\nu_4 = 1$, le calcul montre une perturbation locale autour des transitions $K = 7$. Cette perturbation ne dépend pas des valeurs de J et de K ce qui est caractéristique d'une résonance de Fermi.

Pour identifier les possibles perturbations, nous avons calculé l'énergie des niveaux rovibrationnels qui peuvent être résonants avec ceux de l'état $\nu_4 = 1$ par l'intermédiaire des règles de sélection $\Delta J = 0$ et $\Delta(K - \ell) = \pm 3n$.

Nous avons ainsi pu remarquer que l'interaction de Fermi se produisait avec l'état $3\nu_8^3$. D'autres résonances, de plus faible intensité, ont été observées avec les états $2\nu_8^0$ (résonance de type K : $\Delta K = 3, \Delta \ell = 0$) et ν_7^{-1} (résonance α : $\Delta K = 2, \Delta \ell = -1$).

Un calcul de diagonalisation tenant compte des éléments de matrice non diagonaux reliant ces états en interaction a permis de déterminer des paramètres de rotation et d'interaction très précis.

(Publication à paraître dans J. Mol. Spectrosc.)

The Rotational Spectrum of CH₃CN
in the $\nu_4 = 1$ State : Analysis of the Fermi
Resonance with $3\nu_8^3$

J. COSLEOU, G. WLODARCZAK, D. BOUCHER and J. DEMAISON

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

Number of pages :

Number of tables : 4

Number of figures : 3

ABSTRACT

The rotational spectrum of methyl cyanide in the vibrational state $\nu_4 = 1$ has been measured up to 470 GHz ($J \leq 24$). The existence of a perturbation near $K = 7$ is confirmed. It is explained by taking into account a Fermi resonance between ν_4 and $3\nu_8^3$. Two smaller interactions are also analyzed : $\alpha(\Delta k, \Delta \ell) = (2, -1)$ resonance between ν_4 and ν_7^{-1} and a $\Delta k = 3$ interaction between ν_4 and $2\nu_8^0$.

INTRODUCTION

The rotational spectrum of methyl cyanide (CH_3CN) in its ground state and its degenerate states $\nu_8 = 1$ and $\nu_8 = 2$ is well known (1, 2). The non degenerate $\nu_4 = 1$ state (C - C stretching) is higher in energy (see figure 1). However its rotational spectrum is still strong enough to be easily observed. Two low frequency transitions were first measured in 1950 by Coles and Coll. (3). Later four transitions have been observed between 99 and 183 GHz by Bauer and Godon (4). Recently these measurements have been extended up to 400 GHz ($J = 19$) and discrepancies have been noticed for the $K = 7$ and 8 transitions, but they have not been analyzed (2).

The IR spectrum of CH_3CN has been also extensively studied. Duncan in 1978 (5) had to postulate a Fermi resonance between ν_4 and $2\nu_8^0$ to explain the isotopic effects. He found a resonance parameter of $W_{488} \cong 30 \text{ cm}^{-1}$. To remove residual discrepancies he had to postulate a further resonance between ν_4 and $3\nu_8^3$ with a resonance parameter of 25 cm^{-1} .

In 1982, Rackley and Coll. (6) have measured the ν_4 and ν_7 vibration-rotation bands by Laser Stark spectroscopy. To analyze the data, they used a model which includes the $\nu_4 - \nu_7$ Coriolis coupling and a $\nu_7 - 3\nu_8^1$ Fermi resonance, the effect of which is transferred to ν_4 by the Coriolis interaction. Indeed the ν_7 band was measured by Fourier transform spectroscopy and was analyzed by taking into account the Fermi resonance with $3\nu_8^1$ (7).

In 1984 Mito (8) has measured the Laser Stark spectra of $\text{CH}_3\text{C}^{15}\text{N}$. He found an anomaly in the rotational structure of the ν_4 state and he could explain it by a Fermi resonance between ν_4 and $3\nu_8^3$ with a parameter of $W_{4888} = 0.39 \text{ cm}^{-1}$. Finally the ν_4 band of CH_3CN has been measured using a diode laser spectrometer (9) and the effect of the Fermi resonance with $3\nu_8^3$ was confirmed. An accurate value of the interaction constant was determined : $W_{4888} = 0.379 (26) \text{ cm}^{-1}$. This value is very close to that found for $\text{CH}_3\text{C}^{15}\text{N}$.

The goal of this paper is to analyze the pure rotational spectrum of CH_3CN in its $\nu_4 = 1$ state by taking into account the different vibration-rotation interactions which may affect it.

<p style="text-align: center;">EXPERIMENTAL DETAILS</p>
--

As the interaction is the greatest for $K = 7$, we have measured four new transitions with $J \geq 7$. The sample was purchased from Fluka Corp. (Milwaukee). The spectrum was measured with a submillimeterwave spectrometer. The source is a submillimeter BWO (Thomson). The power is optically focused through a free space absorption cell (length 1 m) and detected by a He-Cooled Ge bolometer. The signal is digitally averaged and processed by a microcomputer which calculates the line frequency after digital filtering. All spectra were taken at room temperature. The accuracy of the measurements is better than 100 kHz. The measured transitions are listed in Table I.

ANALYSIS

For the diagonal terms in the rotational Hamiltonian, the following expression was used :

$$\begin{aligned}
 E(v, \ell, J, k) = & v_0 + (A_v - B_v)k^2 + B_v J(J + 1) - 2(A\zeta)_v k\ell \\
 & - D_v^J J^2(J + 1)^2 - D_v^{JK} J(J + 1)k^2 - D_v^K k^4 + \eta_v^J J(J + 1)k\ell + \eta_v^K k^4 \quad (1) \\
 & + H_v^J J^3(J + 1)^3 + H_v^{JK} J^2(J + 1)^2 k^2 + H_v^{KJ} J(J + 1)k^4
 \end{aligned}$$

The J-independent terms are absorbed in v_0 . For a non-degenerate state, the terms with $A\zeta$ and η are zero. An attempt to directly fit the experimental frequencies of Table I to the expression (1) failed and showed the existence of an anomaly around $K = 7$ lines. This anomaly may be seen on figure 2 where we have plotted the residuals as a function of K for a given J . If we exclude the transitions with $K = 6, 7, 8$ from the fit, the result is satisfactory, the standard deviation of the fit being $\sigma = 87$ kHz. The derived constants are listed in the column I of Table II. The energy level diagram for CH_3CN (figure 1) shows that the fundamental v_7 and the overtones $2v_8$ and $3v_8$ are also situated in the same region as the band v_4 .

For identification of the origin of this perturbation we computed all energy levels near the $v_4 = 1$ state and which could interact with those of the $v_4 = 1$ state through the selection rules $\Delta J = 0$ and $\Delta(K - \ell) = \pm 3n$. The result is shown in figure 3 and the matrix elements connecting these states are listed in Table III.

Two interactions may be easily ruled out :

- 1) Coriolis resonance between $|v_4, J, k\rangle$ and $|v_7^{\pm 1}, J, k \pm 1\rangle$

The Coriolis interaction constant has been determined by Rackley (6) and by Walraff (9). Calculations made with their experimental values show that the effect of the Coriolis interaction is very small. In fact it can be accurately handled by a simple perturbation calculation and its contribution is completely absorbed in the rotational parameters and cannot be detected in the rotational spectrum. The smallness of this interaction is further confirmed by the fact that the rotational constants and the quartic centrifugal distortion constants are very near to those of the ground state (see Table II).

2) Fermi resonance between $|v_4, J, k\rangle$ and $|2v_8^0, J, k\rangle$

As noted by Duncan (5) this resonance is not detectable in the rotational spectrum because of the parallel nature of the v_4 and $2v_8^0$ bands, the Fermi interaction between them is absorbed in the anharmonic contribution to the rotational constants.

Among the remaining possible interactions, the most likely is a Fermi resonance between v_4 and $3v_8^3$. The interaction is nearly J-independent (see figure 2) and the energy levels of v_4 and $3v_8^3$ are very near for $K = 7$. Introduction of this Fermi resonance in the computation of the energy levels of $v_4 = 1$ permits to obtain a satisfactory fit with a standard deviation of $\sigma = 196$ kHz. Furthermore, the interaction constant W_{4888} and the separation of the band centers $\Delta\nu = 3v_8^3 - v_4$ are rather well determined (see Table III column II). The constants of the $3v_8^3$ state were constrained to the values of reference (9). They are listed in Table IV. However the standard deviation is still significantly higher than the expected experimental accuracy (which is better than 100 kHz) and a small anomaly remains for the $K = 6$ lines. Inspection of figure 3 shows that two interactions may explain this anomaly : either a r-resonance ($\Delta k = 1, \Delta \ell = -2$) between v_4 and $2v_8^{-2}$ or an α -resonance ($\Delta k = 2, \Delta \ell = -1$) between v_4 and v_7^{-1} . Inclusion of the first interaction does not improve the fit whereas with the second one the standard deviation drops to 91 kHz. The derived parameters are also listed in Table II (column III). Only the interaction constant could be determined, the $\Delta\nu$ being completely correlated with it.

The other interaction terms of Table III (or figure 3) were also included one after the other to check their influence. It was found that the $\Delta k = 3$ interaction between v_4 and $2v_8^0$ slightly improves the fit, the standard deviation being only $\sigma = 85$ kHz. The interaction parameter is also well determined. See last column of Table II. However this interaction affects only very few lines and to be sure of its existence it would be necessary to measure still higher J transitions around $K = 5$. This caution is strengthened by the fact that the $K = 8$ transitions of the state $v_8 = 2^0$ show no significant deviation (2) although we have carefully remeasured them.

CONCLUSION

This study shows that accidental resonances may also be studied by rotational spectroscopy.

From this point of view, CH₃CN is an interesting example because many interacting levels are easily observable by rotational spectroscopy. To complete this work, it would be very useful to measure the millimeterwave rotational spectra of the $v_7 = 1$ and $v_8 = 3$ states to access the interesting K values.

J	K	fexp.	e.-c.	J	K	fexp.	e.-c.
6	0	128 131.87	0.13	19	7	365 631.42	0.02
6	1	128 129.19	0.03	19	8	365 514.93	0.07
6	2	128 121.48	0.05	19	9	365 387.06	-0.02
6	3	128 108.59	0.08	19	10	365 245.95	0.03
6	4	128 090.48	0.06	19	11	365 089.78	0.08
7	0	146 434.49	0.04	19	12	364 918.24	0.03
7	1	146 431.53	0.03	20	0	384 270.06	0.05
7	2	146 422.63	-0.03	20	3	384 200.71	0.01
7	3	146 407.93	0.02	20	4	384 146.70	-0.06
7	4	146 387.27	0.03	20	5	384 077.48	0.06
7	5	146 360.75	0.08	20	6	383 992.10	-0.02
7	6	146 328.15	-0.08	20	7	383 899.85	0.03
8	0	164 736.45	0.02	20	8	383 777.89	0.02
8	1	164 733.07	-0.05	20	9	383 643.69	-0.04
8	2	164 723.17	0.00	20	10	383 495.65	0.05
8	3	164 706.53	-0.04	20	11	383 331.75	0.07
8	4	164 683.32	-0.01	20	12	383 151.70	-0.02
8	5	164 653.53	0.09	23	0	439 116.53	0.07
8	6	164 616.76	-0.19	23	1	439 107.73	0.05
9	0	183 037.52	-0.07	23	2	439 081.28	-0.03
9	1	183 033.83	-0.08	23	3	439 037.34	-0.06
9	2	183 022.85	0.00	23	4	438 975.80	-0.08
9	3	183 004.41	-0.01	23	5	438 896.90	0.05
9	4	182 978.58	-0.02	23	6	438 799.42	0.14
9	5	182 945.43	0.03	23	7	438 693.18	-0.12
9	6	182 904.69	-0.16	23	8	438 555.38	0.02
18	0	347 696.03	0.03	23	9	438 402.16	-0.02
18	3	347 633.15	-0.06	23	10	438 233.33	0.11
18	4	347 584.29	-0.05	23	11	438 046.19	-0.07
18	5	347 521.75	0.24	23	12	437 840.92	-0.09
18	6	347 444.26	-0.10	24	0	457 394.38	0.04
18	7	347 361.29	0.13	24	1	457 385.25	0.04
18	8	347 250.10	0.02	24	2	457 357.80	0.04
18	9	347 128.64	-0.01	24	3	457 311.93	-0.11
18	10	346 994.56	0.08	24	4	457 247.92	-0.10
18	12	346 682.86	-0.11	24	5	457 165.79	-0.01
19	0	365 983.98	0.06	24	6	457 064.32	0.21
19	1	365 976.74	0.15	24	7	456 953.48	-0.08
19	2	365 954.61	0.05	24	8	456 810.33	-0.05
19	3	365 917.76	-0.10	24	9	456 650.79	-0.07
19	4	365 866.31	-0.15	24	10	456 475.02	0.02
19	5	365 800.30	-0.08	24	11	456 280.51	0.12
19	6	365 718.96	-0.18	24	12	456 066.70	-0.04

**Table I : Measured Rotational Frequencies (MHz) of CH₃CN
in the $\nu_4 = 1$ state**

	I	II	III	IV
B/MHz	9152.6402 (12)	9152.6402 (25)	9152.6395 (12)	9152.6397 (11)
D _J /kHz	3.8033 (11)	3.8039 (25)	3.8020 (12)	3.8029 (11)
D _{JK} /kHz	184.333 (32)	184.662 (72)	184.515 (34)	184.534 (32)
H _{JK} /Hz	1.400 (23)	1.408 (51)	1.387 (24)	1.399 (22)
H _{KJ} /Hz	-12.58 (17)	-10.19 (39)	-11.29 (19)	-11.18 (18)
W ₄₈₈₈ /MHz	-	11771 (155)	11343 (79)	11432 (77)
$\Delta v=3v_8^3-v_4$ /GHz	-	6031.3 (35)	6026.2 (18)	6027.3 (17)
W _{α} /MHz	-	-	1.46 (35)	1.41 (35)
W _{Δ} /MHz	-	-	-	0.0351 (36)
σ /kHz	87	196	91	85

a) See text for explanations. The ground state constants are : B = 9198.899378 (70) ;

D_J = 3.807786 (120) ; D_{JK} = 177.3953 (35) ; H_{JK} = 1.0220 (41) and H_{KJ} = 5.892 (36).

In all the fits A₄ and D₄^K were fixed to their ground state values : A₀ = 157300 MHz and D₀^K = 2.85 MHz.

Table II - Molecular Constants for the state $v_4 = 1$ of Methyl Cyanide

Δk	Δl	
± 1	± 1	$\langle v_4 J k H v_7^{\pm 1} J k \pm 1 \rangle = \bar{\tau} \xi \{2[J(J+1) - k(k \pm 1)]\}^{1/2}$
0	3	$\langle v_4 J k H 3v_8^3 J k \rangle = W_{4888} + W_K k^2$
± 1	$\bar{\tau} 1$	$\langle v_4 J k H 2v_8^{-2} J k + 1 \rangle = W_r [J(J+1) - k(k+1)]^{1/2}$
± 2	$\bar{\tau} 1$	$\langle v_4 J k H v_7^1 J k - 2 \rangle = W_\alpha \{[J(J+1) - k(k-1)] [J(J+1) - (k-1)(k-2)]\}^{1/2}$
± 3	0	$\langle v_4 J k H 2v_8^0 J k + 3 \rangle = W_\Delta \{[J(J+1) - k(k+1)] [J(J+1) - (k+1)(k+2)] [J(J+1) - (k+2)(k+3)]\}^{1/2}$

Table III- Interaction Matrix Elements

	¹ v ₇ a)	⁰ 2v ₈ b)	3v ₈ c)
A/MHz	159 174	157 300	157 300
B/MHz	9 190.33	9 252.9656	9279.6107
Aζ/MHz	66 847	137 882.82	137 882.82
D _J /kHz	3.788	4.0173	4.0173
D _{JK} /kHz	184	178.581	178.581
Δv = v _x - v ₄ /GHz	3 544.4	-6090.3	not fixed

a) from Ref. (9)

b) from Ref. (2)

c) extrapolated from v₈ and 2v₈, Ref. (2)

Table IV - Constrained Molecular Constants for CH₃CN

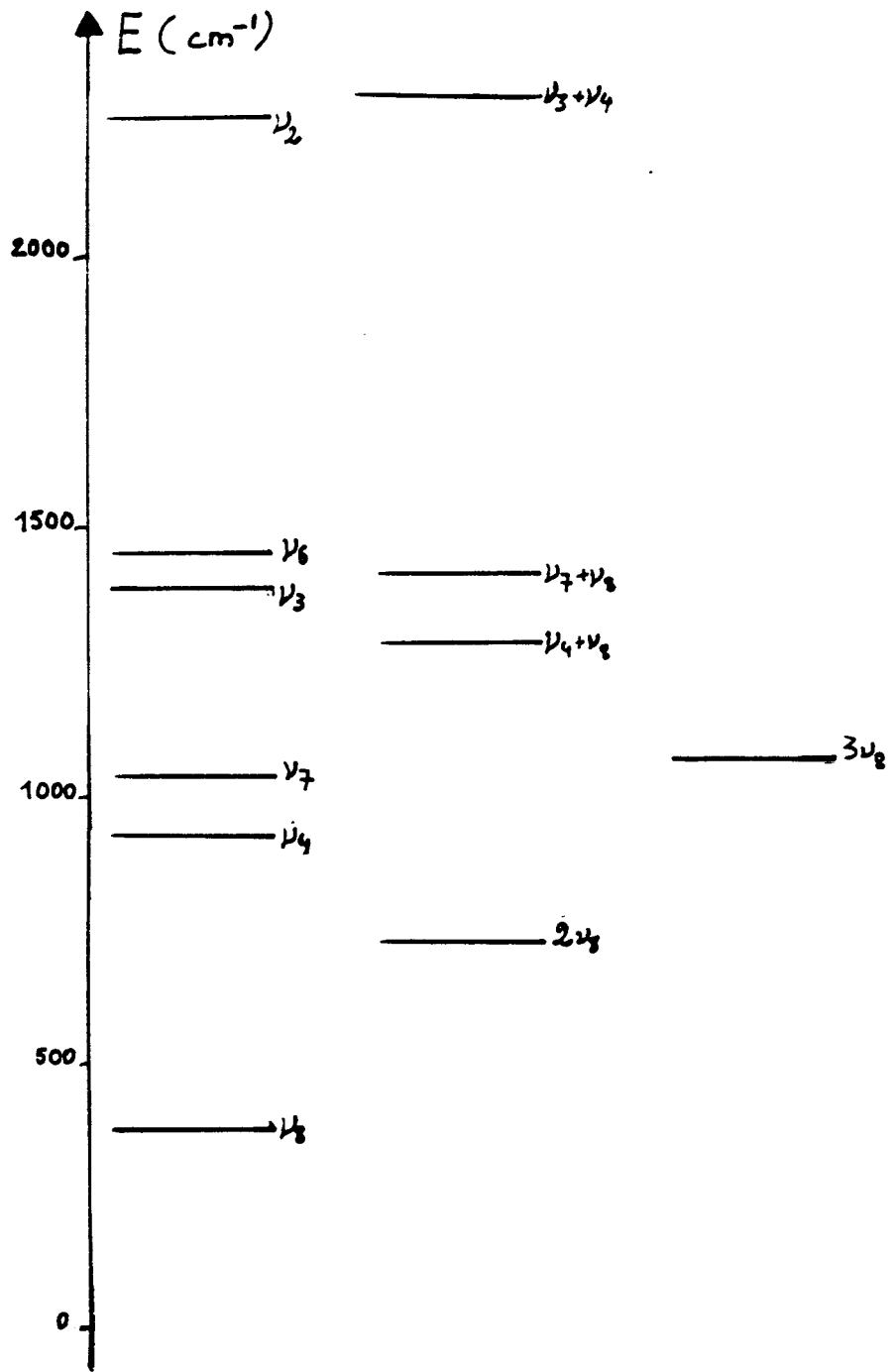


Figure 1 : Energy level diagram for CH_3CN

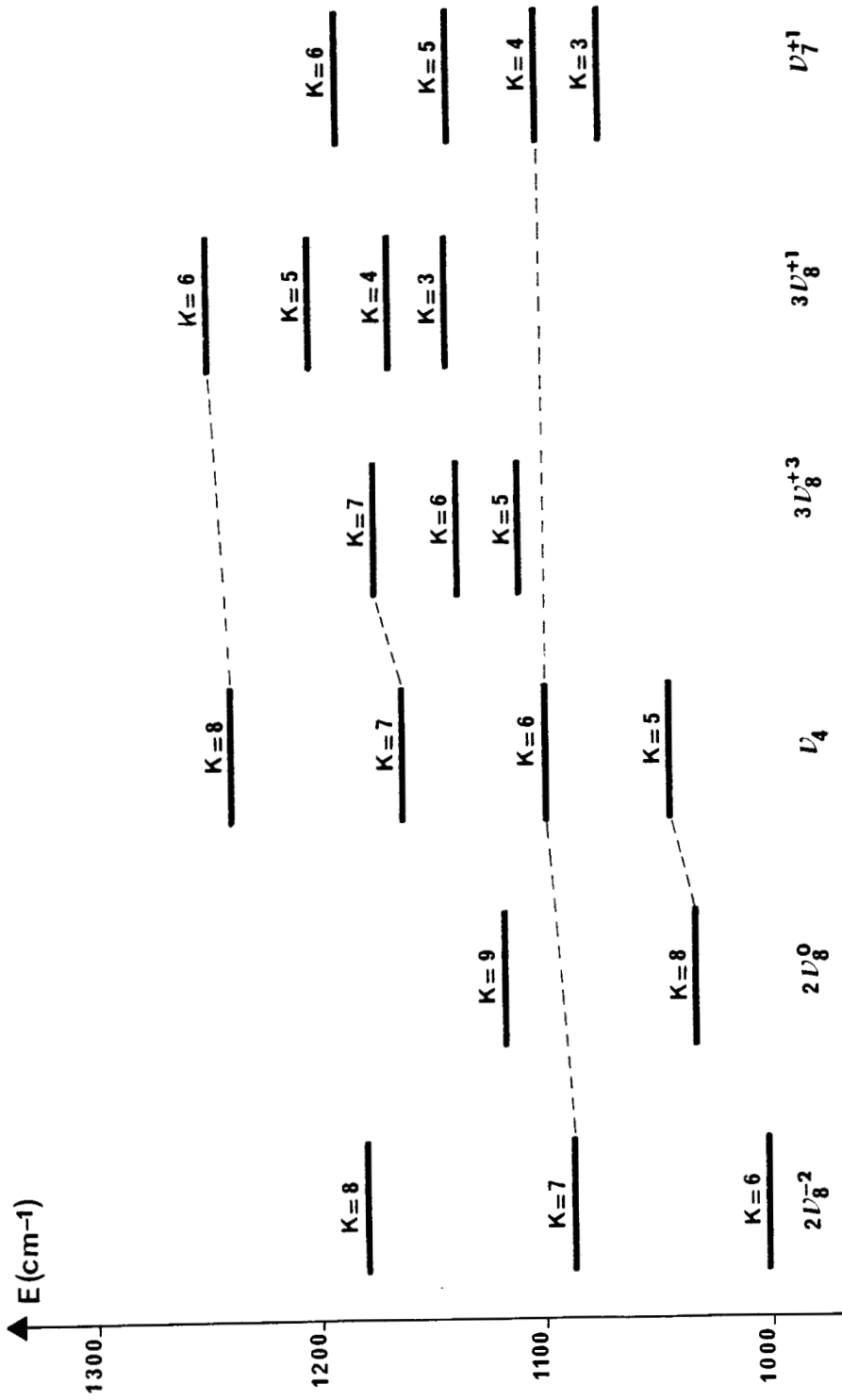


Figure 2: Interactions with the $v_4 = 1$ state

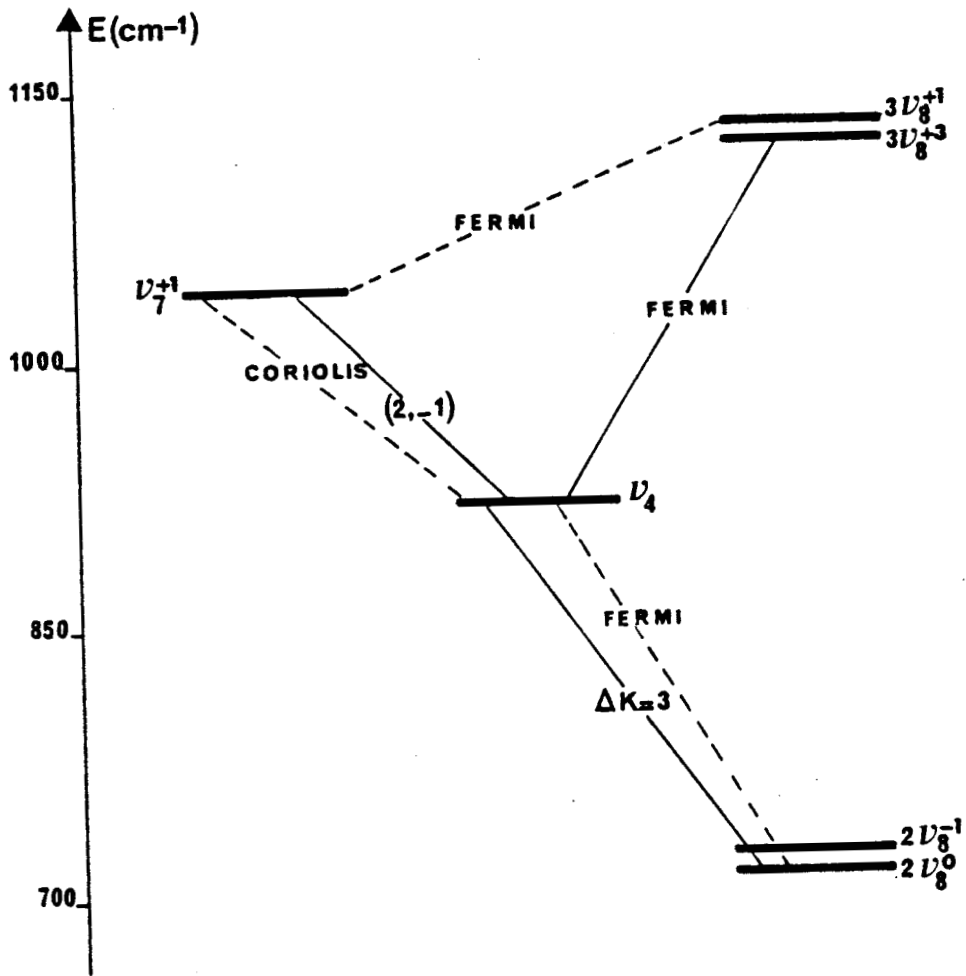


Figure 3 : Energy level diagram around $v_4 = 1$

References

1. F.X. Brown, D. Dangoisse, and J. Demaison, *J. Mol. Spectrosc.* **129**, 483-485 (1988).
2. R. Bocquet, G. Wlodarczak, A. Bauer, and J. Demaison, *J. Mol. Spectrosc.* **127**, 382-389 (1988).
3. D.K. Coles, W.E. Good, R.H. Hughes *Phys. Rev.* **79**, 224 (1950).
4. A. Bauer and M. Godon, *Canad. J. Phys.* **53**, 1154-1156 (1975).
5. J.L. Duncan, D.C. McKean, F. Tullini, G.D. Nivellini, and J. Perez Peña, *J. Mol. Spectrosc.* **69**, 123-140 (1978).
6. S.A. Rackley, R.J. Butcher, M. Röhmeld, S.M. Freund, and T. Oka, *J. Mol. Spectrosc.* **92**, 203-217 (1982).
7. Y. Mori, T. Nakagawa, and K. Kuchitsu, *J. Mol. Spectrosc.* **104**, 388-401 (1984).
8. A. Mito, J. Sakai, and M. Katayama, *J. Mol. Spectrosc.* **105**, 410-424 (1984).
9. P. Wallraff, K.M.T. Yamada, R. Schieder, and G. Winnewisser, *J. Mol. Spectrosc.* **112**, 163-172 (1985).

IV - Spectres des états excités perturbés

4.1. - Spectres microondes (15 - 46 GHz)

4.1.1. - Méthodes d'identification

Pour situer et identifier les états de vibration, nous avons été amenés à utiliser certains critères que voici :

* intensité relative des raies

Le facteur de Boltzmann $e^{-E/KT}$ permet d'estimer la population d'un niveau d'énergie et donc l'intensité relative des transitions (tableau II-1). Ainsi, sur la figure IV-1, il est possible de reconnaître les états de vibration les plus bas en énergie.

* Calcul approché des paramètres moléculaires

De manière générale, la valeur de ces constantes dépend en première approximation de l'état de vibration selon [72 MIL].

$$P_v = P_0 - \sum_i^P \alpha_i^P v_i + \dots \quad (\text{IV} - 2)$$

où : - P_0 et P_v représentent les paramètres dans les états fondamental et excité respectivement.

- α_i^P caractérise la dépendance vibrationnelle de P .

Connaissant les coefficients α_i^P , les paramètres des bandes chaudes ou des bandes de combinaisons sont aisément calculés en l'absence de perturbation. A partir d'une prévision du spectre, un état présentant des transitions de très faible intensité peut alors être reconnu.

* Structure quadrupolaire hyperfine

Les transitions de rotation de CD_3CN ont une structure hyperfine quadrupolaire due à l'atome d'azote (spin nucléaire $I = 1$). La structure varie selon la valeur de J et de K (intensité, nombre de composantes...). Les transitions dont la structure hyperfine est résolue (en général les transitions de J faibles) sont donc aisément identifiables. L'exemple la plus caractéristique concerne les transitions $J = 1 \leftarrow 0$ (figure IV-2).

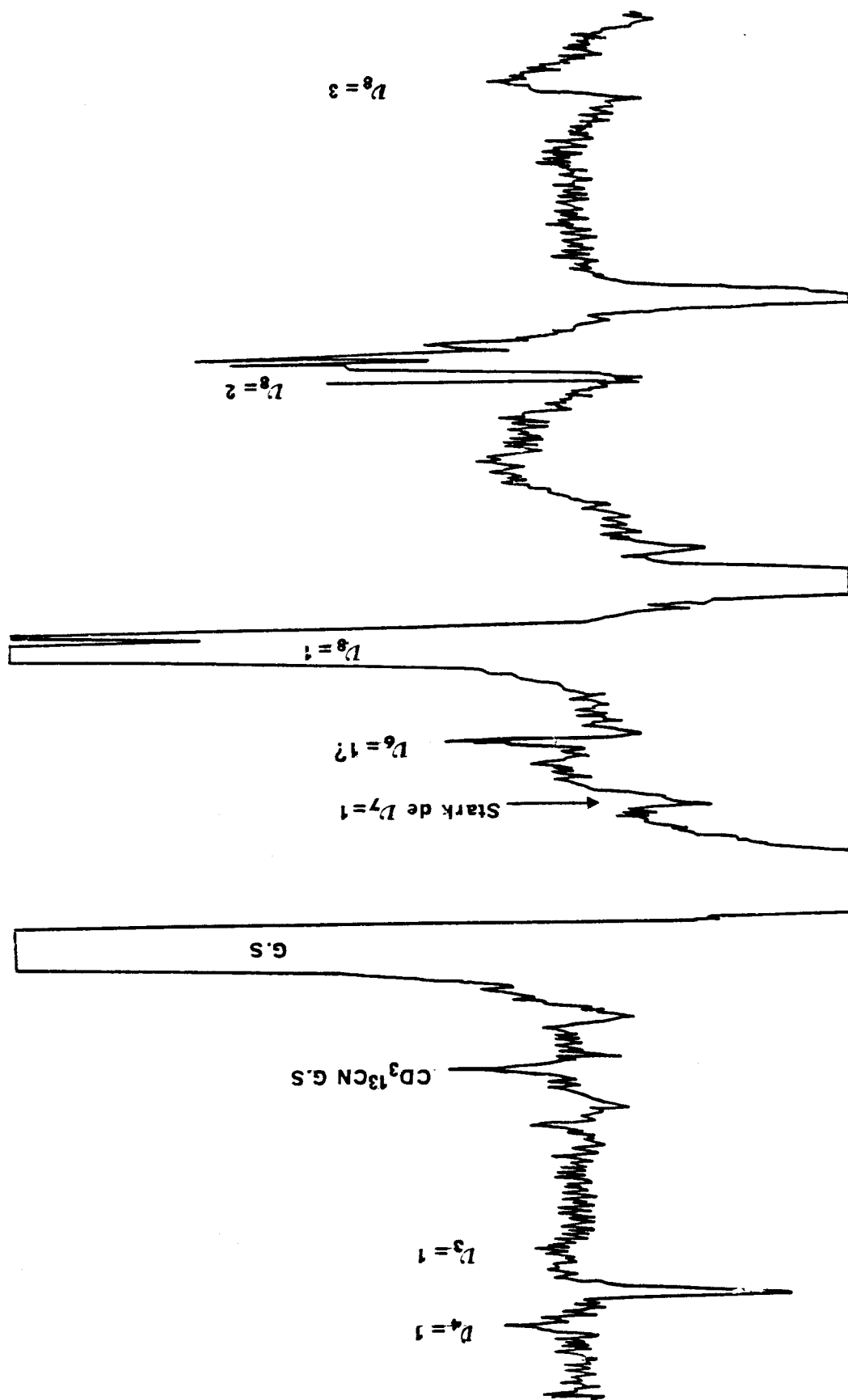


Figure IV - 1 : Spectre rotationnel de l'acétonitrile - d₃ à 15 GHz

(transitions $J = 1 \leftarrow 0$) (tension Stark ≈ 1000 Volts).

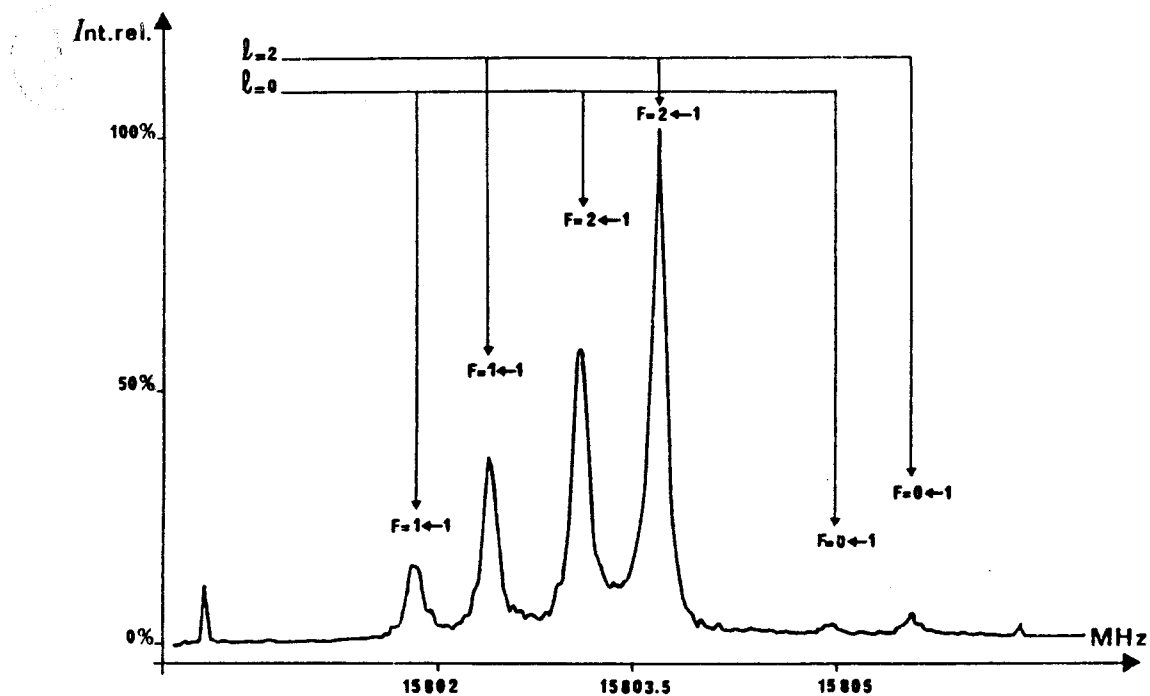


Figure IV - 2 : Structure hyperfine des transitions $J = 1 \leftarrow 0$
dans l'état $v_8 = 2$.

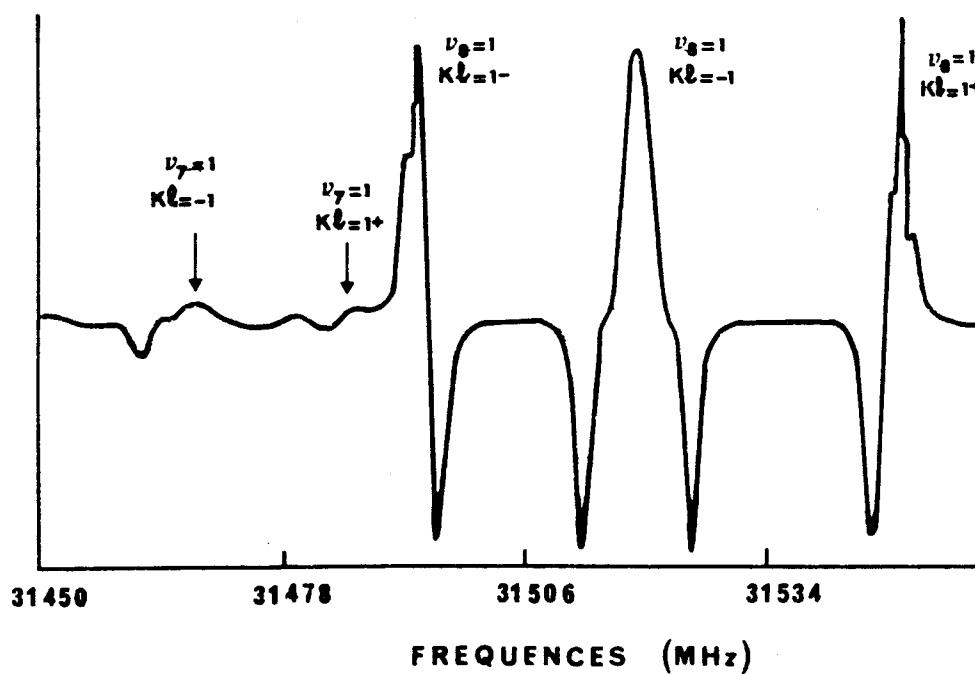


Figure IV - 3 : Spectre de CD_3CN dans l'état $v_8 = 1$ ($J = 2 \leftarrow 1$) et composantes Stark des transitions du doublet- l (tension Stark $\cong 1$ Volt).

Lorsque cette structure n'est pas bien résolue, elle élargit les raies et leur donne souvent une forme asymétrique caractéristique. C'est donc également une aide précieuse à l'identification.

* Effet Stark

De manière générale les transitions de J et K donnés d'un état excité ont un effet Stark similaire à celui de la transition correspondante de l'état fondamental.

De plus, les transitions de $K = 0$ ont un effet Stark quadratique (par rapport au champ électrique) tandis que les transitions de $K \neq 0$ ont un effet Stark linéaire. En champ faible (quelques Volts) les transitions $K \neq 0$ s'élargissent (plus ou moins suivant la qualité de la cellule et celle du générateur Stark) lorsque l'intensité du champ augmente.

Cependant l'effet Stark des transitions de dédoublement - ℓ est intermédiaire (ni linéaire, ni quadratique) et les composantes Stark des deux transitions du doublet se déplacent l'une vers l'autre (figure IV - 3) [84 GOR].

4.1.2. - *Résultats [tableau IV 3]*

* Etats $v_4 = 1$ et $v_7 = 1$

Ces états ont d'abord été identifiés par Matsumura et Coll. Ils ont observé les transitions $J = 2 \leftarrow 1$ [62 MAT]. Nous les avons remesurés à la fois par spectrométrie à transformée de Fourier et par spectrométrie Stark.

De ces mesures nous avons calculé les paramètres avec une bonne précision.

* Etat $v_8 = 3$

Connaissant $v_8 = 1$ et $v_8 = 2$, l'état $v_8 = 3$ a été facilement situé dans l'ensemble du spectre (figure IV - 1).

Seule la composante $\ell = 3$ de la transition $J = 1 \leftarrow 0$ a été mesurée à Kiel. L'autre l'a été à Valladolid.

En ce qui concerne les transitions $J = 2 \leftarrow 1$ et $J = 3 \leftarrow 2$, toutes les raies n'ont pu être mesurées en raison de la densité élevée des composantes quadrupolaires et Stark qui ne sont pas toutes résolues. Ont donc été mesurées les raies $K = 0$ car les plus intenses et celles caractérisées par $K\ell = +1$ (doublet - ℓ) car isolées de l'ensemble.

	$v = 0$	$v_8 = 1$	$v_8 = 2$	$v_8 = 3$
B (MHz)	7857,98361 (28)	7879,9669 (23)	7901,4569 (24)	7922,497 (25)
D_J (kHz)	2,76083 (28)	2,8233 (23)	2,9217 (63)	3,01
D_{JK} (kHz)	110,6635 (60)	111,019 (45)	111,492 (39)	137,08(30)
q (MHz)		14,0604 (100)	13,97 (22)	13,92 (16)

	$v_4 = 1$	$v_7 = 1$	$v_3 = 1$	$v_{4+8} = 1$
B (MHz)	7810,687 (65)	7861,891 (46)	7817,22 (16)	7822,411(36)
D_J (kHz)	- 1,18	1,77	- 13,3 (9)	6,27
D_{JK} (kHz)	666 (42)	- 265 (88)	- 356 (36)	446(82)
q (MHz)		18,78 (41)		13,717 (82)

a) Ces paramètres ont été déterminés à partir des transitions $J = 1 \leftarrow 0$, $J = 2 \leftarrow 1$ et $J = 3 \leftarrow 2$

Tableau IV - 3 : Constantes moléculaires de l'acétonitrile - d_3
dans les états $v_8 = 3$, $v_4 = 1$, $v_7 = 1$, $v_3 = 1$ et $v_{4+8} = 1$

*** Etat $v_3 = 1$**

Matsumura et Coll [62 MAT] ont situé cet état juste à côté des raies de $v_4 = 1$. Pour confirmer cette observation, nous avons analysé le spectre à 46 GHz ($J = 3 \leftarrow 2$) (figure IV - 4 a>).

Cette région comprend de nombreuses transitions inconnues. Cependant en observant $v_4 = 1$, il est possible de voir un groupe de raies voisines ayant une structure en K similaire, celle d'un état non dégénéré.

L'intensité des raies montre que ce nouvel état a une énergie vibrationnelle bien plus élevée que celle de $v_4 = 1$ (rapport des intensités des raies égal à 0,25 environ, en accord avec les intensités relatives du tableau II - 1).

Enfin d'après les études infrarouges, les états $v_4 = 1$ et $v_3 = 1$ sont perturbés (interaction de Coriolis avec v_7 et v_6 respectivement) avec des sens de perturbation opposés. L'examen de la largeur des raies montre que la constante de distorsion centrifuge D_{JK} ($v_4 = 1$) est positive (les transitions $K = 2$ sont plus larges que les transitions $K = 1$ en raison de l'écartement des composantes Stark plus important quand K augmente) et que le paramètre D_{JK} de l'autre état est négatif.

Ces critères nous ont permis de conclure qu'il s'agit de l'état $v_3 = 1$.

*** Etats de combinaison $v_{4+8} = 1$ et $v_{7+8} = 1$**

Une fois connus les paramètres des états v_4 et v_8 , nous avons estimé la position de v_{4+8} comme étant voisine de celle de v_4 , à plus haute fréquence (eq IV - 2). Cette hypothèse a été confirmée par l'observation du spectre des transitions $J = 3 \leftarrow 2$:

- tout d'abord l'intensité des raies est beaucoup plus faible que celle des transitions de v_4 et v_3 , ce qui a permis de différencier les transitions de chacun des états (figure IV 4 a> et b>).

- comme les constantes de dédoublement - ℓ q_{4+8} et q_8 doivent être sensiblement égale, l'écartement entre les composantes de doublet - ℓ doit être aussi celui mesuré entre les transitions $K\ell = + 1$ de $v_8 = 1$. L'identification a été aussi assurée par l'examen des composantes Stark.

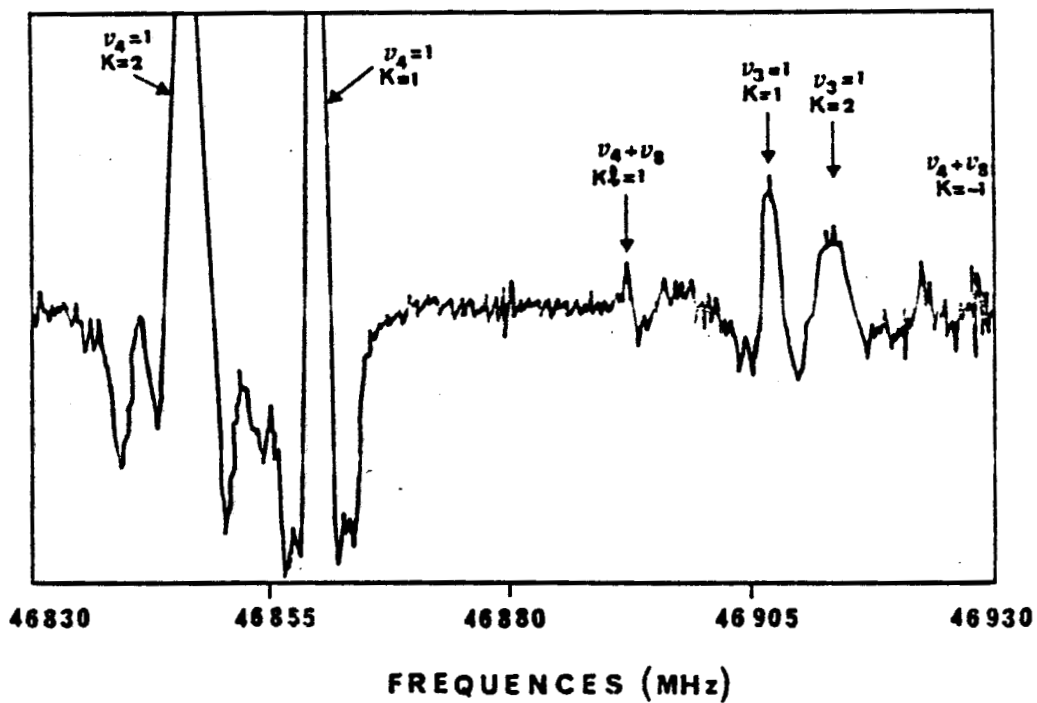


Figure IV - 4 a)

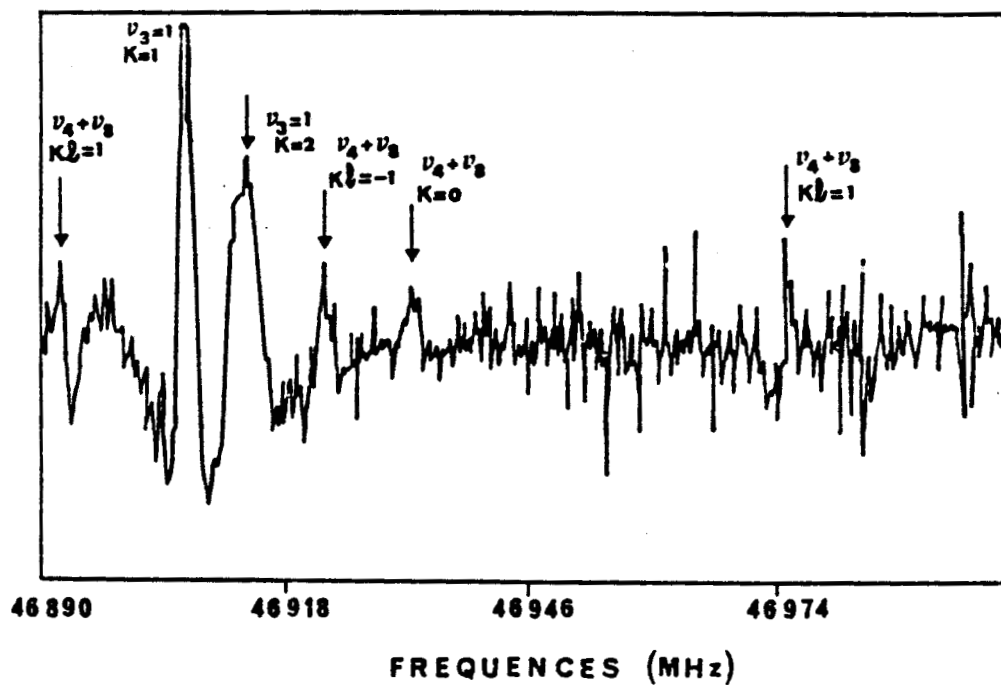


Figure IV - 4 b)

Figure IV - 4 a) et b) : Spectre de rotation de CD_3CN dans les états $v_4 = 1, v_3 = 1$ et $v_{4+8} = 1$ (tension Stark ≈ 1 Volt)

Estimés de la même façon que celle de v_{4+8} , la position des transitions de l'état v_{7+8} n'a pu être confirmée de manière certaine. L'observation d'une transition $J = 1 \leftarrow 0$ à 15773 MHz, proche de la prévision, laisse penser qu'il s'agit d'une des transitions de v_{7+8} mais il ne nous a pas été possible de préciser le nombre quantique $\ell = 0$ ou $\ell = 2$ auquel elle est liée.

* Etats $v_6 = 1$

Le spectre de rotation de cet état peu intense n'a pas été immédiatement observé. Sans doute est-ce dû à la forte interaction de Coriolis avec l'état $v_3 = 1$.

A l'aide des constantes calculées à partir des mesures infrarouges [82 MAT], nous avons essayé de prévoir le spectre centimétrique ($J = 1 \leftarrow 0$) en tenant compte de la perturbation : la transition $J = 1 \leftarrow 0$ est estimée à 15677 MHz environ.

Nous avons observé une telle transition vers 15680 MHz mais sa fréquence n'est pas précise. Par contre nous avons étudié le spectre à 31 GHz (transition $J = 2 \leftarrow 1$) avec un champ Stark très faible : nous avons relevé la présence de trois raies jusqu'alors non identifiées. La première à 31348,21 GHz est sans doute la transition caractérisée par $k\ell = -1$. Les deux autres correspondent au doublet $-\ell$ à 31327,96 et 31355,11 GHz ($q \cong 6,9$ MHz).

Ne disposant d'aucune autre mesure, en particulier de transitions $J = 3 \leftarrow 2$, nous ne sommes pas en mesure d'affirmer que l'état $v_6 = 1$ a été identifié.

4.2. - Spectres millimétriques

4.2.1 - Etats $v_4 = 1$ et $v_7 = 1$

Ces deux états sont entourés par de nombreux niveaux vibrationnels avec lesquels ils peuvent interagir (figure II - 1 p. 36).

Un calcul approché des niveaux d'énergie montre que ces deux états sont en interaction de Coriolis. D'autres résonances existent aussi. Le tableau ci-dessous résume les interactions sur l'état $v_4 = 1$ puis sur l'état $v_7 = 1$ en précisant leur type et le nombre quantique K de la transition la plus perturbée.

<u>$v_4 = 1$</u>	⁻² 2v ₈ resonance-r K ₄ = 12	⁰ 2v ₈ $\Delta K = 3$ K ₄ = 11	³ 3v ₈ Fermi K ₄ = 15	⁻¹ v ₇ Coriolis K ₄ = 4
<u>$v_7 = 1$</u>	⁺¹ 3v ₈ $\Delta K = 3$ K ₇ = 10	v ₄ Coriolis K ₇ = 3		

Remarquons que malgré l'apparente similitude des spectres de CH₃CN et CD₃CN, les interactions qui se produisent avec leurs états $v_4 = 1$ respectifs sont sensiblement différentes.

La résonance de Coriolis est très importante confirmant les études infrarouges. Elle perturbe en particulier les transitions caractérisées par $K\ell < 0$.

Nous avons mesuré un grand nombre de transitions jusqu'à 390 GHz ($J = 25 \leftarrow 24$). Celles de $v_4 = 1$ ont été facilement identifiées malgré la perturbation car son spectre, suffisamment intense, est isolé de celui des autres états. Néanmoins les paramètres ne peuvent être déterminés directement à partir de l'équation (I - 9).

Par contre le spectre de $v_7 = 1$ se trouve mêlé à ceux de l'état fondamental et de $v_8 = 1$ rendant l'identification plus difficile. Une première tentative s'est basée sur des critères d'intensité. En comparant les spectres de J différents, nous avons identifié les transitions de même K . Pour chaque couple (K, ℓ) , une valeur effective de la constante de rotation B peut être calculée à partir de l'équation (I - 9). Celle-ci étant fonction de J et de K^2 (au deuxième ordre), la courbe représentant B en fonction de $K\ell$ doit alors être une parabole. Cet essai a été relativement concluant (figure IV - 5) et a constitué une bonne base de départ pour les calculs qui suivent.

Ceux-ci consistent à diagonaliser une matrice 3x3 du type (I - 21) où l'on a introduit les éléments de matrice caractéristiques du dédoublement - ℓ .

Utilisant les paramètres déterminés après l'étude des spectres centimétriques de $v_4 = 1$ et $v_7 = 1$, les paramètres de rotation de $v_4 = 1$ sont calculés par moindres carrés à partir des fréquences mesurées en commençant par les transitions les moins perturbées et en faisant varier pas à pas le paramètre d'interaction jusqu'à obtenir l'écart-type le plus petit possible.

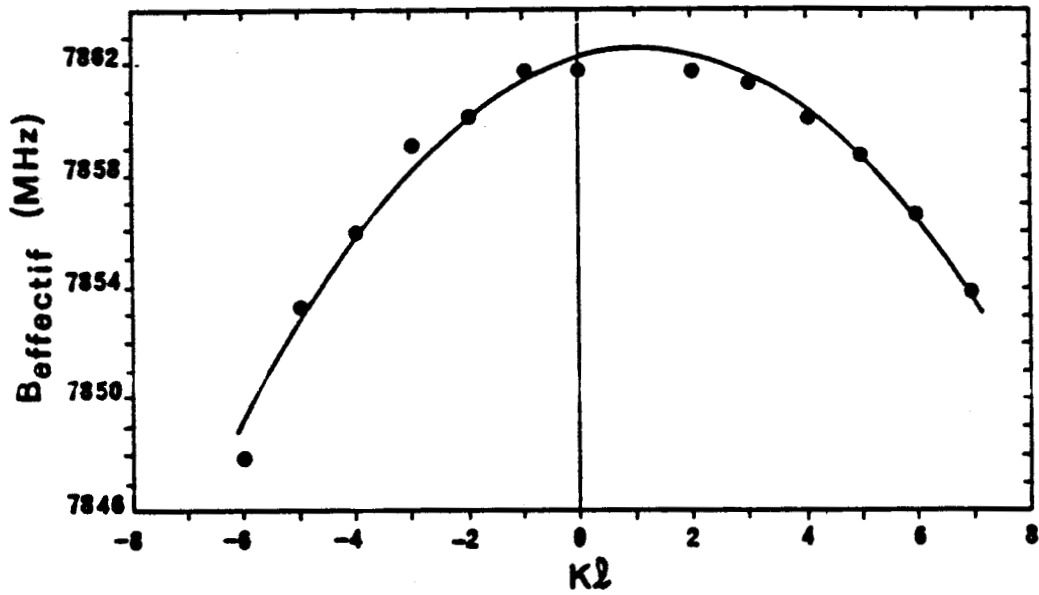


Figure IV - 5 : Variation de la constante effective de rotation B
de $v_7 = 1$ en fonction de K_l

Vient ensuite l'analyse du spectre de $v_7 = 1$. Les fréquences sont insérées dans le calcul une par une, les premières étant celles liées par $K\ell > 0$ (les moins perturbées), en éliminant celles qui conduisent à une dégradation du résultat de la régression. Cette méthode d'analyse est appelée "Trial and Error".

Une fois les paramètres de rotation correctement déterminés, nous avons calculé la constante d'interaction par moindres carrés, la valeur initiale étant proche de sa valeur optimale.

Un autre paramètre important doit enfin être pris en compte : l'énergie de vibration des états en interaction (voir les termes de la matrice). Cependant il n'est pas possible de la calculer à partir de mesures des transitions purement rotationnelles. Par contre ces dernières permettent le calcul de la différence des énergies $\Delta v = v_4 - v_7$, laquelle a été déterminée à 1 ‰ environ.

Tous les paramètres de rotation et d'interaction sont réunis dans le tableau IV - 4. L'écart-type est de 635 kHz. Il peut être ramené à 352 kHz si on retire du calcul quatre fréquences de transition dont le calcul est relativement loin de la mesure. Nous avons présenté les résultats avec ces transitions car leur mesure ainsi que leur identification ne peut être erronée. Notons que ce retrait permet de déterminer deux autres paramètres : $H_{JK}^{v_7} = 1,11(41)$ Hz et $\eta_J^{v_7} = -107,7(72)$ kHz.

4.2.2 - Etat $v_8 = 3$

L'analyse a débuté à l'aide d'une méthode graphique semblable à celle utilisée pour $v_8 = 2$ afin d'identifier les transitions caractérisées par les mêmes nombres quantiques K et ℓ , suivie d'un calcul de moindres carrés pour déterminer les paramètres de rotation et de distorsion centrifuge.

Nous avons été contraint de traiter séparément les états $|\ell| = 1$ et $|\ell| = 3$, un calcul réunissant toutes les mesures donnant un écart-type trop élevé ($\sigma = 1,008$ MHz). Cette méthode est d'ailleurs courante lorsqu'on a à traiter des états dégénérés de nombre quantique vibrationnel élevé (par exemple [84 BAU]).

Malgré cela, la comparaison des constantes de $v_8 = 3$ avec celles de l'état fondamental, de $v_8 = 1$ et $v_8 = 2$ montre que la loi linéaire (IV-2) de variation des constantes avec le nombre quantique de vibration est vérifiée [tableau IV - 5].

$\nu_4 = 1$	B (MHz)	7834,099 (66)
	D_J (kHz)	2,838 (16)
	D_{JK} (kHz)	168,75 (17)
	H_{JK} (Hz)	13,6 (21)
	nbre des mesures	28
$\nu_7 = 1$	B (MHz)	7850,414 (35)
	D_J (kHz)	2,742 (11)
	D_{JK} (kHz)	88,86 (95)
	H_{KJ} (Hz)	- 149 (20)
	q_0 (MHz)	- 4,629 (70)
	q_1 (kHz)	- 0,228 (48)
	$A\zeta$ (MHz)	35018 (152)
	nbre de mesures	56
paramètres d'interaction	$\nu_4 - \nu_7$ (MHz)	- 482510 (1620)
	w (MHz)	1680 (3)
	σ (kHz)	627

Paramètres fixés : $A = 78845$ MHz et $D_K = 643$ kHz

Tableau IV - 4 : Constantes de CD_3CN dans les états ν_4 et ν_7 et paramètres de l'interaction de Coriolis entre ces états

	$ \ell = 1$ (a)	$ \ell = 3$ (a)
B (MHz)	7922,569 (26)	7922,533 (25)
D _J (kHz)	3,41 (13)	3,19 (12)
D _{JK} (kHz)	115,43 (86)	116,75 (75)
η_J (kHz)	283,84 (15)	268,46 (28)
η_{JK} (kHz)	0,599 (31)	
H _{JK} (Hz)		11,3 (38)
H _{KJ} (Hz)	69,4 (7)	70,5 (48)
A ζ (MHz)	61713 (15)	61935 (10)
nombre de mesures	56	52
σ (kHz)	442	398

(a) Voir texte pour plus d'explication

Paramètres fixés : A = 78845 MHz et D_K = 643 kHz

Tableau IV - 5 : Constantes de CD₃CN dans l'état $v_8 = 3$

4.2.3. - Etats $v_{4+8} = 1$ et $v_{7+8} = 1$

Le seul spectre haute fréquence de $v_{4+8} = 1$ dont nous disposons correspond aux transitions $J = 23 \leftarrow 22$ et $J = 28 \leftarrow 27$ qui se trouvent mêlées à celles des états de l'état fondamental, de $v_7 = 1$, $v_4 = 1$, $v_3 = 1$ et peut être $v_6 = 1$.

A la suite de l'étude du spectre centimétrique où la constante de dédoublement - ℓ a été calculée, l'écartement entre les composantes du doublet - ℓ pour les transitions $J = 23 \leftarrow 22$ a été prévu. Ainsi parmi les très nombreuses mesures, nous avons identifié le doublet - ℓ puis, les paramètres moléculaires étant devenus plus précis, les transition $K\ell = 0, -1$ et 2 [tableau IV - 6].

Les transitions $J = 28 \leftarrow 27$, $K\ell = 0$ et $K\ell = 1$ (doublet - ℓ) ont confirmé ces identifications et ont permis d'accroître la précision des constantes. En raison des conditions expérimentales, les transitions de $K\ell$ différents de 0 et de 1 n'ont pu être résolues.

La structure rotationnelle de l'état v_{7+8} est très compliquée (elle ressemble à celle de $v_8 = 2$). Cependant nous avons observé un ensemble de raies caractéristiques d'un état non dégénéré. Nous pensons qu'il s'agit de la bande $\ell = 0$ de v_{7+8} car la présence du spectre de cet état est prévue dans cette région spectrale, laquelle n'est supposée contenir le spectre d'aucun autre état non dégénéré.

4.2.4. - Etats $v_3 = 1$ et $v_6 = 1$

En raison de la forte interaction de Coriolis, ces deux états auraient dû être traités simultanément. Un calcul des niveaux d'énergie rovibrationnelle montre que la transition la plus perturbée de $v_6 = 1$ correspond à $K\ell = 10$ confirmant l'observation de Matsuura et Coll [82 MAT]. Comme en outre l'état $v_6 = 1$ n'a pas été identifié avec certitude en basse fréquence, nous ne nous sommes intéressés qu'au seul spectre de $v_3 = 1$ en nous limitant aux transitions de K inférieurs à 9.

A partir du seul spectre à notre disposition, mesuré à 360 GHz ($J = 23 \leftarrow 22$), reconnaître un ensemble de raies caractéristique d'un état non dégénéré parmi les très nombreuses transitions des autres états n'est pas chose aisée.

Le groupe que nous avons considéré au départ comme appartenant au spectre de $v_3 = 1$ a permis de déterminer des paramètres proches de ceux calculés à partir des fréquences des transitions de J faible, semblant confirmer notre hypothèse [tableau IV - 7].

$\nu_{7+8} (\ell = 0)$	
B (MHz)	7884,479 (11)
D_J (kHz)	3,428 (13)
D_{JK} (kHz)	118,04 (305)
H_{JK} (Hz)	-41,9 (19)
H_{KJ} (kHz)	-13,52 (15)
nombre de mesures	19
σ (kHz)	253
ν_{4+8}	
B^* (MHz)(a)	7822,385 (14)
D_J (kHz)	6,363 (11)
D_{JK} (kHz)	464,7 (47)
δ (kHz)(a)	-130,16 (13)
ρ (kHz)(a)	-78 (11)
q (MHz)	13,711 (7)
nombre de mesures	16
σ (kHz)	373

- (a) $B^* = B - D_{JK} + \eta_J$
 $\delta = q^2 / (A - B - A\zeta)$
 $\rho = \eta_J - 2D_{JK} - \delta$

Tableau IV - 6 : Constantes de CD_3CN dans les états
 ν_{7+8} et ν_{4+8}

B (MHz)	7817,734 (76)
D_J (kHz)	-4,906 (72)
D_{JK} (kHz)	-357,82 (29)
H_{JK} (Hz)	97,9(a)
H_{KJ} (Hz)	2,115(a)
nombre de mesures	10
σ (kHz)	720

- (a) paramètres maintenus constants

Tableau IV - 7 : Constantes de CD_3CN dans l'état $\nu_3 = 1$

Cependant des mesures de transitions de J intermédiaires (spectre millimétrique) devraient assurer nos identifications et permettre l'étude de l'interaction de Coriolis.

V - Emissions submillimétriques

Sur les treize émissions laser observées par Gastaud et Coll [89 GAS], deux seulement l'ont été au laboratoire. Elles n'ont pu être mesurées à cause de leur trop faible puissance. Ceci s'explique par le choix de cavités différentes.

Gastaud et Coll ont choisi leur laser submillimétrique afin d'observer le maximum d'émissions. Ils emploient une cavité guide d'onde en laiton d'un gain élevé. De plus le couplage est optimisé pour chaque émission. Ils peuvent ainsi mesurer des longueurs d'onde de rayonnements très peu puissants.

Notre laser infrarouge lointain est utilisé comme oscillateur local pour effectuer une détection de type superhétérodyne : la cavité est un guide d'onde en quartz ; les trous de couplage ont des dimensions permettant d'obtenir des émissions puissantes sur une grande gamme de fréquence. Par conséquent faute d'un couplage suffisant nous n'avons pu observer davantage d'émissions de CD_3CN .

CONCLUSION

L'objectif de ce travail était l'étude du spectre de rotation pure de l'acétonitrile - d_3 dans les dix états de vibration d'énergie inférieure ou égale à 1100 cm^{-1} .

Rappelons tout d'abord notre démarche : à partir des études dans le domaine millimétrique pour l'état fondamental et dans le domaine centimétrique pour les autres états, nous avons analysé le spectre de rotation des états excités non perturbés en considérant essentiellement l'intensité des transitions.

Les états de vibration d'énergie plus élevée étant perturbés les uns par les autres et peu d'études infrarouges en haute résolution leur ayant été consacrées, nous avons mesuré le spectre centimétrique à l'aide de spectromètres à transformée de Fourier (observation de la structure quadrupolaire hyperfine) et à excitation Stark (identification des transitions). L'analyse du spectre à plus haute fréquence a ensuite été entreprise en tenant compte des diverses résonances.

Sur les dix états de vibration, six ont été complètement analysés. Si les spectres de rotation de l'état fondamental et de $v_8 = 1$ n'ont pas posé de problèmes majeurs, il n'en a pas été de même pour les harmoniques $v_8 = 2$ et $v_8 = 3$. Une méthode graphique d'identification des transitions nécessitant de très nombreuses données a été employée avant de pouvoir déterminer numériquement les paramètres de rotation et de distorsion centrifuge.

La forte interaction de Coriolis entre les états $v_4 = 1$ et $v_7 = 1$ a rendu l'examen de leurs spectres respectifs très complexe. Nous avons résolu cette difficulté en traitant simultanément les deux états.

Avant d'analyser cette résonance, nous nous sommes intéressés à la perturbation sur l'état $v_4 = 1$ de CH_3CN . De nombreuses explications, très différentes les unes des autres, avaient été données à l'issue d'études infrarouges. Il s'agit d'une résonance de Fermi avec l'état $v_8 = 3, \ell = 3$, très intense, que nous avons identifiée sans aucune ambiguïté. En fait nous avons analysé un système à quatre niveaux car deux autres interactions ont également été observées.

Le spectre de rotation de CD_3CN dans les états $v_3 = 1$, $v_{4+8} = 1$ et $v_{7+8} = 1$ n'a été observé que partiellement. Nous n'avons pu étudier que les transitions de J faibles. Le spectre submillimétrique est trop dense pour analyser correctement ces états mais nous pensons avoir identifié certaines transitions.

L'identification de l'état $v_6 = 1$ reste incertaine et demande une étude complémentaire dans les domaines millimétrique et infrarouge.

En résumé, notre étude a mis en évidence deux caractéristiques de la spectroscopie de rotation :

- l'intérêt et la complémentarité des spectromètres à haute résolution opérant dans les domaines centimétrique, millimétrique et submillimétrique. Ces instruments ont permis une analyse complète de la rotation et de la distorsion centrifuge dans la plupart des états de vibration étudiés.

- la possibilité d'examiner les résonances intervibrationnelles. La spectroscopie de rotation distingue sans équivoque le type d'interaction et son intensité. Elle se révèle ainsi complémentaire de la spectroscopie infrarouge qui, seule, permet de déterminer la valeur des centres de bande.

Nous avons mené à bien l'analyse de la plupart des états de vibration. Pour ce qui concerne $v_6 = 1$, nous disposons de données non utilisables dans l'état actuel de ce travail mais qui peuvent servir à une étude ultérieure qui prendrait en compte des résultats issus de la spectroscopie infrarouge haute résolution. Nous serons alors à même d'identifier les émissions submillimétriques de CD_3CN .

ANNEXES

ANNEXE 1

Le Hamiltonien de Vibration-Rotation

Watson a montré que le Hamiltonien peut se mettre sous la forme [68 WAT] :

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

où : - α, β représentent x, y ou z
- Q_r est la coordonnée normale r

$$P_r = -i\hbar \frac{\partial}{\partial Q_r} \text{ est le moment conjugué de } Q_r$$

P_r et Q_r peuvent être remplacés par les expressions sans dimension :

$$q_r = \sqrt{\gamma_r} Q_r ; p_r = \frac{P_r}{\sqrt{\gamma_r} \hbar}$$

avec $\gamma_r = \frac{2\pi c \omega_r}{\hbar}$

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

* La somme $\frac{1}{2} \sum_r P_r^2 + V(Q_r)$ représente la partie vibrationnelle du Hamiltonien.

* La partie rotationnelle H_{rot} est donnée par :

$$H_{\text{rot}} = \frac{1}{2} \hbar^2 \sum_{\alpha\beta} \mu_{\alpha\beta} (J_{\alpha} - \pi_{\alpha}) (J_{\beta} - \pi_{\beta})$$

J_{α} est une composante du moment cinétique total de la molécule et π_{α} une composante du moment cinétique de vibration. π_{α} est défini par la relation [67 OKA]

$$\pi_{\alpha} = \sum_{rs} \zeta_{r,s}^{\alpha} Q_r P_s / \hbar$$

où $\zeta_{r,s}^{\alpha}$ est la constante de Coriolis couplant Q_r et Q_s dans la rotation autour de l'axe α , qui s'exprime en fonction des éléments de la matrice L permettant le passage des coordonnées cartésiennes aux coordonnées normales.

$\mu_{\alpha\beta}$ est un élément du tenseur $\bar{\mu}$, inverse du tenseur \bar{I}' qui est lié au tenseur moment d'inertie \bar{I} par :

$$\bar{I}'_{\alpha\beta} = I_{\alpha\beta} - \sum_{rst} \zeta_{r,t}^{\alpha} \zeta_{s,t}^{\beta} Q_r Q_s$$

La relation liant $I_{\alpha\beta}$ aux coordonnées normales a été donnée par Oka [67 OKA].

ANNEXE 2

Symétrie des niveaux de vibration-rotation

Les états propres de vibration-rotation d'une toupie symétrique C_{3v} ont pour symétrie A_1 , A_2 ou E .

Les opérateurs de symétrie sont les rotations C_3^n d'angle $\frac{2\pi}{3} \times n$ autour de l'axe principal de la molécule et les réflexions par rapport aux plans σ_v contenant cet axe principal.

$$C_3 |v, \ell\rangle = \varepsilon^{-\ell} |v, \ell\rangle \quad \text{où } \varepsilon = \exp\left(\frac{2\pi i}{3}\right)$$

$$\sigma_v |v, \ell\rangle = |v, -\ell\rangle$$

Pour les états propres du rotateur rigide, ces transformations sont :

$$C_3 |J, K\rangle = \varepsilon^K |J, K\rangle$$

$$\sigma_v |J, K\rangle = (-1)^{J-K} |J, -K\rangle$$

Les états propres de vibration doivent être multipliés par les états de rotations pour former l'état de rotation-vibration complet. L'espèce de symétrie de cet état est issue du produit des espèces des états vibrationnels. Par conséquent, à partir des deux groupes de relations précédents nous déduisons les propriétés de symétrie des états $|v, \ell, J, K\rangle$:

$$C_3 |v, \ell, J, K\rangle = \varepsilon^{(K-\ell)} |v, \ell, J, K\rangle$$

$$\sigma_v |v, \ell, J, K\rangle = (-1)^{J-K} |v, -\ell, J, -K\rangle$$

Ces propriétés sont regroupées dans le tableau ci-dessous :

	$K - \ell = 3n$			$K - \ell \neq 3n$
	état propre	J pair	J impair	
$ v, \ell, J, K\rangle$	$ +\rangle$	A_1	A_2	E
	$ -\rangle$	A_2	A_1	

Seuls les états tels que $(K - \ell) = 3n$ (où n est entier) auront la symétrie A. Si $(K - \ell) \neq 3n$, les états correspondant seront de symétrie E.

Pour déterminer la symétrie A_1 ou A_2 quand $(K - \ell) = 3n$, on construit les états $| + \rangle$ et $| - \rangle$ suivant la relation :

$$|\pm\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|v, \ell, J, K\rangle \pm |v, -\ell, J, -K\rangle]$$

Lorsque J est pair, l'état $| + \rangle$ à la symétrie A_1 et l'état $| - \rangle$ la symétrie A_2 . Lorsque J est impair, $| + \rangle$ à la symétrie A_2 et $| - \rangle$ la symétrie A_1 .

Dans le cas particulier $K = \ell = 0$, la symétrie est A_1 pour les états de J pair et A_2 pour les états de J impair.

Des états de même symétrie, ou de J différents, ne peuvent être mélangés en cas de résonance.

ANNEXE 3

Contribution de l'interaction de Coriolis sur les paramètres moléculaires [83 SH0]

Les équations qui suivent sont les formules approchées des corrections appliquées aux paramètres de rotation d'un état excité $v = 1$ pour une toupie symétrique de symétrie C_{3v} .

De manière générale, ces corrections s'écrivent :

$$\Delta P = P(\text{perturbé}) - P(\text{non perturbé})$$

où $P(\text{perturbé})$ est une constante obtenue après le calcul de fréquence à partir de l'équation (I-9) du chapitre A et $P(\text{non perturbé})$ est la constante correspondante corrigée de l'effet d'interaction.

Les paramètres liés à un état de symétrie A sont indicés avec la lettre r tandis que ceux liés à un état dégénéré (E) le sont avec s. Les constantes présentées dans les formules sont des constantes non perturbées.

L'expression des corrections est donc :

$$\begin{aligned} \Delta B_r &= -\lambda_1 & \Delta B_s &= \lambda_1/2 \\ \Delta(A_r - B_r) &= \lambda_2 & \Delta(A_s - B_s) &= -\lambda_2/2 \\ \Delta D_{J,r} &= -\lambda_1 e_1 & \Delta(A \zeta_s) &= -\lambda_1 (1 - 2e_3)/4 \\ \Delta D_{J,K,r} &= \lambda_1 (e_1 - e_2 + e_3^2 - 2e_1 e_3) \\ \Delta D_{K,r} &= \lambda_1 (e_2 - e_3^2 + e_3^3 - 2e_2 e_3) \end{aligned}$$

avec : $e_0 = (v_s - v_r) + (A_s - B_s) - 2A\zeta$

$$g = 2 \left[\Omega_{rs} B \zeta_{r,s}^y \right]^2$$

$$\Omega_{rs} = \left[(v_r/v_s)^{1/2} + (v_s/v_r)^{1/2} \right] / 2$$

$$\lambda_1 = 2g/e_0$$

$$e_1 = (B_s - B_r + \lambda_1)/e_0$$

$$e_3 = 2 \left[(A_s - B_s) - A\zeta \right] / e_0$$

$$\lambda_2 = \lambda_1 (1 - e_3)$$

$$e_2 = \left[(A_s - B_s) - (A_r - B_r) - \lambda_2 \right] / e_0$$

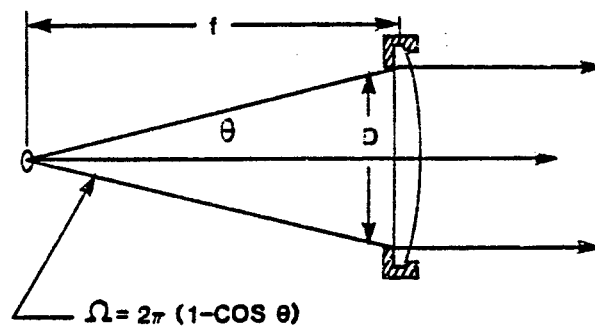
ANNEXE 4

Le cône de Winston

Le flux radiatif minimum détectable est limité par le bruit intrinsèque du détecteur. Dans les détecteurs les plus sensibles (généralement des bolomètres refroidis à l'hélium liquide), ce bruit diminue avec la taille du détecteur et dépend de ce fait de la concentration lumineuse produite par le système optique. Un tel système doit satisfaire un certain nombre de conditions. Il doit :

- 1) Diriger l'énergie lumineuse sur le détecteur
- 2) Réduire la réception des radiations parasites
- 3) Concentrer la radiation sur un détecteur très petit

La concentration de lumière est caractérisée par le paramètre F. Pour une lentille par exemple $F \# f / D$



Plus F est petit, plus le flux radiatif recueilli est grand. Pour un miroir, F a une expression équivalente. L'avantage du miroir est qu'il est large bande alors que la distance focale d'une lentille varie avec la longueur d'onde.

Pour ces deux systèmes, la valeur théorique de F la plus faible possible est 0,5. En réalité, à cause des pertes dues aux absorptions et aberrations, la limite est égale à 1. Harper et Coll ont réalisé le système optique idéal ($F_f = 0,5$) [76 HAR]. Il comporte deux éléments : un collecteur concentrant la radiation incidente et une cavité où est placé le détecteur.

a) Le collecteur :

Il s'agit d'un réflecteur creux, non focalisant et de symétrie axiale. Une coupe de ce collecteur est représentée figure 1. La lumière incidente arrivant sur l'ouverture du collecteur de rayon r_1 selon un angle $\theta \leq \theta_1$ par rapport à l'axe de symétrie, est dirigée sur un trou de sortie de rayon $r_2 = r_1 \sin \theta_1$. La concentration est maximum lorsque $\theta = \theta_1$. Le profil du réflecteur est un paraboloïde. En coupe, le foyer de la parabole est sur le bord opposé du trou de sortie et son axe est incliné de θ_1 par rapport à l'axe optique. Le paramètre F_T est pour le collecteur seul :

$$F_T = \frac{1}{2 \sin \theta_1}$$

b) La cavité :

La cavité doit être telle que la radiation piégée, si elle est réfléchiée par la surface du détecteur, ait une probabilité élevée de revenir sur ce détecteur et une faible chance de sortir de la cavité. La meilleure géométrie est le cylindre.

A l'entrée du collecteur, le rayon δ du disque de diffraction d'Airy est donné par : $\delta = 1,22 \lambda F_T$. Ainsi r_1 doit être inférieur ou égal à δ .

$$\text{d'où : } \quad r_1 \leq 1,22 \lambda F_T$$

De même, on doit avoir $r_2 \leq 1,22 \lambda F_f$ où F_f est le paramètre caractérisant le système optique complet.

En fait r_2 doit satisfaire à la double inégalité :

$$K \lambda F_f \leq r_2 \leq 1,22 \lambda F_f$$

où K est la valeur minimum du rapport $r_2/(\lambda F_f)$ au dessous de laquelle l'efficacité n'est pas notablement diminuée par rapport à des longueurs d'onde plus courtes.

Si $F_f = 0,5$ (système idéal), on a :

$$K\lambda \leq d_2 \leq 1,22 \lambda \quad (d_2 = 2 r_2)$$

Si cet intervalle est respecté, le système optique peut produire une concentration de flux maximale sans perte de résolution.

Résumé des proportions du collecteur et de la cavité : il suffit de connaître F_T et r_1 pour déduire toutes les autres dimensions.

Collecteur	}	$\theta_1 = \arcsin \frac{1}{2 F_T}$
		r_1
		$d_2 = d_1 \sin \theta_1 = \frac{d_1}{2 F_T}$
		$l_L = \frac{d_1 + d_2}{2 \tan \theta_1} = \frac{1}{2} d_2 (2 F_T + 1) (4 F_T - 1)^{1/2}$
Cavité	}	$d_B \cong d_2$
		$d_C \cong 2 d_B$
		$l_C \geq d_C$
		$l_B \cong 0,35 l_C$

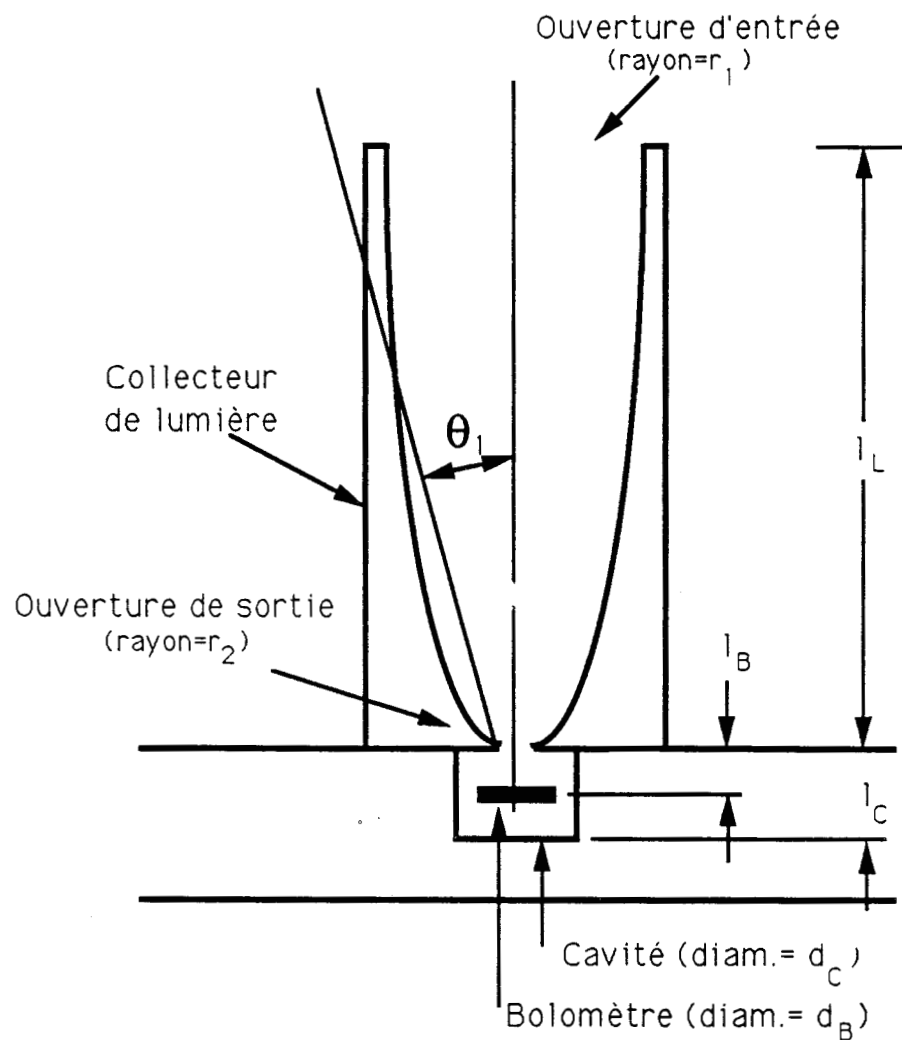


Figure 1: Cône de Winston

ANNEXE 5

Propagation des faisceaux gaussiens

I - Propagation en espace libre

On cherche les solutions de l'équation d'onde représentant une radiation proche de l'onde plane.

l'équation d'onde est :

$$\nabla^2 \psi + k^2 \psi = 0 \quad k = 2\pi/\lambda$$

On suppose une onde se propageant selon l'axe z :

$$\begin{aligned} \psi &= u(x, y)e^{-ikz} \\ \Rightarrow \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} - 2ik \frac{\partial u}{\partial z} &= 0 \end{aligned}$$

La solution à l'ordre le plus bas est le mode gaussien :

$$\psi(r, z) = \frac{w_0}{w} \exp \left\{ -i(kz - \phi) - r^2 \left(\frac{1}{w^2} + \frac{ik}{2R} \right) \right\}$$

avec : * $r = \sqrt{x^2 + y^2}$

* $R(z)$ = rayon de courbure de l'onde

* $w(z)$ = amplitude à $\frac{1}{e}$ du champ E

w et R varient lentement avec z

* w_0 : étendue de faisceau minimum ("beam waist")

le front d'onde est plan et le diamètre $2w_0$ du faisceau est minimum

* $\phi = \arctan \left(\frac{\lambda z}{\pi w_0^2} \right)$: différence de phase entre un faisceau gaussien et

l'onde plane idéale

La variation de w et R le long de l'axe z de propagation est donnée par :

$$\left\{ \begin{array}{l} w(z) = w_0 \left[1 + \left(\frac{\lambda z}{\pi w_0^2} \right)^2 \right]^{1/2} \\ R(z) = z \left[1 + \left(\frac{\pi w_0^2}{\lambda z} \right)^2 \right] \end{array} \right. \quad (I)$$

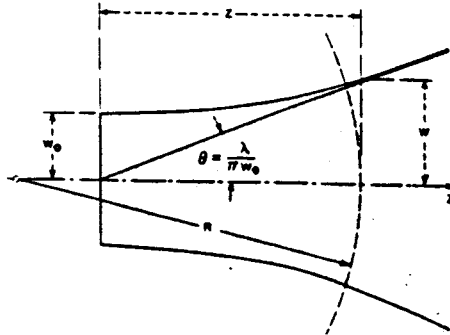


Figure 1 : Contour du faisceau Gaussien

A grande distance du beam waist, la ceinture du faisceau $w(z)$ décrit une hyperbole dont les asymptotes sont inclinées par rapport à l'axe de propagation d'un angle :

$$\theta = \frac{\lambda}{\pi w_0}$$

Une relation utile est : $\frac{\lambda z}{\pi w_0^2} = \frac{\pi w^2}{\lambda R}$

Remarque : Le rayon de courbure d'un faisceau gaussien atteint sa valeur minimale à la distance $z_0 = \frac{\pi w_0^2}{\lambda}$. Sa valeur est alors $z_0 \sqrt{2}$ et le rayon du faisceau $w_0 \sqrt{2}$.

On est à grande distance quand $z > z_0$ - [Champ lointain].

II - Transformation du faisceau gaussien par une lentille

Un faisceau gaussien dont le beam waist w_1 est situé à la distance d_1 d'une lentille de focale f , est focalisé par celle-ci.

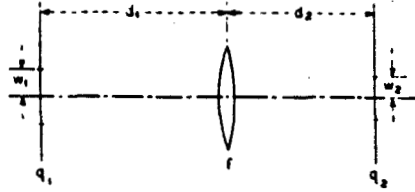


Figure 2 : Distances et paramètres d'un faisceau transformé par une lentille

Le beam waist w_2 situé à la distance d_2 est donné par :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d_2}{f} = 1 + \frac{(d_1/f) - 1}{[(d_1/f) - 1]^2 + [\pi w_1^2 / \lambda f]^2} \\ \left(\frac{w_2}{w_1}\right)^2 = \frac{1}{[(d_1/f) - 1]^2 + [\pi w_1^2 / \lambda f]^2} \end{array} \right. \quad (\text{II})$$

Remarques : * Si le beam waist est placé sur le foyer objet de la lentille ($d_1 = f$) alors : $d_2 = f$

$$\frac{w_2}{w_1} = \frac{\lambda f}{\pi w_1^2}$$

Le lieu du beam waist de sortie est indépendant de la longueur d'onde de radiation.

* De ce fait, deux lentilles séparées de la somme de leur distance focale avec le beam waist de faisceau incident au point focal de l'une d'elles, produisent un faisceau dont la position du waist est indépendante de la fréquence et dont le rayon est donné par :

$$\frac{w_2}{w_1} = \frac{f_2}{f_1}$$

* Si on désire transformer un beam waist w_1 en un beam waist w_2 avec une lentille de focale f , les distances d_1 et d_2 sont :

$$d_1 = f \pm \frac{w_1}{w_2} \left(f^2 - \left(\frac{\pi w_1 w_2}{\lambda} \right)^2 \right)^{1/2}$$

$$d_2 = f \pm \frac{w_2}{w_1} \left(f^2 - \left(\frac{\pi w_1 w_2}{\lambda} \right)^2 \right)^{1/2}$$

$$\Rightarrow f > \frac{\pi w_1 w_2}{\lambda}$$

III - Pertes introduites par un diaphragme circulaire

Il est important de connaître la taille que doit avoir un faisceau gaussien lors du passage à travers un diaphragme circulaire (par exemple : trou de couplage du laser submillimétrique) pour éviter les pertes par diffraction.

Si P_i et P_t sont les puissances incidente et transmise respectivement alors

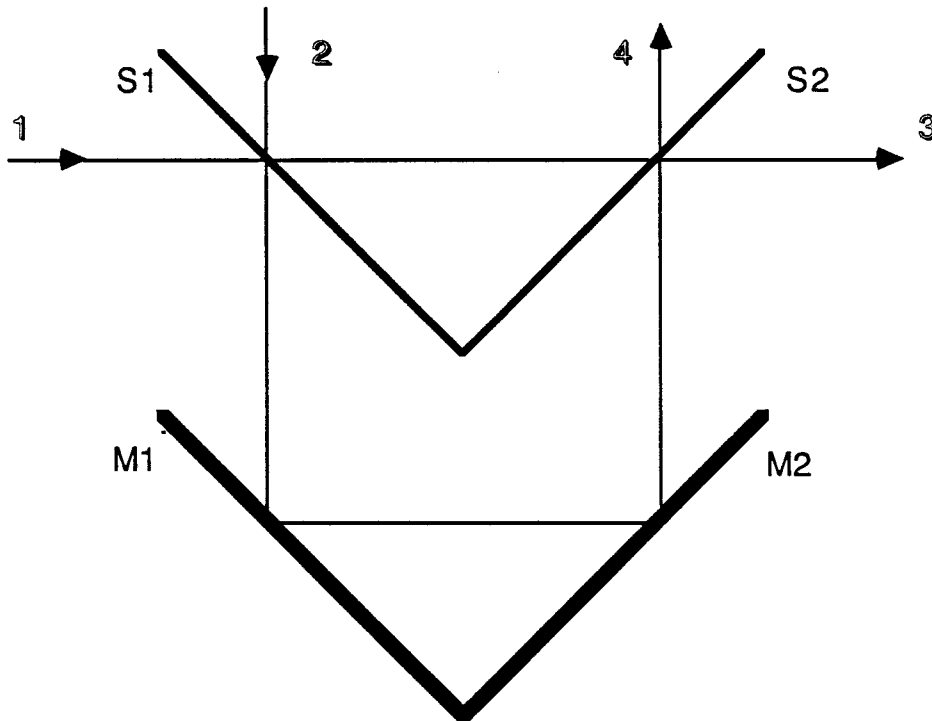
$$\frac{P_t}{P_i} = 1 - e^{-2a^2/w^2}$$

où a et w sont les rayons du trou et du faisceau respectivement.

$$\begin{aligned} \frac{P_t}{P_i} &= 99,9 \% \Rightarrow a = 1,858 w \\ &= 99,5 \% \Rightarrow a = 1,627 w \\ &= 99 \% \Rightarrow a = 1,52 w \\ &= 98 \% \Rightarrow a = 1,4 w \end{aligned}$$

ANNEXE 6

Le diplexeur comme interféromètre à division d'amplitude



M1, M2: Miroirs mobiles
S1, S2: Lames séparatrices

Schéma du Diplexeur

Les amplitudes des ondes transmises de 1 vers 3 et 2 vers 3 sont :

$$A_{1 \rightarrow 3} = |t|^2 - |r|^2 \exp(j 2\pi \Delta / \lambda)$$

$$A_{2 \rightarrow 3} = rt (1 + \exp(j 2\pi \Delta / \lambda))$$

où : - r et t sont les coefficients de réflexion et de transmission des lames séparatrices

- Δ est la différence de marche $\Delta = 2x$

Les intensités transmises sont :

$$P_{1 \rightarrow 3} = 1 - 2R(1 - R) (1 + \cos(2\pi\Delta/\lambda))$$

$$P_{2 \rightarrow 3} = 2R(1 - R) (1 + \cos(2\pi\Delta/\lambda))$$

où $R = |r|^2$

Remarques :

- La puissance de faisceau venant de 1 qui ne sort pas par 3 passe par 4 ($P_{2 \rightarrow 3} = P_{4 \rightarrow 1}$ par symétrie du dispositif).

- $P_{1 \rightarrow 3} = 1 \Leftrightarrow \Delta = (M - \frac{1}{2})\lambda$ quel que soit R. Par conséquent la voie 1 \rightarrow 3 est idéale pour être le chemin suivi par le signal en raison des faibles pertes sur la lame séparatrice.

Conditions de fonctionnement :

Deux rayonnements de longueurs d'onde λ_1 et λ_2 passant par les voies 1 et 2 vers la voie 3 traversent la diplexeur sans pertes si

$$\Delta = (2K + 1) \frac{\lambda_{FI}}{2} \quad \text{où } \lambda_{FI} = (\lambda_1 - \lambda_2)$$

ANNEXE 7

Transitions de rotation pure de CD₃CN

J	K	f. exp.	e.-c.
0	0	15621.49	0.02
1	0	31243.00	0.00
1	1	31239.77	0.43
2	1	46860.15	0.10
2	2	46847.01	-0.26
8	0	140590.38	0.14
8	1	140578.32	0.09
8	2	140539.34	0.19
8	3	140464.07	0.10
8	4	140325.92	0.23
9	0	156211.38	-0.53
9	1	156197.43	0.09
9	2	156154.54	0.23
9	3	156072.14	0.01
9	4	155921.94	-0.21
12	0	203069.97	0.09
12	1	203053.31	0.01
12	2	202999.49	0.31
12	3	202897.71	-0.35
12	4	202714.57	0.21
22	0	359237.28	-0.75
22	1	359211.74	-0.14
22	2	359131.72	1.54
22	3	358992.32	-2.99
22	4	358753.94	0.54
24	0	390462.06	-0.62
24	1	390435.86	-0.34
24	2	390352.25	2.12

Fréquences de rotation de CD3CN dans l'état $v_4 = 1$

J	Kl	f. exp.	e.-c.	J	Kl	f. exp.	e.-c.
0	0	15728.22	0.02	9	5	157087.44	0.34
1	0	31456.50	-0.14	9	6	157051.80	0.33
1	1	31410.10	0.00	9	7	157013.10	0.50
1	1	31485.24	-0.34	9	-1	157320.66	0.13
1	-1	31467.60	0.43	9	-2	157402.32	-0.72
2	0	47184.18	0.09	9	-4	157810.32	0.19
2	1	47114.70	0.28	12	0	204427.20	-0.15
2	1	47227.36	-0.27	12	1	204613.92	0.48
2	2	47160.53	-0.63	12	1	204140.97	0.21
8	0	141540.61	0.23	12	2	204336.72	-0.37
8	1	141337.92	-0.37	12	3	204291.12	-0.42
8	1	141670.24	-0.36	12	4	204247.68	-0.11
8	2	141472.45	0.02	12	5	204203.52	0.24
8	3	141441.00	0.30	12	6	204157.44	0.10
8	4	141411.36	0.05	12	7	204108.00	-0.42
8	5	141380.96	0.02	12	-1	204499.20	0.12
8	6	141348.80	0.06	12	-2	204600.24	-0.59
8	7	141314.72	-0.56	12	-4	205073.28	-0.19
8	-1	141591.98	0.14	22	0	361533.68	-0.66
8	-2	141666.56	-0.77	22	1	361078.28	0.05
8	-3	141789.44	-0.01	22	2	361424.60	0.75
8	-4	142046.08	0.24	22	3	361341.08	-0.57
9	0	157263.90	0.23	22	4	361265.12	-0.50
9	1	157406.94	0.72	22	5	361188.08	0.12
9	1	157038.84	0.72	22	6	361107.44	0.17
9	2	157189.48	0.04	22	-1	361650.62	-0.36
9	3	157154.78	0.00	22	-2	361791.32	1.45
9	4	157121.64	-0.07	22	-3	361994.48	-0.25

Fréquences de rotation de CD3CN dans l'état $v_7 = 1$

J	K	l	f. exp.	e.-c.	J	K	l	f. exp.	e.-c.
0	0	-1	15844.86	-0.38	9	-4	1	158373.20	0.49
1	-1	-1	31634.95	-0.43	9	-1	1	158418.00	-0.16
1	1	1	31746.26	-0.50	9	2	1	158460.70	0.82
1	0	-1	31690.16	-0.10	9	5	1	158413.30	0.08
8	-7	-1	142533.30	0.15	9	8	1	158339.90	-0.03
8	-4	-1	142588.00	-0.21	9	-6	-1	158392.80	0.01
8	-8	1	142440.80	0.55	9	-3	-1	158443.90	0.19
8	-5	1	142515.70	0.01	9	0	-1	158414.80	-1.03
8	-2	1	142572.00	-0.16	9	3	-1	158394.20	0.64
8	1	1	142348.00	-0.28	10	-7	-1	174202.90	-0.11
8	-6	-1	142555.20	0.07	10	-4	-1	174271.28	0.22
8	-3	-1	142600.00	-0.15	10	-1	-1	174586.47	-0.30
8	0	-1	142580.80	0.26	10	2	-1	174244.73	0.29
8	3	-1	142558.60	0.53	10	5	-1	174174.07	-0.41
8	6	-1	142480.80	0.20	10	8	-1	174093.12	-0.01
8	-4	1	142539.70	0.34	10	1	1	173974.51	0.22
8	-7	1	142480.80	-0.34	10	-10	1	174002.45	0.29
8	-1	1	142580.80	-0.13	10	-7	1	174151.49	-0.13
8	2	1	142613.30	0.31	10	-4	1	174204.97	0.27
8	5	1	142573.10	-0.34	10	-1	1	174253.54	-0.25
8	8	1	142507.70	0.19	10	2	1	174307.01	-0.05
9	-7	-1	158368.30	-0.07	10	5	1	174252.51	0.04
9	-4	-1	158429.90	0.03	10	8	1	174171.60	-0.19
9	-1	-1	158161.90	0.15	10	-6	-1	174229.92	0.03
9	-8	1	158266.10	-0.63	10	-3	-1	174287.47	0.48
9	-5	1	158345.60	-0.26	10	0	-1	174247.55	-1.38
9	-2	1	158409.40	0.39	10	3	-1	174227.78	0.08
9	-7	1	158314.90	-0.95	10	6	-1	174123.54	0.63

Fréquences de rotation de CD3CN
dans l'état $v_8=3$ ($l=1$)

J	K	L	f.exp.	e.-c.	J	K	L	f.exp.	e.-c.
0	0	3	15846.08	-0.02	9	-5	-3	158472.50	0.31
1	0	3	31691.90	-0.24	9	-2	-3	158473.60	0.41
8	-3	-3	142631.20	-0.22	9	1	-3	158434.40	-0.21
8	-3	3	142550.60	0.17	9	4	-3	158370.80	0.86
8	0	3	142608.00	-0.24	9	-5	3	158288.20	-0.28
8	3	3	142631.20	-0.20	9	-2	3	158413.30	-0.06
8	6	3	142618.70	-0.31	9	1	3	158464.40	-0.33
8	-8	-3	142592.30	-0.21	9	4	3	158477.20	0.35
8	-5	-3	142627.40	0.45	10	-9	-3	174252.51	-0.26
8	-2	-3	142627.40	-0.32	10	-6	-3	174307.01	-0.03
8	1	-3	142592.30	-0.20	10	-3	-3	174322.42	0.05
8	4	-3	142530.90	0.85	10	0	-3	174294.62	-0.27
8	7	-3	142406.40	-0.40	10	3	-3	174227.78	-0.01
8	-8	3	142364.80	-0.04	10	3	3	174322.42	0.10
8	-5	3	142468.00	0.07	10	-8	-3	174275.01	0.21
8	-2	3	142573.10	0.11	10	-2	-3	174318.01	-0.02
8	1	3	142619.70	-0.30	10	1	-3	174276.00	-0.24
8	4	3	142631.20	0.08	10	4	-3	174211.62	0.84
8	7	3	142608.00	0.53	10	7	-3	174045.96	-0.17
9	-9	-3	158413.30	-0.59	10	-5	3	174105.51	-0.66
9	-6	-3	158463.20	-0.17	10	-2	3	174253.54	0.16
9	-3	-3	158477.20	0.00	10	1	3	174308.63	-0.23
9	0	-3	158451.70	-0.14	10	4	3	174322.42	0.54
9	-3	3	158389.20	0.06	10	7	3	174292.02	-0.96
9	3	3	158477.20	-0.03	10	10	3	174227.78	0.60
9	-8	-3	158434.40	0.41					

Fréquences de rotation de CD₃CN
dans l'état $v_8=3$ ($l=3$)

J	K	f. exp.	e.-c.
0	0	15634.13	0.61
1	1	31271.00	0.02
2	1	46906.86	-0.04
2	2	46913.29	0.01
22	0	359835.53	1.05
22	1	359857.54	0.27
22	3	360028.62	-2.35
22	4	360177.20	-2.27
22	5	360366.92	0.40
22	8	361195.28	0.22

Fréquences de rotation de CD₃CN dans l'état $\nu_3 = 1$

J	K	f. exp.	e.-c.
0	0	15644.08	-0.08
1	0	31287.88	0.17
1	1	31316.58	0.18
1	1	31261.95	-0.03
2	0	46931.84	0.34
2	1	46974.79	-0.03
2	1	46892.33	0.16
2	-1	46922.84	1.01
22	0	359898.39	-0.23
22	1	359835.53	-0.14
22	1	359204.84	-0.16
22	-1	359639.80	-2.14
22	2	359099.15	0.01
27	0	438187.32	0.17
27	1	437878.65	0.09
27	1	437110.82	0.10

Fréquences de rotation de CD₃CN dans l'état $\nu_4 + \nu_8 = 1$

J	K	f.exp.	e.-c.
8	0	141916.00	0.25
8	1	141913.76	0.00
8	2	141903.20	0.17
8	3	141875.68	0.62
8	4	141817.92	0.05
9	0	157682.70	-1.91
9	1	157679.28	0.04
9	2	157667.40	0.27
9	3	157637.52	-0.08
9	4	157572.90	-1.80
21	0	346784.80	0.00
21	1	346777.48	-0.24
21	2	346747.12	0.24
21	3	346673.98	-0.21
21	4	346520.58	0.18
22	1	362525.87	-0.40
22	2	362493.66	0.06
24	0	394024.16	1.15
24	1	394016.96	-2.82

Fréquences de rotation de CD3CN
dans l'état $\nu_7+\nu_8=1$ ($l=0$?)

BIBLIOGRAPHIE

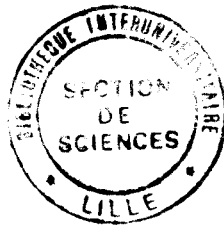
- [50 KES] M. KESSLER, H. RING, R. TRAMBARULO, W. GORDY
Phys. Rev **79**, 54 (1950)
- [55 TOW] C.H. TOWNES, A.L. SCHAWLOW
"Microwave Spectroscopy" Mc Graw Hill. New York (1955)
- [59 GAR] J.S. GARING, H.H. NIELSEN, K.N. RAO
J. Mol. Spectrosc. **3**, 496 (1959)
- [62 HOU] J.T. HOUGEN
J. Chem. Phys. **37**, 1433 (1962)
- [62 MAT] C. MATSUMURA, E. HIROTA, T. OKA, Y. MORINO
J. Mol. Spectrosc. **9**, 366 (1962)
- [63 FLE] W.H. FLETCHER, C.S. SHOUP
J. Mol. Spectrosc. **10**, 300 (1963)
- [66 BEN] H.P. BENZ, A. BAUDER, H.S. GUNTARD
J. Mol. Spectrosc. **21**, 156 (1966)
- [66 DIL] C. DI LAURO, I.M. MILLS
J. Mol. Spectrosc. **21**, 386 (1966)
- [66 STE] P.A. STEINER, W. GORDY
J. Mol. Spectrosc. **21**, 291 (1966)
- [67 OKA] T. OKA
J. Chem. Phys. **47**, 5410 (1967)
- [68 LAF] W.J. LAFFERTY
J. Mol. Spectrosc. **25**, 359 (1968)
- [68 WAT] J.K.G. WATSON
Mol. Phys. **15**, 479 (1968)
- [69 MAR] D.H. MARTIN, E. PUPLETT
Infrared Phys. **10**, 105 (1969)
- [70 CAR] G.J. CARTWRIGHT, I. M. MILLS
J. Mol. Spectrosc. **34**, 415 (1970)
- [70 OKA] T. OKA, T. SHIMIZU
Phys. Rev A, **2** (3), 587 (1970)

- [71 AMA] G. AMAT, H.H. NIELSEN, G. TARRAGO
"Rotation-vibration of polyatomic molecules" Dekker
New-York (1971)
- [71 BAU] A. BAUER
J. Mol. Spectrosc. **40**, 183 (1971)
- [72 MIL] I.M. MILLS
"Molecular Spectroscopy, Modern Research" (K.N. RAO et
C.W. MATTHEWS, Ed), Vol I, p. 115 Academic Press (1972)
- [73 MAS] F.N. MASRI, J.L. DUNCAN, G.K. SPEIRS
J. Mol. Spectrosc. **47**, 163 (1973)
- [74 KON] S. KONDO, W.B. PERSON
J. Mol. Spectrosc. **52**, 287 (1974)
- [76 HAR] D.A. HARPER, R.H. HILDEBRAND, R. STIENING, R. WINSTON
Appl. Opt **15** (1), 53 (1976)
- [76 HER] F. HERLEMONT, J. THIBAUT, J. LEMAIRE
J. Mol. Spectrosc. **61**, 138 (1976)
- [77 MOS] M.V. MOSKIENKO, J.F. DYUBKO
J. Phys. Ucraina **22**, 235 (1977)
- [78 DUN] J.L. DUNCAN, D.C. Mc KEAN, F. TULLINI, G.D. NIVELLINI,
J. PEREZ-PENA
J. Mol. Spectrosc. **69**, 123 (1978)
- [78 DYU] S.F. DYUBKO, L.D. FESENKO
Proc. 3rd Int. Conf. on submillimeter waves and their applications
p. 70 (1978)
- [79 DEM] J. DEMAISON, A. DUBRULLE, D. BOUCHER, J. BURIE, V. TYPKE
J. Mol. Spectrosc. **76**, 1 (1979)
- [79 ERI] N.R. ERICKSON
Appl. Opt. **18** (7), 956 (1979)
- [80 ARI] E. ARIMONDO, P. GLORIEUX
J. Mol. Spectrosc. **84**, 559 (1980)
- [82 BUR] J. BURIE, D. BOUCHER, J. DEMAISON, A. DUBRULLE
J. Phys. **43**, 1319 (1982)

- [82 GOL] P.F. GOLDSMITH
"Infrared and millimeter waves" vol 6, ch5 K.J. Button, Ed.
Academic, New-York (1982)
- [82 MAT] H. MATSUURA, H. MURATA
Bull. Chem. Soc. Jpn 55, 3129 (1982)
- [82 PAP] D. PAPOUSEK, M.R. ALIEV,
"Molecular rotational-vibrational Spectra" Elsevier Amsterdam
(1982)
- [83 MUR] A.M. MURRAY, S.G. KUKOLICH
J. Chem. Phys. 78 (6), 3557 (1983)
- [83 SHO] P. SHOJA-CHAGHERVAND, R.H. SCHWENDEMAN
J. Mol. Spectrosc. 98, 27 (1983)
- [84 ALI] M.R. ALIEV, J.T. HOUGEN
J. Mol. Spectrosc. 106, 110 (1984)
- [84 BAU] A. BAUER, J. CARLIER
J. Mol. Spectrosc. 106, 155 (1984)
- [84 BUR] H. BURGER, G. SCHIPPEL, A. RUOFF, H. ESSIG, S. CRADOCK
J. Mol. Spectrosc. 106, 349 (1984)
- [84 DAN] E.J. DANIELEWICZ
Review of IR-MW Waves, Vol 2, Eds K.J. Button, M. Inguscio,
F. Strumia, Plenum Press, New York (1984)
- [84 GOR] W. GORDY, R.L. COOK
"Microwave Molecular Spectra" 3^{ème} Edition
A. Weissberger Ed., New York (1984)
- [85 ALI] M.R. ALIEV, J.K.G. WATSON
"Molecular Spectroscopy, Modern Research" (K.N. Rao, Ed)
Vol III, p1 Academic Press (1985)
- [85 FAR] J. FARHOOMAND, G.A. BLAKE, M.A. FRERKING, H.M. PICKETT
J. Appl. Phys. 57 (5), 1763 (1985)
- [85 MIT] A. MITO, K. ADOMI, J. SAKAI, M. KATAYAMA
J. Mol. Spectrosc. 109, 412 (1985)
- [86 BOG] M. BOGEY, C. DEMUYNCK, J.L. DESTOMBES
J. Chem. Phys. 84 (1), 10 (1986)

- [86 DRE] H. DREIZLER
Mol. Phys. 59 (1), 1 (1986)
- [86 PIA] G.P. PIAU
Thèse de 3^{ème} cycle, LILLE (1986)
- [87 BLA] W.E. BLASS
App. Spectrosc. Rev. 23, 1 (1987)
- [87 BUR] K.L. BUSAROW, G.A. BLAKE, K.B. LAUGHLIN, R.C. COHEN,
Y.T. LEE, R.J. SAYKALLY
Chem. Phys. Lett. 141 (4), 289 (1987)
- [87 PIA] G. PIAU, F. X. BROWN, D. DANGOISSE, P. GLORIEUX
IEEE J. Quantum. Electron. QE- 23, 1388 (1987)
- [87 MAR] E. MARIAGE
Thèse de 3^{ème} cycle, LILLE (1987)
- [88 BAT] E. BATKE, J. KAMINSKI, J.P. KOTTHAUS
Appl. Phys. Lett. 54, 131 (1988)
- [88 BER] M. BERGERON, P. BERNARD, R. BOULAY, B. DROUIN,
R. GAGNON
Can. J. Phys. 66, 896 (1988)
- [88 BOC] R. BOCQUET, G. WŁODARCZAK, A. BAUER, J. DEMAISON
J. Mol. Spectrosc. 127, 382 (1988)
- [88 CHE] W. CHEN
Rapport de D.E.A. LILLE (1988)
- [88 LOP] J.C. LOPEZ, J.L. ALONSO, F.J. PELAEZ
J. Mol. Spectrosc. 131, 9 (1988)
- [88 SAR] K. SARKA, D. PAPOUSEK
Mol. Phys. 65 (4), 829 (1988)
- [89 AUS] R.H. AUSTIN, M.W. ROBERTSON, P. MANSKY
Phys. Rev. Lett. 62, 1912 (1989)
- [89 BOU] D. BOUCHER, J. BURIE, J. DEMAISON, J. GADHI,
E. MARIAGE, G. WŁODARCZAK
J. Phys. 50, 397 (1989)

- [89 DOU] N.G. DOUGLAS
"Millimeter and Submillimeter wavelenghts Lasers"
Springer Series in Optical Sciences. Vol. 61, H. Walther, Ed (1989)
- [89 GAS] C. GASTAUD, M. REDON, M. FOURRIER
Infrared Phys. 29 (2-4), 353 (1989)
- [89 YOU] L. YOUNG, V.V. PRABHU, E.W. PROHOFSKY
Phys. Rev. A 39, 3173 (1989)
- [90 PEK] K. PEKKALA, R. ANTTILA, G. GRANER, G. GUELACHVILI
J. Mol. Spectrosc. 139, 377 (1990)



RESUME

Le spectre rotationnel de l'acétonitrile - d₃ dans dix états de vibration d'énergie inférieure à 1100 cm⁻¹ a été étudié entre 15 et 1030 GHz.

Ce travail a mis en évidence deux caractéristiques de la spectroscopie de rotation :

- l'intérêt et la complémentarité des spectromètres à haute résolution opérant dans les domaines centimétrique, millimétrique et submillimétrique. Ces instruments ont permis une analyse complète de la rotation et de la distorsion centrifuge dans six des états de vibration étudiés (états fondamental, $\nu_8 = 1, 2$ et 3 ; $\nu_4 = 1$, $\nu_7 = 1$). Le spectre centimétrique de $\nu_3 = 1$, $\nu_{4+8} = 1$ et $\nu_{7+8} = 1$ a été mesuré ainsi que certaines transitions submillimétriques. L'identification de $\nu_6 = 1$ reste incertaine.

- la possibilité d'examiner les résonances intervibrationnelles. La spectroscopie de rotation distingue sans équivoque le type d'interaction et son intensité. Ainsi, malgré la forte interaction de Coriolis entre $\nu_4 = 1$ et $\nu_7 = 1$, l'examen de leurs spectres respectifs a été possible en traitant simultanément les deux états. De même la perturbation sur l'état $\nu_4 = 1$ de CH₃CN a été identifiée comme une résonance de Fermi. Deux autres interactions ont également été observées.

Les résultats obtenus à l'issue de cette étude pourront servir à une analyse ultérieure des émissions submillimétriques et des spectres infrarouges haute résolution.

Mots clés

- | | |
|---------------------------------|-----------------------------|
| - acétonitrile | - spectroscopie de rotation |
| - acétonitrile - d ₃ | - spectre centimétrique |
| - émissions submillimétriques | - spectre millimétrique |
| - résonance rovibrationnelle | - spectre submillimétrique |