

143 450

50346
1995
419
Exclu
du
Prêt

N° D'ORDRE:

THESE

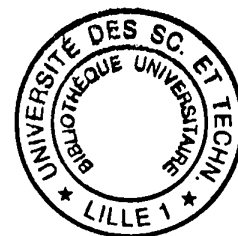
présentée à

L'Université des Sciences et Techniques de Lille

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

en



LASERS, MOLECULES, RAYONNEMENT ATMOSPHERIQUE

par

LI Xiaolu

REALISATION D'UN SPECTROMETRE
MICRO-ONDE A JET SUPERSONIQUE EN
TRANSFORMÉE DE FOURIER

SOMMAIRE

REMERCIEMENTS

INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1: Présentation du spectromètre	5
1-1 Description du spectromètre	7
1-2 Principe du jet supersonique	9
1-3 La partie théorique	11
1-3-1 Introduction	11
1-3-2 Le modèle simplifié	12
1-3-3 La matrice densité	14
1-3-4 La nutation optique	16
1-3-5 La précession optique	17
1-3-6 Le cas réel dans la cavité	18
CHAPITRE 2: Le jet supersonique	23
2-1 Introduction	24
2-2 Les équations du mouvement	25
2-3 La vitesse hydrodynamique	27
2-4 La température et la distribution de la densité moléculaire	29
2-5 L'injecteur	31
2-6 Le vide: pompage et débit	33
CHAPITRE 3: La cavité	36
3-1 Dimensionnement des paramètres de la cavité	37
3-2 La fréquence de résonance	39
3-3 Le coefficient de qualité	40
3-3-1 Les pertes ohmiques des miroirs	41
3-3-2 Le coefficient de qualité global	42
3-4 Le temps d'amortissement et la largeur du profil de la cavité	46

CHAPITRE 3 (suite)	
3-5 Résultats expérimentaux	47
3-6 La technique de production des miroirs	48
3-7 Réalisation mécanique de la cavité	51
3-8 L'enceinte	52
3-9 Les antennes	53
CHAPITRE 4: Les séquences des impulsions	58
4-1 Les interrupteurs	60
4-2 Description des séquences	60
4-3 Exemple sur la molécule OCS	62
CHAPITRE 5: Le récepteur hétérodyne	67
5-1 La source	68
5-2 L'oscilloscope	68
5-3 le récepteur	69
5-4 La première version du récepteur hétérodyne	69
5-5 La deuxième version du récepteur hétérodyne	76
5-6 Estimation des performances du spectromètre	79<
CHAPITRE 6: La partie informatique	82
6-1 Introduction	83
6-2 Le langage LabVIEW	84
6-3 Le programme	88
6-3-1 Le programme de réglage de la cavité	88
6-3-2 Le programme d'analyse de la réponse de cavité	88
6-3-3 Le programme du jet supersonique	88
6-3-4 Le traitement des raies	91
6-4 Les relations entre le nombre de points, la résolution et l'intensité de la raie	95
6-5 Les connections des cartes	97
CHAPITRE 7: La décharge dans le jet	100
7-1 Introduction	101
7-2 La partie expérimentale	102
7-3 Les résultats	105

CHAPITRE 8: Les application spectroscopiques	107
8-1 Spectre rotationnel de (CH ₃) ₃ N	108
8-2 Spectre rotationnel des cis et trans crotononitriles	116
CONCLUSION	133
ANNEXES	
I) Molecular beam millimeter sidebands Fourier transform spectrometer II: Injection along the cavity axis	136
II) La relation entre la résolution, le nombre de points et le rapport signal sur bruit	149
BIBLIOGRAPHIE	158

FIGURES

Fig 1-1	Schéma synoptique de l'expérience	7
Fig 1-2	Système du jet supersonique	9
Fig 1-3	Schéma du modèle simplifié	12
Fig 1-4	fonction Bessel du premier ordre	18
Fig 1-5	La nutation optique en mode Gaussien	19
Fig 1-6	Le cas réel dans la cavité	20
Fig 2-1	Régime du jet moléculaire	25
Fig 2-2	Distribution de la densité moléculaire	30
Fig 2-3	Injecteur NISSAN	31
Fig 2-4	Schéma de l'amplification du courant	32
Fig 2-5	Système du pompage	34
Fig 3-1	Champ Gaussien dans une cavité Pérot-Fabry	38
Fig 3-2	Circuit électrique équivalent de cavité	42
Fig 3-3	Circuit équivalent simplifié de cavité	43
Fig 3-4	Le rapport entre la puissance recueillie et la puissance émise	45
Fig 3-5	Réponse de la cavité	47
Fig 3-6	Fabrication des miroirs sphériques	48
Fig 3-7	Partie mécanique de la cavité	50
Fig 3-8	Fixation du miroir	51
Fig 3-9	Antenne dipôle	53
Fig 3-10	Antenne spirale équiangulaire	54

Fig 3-11	Antenne LOG-Périodiques	55
Fig 3-12	Antenne spirale équiangulaire conique	55
Fig 3-13	Position des antennes coudées	56
Fig 4-1	Séquences des impulsions	61
Fig 4-2:	Exemple sur la molécule OCS	62
Fig 4-3	Amplitude du signal en fonction de la puissance à l'entrée de la cavité	65
Fig 4-4	Amplitude du signal en fonction de l'ouverture de source (puissance d'entrée -10 dBm)	65
Fig 4-5	Amplitude du signal en fonction de l'ouverture de source (puissance d'entrée -20 dBm)	66
Fig 5-1	Premier version du récepteur hétérodyne	71
Fig 5-2	Réponse impulsionnelle de la cavité en fonction de la longueur de cavité (pas = 2 μ m)	74
Fig 5-3	Réponse de la cavité correspondant à la TF du signal temporel	75
Fig 5-4	Deuxième version du récepteur hétérodyne	77
Fig 5-5:	Exemple d'un signal moléculaire temporel	76
Fig 5-6	Structure hyperfine du méthacrylonitrile dû à la couplage quadripolaire de l'atome ^{14}N	79
Fig 5-7	Transition $J=0 \rightarrow 1$ d' $\text{O}^{13}\text{C}^{34}\text{S}$	81
Fig 5-8	Transition ($J=1 \rightarrow 2, K_1=0 \rightarrow 1, K_2=1 \rightarrow 2$) d' Ar-OCS	81
Fig 6-1	Pilotage du spectromètre par l'ordinateur	83
Fig 6-2	Exemple d'un panneau de contrôle	85
Fig 6-3	Exemple d'un partie du programme	86
Fig 6-4	traitement de raies: lissage	92
Fig 6-5	traitement de raies: dérivé secondaire	93

Fig 6-6	Traitement de raies: régression polynomiale	93
Fig 6-7	Exemple d'un traitement de raies	94
Fig 6-8	Les définitions de "pulse" et "square"	97
Fig 6-9	La composition d'un compteur	98
Fig 6-10	Connexion entre les compteurs	98
Fig 6-11	Le rôle des compteurs	99
Fig 7-1	Système mécanique de décharge	102
Fig 7-2	Séquences des impulsions avec la décharge	103
Fig 7-3	Système électronique de commande de décharge	103
Fig 7-4	Exemple d'une transition dans l'état excité de vibration	105

TABLEAUX

Tableau 6-1:	Relation entre la résolution et le temps d'acquisition du signal	96
Tableau 6-2:	Compromis entre le les nombre de point, le temps d'acquisition et la résolution	96
Tableau 7-1:	Mesures de transitions rotationnelles $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ dans son état excité	106

INTRODUCTION

Le travail a été consacré à l'étude d'un spectromètre micro-onde à transformée de Fourier dans un jet supersonique.

A titre d'introduction nous allons tout d'abord préciser succinctement les objectifs scientifiques poursuivis puis les conditions particulières du déroulement de l'étude technique.

Le travail a été mené dans le cadre des activités du groupe de spectroscopie submillimétrique. L'équipe dispose du spectromètre à bandes latérales déjà décrit par ailleurs[CHE91]. Ce spectromètre peut travailler sur le domaine spectral 400-2500 GHz.

Le travail a été conduit dans la perspective d'atteindre plusieurs types de résultats.

La spectroscopie par transformée de Fourier en jet supersonique est un moyen d'investigation particulièrement riche. Elle a permis, au cours de la dernière décennie, l'exploration de systèmes et d'effets qui n'auraient vraisemblablement pu être observés sans cet outil.

La technique est cependant d'accès peu facile pour diverses raisons. Les systèmes antérieurs utilisent tous des systèmes d'acquisition rapides, développés spécifiquement au prix d'études très lourdes. De tels systèmes sont spécifiquement adaptés à l'utilisation pour laquelle ils ont été conçus et ne sont pas disponibles commercialement.

Le premier objectif du travail a consisté à rechercher les solutions techniques permettant de développer ce type d'instrument sur la base exclusive d'appareils et systèmes commerciaux. Nous nous sommes ainsi proposés d'examiner l'opportunité d'acquérir le signal à l'aide d'un oscilloscope numérique (modérément) rapide et d'utiliser le système LabVIEW et ses interfaces pour gérer l'ensemble des commandes et procéder à l'ensemble des opérations de calcul.

Le succès dans une telle démarche conduit à un instrument d'une totale souplesse, modifiable et reconfigurable à volonté et pour lequel

Introduction

l'ensemble des composants est utilisable pour d'autres applications. Chacune de ces applications ne demande que son programme d'exploitation propre.

Les autres composants importants, comme par exemple le récepteur superhétérodyne, étaient disponibles au sein du groupe. Le récepteur ultra bas bruit utilisé est celui du spectromètre submillimétrique à bandes latérales déjà décrit dans un doctorat de notre groupe [CHE91]. Ce récepteur, construit dans un esprit similaire, offre sans modification de structure une grande souplesse de configuration.

Un des autres objectifs poursuivis dans l'équipe est celui de l'extension de la technique de la transformée de Fourier vers les longueurs d'ondes courtes, millimétriques d'abord, submillimétriques ensuite. Nos solutions techniques devaient donc être transposables à d'autres expériences.

L'extension des techniques au domaine millimétrique a fait l'objet du doctorat de Ludovic Aimé. Il décrit l'une des toutes premières installations du domaine utilisable sur le domaine millimétrique.

Concernant maintenant les aspects expérimentaux, un spectromètre à transformée de Fourier est donc constitué de plusieurs blocs fonctionnels principaux.

- le récepteur hyperfréquences à très bas bruit, opérant, pour la majorité des instruments existants, entre 2 et 20 GHz.
- la partie d'acquisition et de traitement numérique rapide du signal.
- la partie optique constituée d'un résonateur de type Pérot-Fabry à faibles pertes.
- la partie production du jet supersonique et pompage.

Nous nous efforcerons dans le mémoire de fixer les paramètres et caractéristiques essentielles pour ces diverses fonctions.

La partie optique est la seule qui a nécessité un développement spécifique. L'évaluation du système a demandé la construction d'un interféromètre de Pérot-Fabry de grandes dimensions.

La partie production du jet ne peut naturellement être abordée qu'à la fin du travail, sa mise au point exigeant le fonctionnement de toutes les autres parties. Il s'agit en fait d'un domaine dans lequel l'expérience est grande dans le laboratoire. Le spectromètre a fonctionné, dans sa première version, avec un système d'injection similaire à celui utilisé par le groupe des jets supersoniques en spectroscopie infra-rouge. Une partie additionnelle a ici dû être développée. C'est celle qui concerne le séquenceur d'impulsions qui règle la chronologie des signaux d'ouverture d'injecteur et des diverses commandes de puissance hyperfréquence.

Dans le premier chapitre de ce mémoire, nous présenterons le principe du spectromètre. Le chapitre 2 sera consacré à une description théorique des mouvements moléculaires en régime de jet supersonique. Les études de la cavité seront effectuées au chapitre 3. La partie hétérodyne et les séquences d'impulsions seront détaillées respectivement aux chapitres 4 et 5. La partie informatique fera l'objet du chapitre 6. Le système de décharge dans le jet sera présenté dans le chapitre 7. Enfin le dernier chapitre sera consacré à des applications spectroscopiques.



CHAPITRE 1

Présentation du spectromètre



Dans l'étude spectroscopique de complexes moléculaires, où plusieurs espèces sont fréquemment présentes en même temps, la densité du spectre rend en général les identifications délicates. De plus, l'interprétation des spectres observés à température ambiante est rendue difficile par la superposition de raies proches en fréquence. L'observation à très basse température permet de diminuer considérablement le nombre de ces raies. De telles températures peuvent être obtenues par la technique des jets supersoniques.

Les avantages de ce type de spectromètre par rapport au spectromètre classique sont les suivants:

- Dans un jet supersonique les niveaux de rotation des molécules sont fortement refroidis (la température de rotation peut atteindre quelques degrés Kelvin). L'identification des raies peut ainsi être facilitée pour des molécules présentant un spectre dense et compliqué à température ambiante.

- Grâce à la géométrie quasi unidimensionnelle du jet, la largeur des raies (typiquement entre 10 et 30 kHz) est inférieure à la largeur Doppler. La structure hyperfine de certaines molécules peut être résolue.[GUT 85] [GER 91]

- On peut créer des complexes de Van der Waals et étudier leur structure par spectroscopie de rotation [BUM 85], [KEE 80], [NEL 86] et [SUE 89]. Connaissant la géométrie de ces édifices moléculaires il est possible de comprendre les mécanismes d'interactions faibles entre molécules en phase liquide ou molécules biologique.

1-1 Description du spectromètre

Nous présenterons tout d'abord les principes généraux du fonctionnement d'un spectromètre micro-onde à jet supersonique.

Les molécules étudiées sont injectées à haute pression par une injection impulsionnelle, dans une cavité Pérot-Fabry contenue dans une enceinte à vide. L'axe de l'injecteur est en général perpendiculaire à l'axe de la cavité. La cavité est excitée par des impulsions micro-onde de forte puissance. Si la fréquence d'excitation est résonnante avec une transition de l'échantillon, l'ajustement des conditions expérimentales permet d'approcher l'inversion des populations.

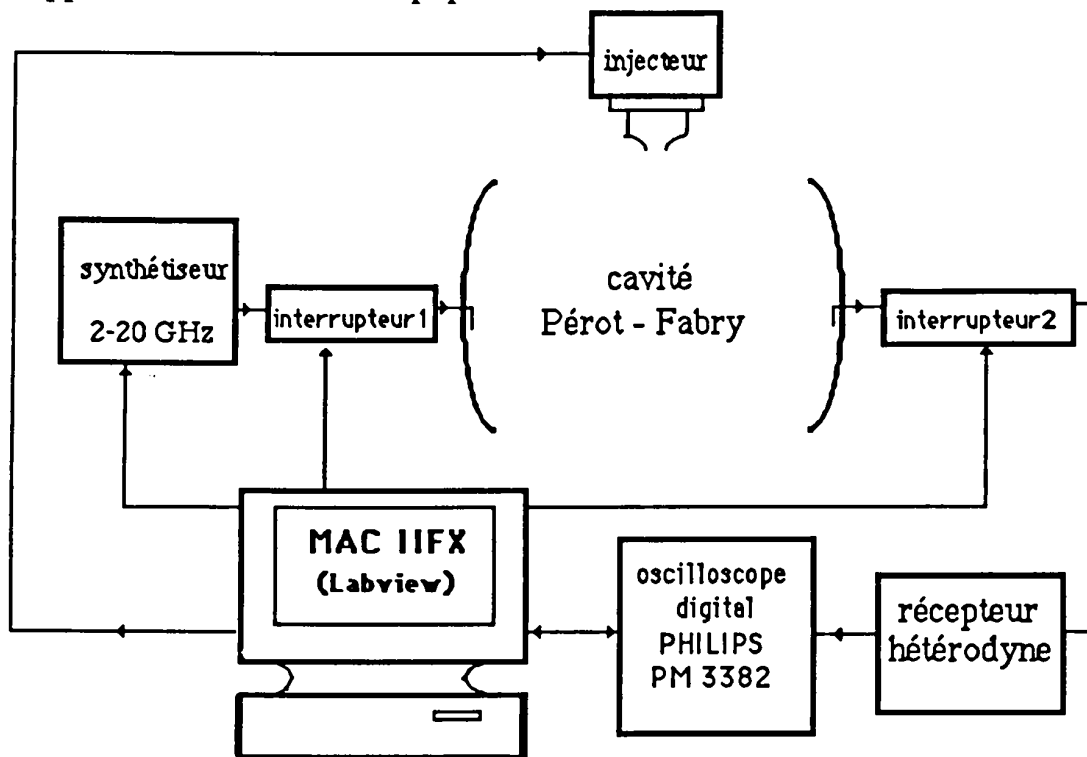


Fig 1-1 Schéma synoptique de l'expérience

Après l'arrêt de l'excitation, les molécules du jet émettent à la fréquence propre de transition par effet de relaxation. Le signal correspondant est détecté par un récepteur hétérodyne. Le spectre est finalement reconstitué par transformée de Fourier.

Dans le processus d'hétérodynage la fréquence d'excitation de la cavité est utilisée comme oscillateur local. Le signal traité par le récepteur hétérodyne correspond donc en fait au battement entre la fréquence d'excitation de la cavité et la fréquence de relaxation du gaz.

1-2 Principe du jet supersonique

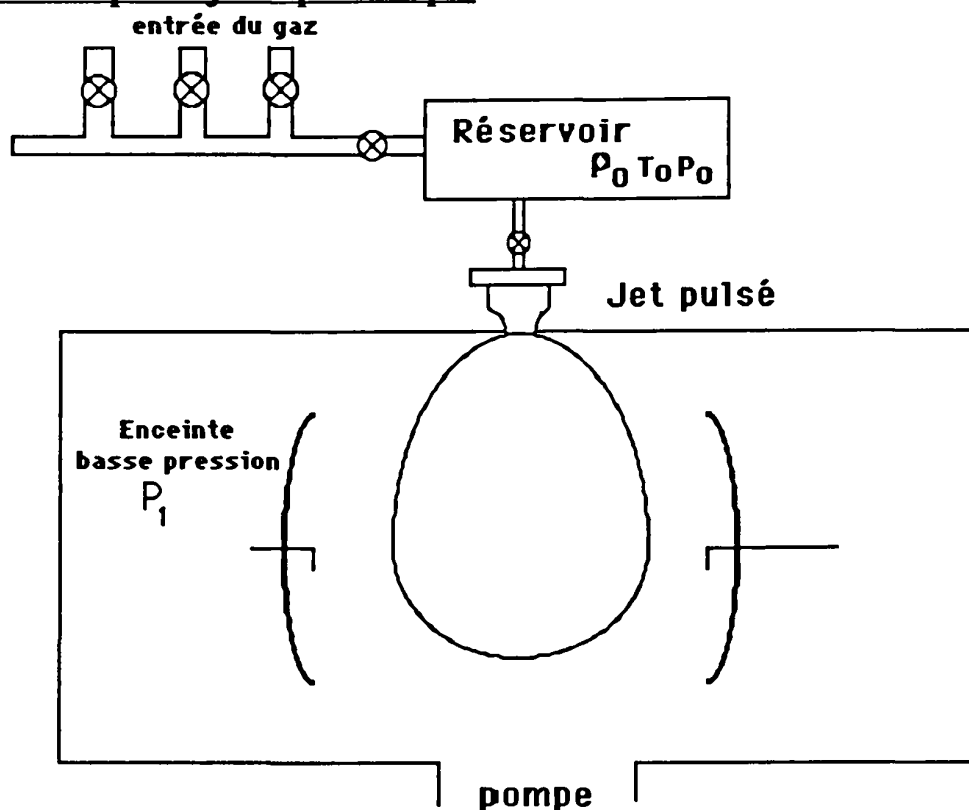


Fig1-2 Système du jet supersonique

Dans un jet supersonique, une détente d'un gaz contenu dans un réservoir est réalisée à travers une tuyère (orifice), de faible diamètre, dans une enceinte à très basse pression. L'énergie des mouvements de rotation et de vibration est convertie par collisions intermoléculaires en énergie cinétique d'ensemble qui propulse les molécules selon l'axe d'expansion du jet. La température de translation au cours de l'expansion peut descendre jusqu'à quelque Kelvin [SMA 75] [CHA 79]. La température de rotation peut atteindre 1 à 2 Kelvin [STE 88]. Enfin la température vibrationnelle a été mesurée à 50 K [SMA 74].

Grâce à la détente supersonique, la température du gaz diminue donc significativement permettant:

- de dépeupler les niveaux d'énergie élevés. Le nombre de transitions observables se trouve réduit. L'identification des spectres est donc facilitée.

- d'engendrer les complexes de liaison faible à étudier.

- d'augmenter le temps de relaxation de polarisation T_2 . T_2 augmente lorsque la pression du gaz dans l'enceinte diminue, il augmente aussi lorsque la température du gaz diminue. La largeur de raie est réduite, ce qui permet de séparer des raies proches, donc d'augmenter la résolution.

Le refroidissement conduit donc à accroître la durée d'émission du signal spectroscopique avec pour conséquence une amélioration de la résolution spectrale. Il facilite en outre la vérification de la condition $T_2 \gg \tau$ où τ est le temps d'amortissement de la cavité [BAL 81]. Le champ micro-onde doit s'amortir beaucoup plus rapidement que le signal d'émission des molécules afin de limiter la perturbation micro-onde sur le système de détection.

1-3 La partie théorique

1-3-1 Introduction

Depuis l'année 1981, une théorie semiclassique a été développée par Flygare et al [CAM1 81] afin d'étudier le processus de la polarisation et de l'émission moléculaire dans le spectromètre MB-MWFT^a). Le signal dans le domaine temporel est calculé pour différents type de gaz propulseurs, dans la distribution de Maxwell-Boltzmann, et en tenant compte du caractère pulsé du jet [CAM1 81]; différentes géométries d'injecteur sont aussi examinées [CAM2 81].

Depuis une époque récente, la méthode "sinus et cosinus" bien connue en RMN est étudiée et appliquée pour l'étude de la forme du signal dans les domaines temporel et fréquentiel.[CAM1 93] [CAM2 93].

Le principe de la théorie reste toujours basé sur le même modèle semi-classique, quelque soit le groupe $\vec{E}(r,t)$ (McGurk, Mäder, Hofmann, Schmalz, et Flygare [MCG74], Allen et Eberly [ALL75], Shoemaker [SHO78], Dreizler [DRE86]). On introduit d'abord, à l'aide de la mécanique quantique, le champ ($\vec{E}(r,t)$) induit dans le milieu par des dipôles microscopiques oscillants($\langle p_i \rangle$). La polarisation qui s'en déduit ($\vec{P}(r,t)$) représente la réaction du milieu au champ extérieur. Elle donne naissance un nouveau champ ($\vec{E}'(r,t)$) établi à l'aide des équations de Maxwell.

$$\vec{E}(r, t) \xrightarrow[\text{quantique}]{\text{mécanique}} \langle p_i \rangle \xrightarrow[\text{statistique}]{\text{sommation}} \vec{P}(r, t) \xrightarrow[\text{de Maxwell}]{\text{Equations}} \vec{E}'(r, t)$$

Ce mécanisme s'apparente à celui du laser à une différence importante près: il manque l'auto-cohérence qui impose que le champ induit soit identique au champ initial, le champ d'excitation étant supprimé avant la détection. Le champ émis par le milieu qui est optiquement fin est beaucoup plus petit que le champ d'excitation.

a) en anglais, Molecular Beam Microwave Fourier Transform

Pour résumer ce qui se passe dans la cavité, nous dirons que deux phénomènes physiques se succèdent, la nutation optique puis la précession optique.

La description mathématique de ces deux phénomènes implique un travail conséquent. Les formalismes deviennent sophistiqués dès lors que la structure de champ gaussien dans la cavité Pérot-Fabry et la distribution de la densité moléculaire en régime de jet sont prises en compte.

Pour simplifier le problème, et surtout pour en faciliter l'explication, nous allons commencer par un modèle simplifié dans un système à deux niveaux d'énergie non dégénérés.

1-3-2 Le modèle simplifié

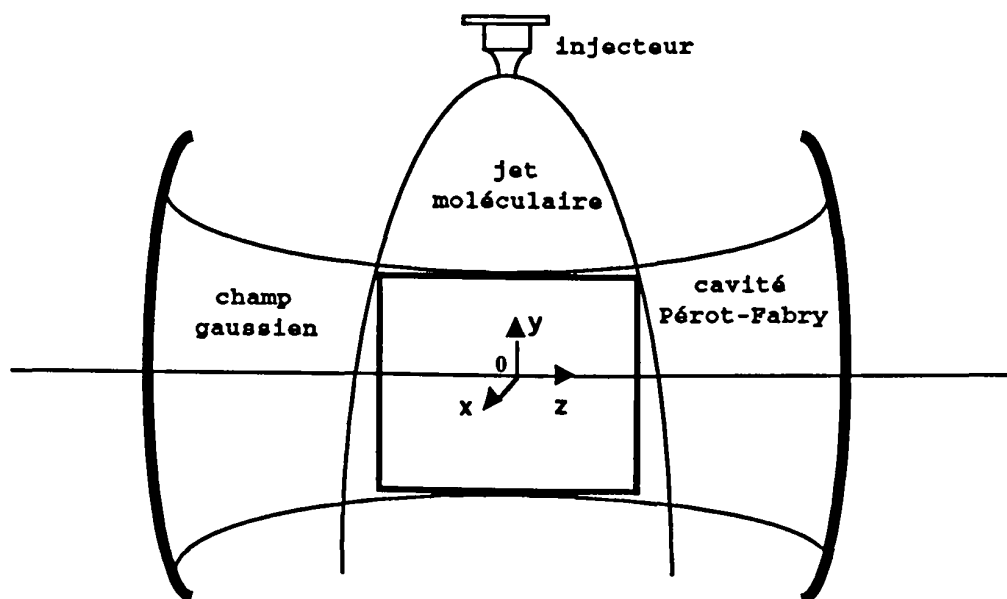


Fig 1-3 Schéma du modèle simplifié

Dans un premier temps, nous supposons que l'impulsion de gaz traverse la cavité perpendiculairement à son axe. En d'autres termes, nous négligeons l'effet Doppler.

Nous effectuerons une seconde hypothèse simplificatrice sur le champ dans la cavité. Il sera décrit par une onde plane stationnaire. Ce modèle est correct lorsque l'on se situe géométriquement au centre de la cavité, où la densité moléculaire est la plus forte. Les modes transverses contribuent peu à l'excitation des molécules. Ils sont à la fois peu excités et habituellement suffisamment séparables du mode fondamental utile pour être rejetés hors du profil de résonance de la cavité (30 à 90 kHz).

L'onde plane stationnaire sera classiquement décrite comme la somme de deux ondes planes progressives se propageant en sens inverse.

Avec ces deux hypothèses, nous pouvons traiter notre problème dans les conditions simplifiées suivantes. Le milieu optiquement fin, assimilé à un ensemble de systèmes à deux niveaux, est soumis à une onde progressive plane de fréquence proche de celle de la transition moléculaire, pendant une durée brève.

1-3-3 La matrice densité

Nous considérons un système à deux niveaux non dégénérés: $|1\rangle$, $|2\rangle$, qui correspondent à deux énergies rotationnelles E_1 et E_2 , avec $E_1 - E_2 = \hbar\omega_0$.

où $\hbar = h/2\pi$, h la constante de Planck

ω_0 la pulsation de la transition entre deux états

Le champ est représenté par une onde plane polarisée perpendiculairement à l'axe de la cavité.

$$E(t) = E_0 \cos(\omega_0 t - kz), \quad (1-1)$$

Le système obéit à l'équation de Schrödinger:

$$i\hbar \frac{d|\psi\rangle}{dt} = H|\psi\rangle \quad (1-2)$$

où $H = H_0 + V$ est le Hamiltonien du système.

H_0 est un hamiltonien indépendant du temps, V caractérise l'interaction qui couple $|1\rangle$ et $|2\rangle$. Il ne comporte que des termes non diagonaux: $V_{12} = V_{21} = -\mu E$, où μ est le moment dipolaire de la transition.

H peut ainsi être écrit sous la forme:

$$H = \begin{pmatrix} E_1 & V_{12} \\ V_{21} & E_2 \end{pmatrix} \quad (1-3)$$

La matrice densité est décrite par un opérateur densité:

$$\rho = \begin{pmatrix} \rho_{11} & \rho_{12} \\ \rho_{21} & \rho_{22} \end{pmatrix} \quad (1-4)$$

où ρ_{11} , ρ_{22} représentent respectivement la probabilité moyenne de trouver le système dans l'état $|1\rangle$ et $|2\rangle$, et où $\rho_{12} = \rho_{21}^*$ décrit la polarisation du milieu.

La différence de population à l'instant t est:

$$\Delta N(t) = N_1(t) - N_2(t) = N (\rho_{11} - \rho_{22}) \quad (1-5)$$

où N représente la densité moléculaire.

En l'absence de champ, à l'équilibre thermodynamique, $\Delta N = \Delta N_0$.

La polarisation macroscopique P s'écrit:

$$P = N \langle \mu \rangle = N \text{Tr}(\mu \rho) = N \mu (\rho_{12} + \rho_{21}) \quad (1-6)$$

L'opérateur densité vérifie la relation:

$$\dot{\rho} = -\frac{i}{\hbar} [H, \rho] \quad (1-7)$$

qui conduit aux relations suivantes ("Bloch-type equations") en tenant compte des termes de relaxation [DRE86] :

$$\dot{P}_r - \Delta\omega P_i + P_r / T_2 = 0 \quad (1-8)$$

$$\dot{P}_i + \Delta\omega P_r - \left(\frac{\mu^2 E_0}{\hbar}\right) \Delta N + P_i / T_2 = 0 \quad (1-9)$$

$$\Delta \dot{N} + \left(\frac{E_0}{\hbar}\right) P_i + (\Delta N - \Delta N_0) / T_2 = 0 \quad (1-10)$$

avec $\Delta\omega = \omega_0 - \omega$, P_i et P_r sont respectivement la partie imaginaire et la partie réelle de la polarisation.

Nous rappellerons que dans le domaine micro-onde, T_1 , T_2 qui décrivent respectivement le temps de relaxation des populations et le temps de relaxation de la cohérence sont égaux. Il n'existe donc en fait qu'un seul temps de relaxation [SCH 78]:

$$T_1 = T_2 = \frac{2}{(T_1^{-1} + T_2^{-1})} \quad (1-11)$$

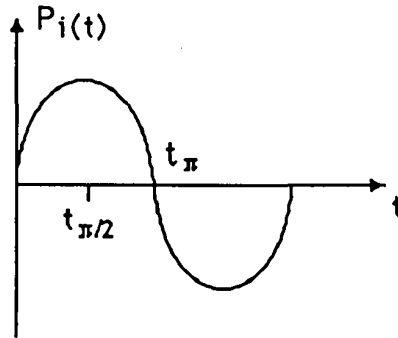
1-3-4 La nutation optique

Dans l'état initial , $P_r(0) = P_i(0) = 0$, $\Delta N(t=0) = \Delta N_0$

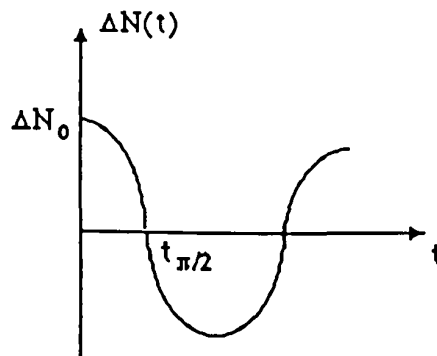
A l'instant $t=0$, une impulsion résonnante d'une durée τ_p de forte intensité et de durée brève est appliquée au système. Si E_0 est l'amplitude du champ dans la cavité, la solution des "Bloch-type equation" est donnée:

$$P_r(t) = 0 \quad (1-12)$$

$$P_i(t) = \Delta N_0 \mu \sin\left(\frac{\mu E_0 t}{\hbar}\right) = \Delta N_0 \mu \sin(\omega_1 t) \quad (1-13)$$



$$\Delta N(t) = \Delta N_0 \cos\left(\frac{\mu E_0 t}{\hbar}\right) = \Delta N_0 \cos(\omega_1 t) \quad (1-14)$$



Nous voyons que la polarisation varie sinusoidalement avec la quantité $\omega_1 = \frac{\mu E_0}{\hbar}$ appelée pulsation de Rabi.

C'est le phénomène de nutation optique.

A l'instant $t_{\pi/2}$ ($\frac{\mu E_0 t_{\pi/2}}{\hbar} = \pi/2$), c'est à dire après un temps égal au quart de la période de Rabi, la polarisation est maximale.

$P_i(t_{\pi/2}) = \Delta N_0 \mu$, $\Delta N(t_{\pi/2}) = -\Delta N_0$, et le signal émis est alors maximal.

A l'instant t_{π} ($\frac{\mu E_0 t_{\pi}}{\hbar} = \pi$)

on aura

$$P_i(t_{\pi}) = 0 \text{ et } \Delta N(t_{\pi}) = -\Delta N_0.$$

Pour réaliser la condition de polarisation maximale, il y a donc un compromis entre l'amplitude du champ et la durée d'impulsion, que nous analyserons dans le chapitre "Les séquences d'impulsions".

1-3-5 La précession optique

A l'arrêt du champ extérieur, les molécules ont acquis une polarisation P_0 . $P_i(t)$ va osciller à la fréquence propre des molécules et s'amortir avec le temps de relaxation phénoménologique T_2 :

$$P_i(t) = P_i(t_{\pi/2}) e^{-t/T_2} \cos(\omega_0 t) \quad (1-15)$$

Les molécules vont donc relaxer vers l'équilibre thermodynamique en émettant un champ à la pulsation propre ω_0 , avec un temps caractéristique d'amortissement T_2 .

$$E^{em}(t) \propto P_i(t_{\pi/2}) e^{-t/T_2} \cos(\omega_0 t) \quad (1-16)$$

Ce phénomène est **précession optique**.

Nous voyons que pour avoir un champ émis maximum, il faut qu'on coupe le champ extérieur à l'instant où la polarisation est maximale.

1-3-6 Le cas réel dans la cavité

La nutation optique dans le cas d'une onde plane stationnaire en régime statique a déjà été étudiée par B. MACKE [MAC 79].

Le signal associé à la polarisation P est:

$$\Pi(t) = 2\pi^{-1/2} \int_0^{\infty} 2 J_1[\omega_1 t \operatorname{sinc}(kv/2)] \cos(kv/2) e^{-v^2/v_0^2} dv/v_0$$

(1-17)

avec $\operatorname{sinc}(x) = \sin(x)/x$, $k = 2\pi/\lambda$, $v_0 = (2k_B T/m)^{1/2}$, $J_1(x)$ est la fonction Bessel du premier ordre.

Dans le cas où l'on néglige l'effet Doppler:

$$\Pi(t) = 2 J_1(\omega_1 t) \quad (1-18)$$

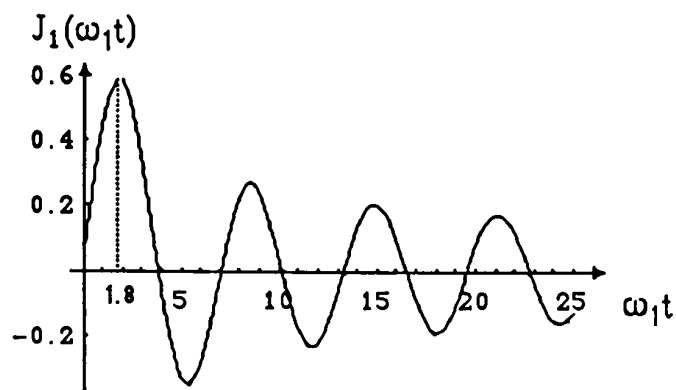


Fig 1-4 fonction de Bessel du premier ordre

La différence essentielle vis à vis du cas de l'onde progressive présenté précédemment tient à ce que la polarisation oscille toujours à la

fréquence de Rabi, mais selon une fonction de Bessel qui, en réalité, reste très proche de la fonction sinus amortie.

En 1980, F.Rohart et B. Macke ont étudié la nutation optique, en mode Gaussien, toujours en régime statique, dans une cavité Pérot-Fabry [ROH80]. La loi de variation de la polarisation trouvée est:

$$\Pi(t) = 4\pi^{-1/2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1 - J_0\left[\frac{2\omega_1}{kv} \sin(kvt/2)\right]}{\frac{2\omega_1}{kv} \sin(kvt/2)} \cos(kvt/2) e^{-v^2/v_0^2} dv/v_0 \quad (1-19)$$

Si on néglige l'effet Doppler, il vient:

$$\Pi(t) = 4 \frac{1 - J_0(\omega_1 t)}{\omega_1 t} \quad (1-20)$$

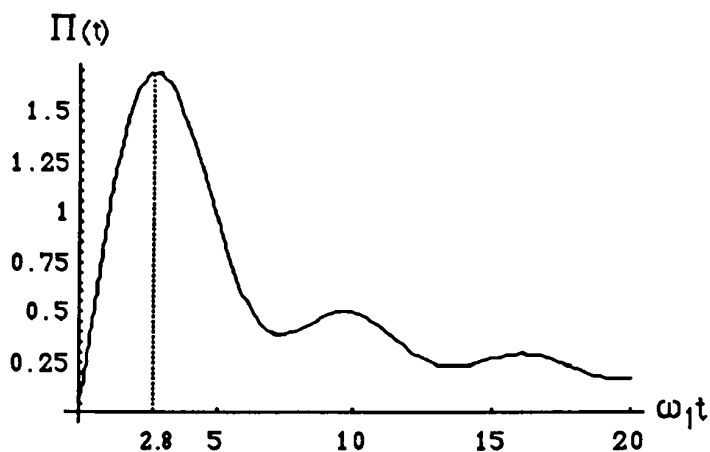


Fig 1-5 La nutation optique en mode Gaussien

Par rapport au cas de l'onde plane stationnaire, l'oscillation de la polarisation P est ralentie, (premier maximum pour $\omega_1 t = 2,8$ au lieu de 1,8) et s'amortit plus rapidement, par effet inhomogène.

Partant de l'expression de la polarisation, nous pouvons déduire le champ émis par les molécules.

Le même type de problème a été traité par Campbell et al en 1981 [CAM1 81]. Ils ont établi la formule du champ émis dans une cavité Pérot-Fabry en régime de gaz statique.

Dans notre cas, nous devons d'une part tenir compte du champ gaussien dans la cavité Pérot-Fabry, et d'autre part de la distribution des molécules au sein du jet (repartition spatiale), qui suit la loi que nous présenterons au chapitre 2.

Campbell et al [CAM2 81] ont ensuite développé une théorie de l'émission du champ, en cavité Pérot-Fabry et en régime de jet pulsé au travers des équations de Bloch-Maxwell.

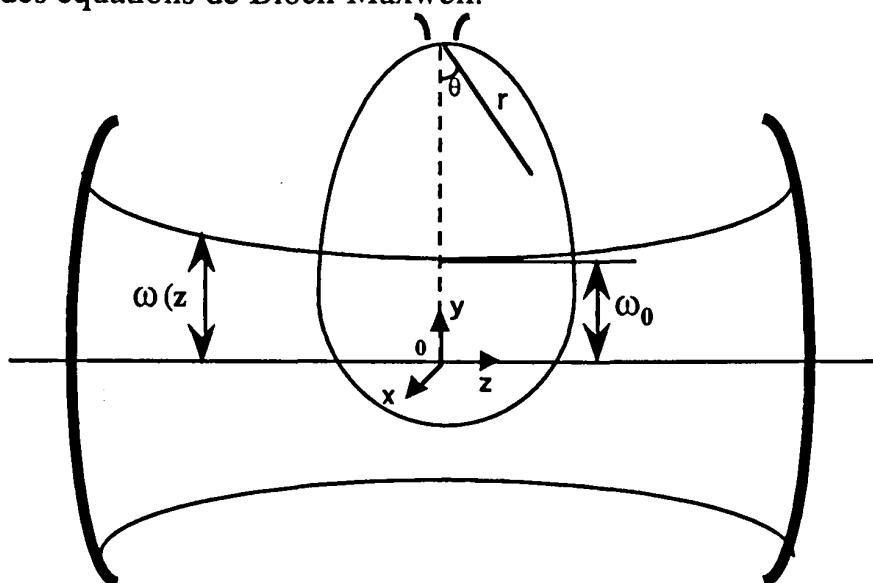


Fig.1-6 Le cas réel dans la cavité

Plusieurs hypothèses sont posées dans leurs calculs:

Tout d'abord, la transition rotationnelle concerne un système à deux niveaux non dégénérés;

Ensuite, la densité moléculaire au cours de l'expansion est décrite par la loi:

$$\rho(r,\theta) = \rho_n (D^2/r^2) (\cos\theta)^p \quad (1-21)$$

où D est le diamètre de l'injecteur, r la distance à l'orifice, a et p sont des constantes, p est égal à 2 pour le cas où le gaz porteur est l'argon;

Toutes les molécules sont supposées quitter l'injecteur à la vitesse v_0 .

Enfin, le champ dans la cavité est considéré comme fortement saturant:

$$E_0 \gg 1/(\kappa T_2)$$

et appliqué pendant une durée brève:

$$\tau_p \ll T_2$$

où E_0 est la demi-amplitude du champ maximum dans la cavité, et $\kappa = \frac{2\mu}{\hbar}$.

Avec ces hypothèses, le signal d'émission maximal (la condition $\pi/2$ dans un champ gaussien) est obtenu lorsque

$$E_0 \kappa \tau_p = 3 \quad (1-22)$$

Ce qui est en très bon accord avec $\omega_1 t = 2,8$ dans (1-20).

L'expression complète du champ émis proposée par Campbell et al est dans ces conditions:

$$E^{em}(t) \propto e^{-t/T_2} \cos(\omega_0 t) I(t) \quad (1-23)$$

où

$$I(t) = \int_V d^3r \sin \left[\kappa E_0 \tau_p \left(\frac{\omega_0}{\omega(y - v_y t)} \right) \times \exp\left(- \frac{(x - v_x t)^2 + (z - v_z t)^2}{\omega^2 (y - v_y t)} \right) \sin \kappa (y - v_y t) \right] \\ \left(\frac{\omega_0}{\omega(y)} \right) \times \exp\left(- \frac{x^2 + z^2}{\omega^2 (y)} \right) \sin kz \frac{(\cos \theta)^p}{r^2}$$

$$(1-24)$$

où v_x, v_y, v_z sont les composantes des vitesses moléculaires selon x, y et z .

Si nous séparons $E^{em}(t)$ en deux parties:

- le terme $e^{-t/T_2} \cos(\omega_0 t)$ correspond exactement à celui que nous avons obtenu par notre modèle simplifié. Il décrit une oscillation à la fréquence propre, amorti par la relaxation moléculaire.

- la partie qui reste contient deux informations:

* l'amortissement dû au mouvement transversal des molécules, qui les entraîne hors de la cavité, est exprimé par les termes exponentiels en $(x - v_x t)^2$ et $(z - v_z t)^2$;

* l'amortissement par effet Doppler résultant de la composante longitudinale de la vitesse des molécules qui est non nulle. Il se manifeste par le terme $k(y - v_y t)$.

Le premier de ces types d'amortissement peut être montré négligeable devant le deuxième dans le cas du régime impulsionnel [CAM2 81].

Dans le cas où l'injection s'effectue parallèlement à l'axe de la cavité, c'est à dire lorsque $v_x = v_z = 0$, $v_y = v_0$, l'expression du champ émis peut être simplifiée:

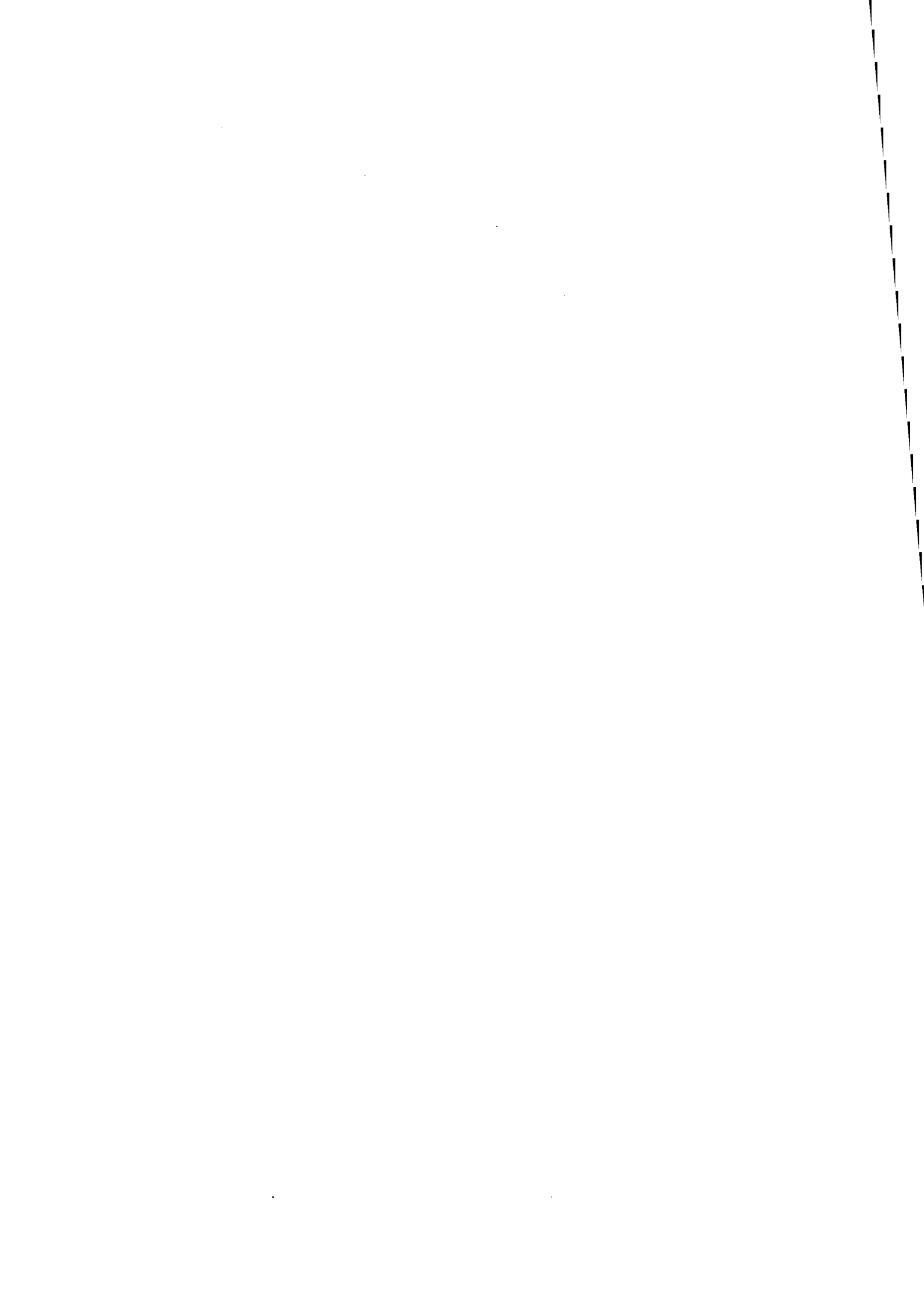
$$\begin{aligned}
 E^{em}(t) &\propto e^{-t/T_2} \cos(\omega_0 t) \cos\left(\omega_0 \frac{v_0}{c} t\right) J_1(E_0 \kappa \tau_p) \\
 &\propto e^{-t/T_2} \cos\left[\omega_0 \left(1 + \frac{v_0}{c}\right) t\right] \cos\left[\omega_0 \left(1 - \frac{v_0}{c}\right) t\right] J_1(E_0 \kappa \tau_p)
 \end{aligned}$$

(1-25)

Partant de cette formule, l'existence de l'effet Doppler nous amène à prévoir deux fréquences d'émission $\omega_0 (1 + v_0/c)$ et $\omega_0 (1 - v_0/c)$, qui après transformée de Fourier, donneront lieu à deux raies. La fréquence exacte de la transition est la moyenne de ces deux fréquences. L'écart entre ces deux fréquences, égal à $2 \omega_0 v_0/c$, nous permet de donner une estimation de la vitesse du gaz au cours de l'expansion.

CHAPITRE 2

Le jet supersonique



2-1 Introduction

Dans ce chapitre nous allons préciser d'un point de vue théorique, l'aspect supersonique du jet puis l'évolution de la température du gaz et de la densité moléculaire au cours de l'expansion. En fin nous détaillons les systèmes de l'injection et de pompage.

Nombre articles ont été consacrés dans ce domaine[CAM70] [ASH66]. Nous nous contenterons ici d'en exposer les grandes lignes.

Dans un premier temps, nous allons étudier le cas d'un gaz parfait en négligeant les effets de frottement dans les tuyères. Cette hypothèse est raisonnable puisque la canalisation de gaz est courte. Nous négligerons également les effets de viscosité et de conductivité thermique.

La détente peut être considérée comme réversible et isentropique [CAM 70]. Ces approximations nous conduisent à des relations très simples, le plus souvent suffisantes.

2-2 Les équations du mouvement

Nous allons ici étudier les relations entre les grandeurs physiques: vitesse hydrodynamique U , pression P , température T , enthalpie H et masse volumique ρ . Ces quantités seront repérées avec l'indice zéro dans le réservoir, considéré comme un "générateur" de gaz.

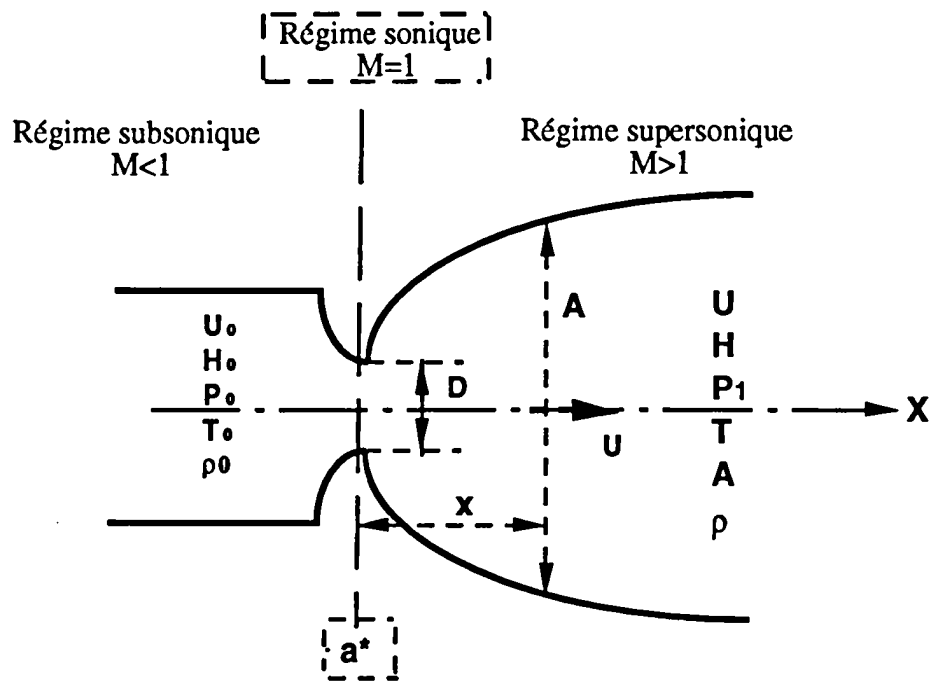


Fig 2-1 Régime du jet moléculaire

Dans les hypothèses définies ci-dessus, ces quantités doivent satisfaire aux quatre équations suivantes pendant l'expansion :

1) l'équation de continuité qui traduit le principe de conservation de la masse:

Si U est constante dans la section d'aire A perpendiculaire à l'axe d'expansion, alors $\rho U A = Cte$

$$\text{ou } \frac{d\rho}{\rho} + \frac{dA}{A} + \frac{dU}{U} = 0 \quad (2-1)$$

2) l'équation thermodynamique qui traduit le principe de conservation de l'énergie (1er principe):

$$H_0 = H + U^2/2$$

ou $d(U^2/2) + dH = 0$ (2-2)

3) l'équation qui traduit le principe fondamental de la dynamique:

$$d\left(\frac{U^2}{2}\right) + \frac{dP}{\rho} = 0$$

ou $dP = -\rho U dU$ (2-3)

4) l'équation d'état du gaz parfait:

$$P = \rho r T$$

ou $P = n k T$ (2-4)

avec: $r = R/M = k/m$

R: constante des gaz parfaits,

k: constante de Boltzmann,

M: masse molaire,

m: masse de la molécule

n: nombre de molécules par unité de volume

2-3 La vitesse hydrodynamique

Pour un gaz parfait:

$$\Delta H = C_p \Delta T = \frac{\gamma}{\gamma-1} r \Delta T \quad (2-5)$$

avec $r = C_p - C_v$ et $\gamma = C_p / C_v$

C_p et C_v représentent les chaleurs massiques, respectivement à pression et à volume constant.

A partir des équations (2-2) et (2-5), nous trouvons la vitesse hydrodynamique:

$$U = \sqrt{2 C_p (T_0 - T)} = \sqrt{\frac{2 \gamma}{\gamma-1} r (T_0 - T)} \quad (2-6)$$

Nous pouvons définir maintenant trois vitesses de référence:

1) la vitesse maximale d'expansion obtenue lorsque $T = 0$:

$$U_{\max} = \sqrt{\frac{2 \gamma}{\gamma-1} r T_0} \quad (2-7)$$

2) la vitesse du son a_0 :

$$a_0 = \sqrt{\gamma r T_0} \quad (2-8)$$

3) la vitesse critique (au col de la tuyère)

$$a^* = \sqrt{\frac{2 \gamma}{\gamma+1} r T_0} \quad (2-9)$$

Le nombre de Mach M défini comme le rapport $\frac{U}{a_0}$, est un indicateur de la vitesse au cours de l'expansion:

$$M = \frac{U}{a_0} = \sqrt{\frac{2}{\gamma-1} \left(\frac{T_0}{T} - 1 \right)} \quad (2-10)$$

A partir des équations (2-1) et (2-3), nous trouvons une relation importante entre la vitesse et l'aire.

$$\frac{dA}{A} = \frac{dU}{U} (M^2 - 1) \quad (2-11)$$

Cette relation lie la vitesse à M au cours de l'expansion:

- Au niveau de l'orifice, A est minimum, $dA = 0$, $M = 1$, le gaz est dans l'état sonique;
- Dès que l'on s'éloigne de l'orifice, A augmente, $dA > 0$, $M > 1$, le gaz est dans l'état supersonique.

2-4 La température et la distribution du densité moléculaire

Le nombre de Mach évolue en fonction de la distance x entre l'orifice et un point d'observation situé sur l'axe d'expansion . Cet effet est décrit et vérifié par Ashkenas et Sherman [ASH 66]:

$$M(x) = S(\gamma) \left(\frac{x}{D}\right)^{\gamma-1} + T(\gamma) \left(\frac{x}{D}\right)^{1-\gamma} \quad (2-12)$$

$S(\gamma)$ et $T(\gamma)$ ne dépendent que de γ . Dans notre cas, γ prend la valeur 5/3 correspondant aux gaz rares [AND 74].

Une relation importante concernant la température de translation en fonction de M est donnée par (2-10):

$$\frac{T_0}{T} = 1 + \frac{\gamma-1}{2} M^2 \quad (2-13)$$

Avec (2-11) et (2-13), nous voyons que plus on s'éloigne de l'orifice (plus A est grand), plus M devient grand et plus la température diminue: d'où l'intérêt du jet supersonique.

Une autre façon d'écrire (2-13) serait:

$$T = T_0 \left(1 + M^2 \left(\frac{\gamma-1}{2}\right)\right)^{-1} \quad (2-14)$$

Nous voyons que pour un même nombre de Mach, plus γ est grand, plus T devient petit. Pour les gaz rares comme l'hélium ou l'argon, $\gamma=5/3$ est toujours supérieur à la valeur prise pour les gaz moléculaires($\gamma=4/3$). Il est donc possible d'améliorer le refroidissement en ajoutant au gaz étudié un gaz porteur (gaz rare).

La variation de la densité du gaz parfait en fonction de M est donnée par [BOS 82]:

$$\frac{\rho_0}{\rho} = \left(1 + \frac{\gamma-1}{2} M^2\right)^{1/(\gamma-1)} \quad (2-15)$$

En réalité, en supposant qu'il existe un "bouteille de choc" [ASH 66], la distribution de la densité moléculaire au cours de l'expansion est donnée par:

$$\rho(r,\theta) = b\rho_0 \left(\frac{D^2}{r^2}\right) \cos\left(\frac{\pi\theta}{2\theta_{pm}}\right)^p \quad (2-16)$$

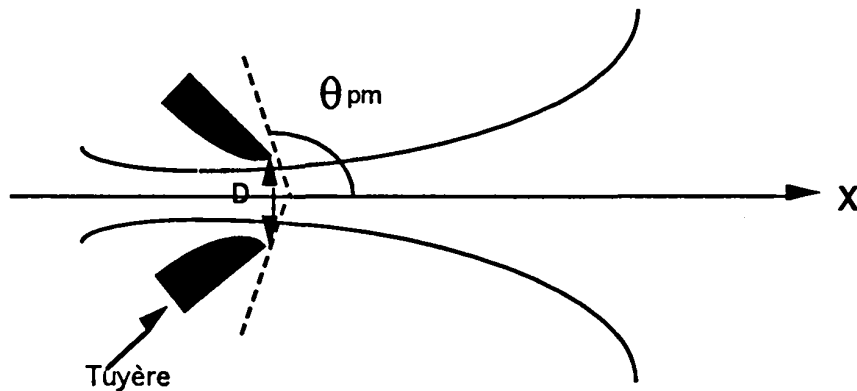


Fig 2-2 Distribution de la densité moléculaire

où ρ_0 est la densité moléculaire dans l'orifice; θ_{pm} (angle de Prandl-Meyer) est l'angle entre l'axe X et la ligne de courant la plus à l'extérieur du jet; D le diamètre de l'injecteur, r la distance à l'orifice, b et p sont des constantes dépendantes de γ .

Dans [BAL 80], la densité moléculaire expérimentalement constatée est décrite par:

$$\rho(r,\theta) = \rho_n \left(\frac{D^2}{r^2}\right) (\cos \theta)^p \quad (2-17)$$

où $\rho_n = \rho_0 \left(\frac{2}{\gamma+1}\right)^{1/(\gamma-1)}$ est la densité moléculaire juste à la sortie de l'injecteur, p est égal à 2 lorsque l'argon est le gaz porteur [ASH 66].

2-5 L'injecteur

L'impulsion du gaz est réalisée par l'injecteur.

L'efficacité du refroidissement du gaz, la production de molécules complexes instables, dépendent essentiellement de l'injecteur et en particulier, du diamètre du trou et de la fréquence d'ouverture.

Nombre d'articles ont concerné la technique des injecteurs avec pour objectifs la réduction des temps d'ouverture et l'augmentation de la cadence de répétition [RON 78] [AUE 80]. Les plus couramment utilisés sont conçus à partir d'une bobine magnétique qui attire périodiquement un pointeau d'admission disposé devant la tuyère. La fréquence maximale est de l'ordre de 200 Hz [MIZ 83]. Plus récemment, le remplacement de la bobine magnétique par un cristal piézo-électrique a permis d'atteindre une fréquence maximale de 500 Hz [HEN 92].

L'injecteur utilisé dans notre spectromètre est un injecteur d'essence automobile modifié (NISSAN type 16603 P 8100). Le principe et le schéma de ce type d'injecteur sont décrits en détail dans [HEN 92].

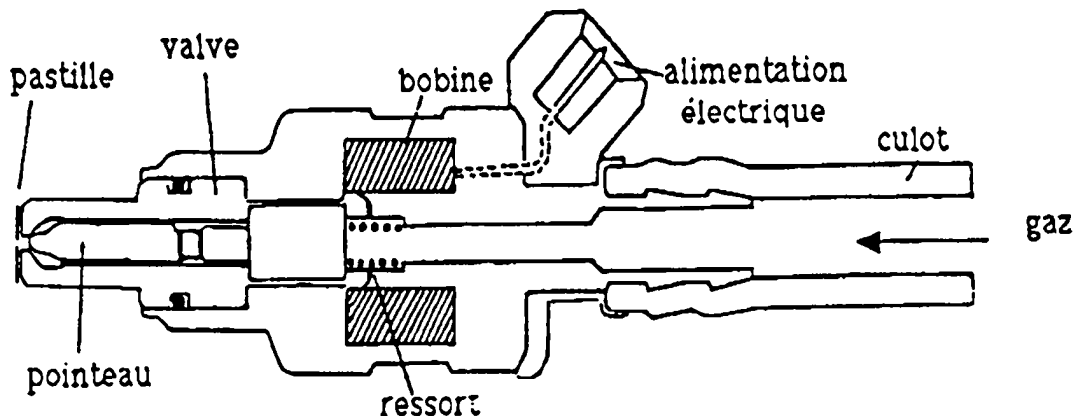


Fig 2-3: Injecteur NISSAN

L'injecteur est monté dans un ensemble de pièces adaptées afin de le positionner au centre de la cavité.

Le passage du gaz après la tête d'injecteur est modifié par une pièce métallique percée en son centre. Le diamètre du trou d'expansion peut être modifié par remplacement de cet écran.

Le diamètre du trou d'injection joue un rôle important. La densité moléculaire, la vitesse moléculaire dans la cavité, la température sont toutes fonction de ce paramètre. Nulle théorie ne permet pour l'instant de situer quantitativement ces effets.

Expérimentalement, un diamètre de 0,5 mm est apparu adapté à nos expériences.

Notre injecteur est commandé par un système d'amplificateur de courant.

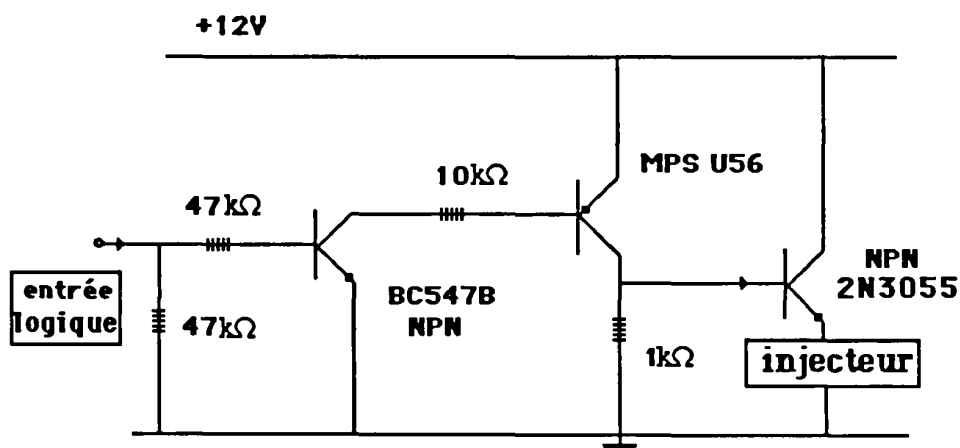


Fig 2-4 Schéma de l'amplification du courant

La commande d'injection est effectuée par l'ordinateur qui contrôle l'ensemble de l'expérience. Le signal TTL issu de l'interface de l'ordinateur est directement appliqué à l'entrée de l'amplificateur décrit ci-dessus.

2-6 Le vide: débit et pompage

Partant des équations (2-1), (2-6) et (2-14), le débit continu des molécules au niveau de l'orifice s'écrit:

$$N = \rho_n U_n A = \rho_0 \sqrt{\frac{2RT_0}{M}} \frac{\pi D^2}{4} \left(\frac{2}{\gamma+1}\right)^{1/(\gamma-1)} \sqrt{\frac{\gamma}{\gamma-1}} \quad (2-18)$$

où: M est la masse molaire

$A = \pi D^2/4$ est la surface de l'injecteur

$$\rho_n = \rho_0 \left(\frac{2}{\gamma+1}\right)^{1/(\gamma-1)}$$

$U_n = \sqrt{\frac{2RT_0}{M}} \sqrt{\frac{\gamma}{\gamma-1}}$ est la vitesse des molécules au niveau du trou de sortie.

Il est montré dans [ASH 66] que N doit être corrigé par un "coefficient de décharge C" qui vaut 0,55 pour γ égal à 5/3.

Dans notre cas, $D = 0,5$ mm, $A = 2.10^{-7}$ m². La pression dans la chambre de mélange P_0 est généralement de 1 atmosphère. La température est la température ambiante .

Dans ces conditions $\rho_0 = 2,45 \cdot 10^{25}$ molécules/m³ ($P_0 = \rho_0 kT$), $\rho_n = 1,59 \cdot 10^{25}$ molécules/m³, $U_n = 5,4 \cdot 10^2$ m/s pour l'argon. Il s'en déduit $N = 9,44 \cdot 10^{20}$ molécules/seconde.

La quantité de gaz à évacuer est:

$$V = \frac{P_0}{P_1} \sqrt{\frac{2RT_0}{M}} \frac{\pi D^2}{4} \left(\frac{2}{\gamma+1}\right)^{1/(\gamma-1)} \sqrt{\frac{\gamma}{\gamma-1}} \quad (2-19)$$

où P_1 est la pression dans l'enceinte qui est de l'ordre de 10^{-4} Torr au moment d'impulsion de gaz. Nous obtenons alors dans notre cas: $V = 5,3 \cdot 10^5$ litre/seconde.

Le débit à évacuer dimensionne le système de pompage à utiliser.

Dans notre système, le pompage est classiquement à deux étages, primaire et secondaire.

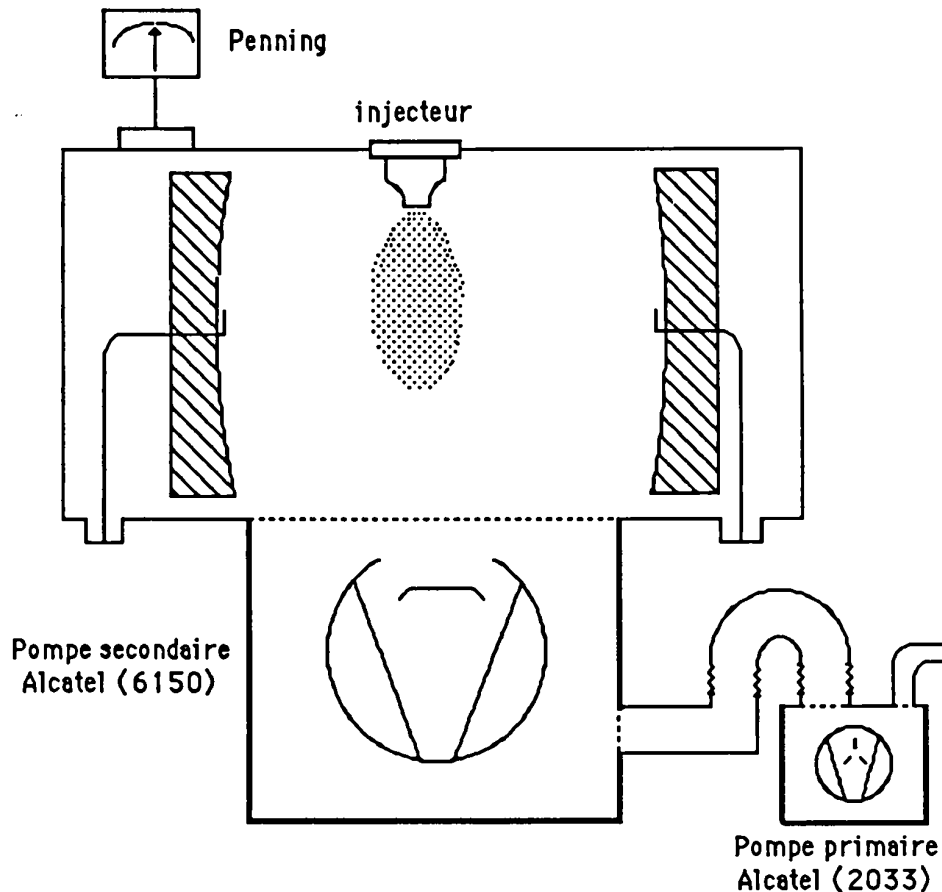


Fig 2-5 Système du pompage

La pompe primaire sert à évacuer le gaz qui se trouve dans l'enceinte pour l'obtention d'un vide moyen. Le débit varie de 10 à 30 litres/seconde selon les modèles. Ce type de pompe permet d'atteindre une pression résiduelle dans l'enceinte de l'ordre de 10^{-2} Torr. Dans notre cas, une pompe à palette à joint d'huile Alcatel (type 2033) permet d'atteindre $1,5 \cdot 10^{-4}$ Torr, avec un débit de 10 litres/seconde.

La pompe à diffusion d'huile (pompe secondaire), refroidie par eau, travaille dans le domaine de pression allant de 10^{-3} à 10^{-10} Torr. Dans notre cas une pompe CIT Alcatel (type 6150) permet d'atteindre $7 \cdot 10^{-7}$ Torr avec un débit de 600 litres/seconde, c'est à dire environ mille fois inférieur au débit moléculaire à évacuer.

Ces circonstances nous imposent de travailler dans le régime d'injection pulsé. Le jet pulsé offre, par rapport au jet continu, l'avantage d'augmenter la densité instantanée de molécules (ce qui peut aussi être réalisé en augmentant la pression du gaz dans le réservoir) sans changer le dispositif de pompage [GEN77].

Le jet pulsé permet aussi de consommer moins de gaz.

L'expression du débit en régime pulsé N_p :

$$N_p = V * T_j * f \quad (2-20)$$

où:

f est la fréquence de répétition

V est le débit en régime continu

T_j est la durée de l'impulsion.

Si nous prenons un temps d'ouverture d'injecteur de 1 ms (typique dans nos expériences), les valeurs numériques estimées précédemment conduisent à une fréquence de répétition de l'ordre de $f = 1$ Hz.

Cette valeur est celle qui limite en définitive notre cadence d'acquisition du signal.

CHAPITRE 3

La cavité

Pour les expériences envisagées, la cavité Pérot-Fabry fonctionne dans la gamme 2-18 GHz. Une disposition confocale a été retenue. Cette configuration présente, vis à vis du montage semi-confocal, plus aisément réalisable, l'avantage de présenter un front d'onde plan au centre, c'est à dire à l'endroit de passage du jet moléculaire.

3-1 Dimensionnement des paramètres de la cavité:

Le champ électromagnétique dans une cavité Pérot-Fabry est un champ Gaussien. Pour un mode TEM_{mnp}, m, n, p représentent respectivement les indices des modes transverses et longitudinaux. L'expression de ce champ est donnée par [TAR81]:

$$U(x,y,z)=U_0 \frac{W_0}{W(z)} H_m\left(\sqrt{2}\frac{x}{w(z)}\right) H_n\left(\sqrt{2}\frac{y}{w(z)}\right) \exp\left[-\frac{x^2+y^2}{W^2(z)}\right] \exp\left[i\left(2\pi z/\lambda - (m+n+1) \arctan\left(\frac{z\lambda}{\pi W_0^2}\right) + \frac{(x^2+y^2)\pi}{\lambda R(z)}\right)\right] \quad (3-1)$$

où: $R(z)=z[1+(z_c/z)^2]$ est le rayon de courbure du front d'onde à la position z et où z mesure la distance le long de l'axe de la cavité. L'origine est prise au centre.

$z_c=\pi W_0^2/\lambda$ est la distance confocale

λ est la longueur d'onde

$\theta = \lambda/(\pi w_0)$ est l'angle de divergence

$W_0=\sqrt{\lambda [d(2R-d)]^{1/2}/2\pi}$ est le rayon de ceinture (beam waist) à 1/e de l'amplitude du champ

d est la distance entre les deux miroirs

$w(z)=w_d[1+(z/z_c)^2]^{1/2}$ est le rayon du faisceau à la distance z

$H_{m,n}$ sont les polynôme d'Hermite de degrés m et n.

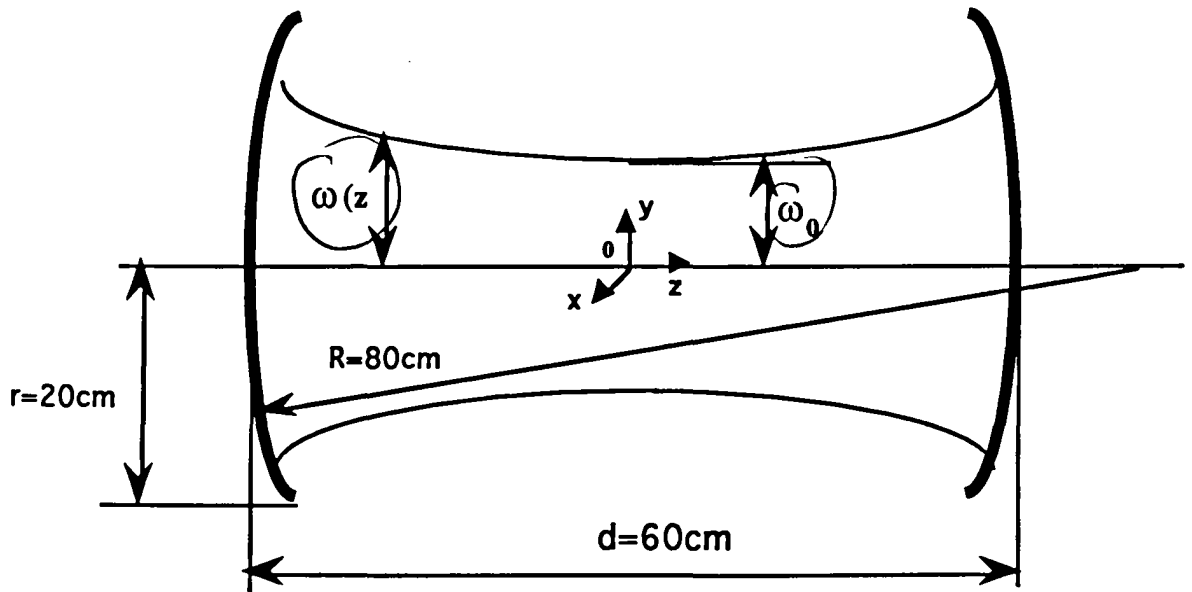


Fig 3-1 Champ Gaussien dans une cavité Pétrot-Fabry

Pour une cavité déterminée (R et r sont fixés), w_0 est maximum lorsque d est égal à R , ce qui correspond à une disposition confocale. L'angle de divergence est inversement proportionnel à w_0 ; la diffraction du faisceau diminue donc lorsque w_0 augmente.

Dans notre cas, le diamètre des deux miroirs a été choisi égal à 40 cm ($r=20$ cm) et les rayons de courbure à 80 cm ($R_1=R_2=R=80$ cm). La longueur moyenne de la cavité d est de l'ordre de 60 cm du fait des contraintes mécaniques.

La condition de stabilité nous impose:

$$0 \leq g_1 g_2 \leq 1 \quad (3-2)$$

où: $g_1=1-d/R_1$ et $g_2=1-d/R_2$

Dans notre cas, d peut varier de 0 à 80 cm.

Les pertes par diffraction peuvent être caractérisées par le nombre de Fresnel N défini par:

$$N=r^2/(d*\lambda) \quad (3-3)$$

Lorsque $N > 1$, la diffraction peut être négligée. Pour notre cavité, le cas limite $N=1$ correspond à la fréquence de 4,5 GHz.

Lorsque nous travaillons dans la gamme de fréquences comprise entre 2 et 4,5 GHz ($N < 1$), la diffraction joue un rôle non négligeable dans l'amortissement de la cavité.

Il est d'autre part évident que le rayon du faisceau au niveau des miroirs $w(z=d/2)$ doit être inférieur au rayon du miroir r .

Nous avons calculé le rayon de ceinture minimale et le rayon de ceinture au niveau des miroirs pour les fréquences extrêmes de la gamme de travail du spectromètre (2 GHz et 18 GHz).

- 2 GHz; $w_0 = 13,6$ cm, $w(z=d/2) = 17,1$ cm;

- 18 GHz; $w_0 = 4,5$ cm, $w(z=d/2) = 5,8$ cm;

Pour les deux cas extrêmes, la condition précédemment énoncée est donc remplie.

3-2 La fréquence de résonance

La fréquence de résonance, ν du mode TEM_{mnq} s'exprime comme:

$$\nu = \nu_0 \left[(q+1) + \frac{1}{\pi} (m+n+1) \text{Arcos} (1-d/R) \right] \quad (3-4)$$

où $\nu_0 = c/2d$ est l'intervalle spectral libre, $q+1$ est le nombre de demi longueurs d'onde entre les deux miroirs. Pour $d = 60$ cm, $\nu_0 = 250$ MHz. Les modes successifs TEM_{00q} sont séparés entre eux par ν_0 . Par contre les modes d'ordre supérieur (transverses) sont séparés par 105 MHz.

3-3 Le coefficient de qualité

Le coefficient de qualité Q est défini par:

$$Q = 2\pi\nu \frac{W}{P} = \frac{\nu}{\Delta\nu} \quad (3-5)$$

où W est l'énergie stockée dans la cavité, P est la puissance perdue, ν est la fréquence, $\Delta\nu$ est la largeur à mi-hauteur de la réponse de cavité. Si τ est le temps d'amortissement, W peut être écrit comme $W = W_0 e^{-t/\tau}$, et:

$$dW/dt = -P = - (1/\tau) W_0 e^{-t/\tau} = - W/\tau \quad (3-6)$$

une autre façon d'exprimer Q est

$$Q = 2\pi \nu \tau \quad (3-7)$$

L'énergie est perdue dans la cavité pour trois raisons principales: les pertes de couplage par les antennes, les pertes ohmiques sur les miroirs métalliques dues aux courants de surface et les pertes par diffraction.

La diffraction peut en théorie être ajustée par la variation de la distance entre les miroirs. Pour les raisons de construction mécanique, cette distance ne peut cependant être modifiée que dans une faible proportion (6 cm) autour de la longueur moyenne fixée à 60 cm.

L'analyse détaillée des pertes par diffraction dans les cavités hyperfréquences ouvertes est un problème complexe nécessitant des calculs lourds. Dans le cadre de l'analyse élémentaire que nous nous proposons de mener ici, nous nous limiterons ainsi que précédemment discuté, à estimer le nombre de Fresnel du système et admettrons qu'une valeur de ce nombre de Fresnel supérieure à 1 nous permet de négliger la perte par diffraction devant les autres causes. Dans un premier temps nous évaluerons d'un point de vue théorique les pertes ohmiques sur les miroirs de la cavité. Dans un deuxième temps, la mesure de transmission de la cavité nous permettra de déterminer son coefficient de qualité global. Enfin, nous comparerons ces résultats à la réponse impulsionnelle de la cavité qui nous donne expérimentalement accès au coefficient de qualité.

3-3-1 Les pertes ohmiques des miroirs

Les pertes dues à la conductivité finie des miroirs métalliques peuvent être calculées approximativement [BAL81].

Pour des raisons de coût nous nous proposons d'utiliser un aluminium commercial, sans aucun traitement de surface, pour construire les miroirs. La conductivité σ est de l'ordre de $3,53 \cdot 10^7 \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$. Lorsque $\sigma \gg 2\pi \nu \epsilon$, où ϵ est la permittivité du métal, l'épaisseur de peau peut être définie par:

$$\delta = (\pi \nu \sigma \mu)^{-1/2} \quad (3-8)$$

où μ est la perméabilité du métal. Cette profondeur correspond à la distance pour laquelle l'amplitude du champ électromagnétique diminue d'un facteur $1/e$ par rapport à sa valeur à la surface. Pour l'aluminium, $\mu = 1,25 \cdot 10^{-6}$, $\delta = 8,5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}$ à la fréquence de 10 GHz.

Si on néglige la diffraction et les pertes de couplage, le coefficient de qualité Q_0 dû seulement aux pertes ohmiques sur les miroirs métalliques s'exprime comme [JOR 68]:

$$Q_0 = \frac{(q+1)\lambda}{4} \frac{1}{\delta} = \frac{d}{2\delta} \quad (3-9)$$

Par (3-9), nous pouvons déduire l'évolution de Q_0 en fonction de la fréquence:

$$Q_0 = \frac{d (\pi \nu \mu \sigma)^{1/2}}{2} \quad (3-10)$$

Pour une fréquence de 2 GHz, Q_0 égal $1,6 \cdot 10^5$, à 12 GHz Q_0 vaut $3,9 \cdot 10^5$ alors que pour 18 GHz, Q_0 vaut $4,7 \cdot 10^5$.

3-3-2 Le coefficient de qualité global

Nous allons évaluer le coefficient de qualité de la cavité en utilisant un schéma équivalent électrique [SUC63].

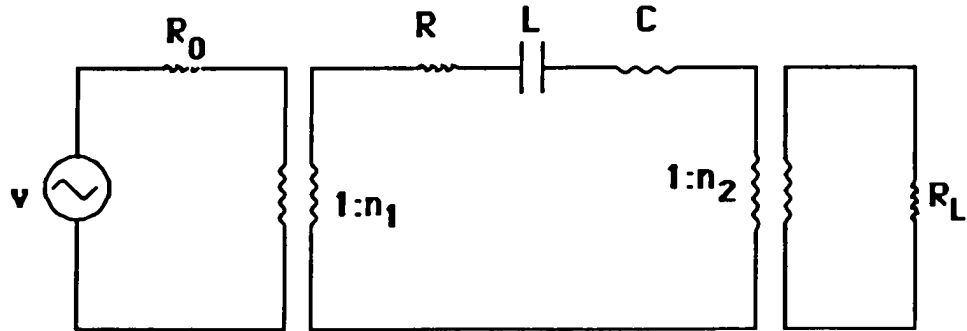


Fig 3-2 Circuit électrique équivalent de cavité

La source est caractérisée par sa résistance interne R_0 , la fréquence ν et l'amplitude V ($V\sin 2\pi\nu t$). La puissance maximale disponible P_0 est obtenue sur une charge adaptée égale à R_0 . Dans ce cas la puissance P_0 est donnée par:

$$P_0 = V_{\text{eff}}^2 / (2R_0) = V^2 / (4R_0). \quad (3-11)$$

La cavité est considérée comme un circuit RLC, qui résonne à la fréquence ν_c . La puissance perdue P_R dans la cavité est due au courant I qui passe par R . L'énergie stockée dans la cavité est celle dans l'inducteur L et le condensateur C .

Le détecteur est, de façon simplifiée, assimilé à une résistance R_L .

Les couplages entre la source et la cavité, la cavité et le détecteur sont représentés par deux transformateurs de rapports n_1 et n_2 respectivement.

Une autre façon de présenter le schéma équivalent est la suivante:

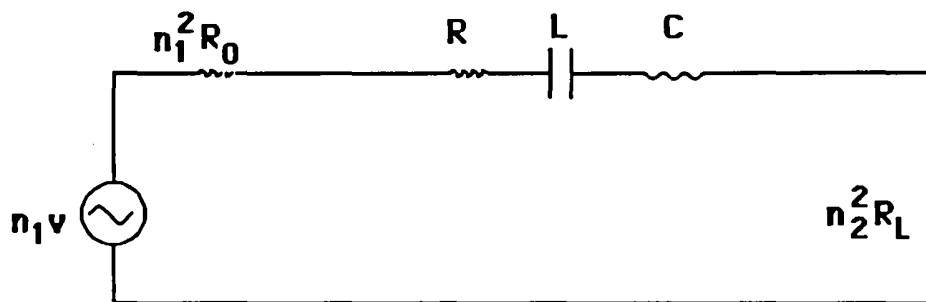


Fig 3-3 Circuit équivalent simplifié de cavité

L'impédance totale du circuit est:

$$Z = n_1^2 R_0 + R + n_2^2 R_L + i (2\pi\nu L - 1 / 2\pi \nu C) \quad (3-12)$$

A la fréquence de résonance ν_c , nous avons $2\pi \nu_c L = 1 / (2\pi \nu_c C)$, ou $\omega_c = 2\pi \nu_c = 1 / \sqrt{LC}$. Le circuit devient donc purement résistif. L'énergie stockée dans l'inducteur ($1/2 LI^2$) est égale à celle stockée dans le condensateur ($1/2 CVc^2$).

Nous pouvons dès lors écrire Q_0 , le coefficient de qualité dû aux pertes ohmiques (présenté au paragraphe 3-3-1) de façon différente:

$$Q_0 = \frac{\omega_c (1/2) LI^2}{(1/2) RI^2} = \frac{\omega_c L}{R} \quad (3-13)$$

Les coefficients de qualité dûs aux pertes par le couplage d'entrée Q_{c1} et le couplage de sortie Q_{c2} peuvent être présentés de la même manière:

$$Q_{c1} = \frac{\omega_c L}{n_1^2 R_0} \quad (3-14)$$

et

$$Q_{c2} = \frac{\omega_c L}{n_2^2 R_L} \quad (3-15)$$

En tenant compte de toutes les pertes (sauf celles par diffraction), le coefficient de qualité total Q_L peut être écrit:

$$\begin{aligned} 1/Q_L &= (1/\omega_c L) (R + n_1^2 R_0 + n_2^2 R_L) \\ &= 1/Q_0 + 1/Q_{c1} + 1/Q_{c2} \end{aligned} \quad (3-16)$$

En supposant $\beta_1 = \frac{n_1^2 R_0}{R} = \frac{Q_0}{Q_{c1}}$, $\beta_2 = \frac{n_2^2 R_L}{R} = \frac{Q_0}{Q_{c2}}$, l'impédance Z devient

$$Z = R \left[1 + \beta_1 + \beta_2 + i Q_0 \left(\frac{\omega}{\omega_c} - \frac{\omega_c}{\omega} \right) \right] \quad (3-17)$$

et le courant I s'écrit comme:

$$I^2 = \frac{n_1^2 v^2}{R^2 \left[(1 + \beta_1 + \beta_2)^2 + Q_0^2 \left(\frac{\omega}{\omega_c} - \frac{\omega_c}{\omega} \right)^2 \right]} \quad (3-18)$$

La puissance recueillie par le détecteur est:

$$\begin{aligned} P_L &= \frac{1}{2} I^2 n_2^2 R_L = \frac{1}{2} (n_1 n_2 v / Z)^2 R_L \\ &= \frac{n_1^2 n_2^2 v^2 R_L}{2R^2 \left[(1 + \beta_1 + \beta_2)^2 + Q_0^2 \left(\frac{\omega}{\omega_c} - \frac{\omega_c}{\omega} \right)^2 \right]} \end{aligned} \quad (3-19)$$

Le rapport entre la puissance recueillie par le détecteur et la puissance émise ($P_0 = v^2 / (4R_0)$) peut être écrit :

$$P_L / P_0 = \frac{2\beta_1 \beta_2}{\left[(1 + \beta_1 + \beta_2)^2 + Q_0^2 \left(\frac{\omega}{\omega_c} - \frac{\omega_c}{\omega} \right)^2 \right]} \quad (3-20)$$

Les deux antennes étant identiques et symétriques nous pouvons poser n_1 égale à n_2 (couplages identiques). D'autre part nous avons adaptation d'impédance en entrée et en sortie ($R_0 = R_L = 50 \Omega$). Dans ce cas, nous avons: $Q_{c1} = Q_{c2} = Q_c$ et $\beta_1 = \beta_2 = \beta$.

De plus, si nous sommes à la résonance ($\omega = \omega_c$) et nous obtenons:

$$P_L / P_0 = \frac{2\beta^2}{(1 + 2\beta)^2} = \frac{2 Q_L^2}{Q_c^2} \quad (3-21)$$

Le rapport P_L / P_0 peut être déterminé expérimentalement. Nous utilisons pour ce faire un analyseur de spectre directement connecté à l'antenne de sortie de cavité. Nous réglons la longueur de cavité jusqu'à l'obtention de la puissance maximale P_L de sortie qui correspond à la

résonance. Le rapport peut dès lors être calculé; la puissance P_0 émise par le synthétiseur étant connue avec précision.

Les résultats expérimentaux obtenus sont les suivants:

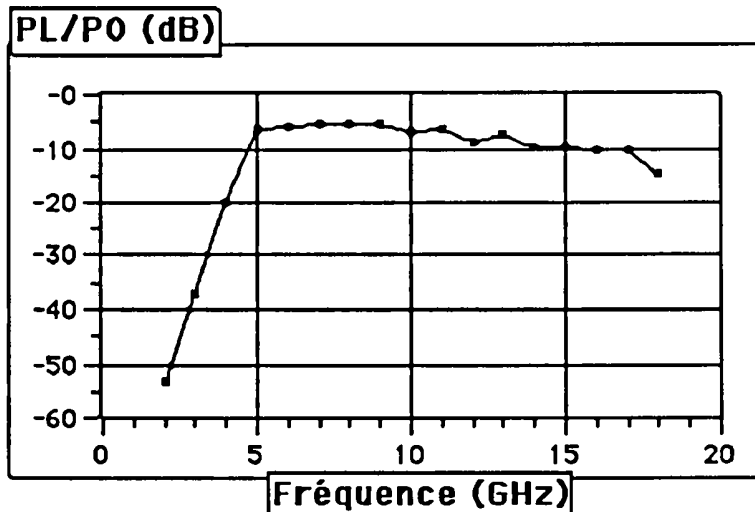


Fig 3-4 Le rapport entre la puissance recueillie et la puissance émise

La figure 3-4 indique pour une fréquence supérieure à 5 GHz, un pourcentage de puissance transmise variant de 30% à 10% (-5 dB à -10 dB). Pour une fréquence inférieure à 5 GHz, le pourcentage de puissance transmise diminue très fortement pour atteindre 10^{-6} à 2 GHz. Ceci correspond à ce qui a été précédemment indiqué; c'est à dire que les pertes par diffraction deviennent prépondérantes.

Nous allons ici, à titre d'exemple, calculer l'ordre de grandeur du coefficient de qualité à la fréquence de 12 GHz.

Partant de $P_L/P_0 = 0,126$ (-9 dB), nous trouvons $Q_c = 4 Q_L$. Nous en déduisons $Q_0 = 2 Q_L$ par (3-16).

A 12 GHz, Q_0 théorique, calculé au paragraphe 3-3-1, vaut $3,9 \cdot 10^5$. Q_L vaut donc $2,0 \cdot 10^5$, et Q_c vaut $7,8 \cdot 10^5$.

3-4 Le temps d'amortissement et la largeur du profil de la cavité

Par (3-7), on peut calculer le temps d'amortissement de la cavité, τ , en fonction de la fréquence :

$$\tau = Q_L / (2\pi \nu) \quad (3-22)$$

A 12 GHz le temps d'amortissement sera de 2,6 μ s.

Notons en particulier que T_2 , qui varie avec la pression et la température du gaz est, dans les conditions du jet, typiquement de l'ordre de quelques dizaines de microsecondes (donc $T_2 \gg \tau$).

Par (3-5) et de façon équivalente, nous pouvons faire une estimation de largeur du profil de résonance à mi-hauteur:

$$Q_L = 2\pi\nu \frac{W}{P} = \frac{\nu}{\Delta\nu} \quad (3-23)$$

La largeur à 12 GHz sera de 60 kHz.

3-5 Résultats expérimentaux

La réponse de la cavité observée à 12 GHz est présentée à la fig 3-5.

Expérimentalement, nous excitions la cavité par une impulsion micro-onde à 12 GHz pendant 5 μ s. La réponse temporelle est ensuite détectée et traitée par transformée de Fourier.

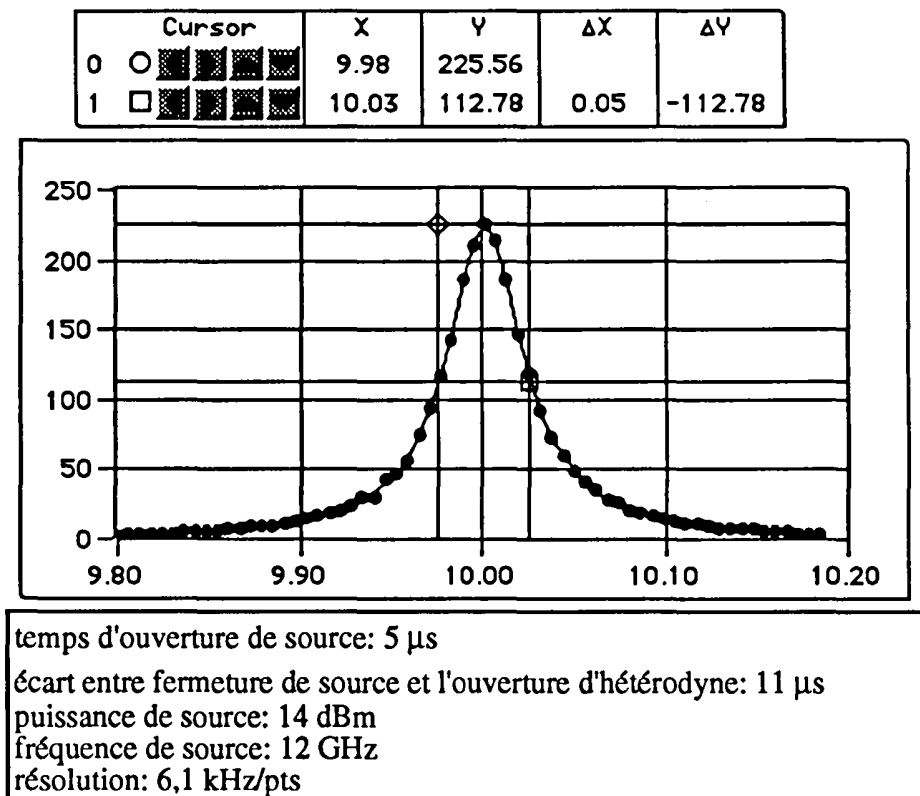


Fig 3-5 Réponse de la cavité^{b)}

A la fréquence ν de 12 GHz, la largeur de raie $\Delta\nu$ est l'ordre de 55 kHz, proche de la valeur théorique 60 kHz.

b) Dans tous les schémas suivants concernant les résultats après transformée de Fourier l'abscisse x est en MHz, l'ordonnée en unités arbitraires. La fréquence de source micro-onde correspond à la fréquence intermédiaire de 10 MHz au centre de la figure.

3-6 La technique de production des miroirs

Les miroirs de diamètre 40 cm, de rayon de courbure 80 cm ont été fabriqués à l'atelier de l'UFR par utilisation de machines outils conventionnelles.

La technique utilisée est la suivante:

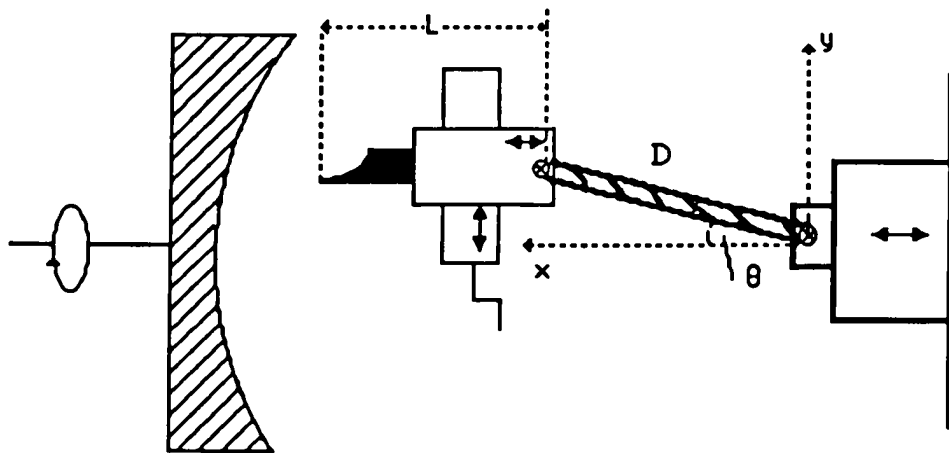


Fig 3-6 Fabrication des miroirs sphériques

Le couteau lié horizontalement à une barre de longueur $D = 80$ cm est mobile dans 2 directions du plan. Sa trace consiste donc en un arc de cercle de rayon 80 cm.

L'extrémité mobile de cette barre est rendue solidaire d'une platine de translation sur laquelle est fixé l'outil de coupe.

Le mouvement de translation de la platine s'effectue dans l'axe du tour.

La platine de translation est fixée rigidement sur la tourelle de la machine.

L'usinage s'effectuera en utilisant le mouvement de la tourelle perpendiculaire à l'axe du tour.

On montre aisément que la trace du couteau constitue un arc de cercle d'un rayon égal à la longueur de la barre articulée.

Si L est la distance entre le point articulé de la barre et le point de coupe de l'outil, la position du couteau (x,y) s'explique par:

$$x = D\cos(q) + L; y = D\sin(q) \quad (3-24)$$

donc $(x-L)^2 + y^2 = D^2 \quad (3-25)$

La trace du point de coupe est donc un arc de cercle de rayon égal à la longueur de la barre articulée et la surface coupée est une portion exacte de sphère.

Deux miroirs sphériques d'un diamètre égal à 40 cm de rayon de courbure 80 cm ont été réalisés par cette méthode.

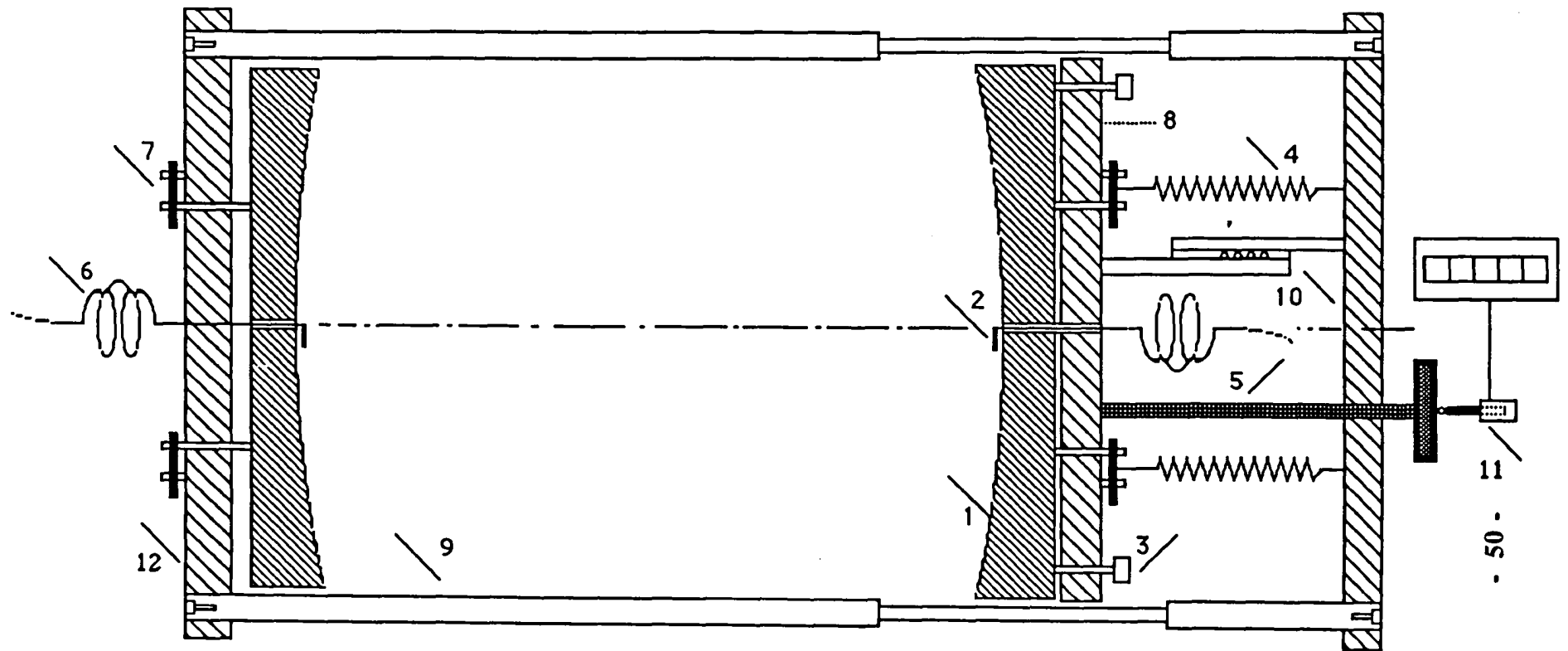


Fig 3-7 Partie mécanique de la cavité

- (1) miroir sphérique en aluminium (diamètre 40 cm, rayon de courbure 80 cm), (2) antenne coudée, (3) vis de rotation
 (4) ressort, (5) piston, (6) câble coaxial semi-rigide, (7) vis de fixation, (8) flasque mobile, (9) bâti en dural ($\phi 20$ mm)
 (10) platine de translation, (11) moteur pas à pas, (12) flasque fixe

3-7 Réalisation mécanique de la cavité

La figure 3-7 et la figure 3-8 présentent respectivement l'ensemble de la cavité dans l'enceinte à vide et le détail de fixation de miroirs.

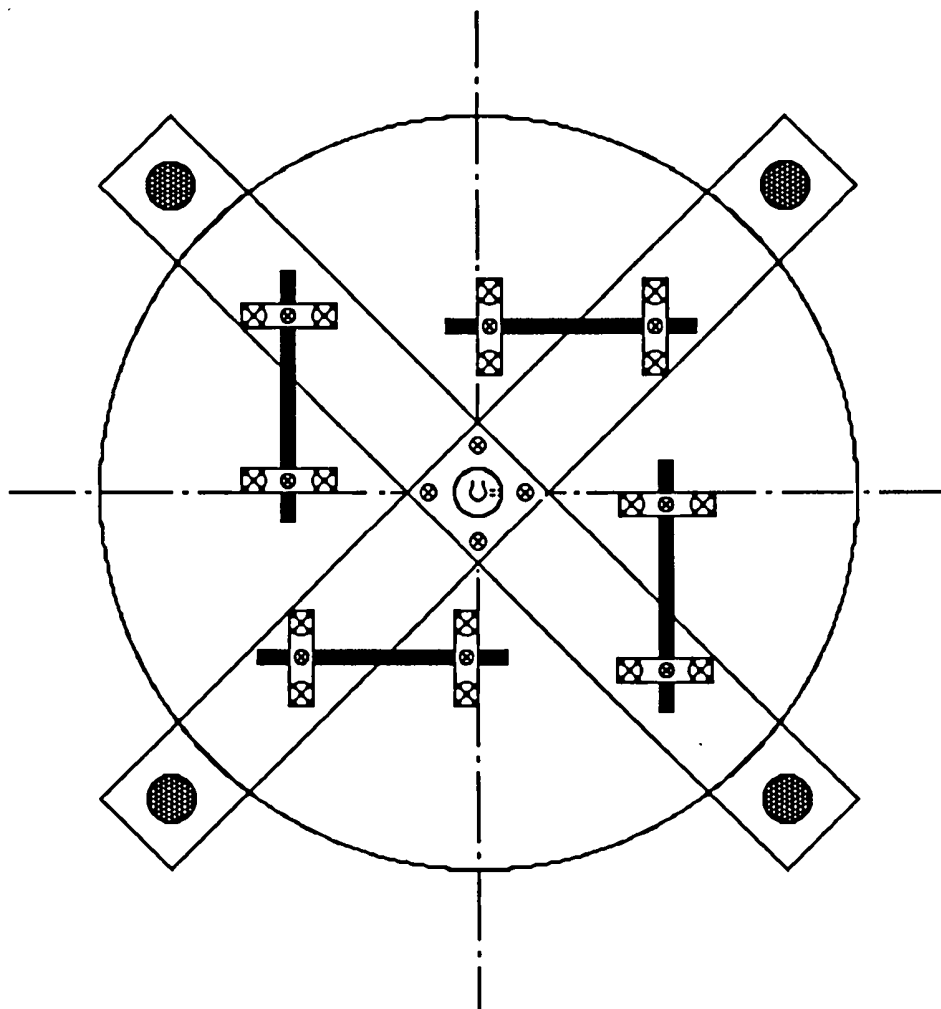


Fig 3-8 Fixation du miroir

Les deux miroirs sont fixés sur deux croix métalliques. L'une de ces deux croix est fixe, l'autre peut coulisser parallèlement à l'axe de la cavité. Il y a deux façons de régler la longueur de la cavité:

-- réglage manuel assuré par une vis micrométrique de 40 mm de longueur avec une précision de 10 micromètres.

-- réglage fin assuré par un moteur pas à pas, avec un pas élémentaire de 1 micron. La longueur de réglage est de 17 mm.

L'ensemble nous permet donc un ajustement maximum de 57 mm, qui correspond une demi longueur d'onde à 2,6 GHz.

3-8 L'enceinte

L'ensemble du système de cavité est placé dans un enceinte ultravide qui permet de réaliser le jet dans de bonnes conditions. L'enceinte est un tube d'acier inoxydable de 45 cm de diamètre et de 120 cm de longueur. L'épaisseur de paroi est 0,1 cm.

Elle est fermée par deux flasques amovibles en acier inoxydable. La pompe secondaire est fixée au milieu et au dessous de l'enceinte. L'étanchéité de tous les passages est assurée par des joints ultra vide en cuivre. Le vide limite de l'enceinte se situe dans l'échelle des 10^{-9} Torr.

3-9 Les antennes

Pour faire fonctionner la cavité il est nécessaire de coupler la puissance d'excitation et d'extraire le signal.

Les couplages correspondants sont réalisés par des antennes.

Dans l'idéal trois conditions au moins sont à remplir :

- l'impédance doit être proche de l'impédance interne du générateur(50 ohms) et du récepteur(50 ohms) correspondant dans notre cas à l'impédance d'entrée du premier amplificateur (2-20 GHz).

- l'émission doit être raisonnablement directive.

- les couplages doivent travailler en large bande(2-18 GHz).

L'antenne dipôle est la plus simple. Elle présente les inconvénients d'être assez peu directive et de présenter un couplage très variable en fonction de la fréquence.

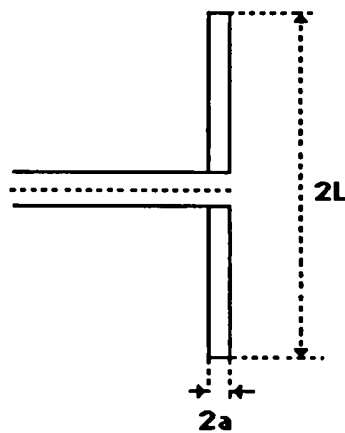


Fig 3-9 Antenne dipôle

Pour une antenne dipôle isolée, symétrique (alimentée en son centre), de hauteur $2L$ et de diamètre $2a$, la partie réelle de l'impédance d'entrée en fonction de la longueur d'onde λ est [EYR]:

$$R = 120[\text{Ln}(L/a) - 1 - 1/2\text{Ln}(2L/\lambda)] \quad (3-26)$$

Dans le cas où $R=50$ ohms, le rapport entre L et a , en fonction de la longueur d'onde est simplifié comme:

$$L = a^2 \frac{2}{\lambda} (e^{17/6}) \quad (3-27)$$

λ étant variable entre 1,7 cm et 15 cm, nous voyons que l'efficacité de couplage varie beaucoup en fonction de la fréquence.

L'antenne spirale équiangulaire permettrait en théorie de travailler en très large bande avec une excellente directivité.(voir le schéma suivant)

Les équations des courbes 1 et 2 de la figure 3-10 s'écrivent en coordonnées polaires (a , k et d sont des constantes):

$$\rho_1 = k e^{a\varphi} \quad \text{et} \quad \rho_1' = k e^{a(\varphi - \delta)} \quad (3-28)$$

Les équations des courbes 3 et 4 de la figure 3-10 sont:

$$\rho_2 = k e^{a(\varphi - \pi)} \quad \text{et} \quad \rho_2' = k e^{a(\varphi - \delta - \pi)} \quad (3-29)$$

L'antenne présente une impédance et un diagramme de rayonnement indépendants de la fréquence entre deux limites f_1 et f_2 . Les longueurs d'onde correspondant à ces deux fréquences sont respectivement de l'ordre de $2r_1$ et $2r_2$. Elles dépendent donc essentiellement de la réalisation pratique de l'antenne. Dans notre expérience, r_1 et r_2 seront de l'ordre de 0,85 cm et 7,5 cm.

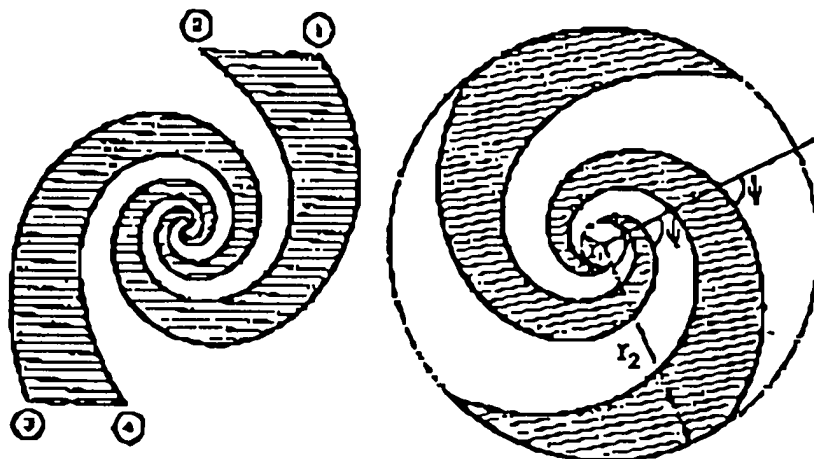


Fig 3-10 l'antenne spirale équiangulaire

D'autres types d'antennes à large bande ont été essayés, par exemple l'antenne LOG-périodique et l'antenne spirale équiangulaire conique.

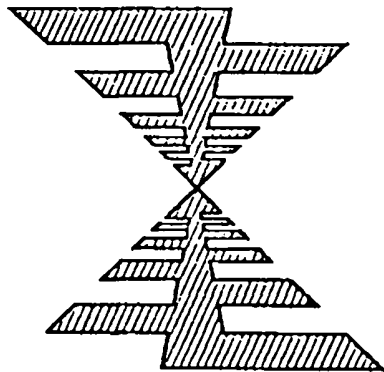


Fig 3-11 Antenne LOG-périodique

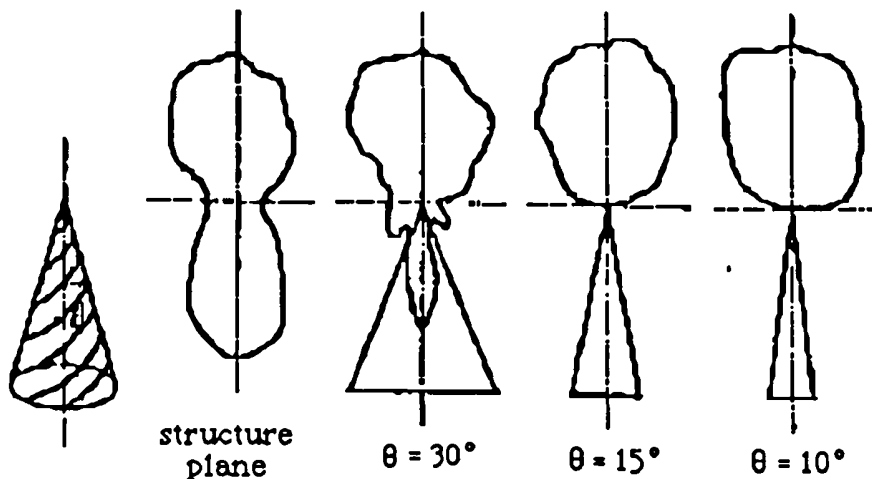


Fig3-12 Antenne spirale équiangulaire conique

Il est apparu que dans nos conditions réelles d'utilisation, la situation est plus compliquée. Le diagramme de rayonnement, le gain et la puissance rayonnée pour les différents types d'antennes essayés ne se sont révélés conformes ni à nos attentes, ni à la théorie. L'une des raisons principales tient probablement au fait que nous ne pouvons pas considérer l'antenne comme isolée. Le miroir de cavité est situé à proximité immédiate de l'antenne. Celle-ci se trouve à l'intérieur d'un système résonant. L'ensemble constitue un dispositif complexe aux comportements parfois surprenants. Nous nous en sommes finalement tenus au principe de l'antenne coudée, quasi universellement utilisé sur les spectromètres du

type décrit dans ce mémoire [GRA 92]. Il reste cependant à remarquer que ce compromis n'a été adopté qu'à l'issue de nombreuses tentatives expérimentales et qu'il ne peut en l'état actuel être étayé par aucune modélisation.

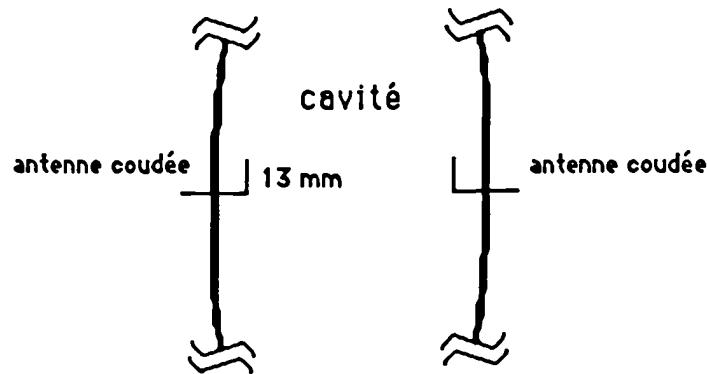


Fig 3-13 Position des antennes coudées

Deux antennes coudées identiques sont insérées au centre de chaque miroir; l'une sert à coupler la puissance micro-onde, l'autre sert à coupler le signal de réponse moléculaire.

Les résultats expérimentaux concernant les pertes de couplage par nos antennes coudées, en fonction de la fréquence, sur notre domaine de travail (2-18 GHz) ont été présentés à la figure 3-4.

Nous voyons que ce type d'antenne donne satisfaction sur une large bande de fréquence comprise entre 5GHz et 17 GHz. Ce domaine spectral est celui où nous avons par ailleurs reconnu un bon fonctionnement de la cavité, raisonnablement indépendant de la diffraction.

En basse fréquence, les conditions d'opération apparaissent comme considérablement plus hasardeuses. Les rôles respectifs de la diffraction et de la géométrie d'antenne y restent, dans l'immédiat, difficiles à distinguer ($N < 1$ jusqu'à 5 GHz).

Il apparaît à l'évidence que cette question de l'optimisation des couplages justifierait, à elle seule, une étude complémentaire.

Nous insisterons simplement ici sur le fait que le spectromètre approche les limites idéales sur plusieurs caractéristiques:

- nous avons montré que l'excitation optimale (impulsion $\pi/2$) peut être atteinte, c'est à dire que le signal maximum prévu par la théorie peut approximativement être construit.

- nous montrerons que notre système de réception opère également au voisinage immédiat des limites théoriques (Température de système de l'ordre de 900K).

Nous nous trouvons donc ici confrontés à un problème voisin de celui rencontré en radioastronomie, domaine dans lequel la quantité de signal utile n'est pas optimisable et où les systèmes de réception approchent depuis longtemps les limites réalisables. Le problème de l'antenne de réception et de l'optimisation du transfert de l'information optique recueillie vers les dispositifs électroniques de traitement a alimenté et alimente encore une impressionnante quantité de travaux. Certains de ces travaux présentent une singulière similitude avec ceux que nous avons entrepris sur le domaine, et qui demandent à être poursuivis. La réalisation d'un collecteur de signal log-périodique destiné à coupler le signal d'antenne du grand radiotélescope de l'IRAM* à un mélangeur SIS* a, par exemple, à elle seule fait l'objet d'une thèse de doctorat récente.

La progression dans la performance des spectromètres centimétriques par transformée de Fourier se situe incontestablement dans le raffinement de ces procédés de couplage du signal de cavité vers le récepteur.

CHAPITRE 4

Les séquences des impulsions

Le système du jet est sensible et critique à de nombreux paramètres de réglage. L'influence de certaines de ces quantités a été décrite dans les parties antérieures comme, par exemple, le couple de paramètres {puissance de la source - durée d'éclairement}, le pourcentage de gaz porteur, la pression totale de mélange ou le diamètre de la tête d'injecteur.

Pour chaque molécule, essentiellement en raison des changements du moment dipolaire et de la masse molaire, tous les paramètres doivent être reréglés afin d'obtenir le meilleur rapport signal sur bruit.

Nous allons ici décrire la chronologie des divers signaux de commande. Cette chronologie doit être respectée de façon particulièrement scrupuleuse.

4-1 Les interrupteurs

La figure 1-1 du chapitre 1 présente le schéma synoptique de l'expérience. L'interrupteur 1 réalise l'impulsion de la source micro-onde nécessaire à la polarisation de la molécule. L'interrupteur 2 isole le récepteur hétérodyne bas bruit durant l'impulsion de la source afin d'éviter une saturation de l'électronique. Ces deux interrupteurs sont des modèles commerciaux F9114 A de General Microwave. Ils présentent une isolation de 70 dB et des temps de montée et descente de 10 ns sur une gamme de fonctionnement de 2 à 20 GHz.

4-2 Description des séquences

Une séquence type d'acquisition du signal débute par l'ouverture de la vanne d'injection. Ce temps d'ouverture t_j est de l'ordre de quelques millisecondes, limité par la mécanique de l'injecteur.

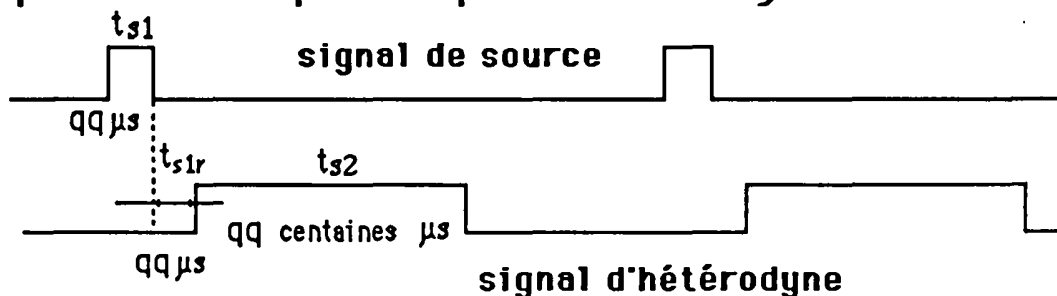
L'impulsion d'excitation de durée t_{s1} ne peut être déclenchée avant que les molécules atteignent le centre de la cavité. Nous introduisons donc un délai réglable t_{jr} entre l'ouverture de l'injecteur et l'impulsion de source. Ce délai est à ajuster en fonction des conditions expérimentales. Il est dans tous les cas supérieur à la milliseconde et dû pour une part prédominante à l'inertie mécanique de l'injecteur comme nous le verrons par la suite. La durée de l'impulsion t_{s1} est réglable par pas de 1 μ s et dépend comme nous l'avons vu de la molécule à étudier et de la puissance de source.

Pendant la durée de cette impulsion d'excitation et jusqu'à l'amortissement de la réponse de cavité, le récepteur hétérodyne est isolé. Ceci est effectué par le délais t_{s1r} , expérimentalement de l'ordre de quelques microsecondes. Le temps d'ouverture t_{s2} du récepteur est ajusté pour obtenir un compromis rapport signal sur bruit - résolution de transformée de Fourier optimal. En effet la résolution de la transformée de Fourier est inversement proportionnelle au temps d'acquisition du signal

c'est à dire t_{s2} . Ceci étant, l'ouverture de la fenêtre d'acquisition du signal lorsque le signal n'existe pas diminue la sensibilité de l'instrument. Expérimentalement, le temps d'ouverture du récepteur est de l'ordre de $300 \mu s$.

L'ensemble de l'opération est ensuite répété séquentiellement, à la cadence maximale permise par le système de pompage, ainsi qu'il a été montré précédemment.

La première séquence qui donne la ligne de base



La deuxième séquence (avec gaz)

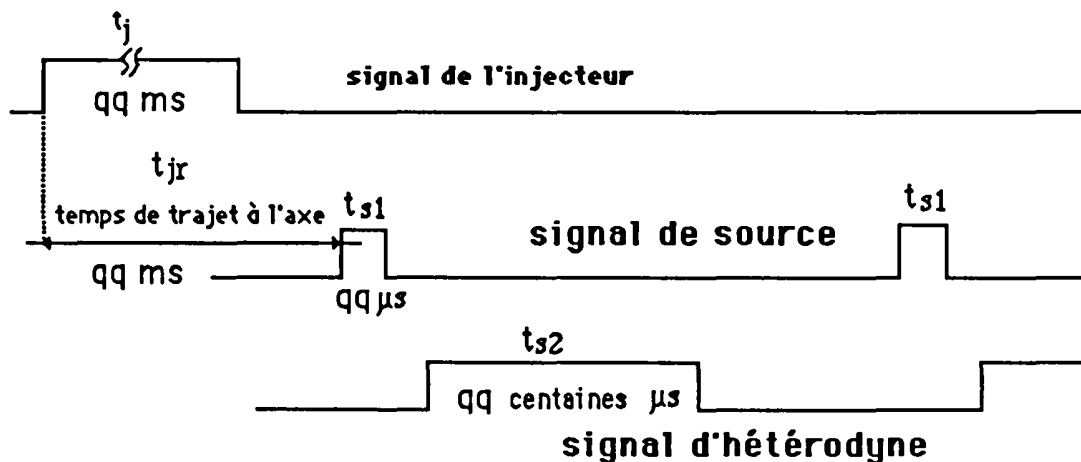
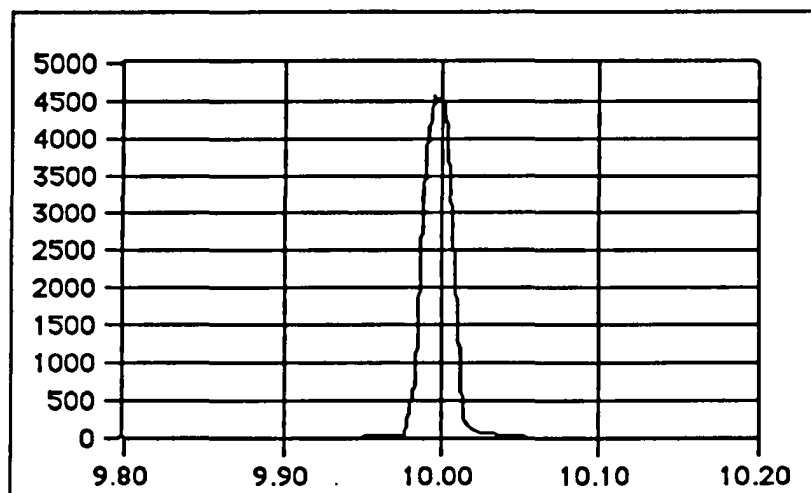


Fig 4-1 Séquence des impulsions

Afin d'isoler le signal moléculaire, on effectue une différence entre le signal acquis en présence du jet et le signal acquis sans jet. Cette procédure permet d'éliminer les résidus de réponse de cavité.

4-3. Exemple sur la molécule OCS

Nous allons vérifier sur cet exemple la possibilité de réaliser l'impulsion $\pi/2$ dans nos conditions expérimentales.



temps d'ouverture de l'injecteur: 2 ms
temps de trajet à l'axe: 2,4 ms
écart entre fermeture de source et l'ouverture d'hétérodyne: 11 μ s
temps d'ouverture de source: 2 μ s
puissance de source: -2 dBm
pertes des câbles SMA et des connections: 10 dB
fréquence de source: 12162,979 MHz
pression du mélange: 1 bar, 5% OCS, 95% Ar
nombre d'accumulation: 4

Fig 4-2: Exemple sur la molécule OCS

La figure 4-2 présente un résultat expérimental sur la molécule d'OCS, pour lequel les divers temps de la séquence d'impulsions sont détaillés. Nous allons justifier dans la suite ces paramètres de réglage.

Le calcul est basé sur la molécule d'OCS (en mélange avec 95% d'argon) pour la transition ($J = 0 \rightarrow 1$) à la fréquence $\nu = 12163,979$ MHz.

- temps de trajet à l'axe $t_{jr} = 2,4$ ms

Si on ne tient compte que du temps de vol des molécules pour atteindre l'axe de la cavité nous avons:

$$t_{jr} = L/V \quad (4-1)$$

où L est la distance entre l'injecteur et l'axe de la cavité et V la vitesse des molécules.

F.J.Lovas et R.D.Suenram montrent que l'intensité maximum du signal est obtenue lorsque l'injecteur est inséré dans la cavité le plus profondément possible sans toutefois perturber le champ micro-onde; c'est à dire au dessus de la ceinture du faisceau ω_0 . [LOV 87]. Ce dernier est compris entre 4,5 et 13,6 cm dans le domaine de 2-18 GHz. L'injecteur est placé dans notre cas à 15 cm de l'axe de la cavité par sécurité.

V est donnée par la vitesse de l'argon calculée par:

$$V = \sqrt{\frac{2 \gamma k T_0}{m (\gamma - 1)}} \quad (4-2)$$

où T_0 est la température ambiante ($T_0=298$ K), m est la masse de la molécule (dans notre cas la masse atomique du gaz porteur).

Nous trouvons $V = 5,4.10^4$ cm/s. La valeur théorique de t_{jr} est alors de l'ordre de 280 μ s. Ceci indique clairement que le délais t_{jr} est dû principalement à l'inertie mécanique de l'injecteur et que le temps de vol des molécules est pour ainsi dire négligeable.

- temps d'ouverture de source $t_{s1} = 2\mu$ s

Afin d'obtenir le signal de réémission maximum, il faut remplir les conditions de l'impulsion $\pi/2$; c'est à dire satisfaire l'équation $\kappa E_0 \tau_p = 3$ [CAM 81] (Voir ch1-3-6) .

Nous allons d'abord faire une estimation de la puissance nécessaire pour réaliser cette condition, en prenant 2 microsecondes comme ouverture de source (τ_p).

Revenons à notre exemple OCS; μ_{12} égale 0,412D, $\kappa = \frac{2\mu_{12}}{\hbar}$ vaut $2,62 \cdot 10^4 \text{ mV}^{-1}\text{S}^{-1}$, la demi amplitude maximum du champ gaussien $E_0 = U_0/2$ doit être de 57,3 V/m.

A 12 GHz, Q_0 théorique, calculé au paragraphe 3-3 vaut $3,9 \cdot 10^5$. Nous en avons déduit les valeurs de Q_C et Q_L suivantes:

$$Q_C = 7,8 \cdot 10^5 \text{ et } Q_L = 2,0 \cdot 10^5$$

Le rayon de ceinture ω_0 à cette fréquence est de 5,5 cm.

L'équation suivante nous permet d'exprimer le champ maximum U_0 en fonction de la puissance à l'entrée de la cavité R [BAL 80]:

$$U_0 = \left(\frac{16 R Q_L^2}{\pi^2 \epsilon_0 Q_C v d \omega_0^2} \right)^{1/2} \quad (4-3)$$

où d est la distance entre les deux miroirs égale à 60 cm, ϵ_0 est la permittivité du vide égale à $8,85 \cdot 10^{-12}$.

La valeur du champ E_0 nous permet de calculer U_0 et de déterminer à l'aide de (4-3) la puissance théorique R. Nous obtenons R égal à $3,1 \cdot 10^{-5} \text{ W}$ correspondant à -15 dBm.

Expérimentalement, nous avons fait des mesures sur l'amplitude du signal moléculaire après la transformée de Fourier en fonction de la puissance de source tout en gardant l'ouverture de source à 2 μs .

Nous observons que le signal maximum est obtenu lorsque la puissance d'entrée est de -3 dBm, (la perte de 10 dB, due aux câbles et connecteurs est ici prise en compte). Il y a une différence de 12 dB par rapport au calcul théorique, due principalement à la puissance réfléchie à l'entrée de cavité, à la désadaptation d'impédance des antennes et aux pertes des interrupteurs.

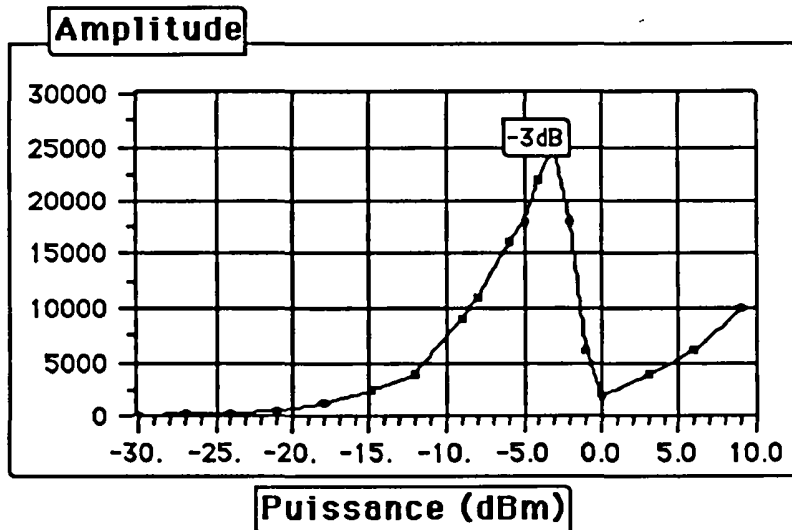


Fig 4-3 Amplitude du signal en fonction de la puissance à l'entrée de la cavité

Une autre façon de vérifier la condition d'impulsion $\pi/2$ est d'étudier l'amplitude du signal en fonction du temps d'ouverture de source tout en gardant la même puissance à l'entrée de cavité. Pour cela, deux séries de mesures ont été effectuées avec une puissance d'entrée de -10 dBm et -20 dBm respectivement. Les résultats sont donnés fig 4-4 et fig 4-5:

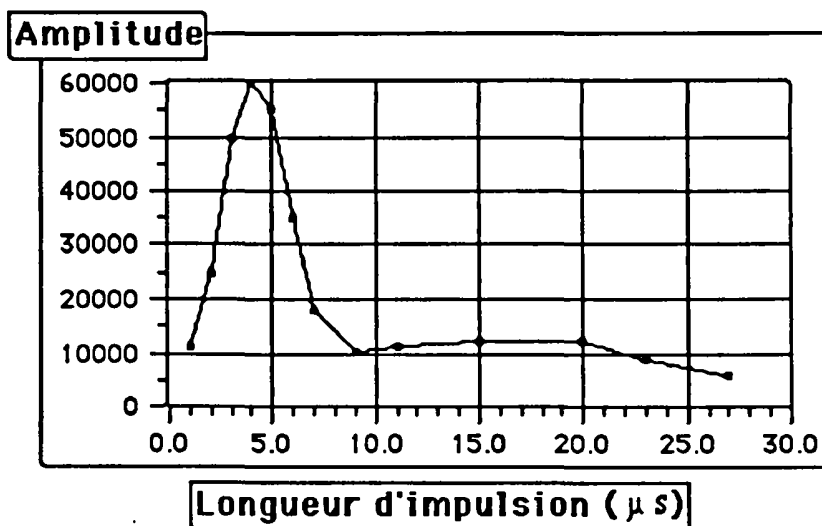


Fig 4-4 Amplitude du signal en fonction de l'ouverture de source (puissance d'entrée -10 dBm)

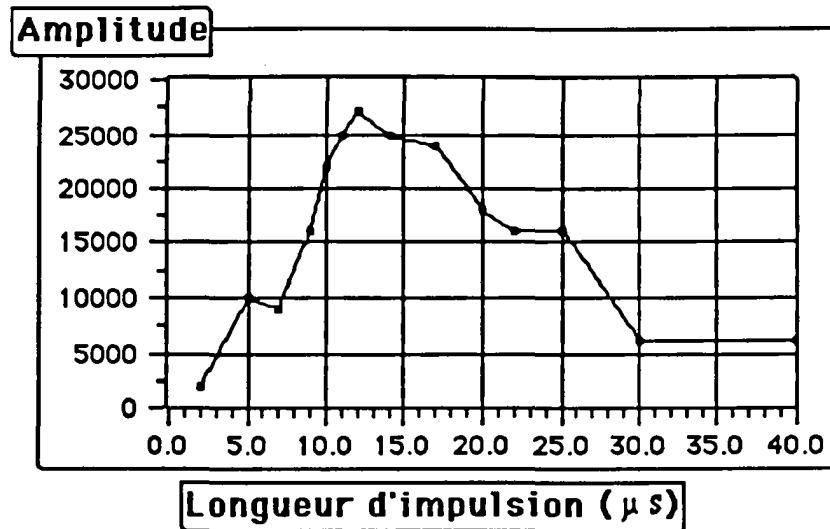


Fig 4-5 Amplitude du signal en fonction de l'ouverture de source (puissance d'entrée -20 dBm)

Nous voyons que le signal maximum est obtenu lorsque τ_p égale 4 μs et 13 μs respectivement. Le rapport de 3 entre les deux temps correspond à la racine carrée du rapport des puissances de 10 dB ($\sqrt{10} \cong 3$).

Nous observons que ces résultats sont cohérents avec la première mesure; lorsque nous diminuons la puissance de 7 dB et 17 dB, les temps d'ouverture de source τ_p sont multipliés respectivement par 2 et 7 pour atteindre la condition de l'impulsion $\pi/2$ ($\sqrt{7 \text{ dB}} \approx 2$, $\sqrt{17 \text{ dB}} \approx 7$).

CHAPITRE 5

Le récepteur hétérodyne

Deux versions différentes du système de réception ont été réalisées, basées sur l'utilisation du récepteur hétérodyne de l'expérience de bandes latérales en infrarouge lointain du laboratoire. La première utilise le récepteur dans une configuration homodyne (la fréquence intermédiaire du récepteur est centrée autour du zéro). La seconde utilise le récepteur dans une configuration hétérodyne (la fréquence intermédiaire est égale à 10 MHz).

Nous décrirons dans un premier temps les éléments communs aux deux versions pour ensuite détailler les deux versions de spectromètre.

5-1 La source

La source de notre spectromètre est un synthétiseur HP 8362A qui délivre une puissance de sortie ajustable entre -20 dBm et +20 dBm dans la gamme de fréquence de 2 GHz à 20 GHz avec une résolution standard de 1 kHz.

Elle peut être commandée par l'ordinateur selon le protocole GPIB (general purpose interface board).

La stabilité en puissance en fonction de la température est de 0,01 dB/°C.

5-2 L'oscilloscope

L'oscilloscope utilisé est un modèle PM3394 de PHILIPS d'une bande passante de 100 MHz. Il offre 4 voies avec une profondeur mémoire de 32k octets et la mémorisation de 204 traces de 512 échantillons chacun. Son option de moyennage permet d'augmenter la résolution verticale de 8 à 16 bits. Il est équipé de l'interface IEEE-488.2 - SCPI (commandes normalisées pour les instruments programmables).

Il peut fournir 4 choix pour le nombre de points total (N) dans une trace: 512, 8k, 16k et 32k.

5-3. le récepteur

Le récepteur est issu de l'expérience de bandes latérales en infrarouge lointain du laboratoire. Il fonctionne dans la bande 2-20 GHz et consiste en trois amplificateurs bas bruit de gain 30 dB suivis de 3 mélangeurs couvrant les gammes 2-4 GHz, 4-8 GHz, 7-19 GHz.

2-4 GHz: amplificateur AFT 4233 Avantek et mélangeur TFX 72 Avantek

4-8 GHz: amplificateur AFT 8433 Avantek et mélangeur DBX 824 Avantek

7-19 GHz: amplificateur AMF7B 8018-60 Miteq et mélangeur M0719 Miteq

La sélection des bandes de travail se fait par l'intermédiaire de 3 interrupteurs 8767 K Hewlett Packard. Cette partie électronique présente une température de bruit de 900 K sur toute la plage de fonctionnement (2-20 GHz).

5-4 La première version du récepteur hétérodyne

La figure 5-1 présente la première version du spectromètre où le récepteur est utilisé dans une configuration homodyne.

Le signal de relaxation moléculaire à la fréquence $\nu_s \pm \Delta\nu$ issu de la cavité (ν_s étant la fréquence du synthétiseur) est transposé autour de la fréquence nulle en utilisant le même synthétiseur comme oscillateur local pour le récepteur. Le récepteur effectue donc le battement de ν_s et $\nu_s \pm \Delta\nu$ pour obtenir le signal à la fréquence $\Delta\nu$. L'information de signe sur la fréquence est alors perdue. Ceci signifie qu'il y a impossibilité de savoir si la fréquence de la transition observée est égale à $\nu_s + \Delta\nu$ ou à $\nu_s - \Delta\nu$.

Après amplification (40 dB, bande 0-300 KHz, EG&G PAR modèle 113), le signal moléculaire est échantillonné par l'oscilloscope numérique.

Le traitement numérique de l'information est réalisé par un ordinateur Mac II FX. Ce dernier effectue également la commande des interrupteurs et de l'injecteur selon la séquence décrite au chapitre précédent. Le système d'horloge servant de référence à cette séquence est synchronisé sur le synthétiseur qui délivre un signal de référence à 10 MHz (ensuite divisé par 10). Ceci assure une phase de départ constante du signal d'excitation lors de chaque cycle d'impulsion et permet d'effectuer un moyennage du signal moléculaire.

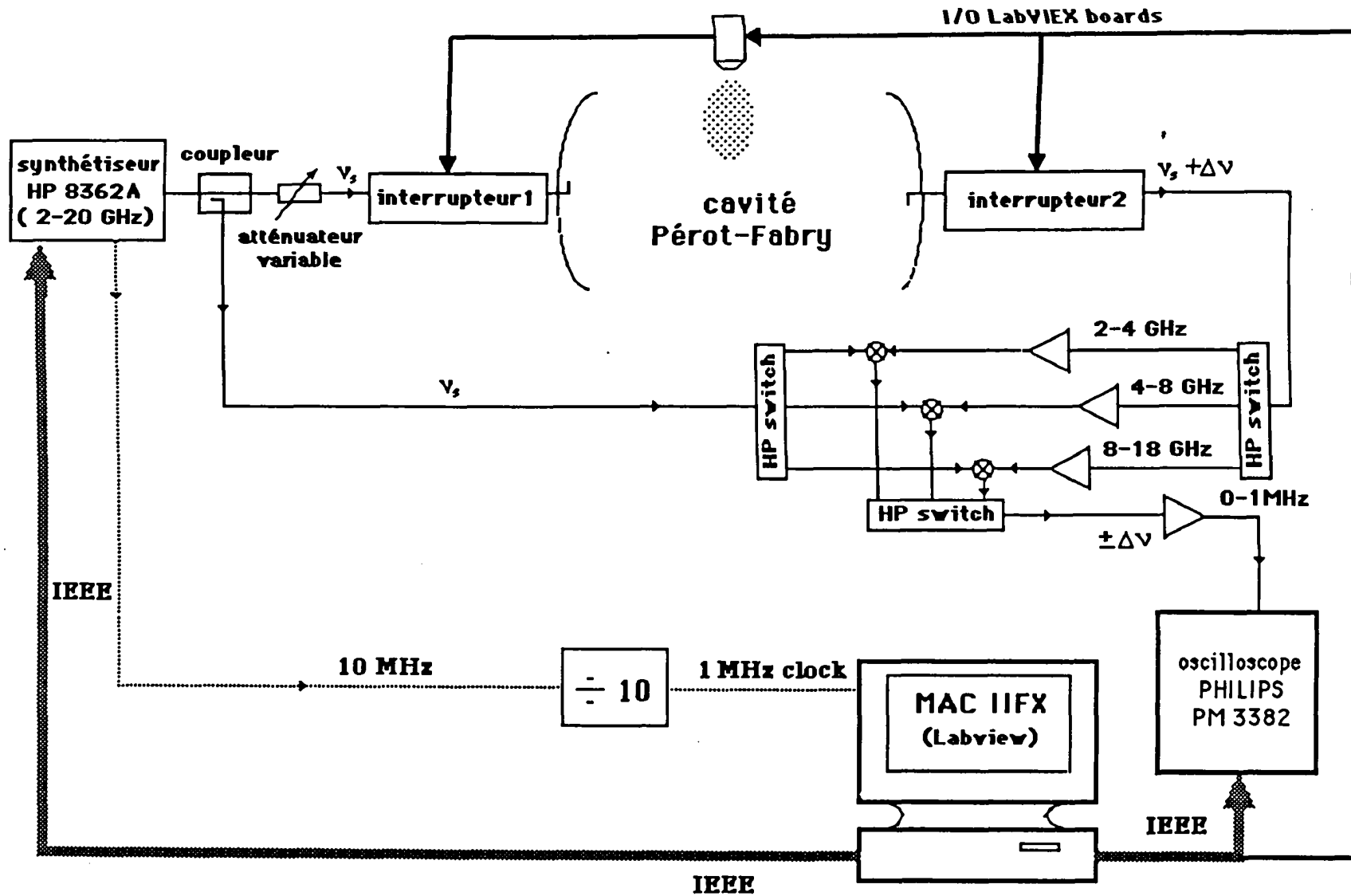


Fig 5-1 première version du récepteur hétérodyne

L'avantage de cette méthode est sa grande simplicité de mise en oeuvre, notamment d'un point de vue de l'électronique. Les inconvénients sont de trois ordres:

a) le récepteur ne fonctionne pas dans des conditions optimales de sensibilité: dernière amplification autour du continu.

b) pour observer un signal de relaxation moléculaire à une fréquence supérieure à zéro, il faut décaler la fréquence du synthétiseur par rapport à la fréquence de transition moléculaire. Cela signifie que la longueur de cavité ne peut être optimisée que sur une seule des deux fréquences. Il y a donc forcément une perte de sensibilité de l'instrument.

c) le dernier point est qu'il y a une perte d'information sur le signal et impossibilité a priori de connaître exactement la fréquence de transition moléculaire ($\nu_s + \Delta\nu$ ou $\nu_s - \Delta\nu$).

Cette incertitude peut malgré tout être levée de deux façons différentes que nous allons détailler:

1) en effectuant 2 mesures pour chaque transition. Si la fréquence de transition est ν_r et la fréquence mesurée est $\Delta\nu$, nous avons:

$$\nu_r = \nu_{s1} + \Delta\nu \quad (5-1)$$

avec ν_{s1} fréquence du synthétiseur et en supposant que nous avons le signe plus dans la formule. Il suffit alors de faire une deuxième mesure pour confirmer ou non l'hypothèse du signe, en prenant la fréquence du synthétiseur égale à:

$$\nu_{s2} = \nu_{s1} + 2 \Delta\nu \quad (5-2)$$

Si cette deuxième mesure donne également un signal à la fréquence $\Delta\nu$ c'est que l'hypothèse de départ sur le signe est correct puisque nous avons:

$$\nu_r = \nu_{s2} - \Delta\nu \quad (5-3)$$

sinon cela signifie que la transition moléculaire est à la fréquence:

$$\nu_r = \nu_s - \Delta\nu \quad (5-4)$$

Nous voyons que si cette méthode est correcte, elle n'en demeure pas moins longue et fastidieuse et n'est guère envisageable que pour des molécules demandant de faibles temps de moyennage et surtout dont le spectre est peu compliqué.

2) l'autre façon de procéder pour lever l'indétermination de signe est de savoir, pour chaque mesure effectuée, si la fréquence d'accord de la cavité est supérieure ou inférieure à la fréquence du synthétiseur. Étant donné que le signal de relaxation moléculaire se situe forcément dans la résonance de cavité, la fréquence de transition sera alors respectivement supérieure ou inférieure à la fréquence du synthétiseur. Il est relativement aisé de connaître le signe de $(\nu_c - \nu_s)$, avec ν_c fréquence d'accord de la cavité. En effet nous avons:

$$\nu_c = n \frac{c}{2L} \quad (5-5)$$

où n est un nombre entier, c la vitesse de la lumière et L la longueur de cavité. En faisant varier la longueur de cavité et en observant la fréquence de la réponse de la cavité nous obtenons l'information de signe recherchée. Ainsi par exemple, si L augmente et ν_c diminue, cela signifie que ν_c est supérieure à ν_s . Les figures 5-2 et 5-3 donnent des exemples de réponses en fonction de la longueur de cavité pour une même fréquence de synthétiseur respectivement dans le domaine temporel et fréquentiel.

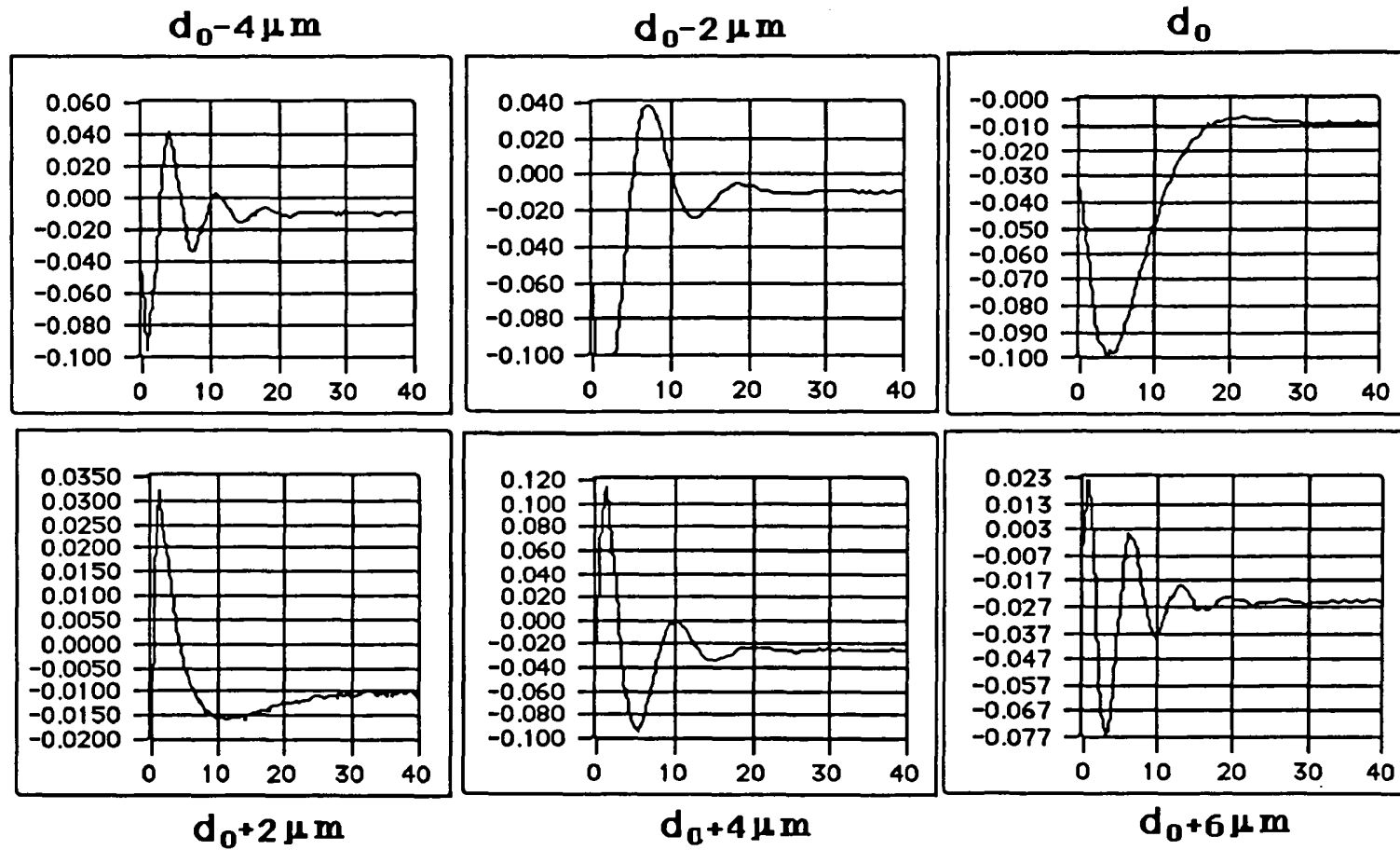


Fig 5-2 Réponse impulsionnelle de la cavité en fonction de la longueur de cavité (pas = $2 \mu m$)
(l'axe x en unité de μs)

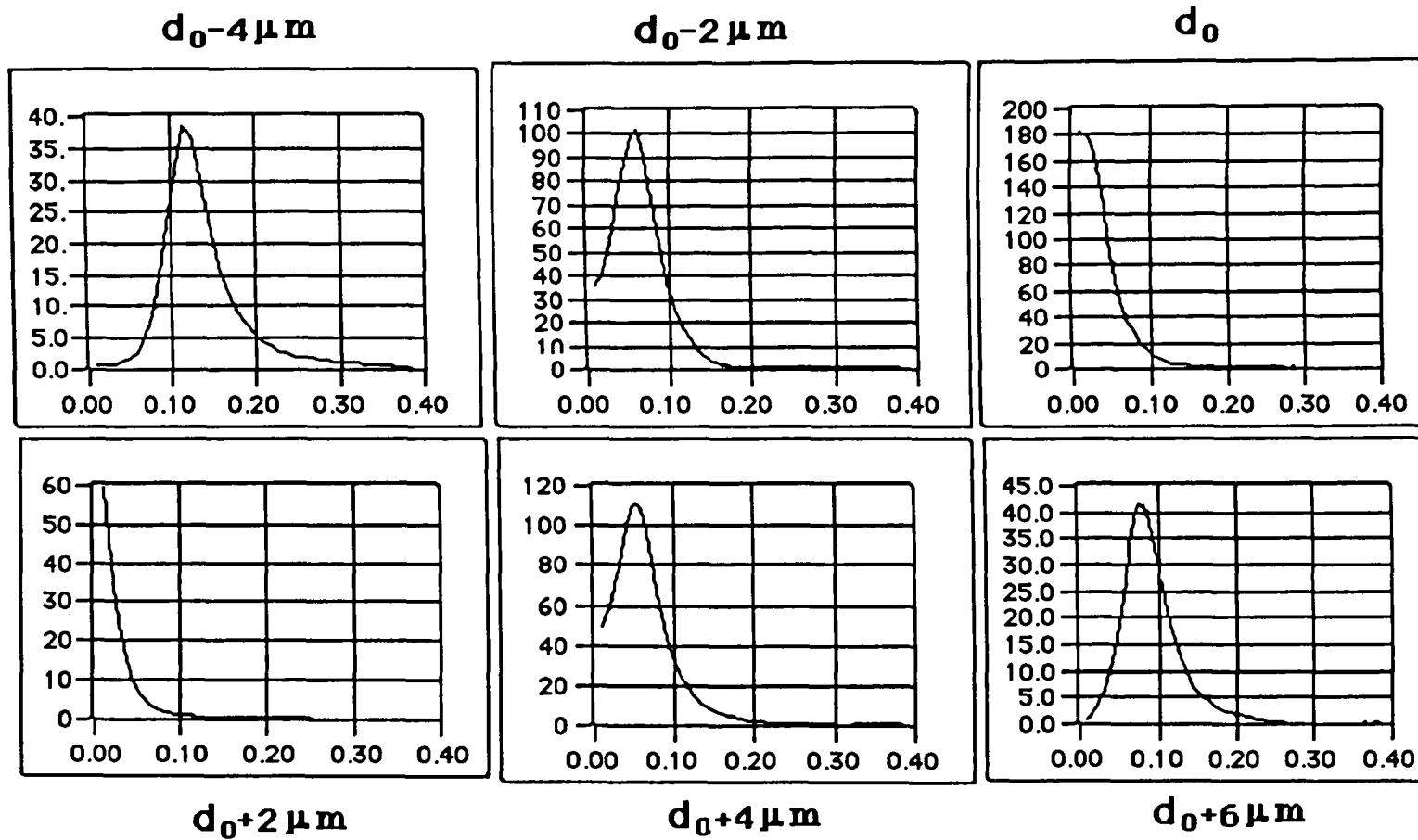


Fig 5-3 Réponse de cavité correspondant à la TF du signal temporel
(l'axe x en unité de MHz)

5-5 La deuxième version du récepteur hétérodyne

Le schéma de fonctionnement est présenté à la figure 5-4.

Le récepteur est utilisé dans une version hétérodyne avec fréquence intermédiaire de 10 MHz. L'oscillateur local est une source YIG verrouillée en phase sur le synthétiseur. Le signal de battement à 10 MHz des deux sources est divisé par dix pour fournir le signal d'horloge à la séquence d'impulsions. Le signal de relaxation moléculaire à la fréquence $\nu_s \pm \Delta\nu$ est transposé par le récepteur à la fréquence de $10 \text{ MHz} \pm \Delta\nu$. Après amplification (30 dB, bande 1-100 MHz, MITEQ AU-2A-0110), le signal est échantillonné par l'oscilloscope puis traité à l'ordinateur. Cette version permet, au prix d'une complexité accrue de l'électronique, de lever l'ensemble des inconvénients de la version précédente. La fréquence intermédiaire du récepteur a été limitée à 10 MHz.

La relaxation du gaz se présente alors comme une sinusoïde amortie de fréquence $10 \text{ MHz} \pm \Delta\nu$ avec un temps de relaxation moléculaire T_2 . La figure 5-5 présente un exemple de signal moléculaire détecté.

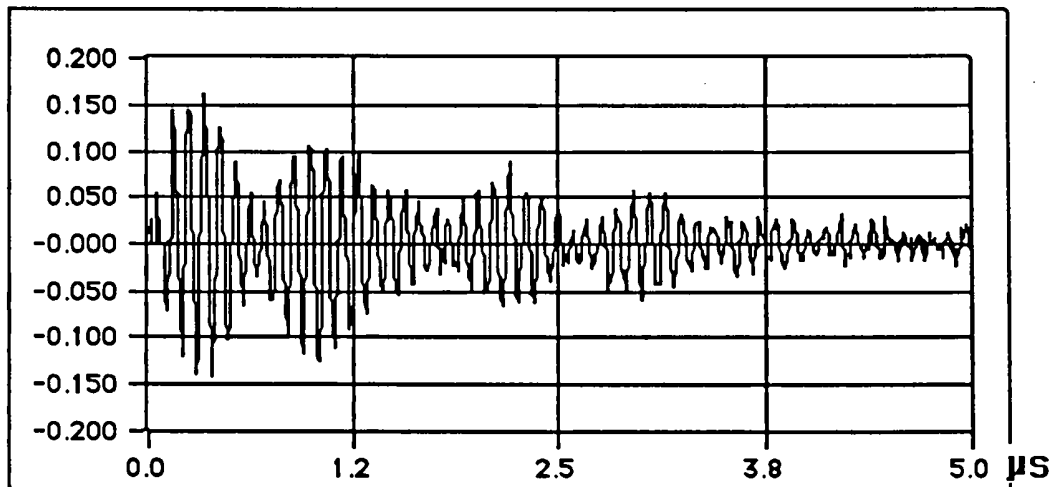


Fig 5-5: Exemple d'un signal moléculaire temporel

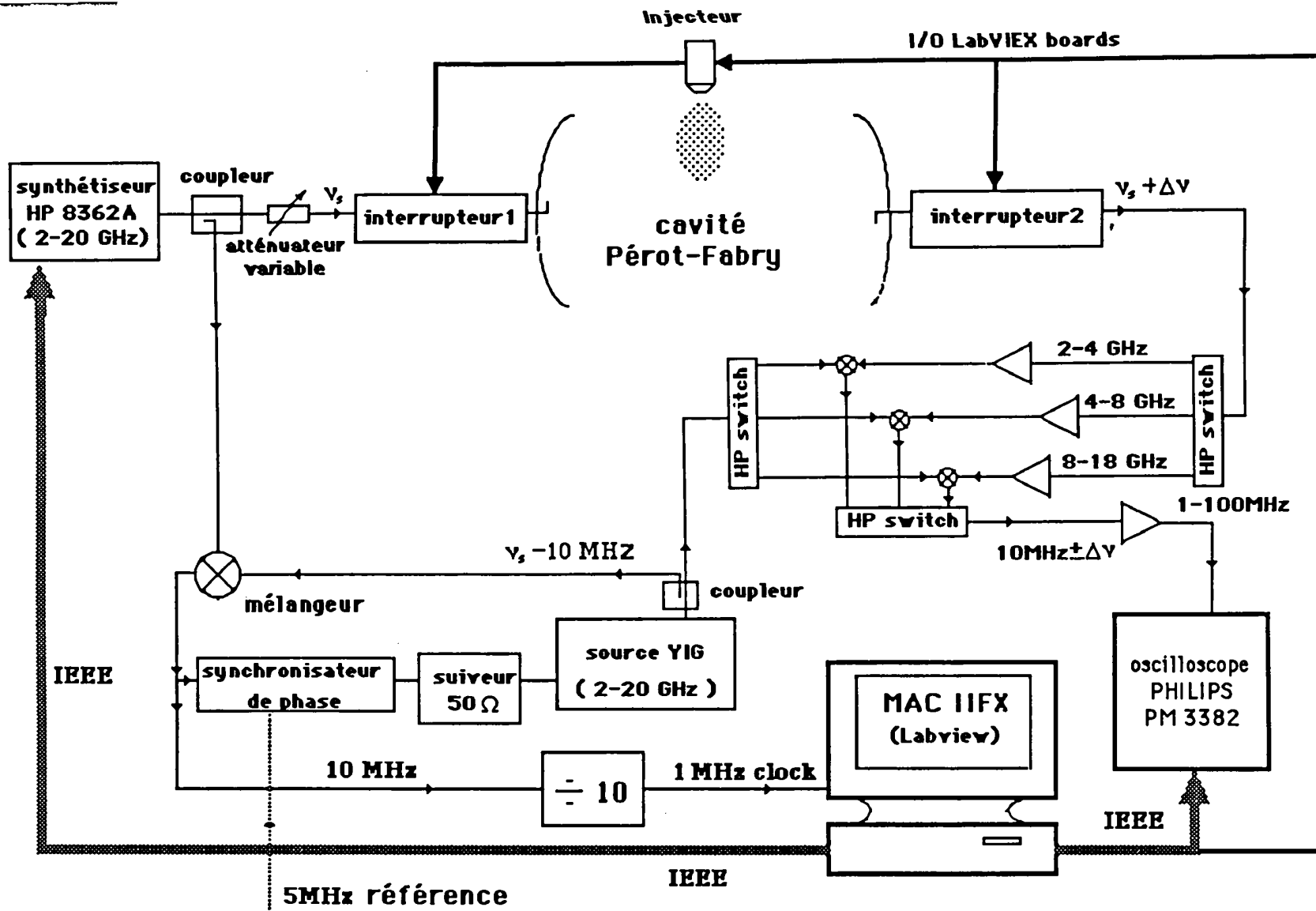


Fig 5-4 deuxième version du récepteur hétérodyne

Le fonctionnement décrit est schématique. En pratique la fréquence du synthétiseur ne coïncide pas exactement avec la fréquence de résonance de cavité. Dans ces conditions, le signal recueilli est la composition de deux sinusoïdes amorties, l'une correspondant à la relaxation du gaz, l'autre à la relaxation de cavité. Le signal de cavité sera éliminé d'abord par la condition $T_2 \gg \tau$ (le signal de cavité s'amortit beaucoup plus rapidement que le signal moléculaire) puis par une soustraction du signal avec et sans gaz. (Voir chapitre 6)

5-6 Estimation des performances du spectromètre

Les avantages d'un spectromètre à transformée de Fourier est sa haute résolution et sa grande sensibilité montrées par Ekkers et Flygare [EKK76].

L'ajout d'un jet supersonique permet de diminuer la largeur de raie en diminuant l'effet collisionnel et l'effet Doppler par la directivité du jet.

La résolution de notre spectromètre peut être caractérisée par la demi-largeur de raie à mi hauteur qui est de l'ordre de 10 kHz. Ceci permet de résoudre des structures hyperfines tel qu'il est montré figure 5-6.

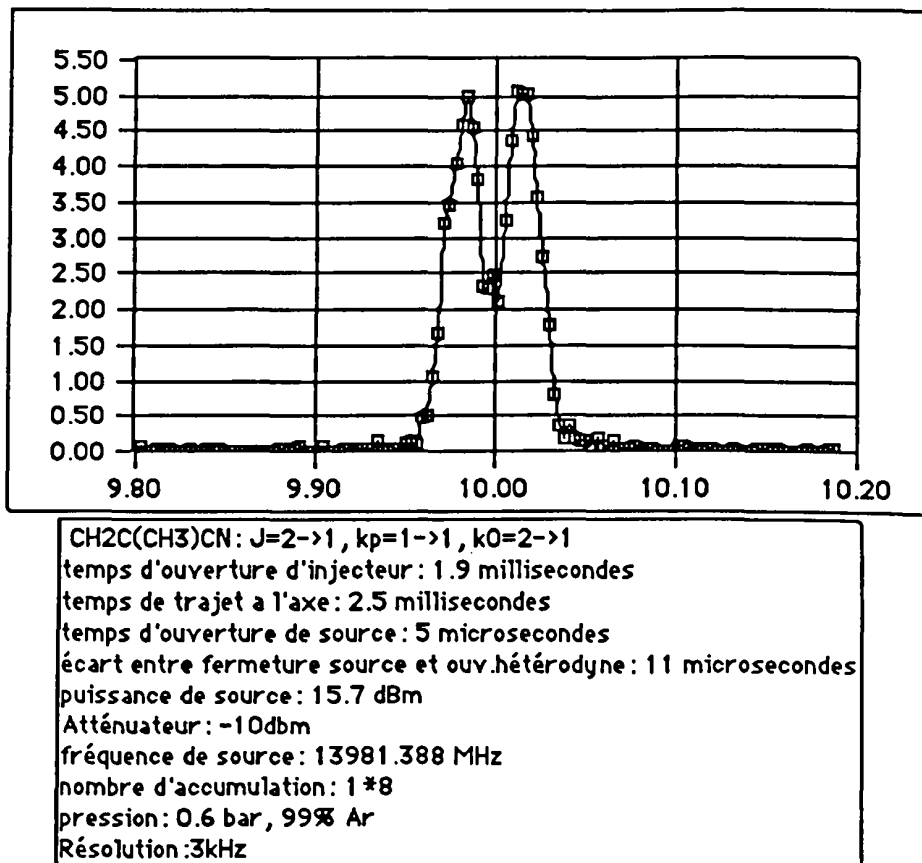


Fig 5-6 Structure hyperfine du méthacrylonitrile dû ^{all} à la couplage quadrupolaire de l'atome ¹⁴N

Estimons la sensibilité du récepteur hétérodyne en déterminant la puissance minimale détectable .

L'expression générale de la puissance minimale détectable est donnée par [BOU 93]:

$$\Delta P_{\min} = \sqrt{2 \Delta f \eta^2 B} \quad (5-6)$$

où B est la largeur de bande de prédétection (100 MHz dans notre cas),

Δf la largeur de bande de détection électronique (l'ordre de 200 Hz),

η correspond à la densité spectrale de bruit qui est égale à FkT_0 ,

T_0 la température ambiante,

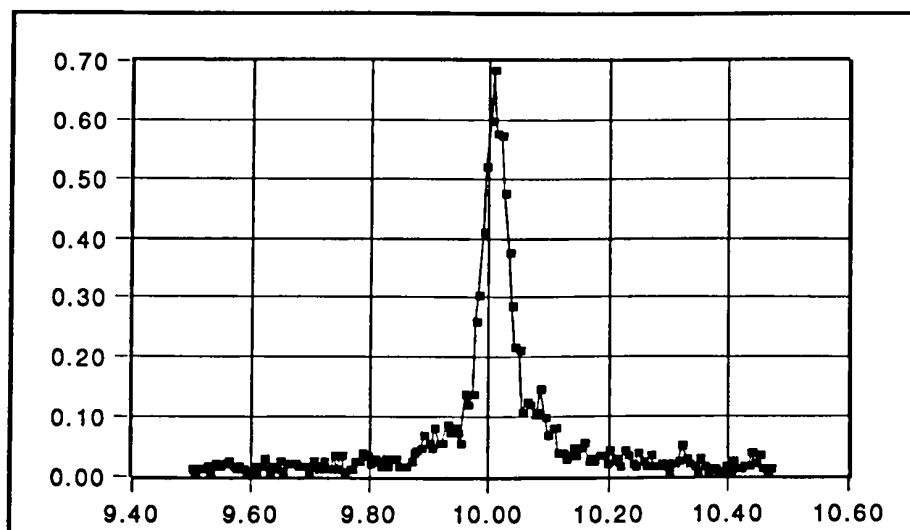
F la figure de bruit ($F = 1 + T_e/T_0$),

T_e la température de bruit de notre système hétérodyne (900K),

k est la constante de Boltzman.

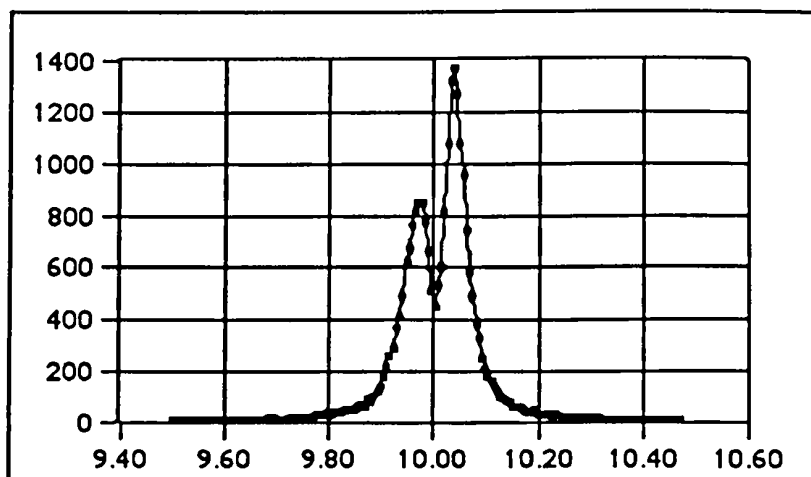
Avec les valeurs prises plus haut, nous obtenons ΔP_{\min} de l'ordre de $3,3 \cdot 10^{-15}$ W.

Il reste que la sensibilité du spectromètre dépend d'autres paramètres notamment du jet supersonique et qu'il est difficile dans ce cas de définir une sensibilité. A titre d'exemple nous donnons à la figure 5-7 une raie de $O^{13}C^{34}S$ en abondance naturelle (0,047%), puis figure 5-8 une raie du complexe Ar-OCS:



O13C34S
Fréquence: 11823.464MHZ
Pression:1.3bar, 0.2%OCS, 15%Ar, 85% He
Puissance du source: 4 dbm,
Résolution : 6KHz/pts,
Diamètre de trou de l'injecteur 0.5mm

Fig 5-7 Transition $J=0 \rightarrow 1$ d' $O^{13}C^{34}S$



ArOCS (101-212)
Fréquence: 10466,3023 MHz
Pression: 1.3bar, 4% OCS, 96% Ar
Résolution: 3KHz/pts,
Puissance: 6dbm

Fig 5-8 Transition ($J=1 \rightarrow 2, K_1=0 \rightarrow 1, K_1=1 \rightarrow 2$) d'Ar-OCS

CHAPITRE 6

La partie informatique



6-1 Introduction

La partie informatique est le "coeur" du spectromètre.

Le pilotage de la cavité et de l'oscilloscope, le réglage de la fréquence du synthétiseur, les commandes des deux interrupteurs hyperfréquences et l'injecteur ainsi que l'acquisition et le traitement du signal obtenu, se font par l'intermédiaire d'un micro-ordinateur de type macintosh (processeur 68040, système 7) et plus précisément du logiciel d'instrumentation LabVIEW version 2.2.1, nouvelle version installée en Avril 1993 au laboratoire.

Le synthétiseur hyperfréquence HP 3326 A et l'oscilloscope sont commandés par la liaison parallèle GPIB (general purpose interface board).

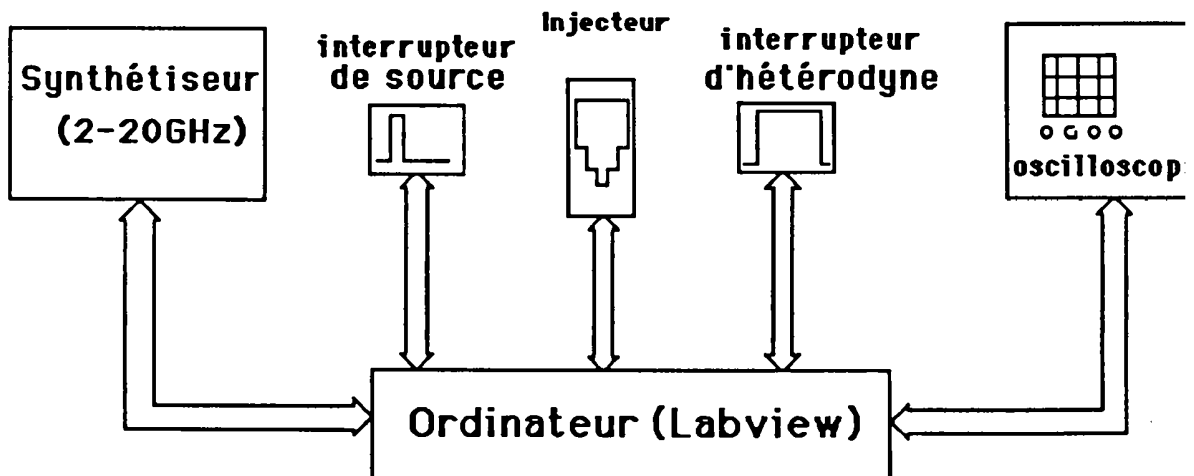


Fig 6-1 Pilotage du spectromètre par l'ordinateur

6-2 Le langage LabVIEW

LabVIEW (Laboratory Virtual Instrument Engineering Workbench) est un langage de programmation graphique adapté à l'instrumentation [STR 91] [KIR 92].

Ce langage développé par la société National Instruments à partir de 1983 est disponible sur les micro-ordinateurs de type P.C, Apple et stations SUN.

Ce logiciel est un des premiers langages de programmation graphique destiné au développement d'applications d'acquisition et de traitements de données. Couplé à des cartes d'entrées-sorties, il permet de gérer des flux d'informations numériques ou analogiques et de créer ou de simuler des appareils de laboratoire.

Ce langage propose un environnement intégré destiné à l'instrumentation où l'on trouve toutes les fonctions nécessaires à ces applications:

- acquisition, analyse, présentation et stockage des données,
- contrôle d'instrumentation (IEEE 488, RS 232, VXI...),
- traitement statistique du signal (régression, lissage, filtrage, analyse fréquentielle...)

L'application de LabVIEW se compose de deux parties:

La première se présente sous la forme d'un panneau de contrôle (Panel) qui représente la face avant de l'instrument virtuel: c'est l'interface utilisateur de l'application, qui regroupe l'ensemble des variables d'entrée (réglages) et des variables de sortie (observations). Il met à notre disposition des outils de haut niveau: graphiques multicourbes avec curseurs, fenêtres numériques (qui permettent d'entrer des données numériques de type scalaire, vectoriel, ou matriciel, ou de lire des résultats numériques), interrupteurs booléens, calculettes, etc....

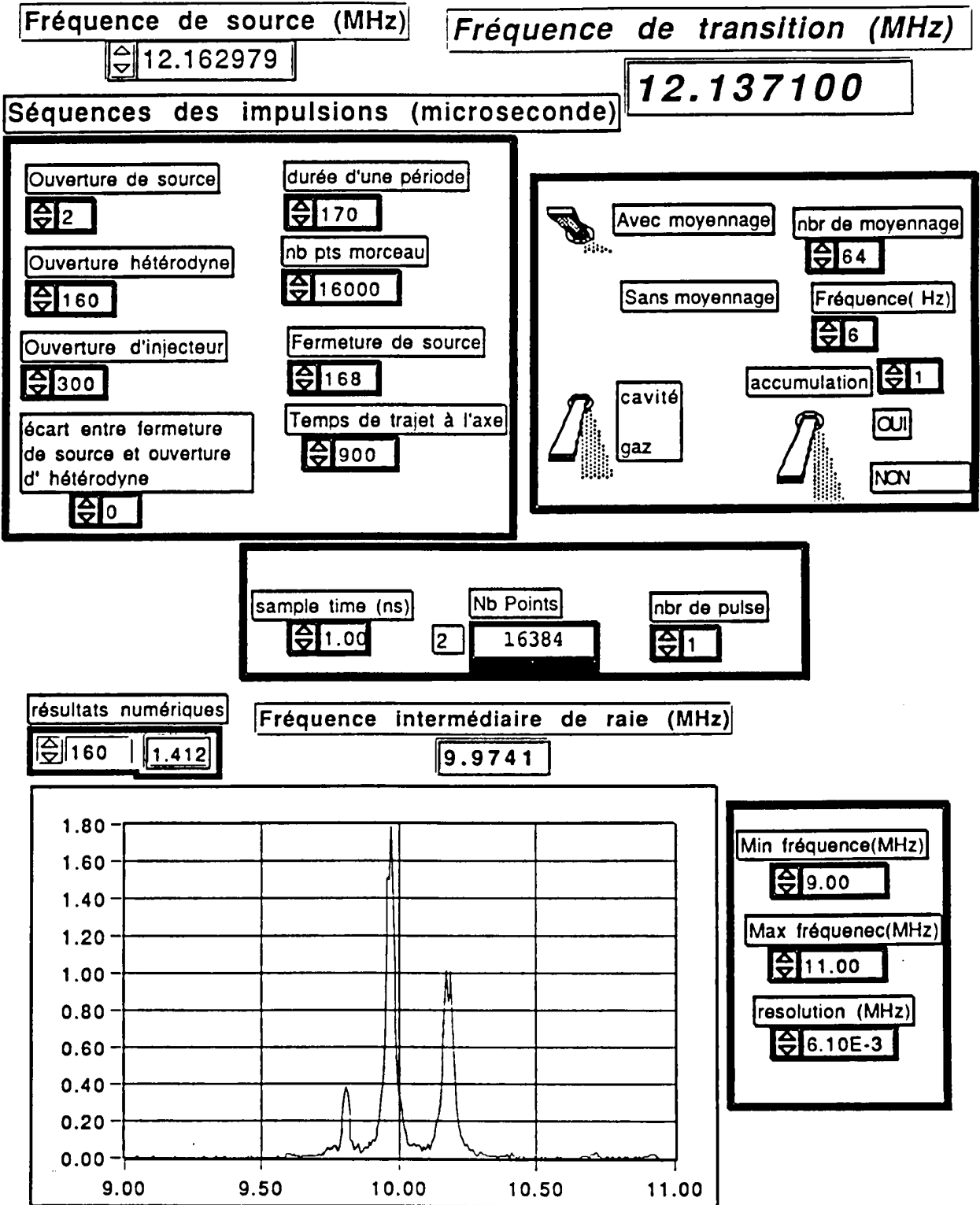


Fig 6-2 Exemple d'un panneau de contrôle

La seconde partie, le diagramme (Diagram) visualise graphiquement le programme de l'application sous la forme d'un flux de données alimentant l'ensemble des icônes par des liaisons modélisées par des fils. Chaque icône, symbolisant une tâche à accomplir, est muni d'un panneau de connexions en relation avec les entrées-sorties de son propre panneau avant. Ce panneau de connexions joue le rôle de déclaration des paramètres de passage lors de l'utilisation de la tâche en sous-routine. On dispose des structures de base de programmation: boucles FOR-NEXT et WHILE, structure CASE, structure SEQUENCE fixant l'ordre d'exécution des différents tâches. La programmation consiste en une liaison graphique matérialisant le flux de données échangées entre les entrées-sorties de chaque icône.

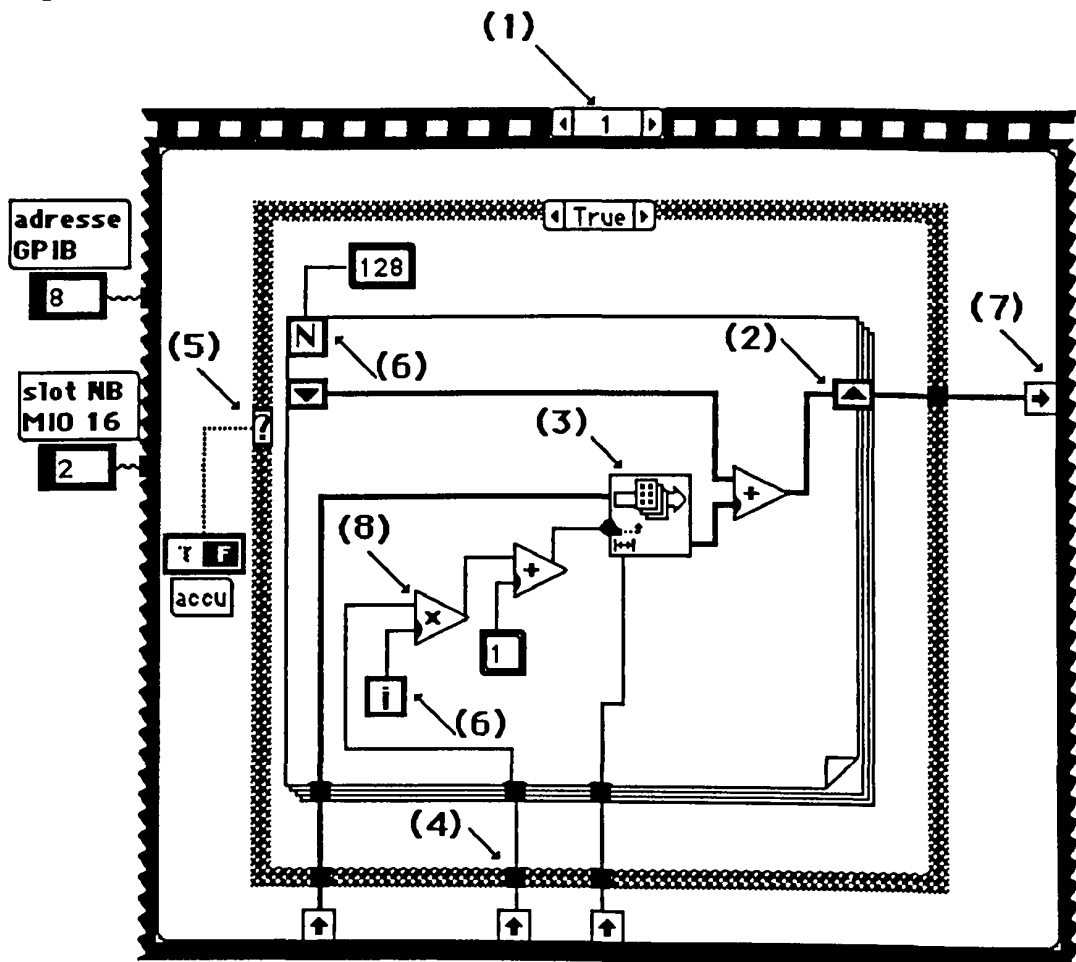


Fig 6-3 Exemple d'une partie de programme

Légende:

- (1): numéro d'ordre de la structure SEQUENCE.
- (2): registre reportant le résultat obtenu après une itération au départ de la suivante.
- (3): icône qui sélectionne une partie d'un tableau de valeurs avec l'indice de départ et la longueur de tableau.
- (4): noeud de connexion.
- (5): représentation de la structure de CASE.
- (6): représentation de la structure de boucle FOR avec le nombre de boucle N et l'indice de boucle i.
- (7): noeud de transfert de données vers séquence suivante.
- (8): icône effectuant une multiplication de nombre.

6-3 Le Programme

Dans ce paragraphe est expliqué de façon succincte le déroulement du programme qui est divisé en trois parties: le programme de réglage de la cavité, le programme d'observation de la réponse de la cavité et le programme principal (jet supersonique).

6-3-1 Le programme de réglage de la cavité

C'est un programme de préréglage. Nous définissons la fréquence du synthétiseur comme la fréquence de prévision de transition, le nombre de points choisis, le temps d'ouverture de la source et le temps d'ouverture d'hétérodyne, nous réglons ensuite l'oscilloscope (main time/div, magnify, amplitude) directement sur l'écran de l'ordinateur.

La longueur de cavité est optimisée en réglant le moteur (avec un pas de 1 micromètre) pour obtenir l'amplitude maximale de la réponse impulsionnelle de la cavité.

6-3-2 Le programme de réponse de la cavité

C'est un programme qui nous permet de visualiser la réponse de la cavité en fonction de la fréquence. Nous pouvons vérifier si elle est centrée à la fréquence du synthétiseur ou non, et aussi examiner son mode de résonance.

Si ce n'est pas ce que nous souhaitons, il faut revenir au programme précédent.

6-3-3 Le programme jet supersonique

Il permet d'entrer les autres paramètres comme le temps de trajet à l'axe, le temps d'ouverture de l'injecteur, le nombre de moyennages,

l'intervalle de fréquence de détection, le nombre d'impulsions émises pendant l'ouverture de l'injecteur. Ce programme principal nous permet de réaliser quatre séquences successives:

- 1) contrôle et synchronisation des séquences d'impulsions
- 2) acquisition et moyennage du signal par l'oscilloscope
- 3) transfert des données et soustraction entre le signal avec et sans gaz
- 4) traitement du signal

Voici le diagramme de ce programme:

Initialisation

- définir tous les paramètres du jet, du synthétiseur et de l'oscilloscope;
- initialiser tous les bus de transfert
- réservation d'un espace mémoire dans lequel seront placés les résultats des mesures
- connecter par liaisons programmables les éléments (timers triggers) des cartes d'acquisition



Envoyer les impulsions sans gaz

- créer les impulsions avec l'injecteur fermé;
- moyenner le signal sur l'oscilloscope;
- transférer les données à l'ordinateur (qui représentent le signal de la cavité)
- Transformée de Fourier



Envoyer les impulsions avec gaz

- créer les impulsions avec l'injecteur ouvert;

- moyenner le signal sur l'oscilloscope;
- transférer les données à l'ordinateur (qui représentent le signal du gaz et de la cavité);
- Transformée de Fourier



Traitement du signal

- soustraction entre deux signaux ;
- calculer les fréquences des raies et afficher les résultats



Accumulation

si oui : retour à
"Envoyer les impulsions sans gaz"



Fin du programme

- libérer le synthétiseur, l'oscilloscope, l'espace mémoire;
- déconnecter les liaisons des cartes d'acquisition

Pour pouvoir moyenner le signal, l'essentiel est que chaque acquisition commence toujours en phase avec la précédente. Le synthétiseur (source) et l'oscillateur local du récepteur hétérodyne (source YIG) sont verrouillés en phase par l'intermédiaire d'un synchroniseur de phase; l'ordinateur pilotant l'ouverture des interrupteurs hyperfréquences est synchronisé par une horloge issue de la fréquence intermédiaire à 10 MHz divisée par 10. La visualisation du signal d'émission moléculaire est déclenché par le signal d'ouverture d'hétérodyne. Le déphasage observé d'un demi-point entre deux moyennages ne peut être supprimé, étant dû à l'horloge d'échantillonnage de l'oscilloscope non pilotable extérieurement.

Le moyennage est effectué directement sur l'oscilloscope. qui possède cette option facile à programmer. L'opération est effectuée

beaucoup plus vite (quelques microsecondes) par rapport au temps de transfert des données à l'ordinateur (quelques secondes).

Le transfert des résultats affichés sur l'oscilloscope vers l'ordinateur est assuré par le bus IEEE.

Nous effectuons ensuite la transformée de Fourier du signal: sousprogramme (icône) fournie par LabVIEW. Le signal va alors apparaître sous forme d'une raie autour de la fréquence intermédiaire (10 MHz).

Pendant la réponse de la cavité apparaît également. Pour éviter ce genre de problème, surtout lorsque le signal moléculaire est faible, nous effectuons une soustraction entre le signal avec gaz et le signal sans gaz (même programme sauf que l'injecteur cette fois ci reste fermé). Deux types de soustraction sont possibles: la soustraction directement entre deux signaux en temps réel, la soustraction entre deux signaux après la transformée de Fourier. Pour éviter complètement les problèmes de dérives de phase, nous utiliserons la deuxième solution.

6-3-4 Le traitement des raies

Le programme possède plusieurs options de traitement du signal.

a) moyennage du signal

Il y a deux façons de moyennage:

1) moyennage directement sur l'oscilloscope comme nous venons de le présenter;

2) Pendant l'ouverture de l'injecteur, nous pouvons créer plusieurs impulsions d'ouverture de source et d'hétérodyne, l'oscilloscope moyenne les signaux obtenus par cette rafale d'impulsions; après le transfert l'ordinateur somme les contributions de chaque impulsion de la rafale.

Si nous trouvons que le signal sur bruit n'est pas suffisant, une boucle de programme validée par le bouton "accumulation" permet de recommencer n fois la séquence précédente en cumulant le résultat.

b) traitement de raies

Lorsque la raie est faible ou déformée, les options suivantes nous permettent d'améliorer la forme du signal et facilitent la détermination de la fréquence de la raie. Mais il n'existe pas d'option valable dans tous les cas. Il faut donc choisir:

1) filtrage: filtrer tous les points parasites, c'est à dire les points qui sont 3 ou 4 fois plus grands ou plus petits que leurs voisins.

2) lissage: chaque point prend la moyenne de n(ordre) points autour de lui.

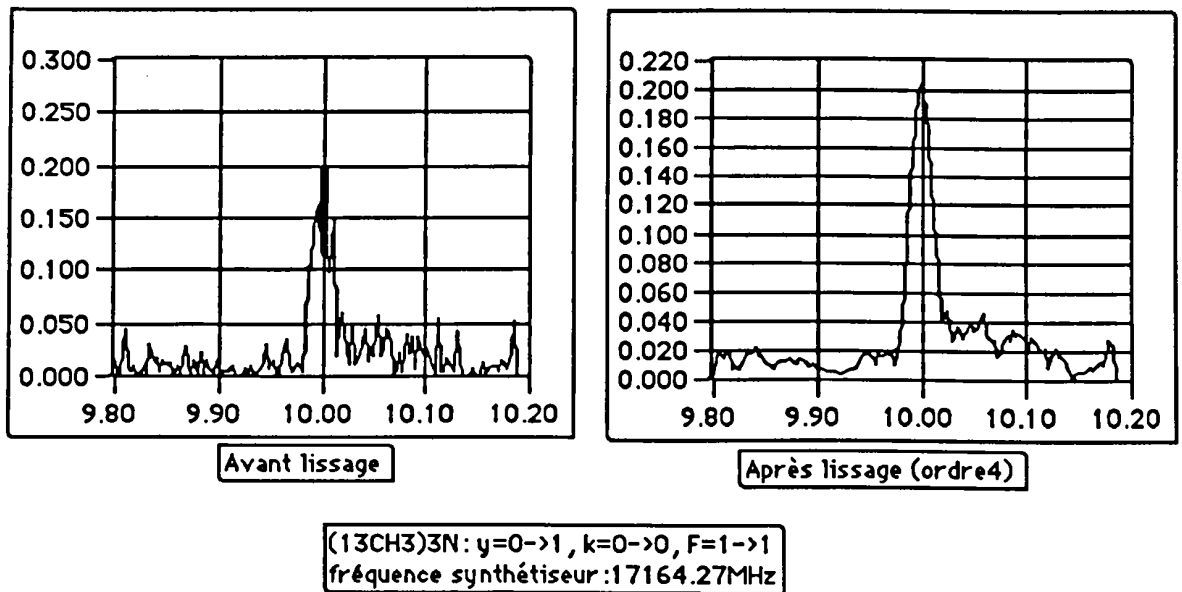


Fig 6-4 Traitement de raies: lissage

3) dérivé secondaire: nous faisons une dérivée secondaire sur le signal fréquentiel qui nous permet de séparer les raies très proches l'une de l'autre, mais la raie se déforme.

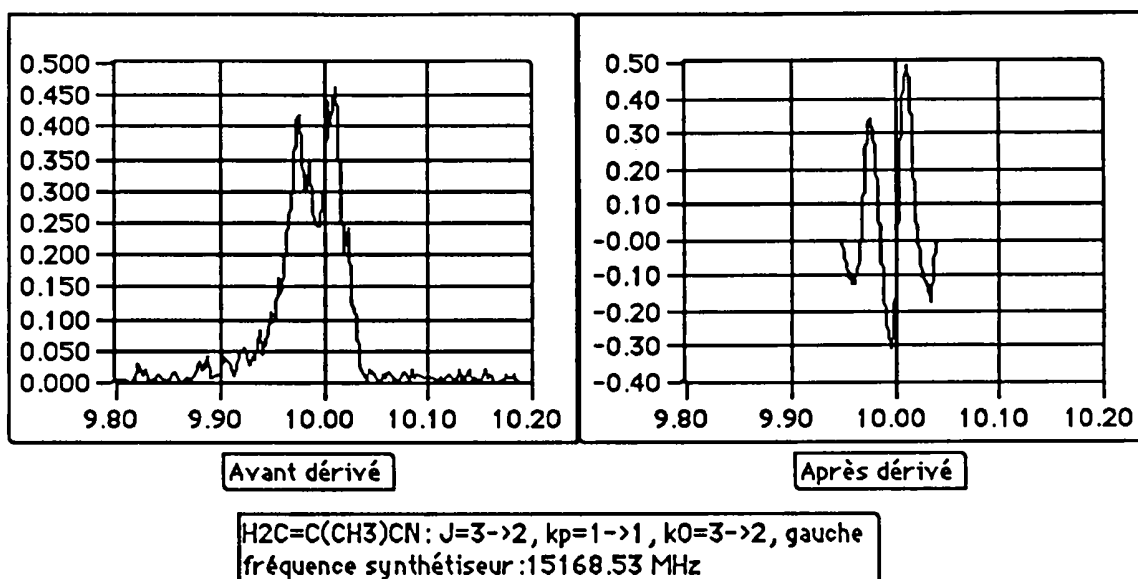


Fig 6-5 Traitement de raies: dérivée secondaire

4) régression polynomiale (détermination de la fréquence de raie): nous sélectionnons d'abord les points qui sont supérieur à la ligne de base (la valeur moyenne de tous les points), un polynôme d'ordre n est construit qui s'approche au plus près des points sélectionnés (écart type minimum). Nous divisons l'intervalle des trois plus hauts points d'amplitude en 10. A l'aide des coefficients du polynome déterminés, nous calculons les valeurs de chacun des 10 points. La fréquence de la raie correspond alors à la valeur maximale de ces 10 points.

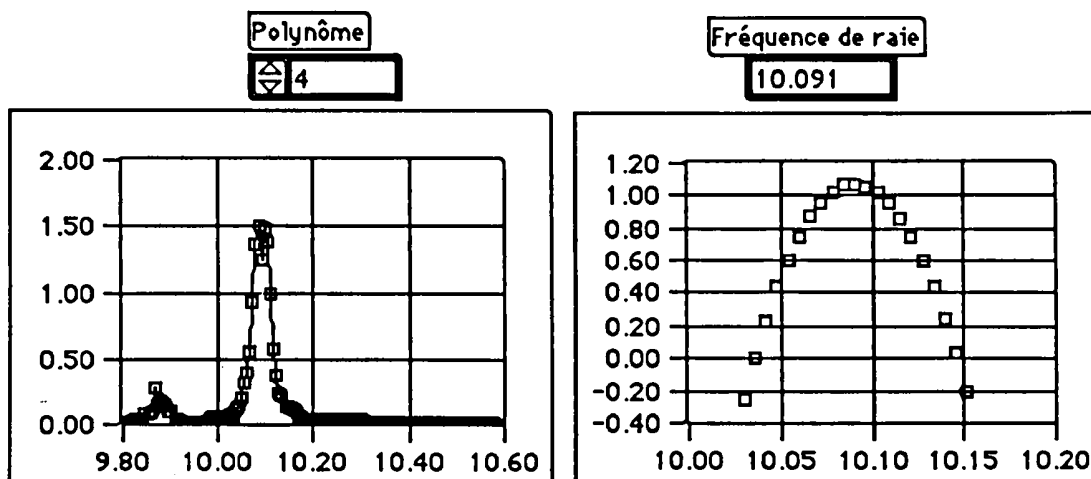


Fig 6-6 Traitement de raies: régression polynomiale

Lorsque il y a plusieurs raies, nous devons d'abord définir les intervalles de chaque raie. Puis c'est la même processus de détermination de fréquence pour chaque raie. Sinon, l'ordinateur va choisir la raie la plus intense.

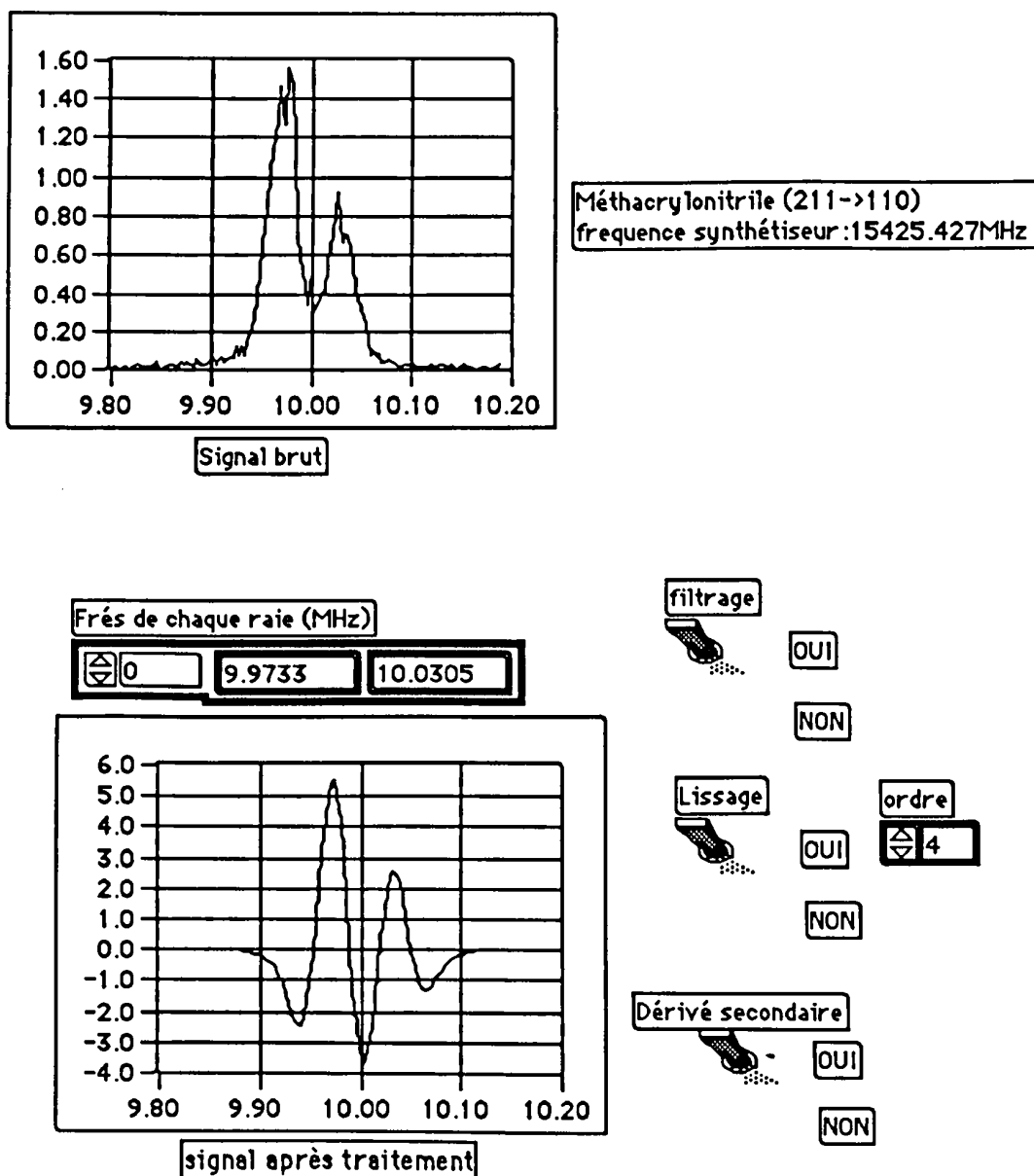


Fig 6-7 Exemple d'un traitement de raies

6-4 Les relation entre le nombre de points, la résolution et l'intensité de la raie

Il existe un compromis entre la résolution du spectre, le nombre de points choisi par l'oscilloscope, le rapport signal sur bruit et la fréquence intermédiaire (FI).

Le temps d'échantillonnage de l'oscilloscope ST(sample time) est donné par:

$$ST = MTB * 10 / N$$

avec MTB (Main time base) l'échelle de base de temps (s/carreau)

Dans le domaine fréquentiel, la résolution est exprimée en:

$$\Delta f = 1 / (N * ST) = 1 / (10 * MTB)$$

Donc, plus nous augmentons le temps d'acquisition, ($10 * MTB$ correspond à l'ouverture d'hétérodyne), meilleure est la résolution. Mais il y a deux contraintes:

D'abord, le rapport signal sur bruit est inversement proportionnel au temps d'acquisition du signal, en supposant que ST reste le même, le rapport sera inversement proportionnelle au nombre de points (Voir Annexe II).

La deuxième contrainte est la fréquence intermédiaire.

Après la transformée de Fourier, la fréquence maximale $F_{MAX} = 1 / (2 * ST) = N / (20 * MTB)$ doit toujours être supérieure à la fréquence intermédiaire.

Dans la version actuelle du système d'hétérodyne, la fréquence intermédiaire est de 10 MHz, nous pouvons prendre F_{MAX} égale à 12.5 MHz; la résolution peut alors atteindre 0,75 kHz pour un nombre de points de 32000.

Le tableau 6-1 récapitule ces contraintes et donne la résolution en fonction du temps d'acquisition (ouverture d'hétérodyne), pour un nombre total de points fixé à 32000.

Nb pts 32k	MTB	ST	ouverture d'hétérodyne	résolution
	16 μ s	5 ns	160 μ s	6 kHz
	32 μ s	10 ns	320 μ s	3 kHz
	64 μ s	20 ns	640 μ s	1,5 kHz
	128 μ s	40 ns	1280 μ s	0,75 kHz

Tableau 6-1 Relation entre la résolution et le temps d'acquisition du signal

Le tableau 6-2 donne le meilleur compromis (compte tenu de l'oscilloscope) entre le nombre de points, le temps d'acquisition et la résolution du spectre pour une fréquence intermédiaire à 10 MHz:

Nb pts	MTB	ST	ouverture d'hétérodyne	résolution
512	2 μ s	40 ns	20 μ s	48 kHz
8192	32 μ s	40 ns	320 μ s	3 kHz
16384	64 μ s	40 ns	640 μ s	1,5 kHz
32786	128 μ s	40 ns	1280 μ s	0,75 kHz

Tableau 6-2: Compromis entre le nombre de points, le temps d'acquisition et la résolution

6-5 Les connections des cartes

Notre micro-ordinateur Macintosh MAC II est équipé de cartes d'interfaces National Instruments .

L'acquisition analogique/numérique est effectuée par les cartes NB MIO 16 (S3) qui assurent la conversion analogique/numérique et NB DMA 8G (S2) assurant deux fonctions: envoi des commandes GPIB et transfert des résultats de conversion directement en mémoire de l'ordinateur par un accès DMA (Direct memory access). Ces deux cartes sont reliées par un bus programmable qui est indépendant du processeur assurant leur synchronisation.

Chacune de ces deux cartes S2 et S3 a un connecteur extérieur. S2 possède 5 compteurs 1, 2, 3, 4, et 5; S3 possède 3 compteurs: 1, 2 et 5. Les compteurs servent à générer des impulsions ("pulse") des signaux TTL et des impulsions répétées ("square"), peuvent compter des événements ("events").

Pour une génération d'impulsions nous pouvons contrôler le délai avant l'impulsion et aussi sa longueur. En ce qui concerne un "Square", ce sont plusieurs impulsions répétées périodiquement avec un délai entre chaque impulsion.

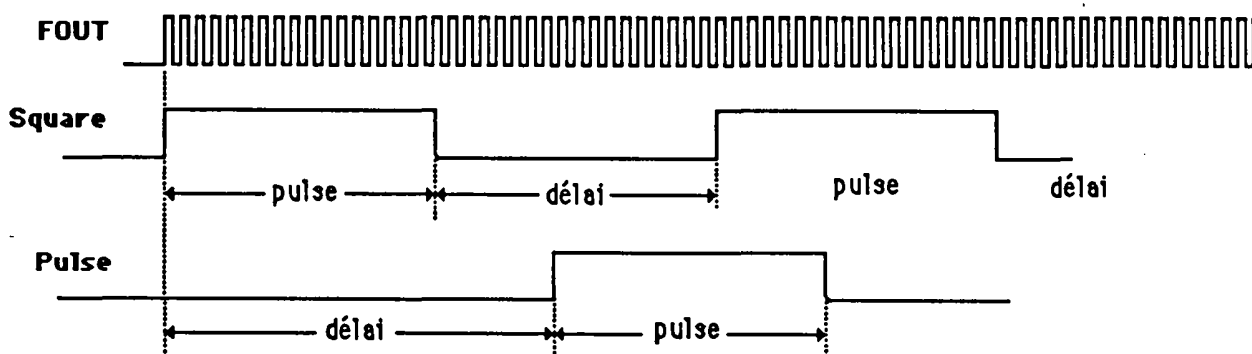


Fig 6-8 Les définitions de "pulse" et "square"

Un compteur comporte trois parties: la source, la porte (gate) et la sortie (output). La source est liée à l'horloge (clock) qui sélectionne la résolution; la porte contrôle les changements (incrémentations ou

décrémentation) ; un signal TTL est créé à la sortie reflétant l'état ou les changements d'état. La durée des impulsions, leurs fronts montant ou descendant ("Rising or Falling-Edge"), le type de synchronisation, etc sont configurés par l'exécution d'un icône de la bibliothèque LabVIEW.

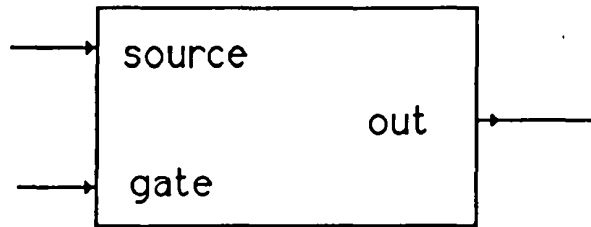


Fig 6-9 La composition d'un compteur

Fig 6-10 présente les connexions entre compteurs dans le programme:

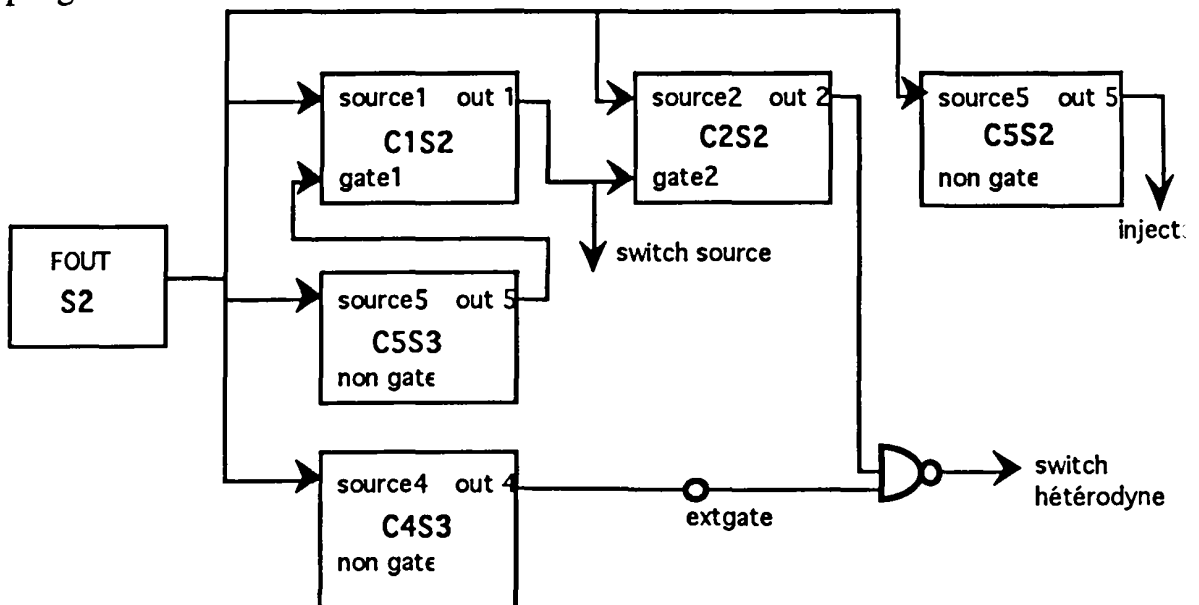


Fig 6-10 Connexion entre les compteurs

La sortie ("FOUT") de S2 sert d'horloge à l'ensemble des compteurs situés sur les cartes. L'activation de l'icône "Clock" fait commencer les séquences d'impulsions. C'est cette horloge qui est pilotée extérieurement par le signal de fréquence intermédiaire du récepteur hétérodyne.

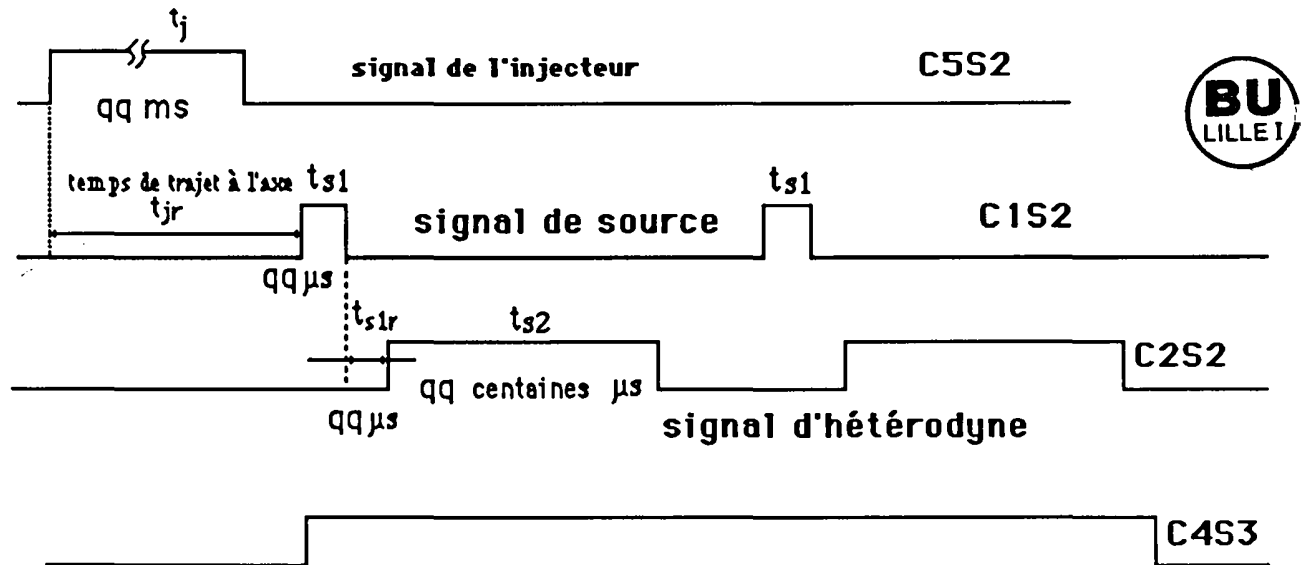


Fig 6-11 Le rôle des compteurs

C5S2 (compteur 5 de S2) commande l'ouverture de l'injecteur ("mode pulse"); C5S3 ("mode pulse") joue un rôle de temporisation (t_{jr}) qui correspond au temps de trajet à l'axe, sa fin déclenche C1S2 ("mode Square") qui ouvre l'interrupteur de source avec une durée t_{s1} . L'ouverture de source déclenche aussi C2S2 ("mode Square"), ce signal sera inversé après un ET avec l'impulsion de C4S3 qui détermine le nombre de cycles durant une ouverture d'injecteur. La durée de l'impulsion C2S2 (t_{s1r}) détermine l'écart entre fermeture de source et ouverture d'hétérodyne. Le délai de C2S2 (t_{s2}) détermine le temps d'ouverture d'hétérodyne.



CHAPITRE 7

La décharge dans le jet

7-1 Introduction

En 1991, l'équipe de J.-U. Graow de l'Université de Kiel a été la première à réaliser une décharge dans un MB-MWFT [GRA 91] pour l'étude des transitions rotationnelles à J faible dans des états vibrationnels élevés de la molécule OCS. Quelques raies rotationnelles du radical SO dans l'état fondamental électronique $^3\Sigma^-$ ont aussi été observées.

En 1991, Y. ENDO et al. de l'Université de Tokyo, ont utilisé une décharge pour produire la molécule CCCS dans un mélange de CS₂ et C₂H₂ afin d'étudier la structure de CCCS et de ses isotopes ¹³CCCS, C¹³CCS et CCC³⁴S [YAS 92]. Ils ont aussi observé les structures des molécules complexes de ArOH et ArOD dans la décharge [YAS 91]. Les deux transition de J faible du radical HCCN dans leurs états $^3\Sigma^-$ ont été étudiées en 1993.[YAS 93]

L'équipe de Daniel J. Graham de l'Université de Chicago a effectué une décharge pour étudier les transitions d'agrégats d'Azote lors de l'expansion.[GRA 93]

En 1992, J.W.Bevan et al de l'Université d'Exeter (UK) ont pu observer les raies de rotation du complexe de Van der Waals KrHCl dans l'état excité (10°0). [BEV 93]

Les états de vibration sont excités par la décharge haute tension au moment du passage des molécules par l'orifice. Le refroidissement rotationnel s'effectue pour sa part dans les conditions décrites au cours des parties précédentes. On peut donc observer les transitions de rotation de J faibles dans les états excités de vibration. De plus, la décharge a lieu à la sortie de l'injecteur entre deux électrodes très proches(1 mm), pendant une durée très brève (impulsion de quelque millisecondes). En régime de jet, il y a peu de collisions entre molécules. Ces divers effets nous permettent d'augmenter sensiblement l'efficacité de la décharge par rapport aux conditions dans un système de cellule.

Grâce à la haute sensibilité de notre spectromètre, différents types d'espèces instables devraient aussi pouvoir être observés, y compris certains radicaux ou ions.

7-2 La partie expérimentale

La décharge s'effectue à la sortie de la tête de l'injecteur.

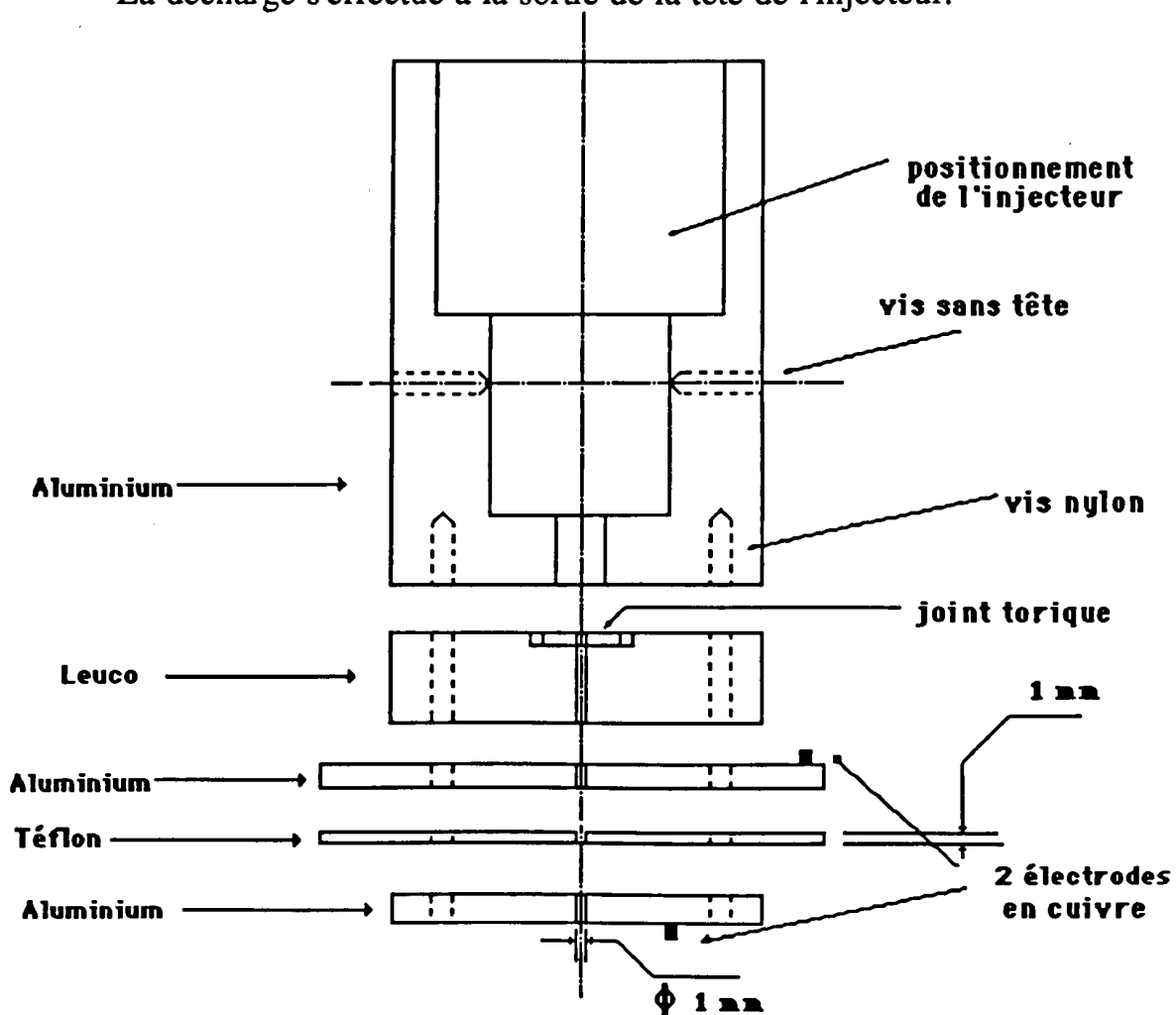


Fig 7-1 Système mécanique de décharge

Elle est réalisée entre deux pièces métalliques, séparées et isolées entre elles par une pièce en Téflon de 1 mm d'épaisseur. Le diamètre du trou au centre de ces trois pièces est de l'ordre de 1 mm.

Une haute tension de 700 Volt à 2000 Volt est appliquée entre les deux pièces métalliques.

L'impulsion de haute tension est déclenchée par l'ordinateur

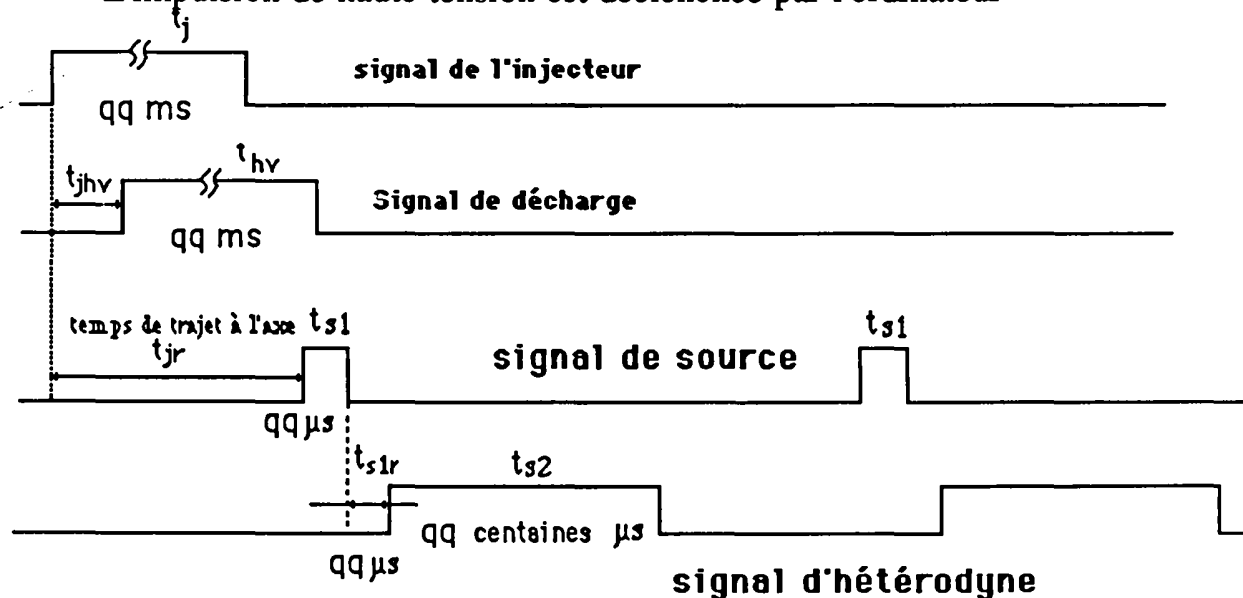


Fig 7-2 Séquences des impulsions avec la décharge

Elle est donc synchronisée avec les impulsions de source, d'hétérodyne et d'ouverture de l'injecteur. La durée de cette impulsion de commande est de l'ordre de quelque millisecondes.

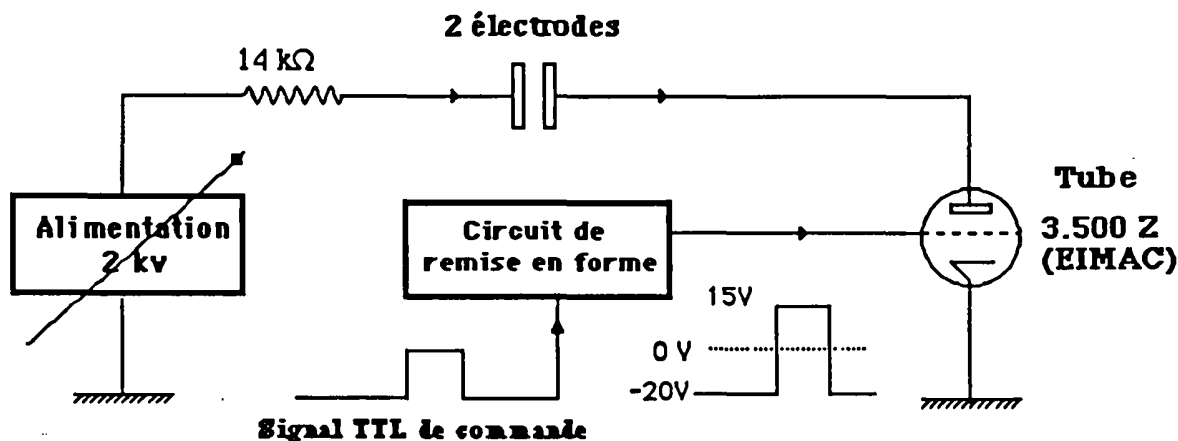


Fig 7-3 Système électronique de la commande de décharge

La figure 7-3 donne le schéma électrique de la commande de décharge. Le signal de commande est remis en forme pour attaquer la

grille du tube EIMAC. Ce dernier est utilisé ici en interrupteur de courant dont l'intensité est ajustable par le niveau haut du signal de commande. Le courant de décharge qui est limité par une simple résistance peut atteindre 100 mA.

7-3 Les résultats

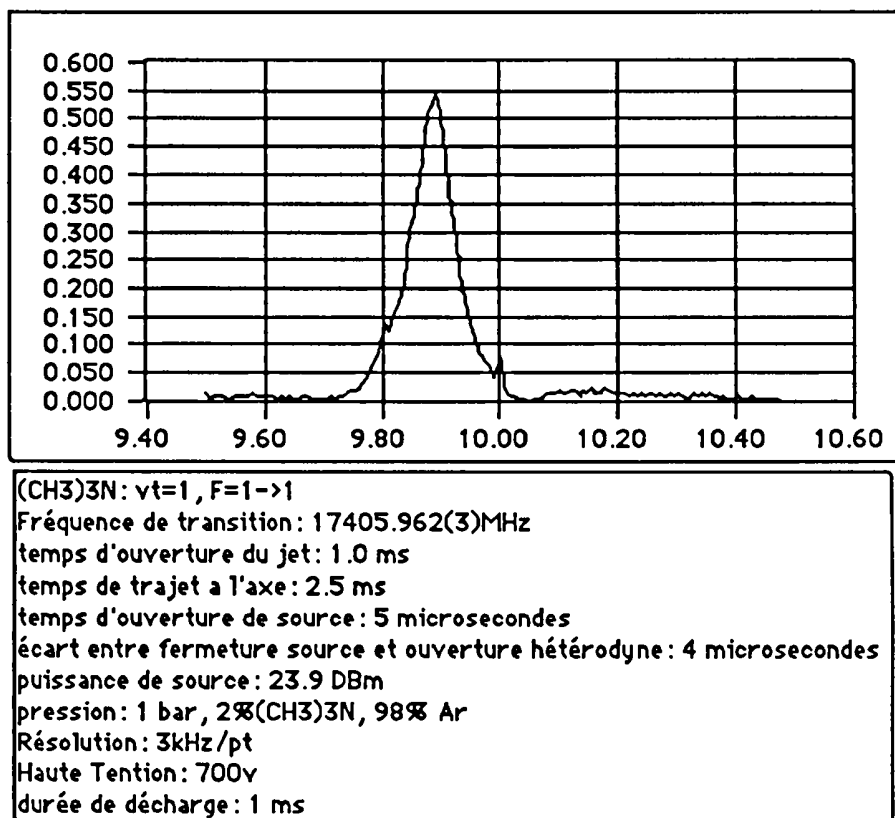


Fig 7-4 Exemple d'une transition dans l'état excité de vibration

Des essais ont été effectués sur la molécule (CH₃)₃N. Les molécules sont mélangés avec Ar(98%) sous la pression de 1 bar. La décharge de 700V est crée pendant 2,5 ms. Le courant de décharge est de l'ordre de 20 mA.

Les transitions de rotation (J=0→1, K=0→0) observées dans l'état excité (v = 1) sont regroupés dans le tableau 7-1.

	F	F'	obs.freq (MHz)	obs.-cal. (MHz)
$\nu_a = 1$	1	1	17419.934(3)	-0.096
			17420.275(6)	0.245
			17420.430(6)	0.400
	1	0	17424.089(3)	-0.041
			17424.012(6)	-0.118
	1	2	17421.668(3)	-0.012
17421.595(6)			-0.085	
$\nu_t = 1$	1	0	17410.128(3)	-0.042
			17409.940(3)	-0.230
	1	1	17405.952(3)	-0.118
	1	2	17407.720(3)	0.000
			17407.508(3)	-0.212

Tableau 7-1: Mesures de transitions rotationnelles (CH₃)₃N dans son état excité

CHAPITRE 8

Les applications spectroscopiques

Nous présentons dans ce dernier chapitre les résultats spectroscopiques obtenus avec notre spectromètre.

8-1 Spectre de rotation de (CH₃)₃N

Le spectre de rotation de la molécule symétrique (C_{3v}) triméthylamine a été mesuré dans son état fondamental de vibration de 8 à 700 GHz par spectroscopies en transformée de Fourier micro-onde et millimétrique et par spectroscopie submillimétrique laser à bandes latérales.

La constante de couplage quadripolaire de l'azote a été déterminée avec précision: $eQq(^{14}\text{N}) = 5.5012(24)$ MHz. Une analyse de distorsion centrifuge a permis d'obtenir avec précision toutes les constantes sextiques déterminables. Pour des valeurs élevées de J, le dédoublement des transitions K = 3 a été mis en évidence et la constante de dédoublement h₃ a été déterminée.

(publication à paraître dans le Journal of Molecular Spectroscopy, 172, 1995)

JOURNAL OF MOLECULAR SPECTROSCOPY 172, 000-000 (1995)

The Rotational Spectrum of Trimethylamine Measured by
Microwave and Millimeter-Wave Fourier-Transform Spectroscopies
and by Sideband Laser Spectroscopy

X. LI, R. BOCQUET, D. PETITPREZ, D. BOUCHER,¹ L. POTEAU, AND J. DEMAISON²

Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne. URA CNRS 249. Bâtiment P5. Université de Lille I.
59655 Villeneuve D'Ascq Cedex. France

The ground state rotational spectrum of the C_{3v} symmetric top molecule trimethylamine was measured from 8 to 700 GHz using microwave and millimeter-wave Fourier-transform spectroscopies as well as far-infrared laser sidebands spectroscopy. The nitrogen quadrupole coupling constant was accurately determined: $eQq(^{14}\text{N}) = -5.5002(18)$ MHz. A centrifugal distortion analysis was performed and all the determinable sextic constants were accurately determined. For high- J values, a splitting of the $K = 3$ lines was observed and the splitting constant h_3 was determined. © 1995 Academic Press, Inc.

INTRODUCTION

The microwave spectrum of the symmetric top trimethylamine, $(\text{CH}_3)_3\text{N}$, was first measured by Lide and Mann (1) who determined the B rotational constants for the ground state and several excited vibrational states. They determined the nuclear quadrupole coupling constant of nitrogen, $eQq(^{14}\text{N}) = -5.47(3)$ MHz and the electric dipole moment, $\mu = 0.612(3)$ D (as the old value $\mu(\text{OCS}) = 0.7124$ D was used for the calibration of the cell, the true value of the dipole moment should be slightly larger). They also formulated the theory of internal rotation for a molecule with three methyl groups and they estimated the potential barrier from the torsional vibrations. Later, Wollrab and Laurie (2) measured the ground state rotational spectra of the d_1 , ^{13}C , and ^{15}N isotopic species and determined a complete substitution structure. They could establish a C_{3v} equilibrium conformation (each methyl group being staggered with respect to the other two C-N bonds) and an asymmetry of the methyl group with rather long CH_5 (*trans* to the lone pair) bond lengths. Although substitution C-H bond lengths are generally not very reliable (3), this asymmetry was later confirmed by isolated stretching frequencies (4) and by ab initio calculations (5), with the CH_5 bond being 0.015 Å longer than the CH_3 bond. Wollrab and Laurie also found a shortening of the CN bond as more methyl groups are substituted in the series methylamine, dimethylamine, and trimethylamine. This result was confirmed by electron diffraction (6).

Rinehart *et al.* (7) redetermined the barrier to internal rotation for the methyl groups from intensity measurements of rotational transitions in the ground and first excited torsional states. They found a barrier height of 4.4 kcal·mole⁻¹, in good agreement with the earlier microwave determination (1) and the result of analysis of

¹ Permanent address: Laboratoire de Physico-Chimie de l'Atmosphère, Université du Littoral, Quai Freycinet, 59375 Dunkerque, France.

² E-mail: demaison@lsh.univ-lille1.fr.

the far-infrared spectrum (8). Finally, during the investigation of the hydrogen-bonded dimer $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdots \text{HCN}$ by pulsed-nozzle, Fourier-transform microwave spectroscopy, Rego *et al.* (9) were able to measure the three components of the $J = 1 \leftarrow 0$ transition of trimethylamine. However, there are not enough measurements to determine a complete set of reliable parameters (rotational, centrifugal distortion, and nuclear quadrupole coupling constants).

The goal of this work is first to complete the measurements of the nuclear quadrupole hyperfine structure of the low- J transitions by Fourier-transform spectroscopy and to analyze the millimeter-wave and submillimeter-wave spectra in order to determine accurate molecular parameters. The splitting of the high- J , $K = 3$ transitions was also sought.

EXPERIMENTAL DETAILS

The sample of trimethylamine was purchased commercially and used without further purification.

The microwave Fourier-transform spectrometer used in this work is quite similar in principle to previously described setups (10, 11). Its operating range is 2–20 GHz. The main original part lies in the data acquisition and fast Fourier-transform methods, which are performed using only standard commercial devices. The wave issued from a Hewlett-Packard synthesizer (HP 8362A) is switched by a General Microwave switch (F 9114A). It forms the polarizing wave at ν_s which enters the cavity (two spherical mirrors with a 400-mm diameter and an 800-mm radius of curvature fitted in a near-confocal configuration). After amplification, the molecular response at $\nu_s \pm \Delta\nu$ is down-converted at $10 \text{ MHz} \pm \Delta\nu$ through a heterodyne receiver. The signal is then amplified and finally sampled by a 200 Ms/s digital oscilloscope (Philips PM 3382). Digital averaging is performed by the oscilloscope on 16 consecutive signal acquisitions. The averaged signal is transferred via the IEEE interface to an Apple Mac II FX computer where the Labview software (National Instruments) performs a second averaging and the fast Fourier transform.

The molecular beam millimeter sideband Fourier-transform spectrometer has been described in Ref. (12). The basic idea is to use the sideband method to move the delicate switching problem toward the centimeter-wave range. The millimeter-wave source is a phase-locked Gunn diode (48–56 GHz). The millimeter-wave ν_G is modulated at the frequency ν_s of a synthesizer (Hewlett-Packard HP 8362A). Sidebands at $\nu_{\text{SB}} = \nu_G \pm \nu_s$ are then generated. A fast switch (General Microwave F 9114A) inserted in the line behind the synthesizer allows the generation of the pulsed millimeter wave, which enters a Fabry-Perot interferometer in a near-confocal configuration. It consists of two identical spherical mirrors (10 cm diameter, 40 cm radius of curvature). The mean cavity length is 30 cm and the measured Q factor is on the order of 25 000. The molecular sample is injected along the cavity axis by a General Valve (serial 9) fitted with a 1-mm hole. After the excitation of the molecules by the millimeter-wave pulse at ν_{SB} , the molecular response at $\nu_M = \nu_{\text{SB}} \pm \Delta\nu$ is processed by an heterodyne receiver. The rest of the experiment is identical to that for the centimeter-wave spectrometer. The frequency accuracy of both Fourier spectrometers is about 3 kHz.

The measurements in the region from 340 to 470 GHz were recorded using phase-locked submillimeter-wave backward-wave oscillators (Thomson-CSF) and He-cooled bolometer detection. The frequency measurements have an estimated uncertainty of about 30 kHz for the low- K lines; it is worse for the high- K lines, where the nonresolved quadrupole hyperfine structure broadens the lines. Above 500 GHz a far-infrared

sideband spectrometer described in Ref. (13) has been used. Briefly, the outputs of an optically pumped submillimeter laser and those of a tunable microwave synthesizer are mixed on a Schottky diode in order to generate the sum and difference frequencies. The tunability of the sideband radiation is ± 18 GHz around the laser frequency. The frequency accuracy is about 500 kHz.

ANALYSIS

The hyperfine structure was resolved only for the low- J transitions; the experimental frequencies are given in Table I. The millimeter-wave and submillimeter-wave rotational frequencies are listed in Table II. For the analysis of the quadrupole hyperfine structure, the perturbation theory up to second order was used. The resulting formula for the quadrupole energy is (14):

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

$Y(I, J, F)$ is the Casimir function, where the quantum number $F = J + 1, J,$ or $J - 1$. $E_Q^{(2)}$ is the second-order perturbation contribution. The effect of spin-rotation was found to be negligible. The frequency of a ground state rotational transition $J + 1, K, F' \leftarrow J, K, F''$ may be written as:

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

TABLE I
Quadrupole Nuclear Hyperfine Structure
in Trimethylamine (in MHz)

J	K	F'	F''	Exp.	o-c	σ^a
0	0	1	1	17440.370	0.003	3
0	0	2	1	17442.019	0.002	3
0	0	0	1	17444.493	0.001	3
1	0	2	2	34881.680 ^b	0.021	50
1	0	1	0	34881.940 ^b	0.006	50
1	0	3	2	34883.420 ^b	-0.007	50
1	0	1	1	34886.040	-0.020	50
2	1	4	3	52324.734	-0.003	3
2	1	3	2	52324.247	0.001	3
2	2	2	1	52326.156	0.001	3
2	2	4	3	52325.172	0.001	3
2	2	3	2	52323.404	0.001	3
2	0	4	3	52324.591	-0.001	3
2	0	3	2	52324.525	-0.001	3

^a) Experimental accuracy in kHz.

^b) Ref. (1).

TABLE II
 Millimeter-Wave and Submillimeter-Wave Rotational Transitions of the Ground
 State of Trimethylamine (in MHz)

J	K	Exp.	o-c	σ^a	J	K	Exp.	o-c	σ^a
19	2	348604.100	0.026	50	25	13	453066.667	-0.007	30
19	3	348606.184	0.005	30	25	14	453081.450	0.004	30
19	4	348609.130	0.005	30	25	15	453097.319	0.000	30
19	5	348612.917	0.003	30	25	16	453114.285	-0.008	30
19	6	348617.550	0.005	30	25	17	453132.370	-0.001	30
19	7	348623.022	0.003	30	25	18	453151.550	-0.004	30
19	8	348629.339	0.003	30	25	19	453171.857	0.015	30
19	9	348636.502	0.004	30	35	2	626550.090	0.142	500
19	10	348644.507	0.003	30	35	3	626553.910	0.205	500
19	11	348653.359	0.004	30	35	4	626558.840	-0.126	500
19	12	348663.054	0.002	30	35	5	626565.470	-0.260	500
19	13	348673.596	0.000	30	35	6	626574.220	0.221	500
19	14	348684.986	-0.001	30	35	7	626583.580	-0.193	500
19	15	348697.227	0.000	30	35	8	626595.000	-0.053	500
19	16	348710.318	0.001	30	35	9	626607.780	-0.059	500
19	17	348724.284	0.026	200	35	10	626622.000	-0.134	500
19	18	348739.096	0.046	200	36	2	643875.860	0.101	500
20	2	366009.246	0.028	30	36	3	643879.516	-0.102	500
20	3	366011.431	0.004	30	36	4	643885.020	-0.001	500
20	4	366014.523	0.004	30	36	5	643892.070	0.101	500
20	5	366018.501	0.005	30	36	7	643910.620	0.120	500
20	6	366023.360	0.004	30	36	8	643922.130	0.044	500
20	7	366029.106	0.004	30	36	9	643934.890	-0.329	500
20	8	366035.739	0.006	30	36	10	643949.820	-0.081	500
20	9	366043.258	0.008	30	36	11	643966.040	-0.092	500
20	12	366071.124	0.003	30	37	2	661195.300	0.148	500
20	15	366106.981	-0.011	30	37	3	661198.880	-0.233	500
20	18	366150.880	-0.010	30	37	4	661204.650	-0.008	500
25	2	452976.509	-0.011	30	37	7	661230.780	-0.028	500
25	3	452979.234	-0.015	30	37	9	661256.370	0.193	500
25	4	452983.060	-0.010	30	37	12	661306.080	-0.076	500
25	5	452987.961	-0.022	30	38	2	678507.819	-0.138	500
25	6	452993.985	-0.003	30	38	3	678511.833	-0.186	500
25	7	453001.087	0.000	30	38	4	678517.448	-0.258	500
25	8	453009.288	0.009	30	39	2	695814.570	0.567	500
25	9	453018.561	-0.005	30	39	3	695818.670	0.504	500
25	10	453028.947	-0.001	30	39	4	695824.430	0.435	500
25	11	453040.423	-0.003	30	39	6	695840.850	0.197	500
25	12	453053.008	0.007	30					

^a) Experimental accuracy in kHz.

A weighted least-squares program was used to fit the experimental frequencies of Tables I and II to the parameters of Eqs. (1) and (2). In the fit, the mean frequency of the split $K = 3$ lines was used. The derived parameters are given in Table III, together with their standard deviations and their correlation coefficients. The quartic and sextic centrifugal distortion constants are accurately determined for the first time. Inspection of Table III shows that $H_{JK} < 0$ while both H_J and $H_{KJ} > 0$. This behavior is typical of an oblate top (15). Furthermore, the three sextic constants are on the same order of magnitude; this can be explained by the fact that the two rotational constants B and C are on the same order of magnitude (15).

The $K = 3$ lines of a C_{3v} symmetric top should be split because the rotation of the molecule about the b axis produces a small distortion moment perpendicular to the symmetry axis and, as a result, the reduced Hamiltonian has a nonvanishing off-diagonal element $\langle k | H | k \pm 6 \rangle$ (see Ref. (16) for a review of the theory). Due to the reduction of the Hamiltonian, the coefficient of this matrix element is the combination of two terms

TABLE III

Calculated Rotational Parameters for the Ground State of Trimethylamine (Standard Errors in Parentheses Are Shown in Units of the Last Digit)

B / MHz	8 720.885552(73)	1.000					
D _J / kHz	7.28753(19)	0.577	1.000				
D _{JK} / kHz	-10.5586(17)	0.163	-0.395	1.000			
H _J / Hz	0.008846(140)	0.301	0.877	-0.439	1.000		
H _{JK} / Hz	-0.04733(126)	0.179	-0.078	0.635	-0.337	1.000	
H _{KJ} / Hz	0.0738(41)	0.007	-0.317	0.482	-0.122	-0.335	1.000
eQq / MHz	-5.5002(18)	0.063	0.037	0.007	0.020	0.009	-0.001 1.000

$$h_3 = h'_3 - \frac{\epsilon^2}{B_z - B_x}, \quad (3)$$

where $\epsilon = \tau_{\text{cubic}}/4$ is a quartic centrifugal distortion constant and h'_3 is a sextic centrifugal distortion constant and, for an oblate top $B_z = C$ and $B_x = B$. The resulting splitting constant h_3 is usually very small and could be experimentally determined only for a few molecules (17). Cazzoli *et al.* (17) found a strong correlation between h_3 and $B^4 / (B_z - B_x)$, with the result being (in MHz)

$$h_3 = 2.3 \times 10^{-21} \frac{B^4}{B_z - B_x}. \quad (4)$$

This relation was established using the h_3 of 10 different molecules. For these molecules, the difference between the experimental and calculated values is less than 20%. Actually it was noted that for many molecules, the experimental value of h_3 is much smaller than the value calculated with Eq. (4) (18). The success of the empirical correlation

TABLE IV

 Splitting of the $K = 3$ Rotational Transitions of Trimethylamine

J	$\Delta\nu$ / MHz	o-c / MHz
36	1.282	0.059
38	1.590	-0.002
39	1.776	-0.031
37	1.402	0.004
35	1.049	-0.017
h_3	1.475(16)	mHz
σ^a	0.035	MHz

^a) Standard deviation of the fit.

TABLE V

Rotational Transitions Frequencies $J = 1 \leftarrow 0$ for $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ and $^{13}\text{CH}_3\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (in MHz)

Species	$F' \leftarrow F''$	ν_{obs} (MHz)
$(\text{CH}_3)_3^{15}\text{N}$...	17403.560(6)
$^{13}\text{CH}_3\text{N}(\text{CH}_3)_2$	$1 \leftarrow 1$	17614.265(6)
	$2 \leftarrow 1$	17165.908(6)
	$0 \leftarrow 1$	17168.384(6)

of Cazzoli *et al.* is due to the fact that the $K = 3$ splitting was mainly observed for molecules near the spherical top limit ($B_z - B_x$ small), where the second term is prevalent in Eq. (3). For prolate molecules with a large A rotational constant, the correlation completely fails (18). From that point of view, trimethylamine should be a favorable molecule to observe the $K = 3$ splitting, because it is an oblate top with a relatively small $B - C \approx 3.7$ GHz and a large $B = 8.7$ GHz. It could indeed be easily observed; see Table IV

There is a large uncertainty (about 500 kHz) in the measurement of the frequency of the submillimeter-wave lines; however, the frequency of the splittings may be measured with an accuracy comparable to that of conventional microwave spectroscopy (about 50 kHz). For this reason, the splittings were analyzed independently rather than directly fitting the frequencies of the transitions to a many-parameters model. For the $K = 3$ levels the first-order contribution is

$$E_{-3,+3} = h_3 J(J+1)[J(J+1) - 2][J(J+1) - 6]. \quad (5)$$

The $K = 3$ levels are of A_1 and A_2 symmetry and the selection rule is $A_1 \leftrightarrow A_2$, so the splitting of a $J + 1 \leftarrow J$, $K = 3$ transition is given by

$$\Delta\nu = 12h_3(J-1)J(J+1)(J+2)(J+3). \quad (6)$$

The determined constant h_3 is also given in Table IV. As expected, it is on the same order of magnitude as the value predicted by Eq. (4), with the calculated value being 3.5×10^{-9} MHz.

The $J = 1 \leftarrow 0$ transitions of the isotopomers $(\text{CH}_3)_3^{15}\text{N}$ and $^{13}\text{CH}_3\text{N}(\text{CH}_3)_2$ were also measured in natural abundance. The experimental frequencies are given in Table V. They are in good agreement with the older (and less accurate) values of Lide and Mann (1). For $^{13}\text{CH}_3\text{N}(\text{CH}_3)_2$ it was possible to estimate one component of the ^{14}N -quadrupole coupling tensor: $\chi_{aa} = -5.49$ MHz.

ACKNOWLEDGMENTS

This work has been supported by the CNRS (G.D.R. P.C.M.G.I.). We thank Mr. L. Aimé and Mr. P. Dréan for their help during some measurements.

RECEIVED: February 27, 1995

REFERENCES

1. D. R. LIDE AND D. E. MANN, *J. Chem. Phys.* **28**, 572-576 (1958).
2. J. E. WOLLRAB AND V. W. LAURIE, *J. Chem. Phys.* **51**, 1580-1583 (1969).

3. J. DEMAISON AND G. WLODARCZAK, *Struct. Chem* **5**, 57-66 (1994).
4. D. C. MCKEAN, *Chem. Soc. Rev.* **7**, 399-422 (1978).
5. D. C. MCKEAN AND G. P. MCQUILLAN, *J. Mol. Struct.* **49**, 275-285 (1978).
6. B. BEAGLEY AND T. G. HEWITT, *Trans. Faraday Soc.* **64**, 2561-2570 (1968).
7. E. A. RINEHART, P. B. RINEHART, AND J. E. WOLLRAB, *J. Mol. Spectrosc.* **47**, 556-557 (1973).
8. W. G. FATELEY AND F. A. MILLER, *Spectrochim. Acta* **18**, 977-993 (1962).
9. C. A. REGO, R. C. BATTEN, AND A. C. LEGON, *J. Chem. Phys.* **89**, 696-702 (1988).
10. T. J. BALLE AND W. H. FLYGARE, *Rev. Sci. Instrum.* **52**, 33-45 (1981).
11. U. ANDRESEN, H. DREIZLER, J. U. GRABOW, AND W. STAHL, *Rev. Sci. Instrum.* **61**, 3694-3699 (1990).
12. D. BOUCHER, R. BOCQUET, D. PETITPREZ, AND L. AIMÉ, *Int. J. Infrared Millimeter Waves* **15**, 1481-1496 (1994).
13. D. BOUCHER, R. BOCQUET, J. BURIE, AND W. CHEN, *J. Phys. III Paris* **4**, 1467-1480 (1994).
14. W. GORDY AND R. L. COOK, "Microwave Molecular Spectra," Wiley, New York, 1984.
15. J. DEMAISON, R. BOCQUET, W. D. CHEN, D. PAPOUSEK, D. BOUCHER, AND H. BÜRGER, *J. Mol. Spectrosc.* **166**, 147-157 (1994).
16. J. K. G. WATSON, in "Vibrational Spectra and Structure" (J. R. Durig, Ed.), Vol. 6. Elsevier, Amsterdam, 1977.
17. G. CAZZOLI, G. COTTI, L. DORE, AND Z. KISIEL, *J. Mol. Spectrosc.* **162**, 467-473 (1993).
18. R. BOCQUET, W. D. CHEN, D. PAPOUSEK, G. WLODARCZAK, AND J. DEMAISON, *J. Mol. Spectrosc.* **164**, 456-457 (1994).

8-2 Spectre de rotation des cis et trans crotonitriles

Les spectres de rotation des isomères cis et trans des crotonitrile ont été mesuré de 6 à 420 GHz pour l'état fondamental de vibration.

Les constantes de rotation, de distorsion centrifuge et de couplage quadripolaire ont été déterminées avec précision pour les deux isomères. L'analyse des dédoublement de rotation interne du spectre de la forme cis permet d'obtenir la barrière de rotation interne s'opposant à la rotation du groupe méthyle. La structure ab initio a été calculée pour les différents isomères et une structure à l'équilibre approchée a été obtenue en utilisant des "offsets" empiriques. La variabilité de la liaison $C\equiv N$ et la linéarité du groupe $C-C\equiv N$ sont discutés.

(publication à paraître dans le Journal of Molecular Spectroscopy, 172, 1995)

Rotational Spectra of *cis* and *trans* Crotonitriles: Centrifugal Distortion, Hyperfine Structure, Internal Rotation and Structure

A. G. LESARRI,¹ J. COSLEOU, X. LI, G. WŁODARCZAK, AND J. DEMAISON²

*Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne, URA CNRS 249, Bâtiment P5,
Université de Lille I, 59655 Villeneuve D'Ascq Cedex, France*

The rotational spectra of the ground vibrational state of the *cis* and *trans* isomers of crotonitrile have been measured in the frequency region 6–420 GHz. Accurate rotational constants, centrifugal distortion constants, and nuclear quadrupole coupling constants have been determined for both isomers. A barrier height of 1387.2(8) cal/mole for the internal rotation of the methyl group of *cis*-crotonitrile was obtained from the analysis of the splittings. An ab initio structure has been calculated for both forms (as well as for isomers) and a near-equilibrium structure has been estimated using offsets derived empirically. The variability of the C≡N bond length and the linearity of the C—C≡N group are discussed. © 1995 Academic Press, Inc.

INTRODUCTION

In past years our group has been involved in a systematic study of the rotational spectra of several cyanide derivatives (1–12). Some of these compounds are of interest as minor constituents of planetary or cometary atmospheres, so laboratory study of their spectra is a prerequisite for an eventual remote detection or monitoring. Several nitriles have already been found in interstellar clouds and, in particular, the presence of crotonitrile has been postulated but could not be firmly established due to the lack of accurate microwave data (13). We now report a study on the microwave, millimeter-wave, and submillimeter-wave spectra of the ground vibrational state of both the *cis* and *trans* isomers of crotonitrile (2-butenitrile, CH₃CH=CHCN). Our main objective was to determine a good set of centrifugal distortion constants, allowing the prediction of the spectrum in a broad range. This also led to the re-determination of the height of the methyl group internal rotation barrier for *cis*-crotonitrile. The analysis of the nitrogen quadrupole hyperfine structure of the spectrum has also been conducted using Fourier transform jet-nozzle microwave spectroscopy. Finally, the structure has been determined and compared with that of other nitriles.

There are several previous studies from the 1960s and 1970s on the rotational spectrum of crotonitrile, all in the centimeter-wave region and restricted to relatively low-*J* values. *cis*-Crotonitrile was investigated by Beaudet (14). He determined the rotational constants, the values of the components of the electric dipole moment ($\mu_a = 3.74(4)$ D, $\mu_b = 1.6(1)$ D), and the height of the methyl group internal rotation barrier ($V_3 = 1400$ cal/mole). This last value was calculated on the basis of an assumed structure and is given without an error estimation. No quadrupole hyperfine structure was observed. *trans*-Crotonitrile was first studied by Laurie (15), who determined

¹ Permanent address: Departamento de Química-Física, Facultad de Ciencias, Universidad de Valladolid, E 47005 Valladolid, Spain.

² E-mail: demaison@lsh.univ-lille1.fr.

the rotational constants and the values of two quartic centrifugal distortion constants and set a higher limit for the methyl group internal rotation barrier ($V_3 > 2100$ cal/mole) in the absence of any detected A - E splitting within his working resolution. A more complete study was performed by Suzuki and Kozima (16), who redetermined the rotational constants and gave values for the a component of the electric dipole moment ($\mu_a = 4.35(6)$ D) and barrier height ($V_3 = 1940(10)$ cal/mole). At about the same time, Hsu and Flygare analyzed the spectrum, giving similar rotational constants and barrier height ($V_3 = 1920(20)$ cal/mole) and determining the ^{14}N nuclear quadrupole coupling constants (17).

EXPERIMENTAL DETAILS

A commercial sample of crotonitrile containing a mixture of both *cis* and *trans* isomers was used without any further purification. No attempt was made to pre-separate both isomers. All spectra were recorded at room temperature and at pressures of about 10 to 25 mTorr. The low- J transitions were measured with a pulsed-nozzle, Fourier-transform microwave spectrometer of the Balle-Flygare type (18). The frequencies of the lines were determined from the power spectrum without any correction. Their accuracy is better than 10 kHz. Transitions in the frequency region from 144 to 159 GHz were recorded with a source-modulated millimeter-wave spectrometer, using frequency multipliers and superheterodyne detection (2). The measurements in the region from 340 to 420 GHz were recorded using a phase-locked submillimeter-wave backward-wave oscillator (Thomson-CSF) and He-cooled bolometer detection. The frequency measurements have an estimated uncertainty of about 50 kHz. Some radiofrequency-millimeter-wave double resonance experiments (19) were also carried out with the superheterodyne spectrometer replacing the usual cell with a nonterminated 3-m-long Stark cell. We produced pumping frequencies of up to 200 MHz, using a RF diode mixer as an on-off modulator followed by a power linear amplifier. Double resonance measurements were given an estimated uncertainty of 100 kHz, as they were measured directly from the paper records. Figure 1 gives an example of the usefulness of the double resonance experiments for the assignment of some transitions.

ANALYSIS

Nuclear Quadrupole Hyperfine Structure

The hyperfine structure (HFS) due to ^{14}N -quadrupole coupling to overall rotation could be measured for low- J lines, thanks to a pulsed-nozzle, Fourier-transform microwave spectrometer. The measured frequencies for the *cis* and *trans* isomers of crotonitrile are given in Table I. As there are no accurate data available on the HFS of methacrylonitrile, $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CN}$ (which is also an isomer of crotonitrile), it was also investigated in this work and the measured frequencies are also listed in Table I. In the analysis of the nuclear quadrupole hyperfine structure and the internal rotation (see below), it was assumed that both perturbations of the spectrum are independent of each other. When they are resolved, the A and E internal rotation components show identical HFS multiplets. HFS was analyzed with first-order perturbation theory (20). The diagonal ^{14}N -quadrupole coupling constants $\chi_+ = \chi_{bb} + \chi_{cc}$ and $\chi_- = \chi_{bb} - \chi_{cc}$ were fitted by a least-squares procedure to the observed splittings listed in Table I. The determined constants are reported in Table II.

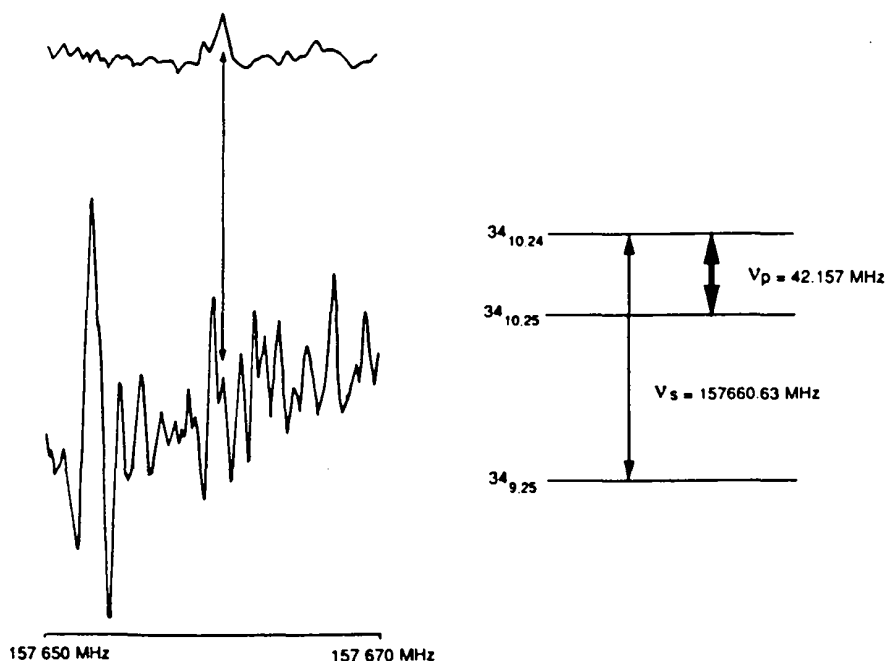


FIG. 1. Assignment of the $34_{10,24} \leftarrow 34_{9,25}$ rotational transition by double resonance ($\nu_s = 157\,660.63$ MHz). Lower signal, RF pumping off; upper signal, RF pumping on.

Centrifugal Distortion

Both isomers of crotononitrile are near-prolate symmetric rotors ($\kappa = -0.83$ and $\kappa = -0.99$ for the *cis* and *trans* isomers, respectively), with the dipole moment mainly oriented along the *a*-principal inertia axis. A prediction of the rotational spectrum, taking into account the quadrupole coupling constants determined in the preceding paragraph, shows that the nitrogen hyperfine structure is quite negligible for millimeter-wave lines; in any case, the splittings are smaller than 100 kHz. For the centimeter-wave lines of Table I, the hypothetical unsplit lines were calculated by adding the HFS splitting to the multiplet components.

The study of the spectra was then started for *cis*-crotononitrile in the frequency region from 144 to 159 GHz on the basis of the previously published rotational constants. Due to the relative magnitudes of the components of the dipole moment, the *b*-type lines are considerably weaker and only the most intense *b**R* lines were initially identified; all the *a*-type lines that were considered showed noticeable *A-E* internal rotation splittings of about 0.25–4 MHz. The assignment was continued and subsequently improved, using the usual bootstrap method, as described by Kirchoff (21). In this process we also systematically computed several parameters which help to detect the presence of possible misassignments, including the diagonal elements of the Jacobian matrix that relate the least-squares estimates and the experimental data (9), the differences between the calculated fitting parameters considering a particular line or not (relative to the standard deviation of that parameter) (12), and several residual diagnostics (22). As we noted that it was possible to connect some *b**Q* lines via μ_a transitions in the radiofrequency region we made use of a radiofrequency-millimeter-

TABLE I
 Quadrupole Nuclear Hyperfine Structure in *cis*-Crotononitrile, *trans*-Crotononitrile,
 and Methacrylonitrile (All Values in MHz)

Q.N. ^a	F←F	F _{exp.}	Δv(HFS)	c-c	Q.N. ^a	F←F	F _{exp.}	Δv(HFS)	c-c
<i>cis</i> crotononitrile					<i>trans</i> crotononitrile				
101-000	1-1	6283.814			101-000	2-1	4491.337		
	2-1	6284.384	0.570	0.001		2-1	4492.448	1.111	-0.005
	0-1	6285.243	1.429	0.007		0-1	4494.123	2.786	-0.003
110-101	1-0	9094.197			202-101	3-2	8984.380		
	2-2	9094.453	0.256	0.003		2-1	8984.294	-0.086	-0.006
	2-1	9095.023	0.826	0.005		1-0	8983.360	-1.020	-0.011
	1-1	9095.623	1.426	0.004	212-111	3-2	8882.917		
202-101	2-2	12517.900				2-1	8881.762	-1.155	0.002
	1-0	12518.050	0.150	0.010		1-0	8884.069	1.152	0.007
	2-1	12518.490	0.590	0.021		2-2	8882.299	-0.618	0.008
	3-2	12518.560	0.660	0.022		1-1	8882.743	-0.174	0.010
212-111	2-1	11803.493			211-110	3-2	9086.709		
	3-2	11804.101	0.608	-0.004		2-1	9085.550	-1.159	-0.005
	1-0	11804.409	0.916	-0.006		1-0	9087.893	1.184	-0.008
	1-1	11804.488	0.995	-0.006		2-2	9086.134	-0.575	-0.005
	2-2	11803.446	-0.047	-0.015		1-1	9086.435	-0.274	-0.007
211-110	1-0	13334.765			313-212	4-3	13324.016		
	2-1	13333.324	-1.441	0.007		3-2	13323.672	-0.344	-0.011
	3-2	13333.891	-0.874	0.008	312-211	4-3	13629.665		
	2-2	13333.932	-0.833	0.015		3-2	13629.331	-0.334	-0.003
	1-1	13333.264	-1.501	0.000		2-1	13629.665	0.000	0.001
211-202	1-1	9909.403			404-303	5-4	17966.834		
	2-2	9910.447	1.044	0.000		4-3	17966.792	-0.042	-0.014
	3-3	9909.778	0.375	0.002		3-2	17966.728	-0.106	0.002
303-212	3-3	11037.484			<i>methacrylonitrile</i>				
	2-1	11038.071	0.587	-0.008	101-000	1-1	7090.023		
	4-3	11038.184	0.700	-0.006		2-1	7091.317	1.294	0.024
	2-2	11039.076	1.592	-0.004		0-1	7093.216	3.193	0.019
313-212	4-3	17675.445			202-101	2-2	13981.370		
	3-2	17675.240	-0.205	-0.014		1-0	13981.551	0.181	-0.013
	2-1	17675.374	-0.071	-0.006		1-1	13984.715	3.345	-0.024
	3-3	17674.600	-0.845	-0.011		3-2	13982.707	1.337	-0.012
	2-2	17676.373	0.928	-0.007		2-1	13982.642	1.272	0.002
312-303	2-2	11224.215			212-111	2-1	12939.293		
	4-4	11224.422	0.207	0.007		2-2	12939.933	0.640	-0.011
	3-3	11224.991	0.776	0.005		1-1	12940.337	1.054	0.012
413-404	3-3	13137.315				3-2	12940.609	1.316	0.002
	5-5	13137.448	0.133	-0.011		1-0	12941.948	2.655	-0.004
	4-4	13138.015	0.700	-0.003	211-202	3-3	7807.667		
						2-2	7808.300	0.633	-0.003
					211-110	2-1	15422.765		
						1-0	15425.400	2.635	0.003
						3-2	15424.082	1.317	0.001
					523-524	6-6	5708.968		
						5-5	5709.100	0.132	0.014

Note. The rotational quantum numbers are given in the order $JK_aK_c \leftarrow JK_a'K_c'$.

wave double resonance experiment to identify several of these lines. Then we fitted the *A*-level lines to a pseudo-semirigid rotor Hamiltonian using the Watson's *A* reduction in the *I* representation. Considering the *A*-level lines measured up to 159 GHz, we could determine in a first step all the pseudo-quartic centrifugal distortion constants for the *cis* isomer. This fit was used to calculate the frequencies in the range from 320 to 420 GHz, where we measured another set of ^a*R* lines. All the *A*-level lines were then fitted to the *A* reduction of the Watson's Hamiltonian, allowing some sextic centrifugal distortion constants to vary. Considering that our set of lines (see Table III) is made mostly of ^a*R* lines, and that the maximum frequency contributions of

TABLE II

Quadrupole Nuclear Hyperfine Constants for *cis*-Crotononitrile, *trans*-Crotononitrile, and Methacrylonitrile (All Values in MHz, Standard Errors in Parentheses are Shown in Units of the Last Digit)

	crotononitrile		
	methacrylonitrile	trans	cis
χ_+	4.2327(88)	3.7192(70)	1.8958(49)
χ_-	0.106(32)	-0.173(17)	-2.1068(120)
χ_{aa}	-4.2327(88)	-3.7192(70)	-1.8958(49)
χ_{bb}	2.169(17)	1.7729(92)	-0.1055(65)
χ_{cc}	2.063(17)	1.9463(92)	2.0013(65)
σ^a	0.014	0.008	0.010

^a) Standard deviation of the fit.

sextic order are of about 16 MHz, we cannot expect to determine all the sextic centrifugal distortion constants. In fact, the use of just the Φ_J sextic constant may account for most of the sextic effects. Slightly better fits are possible using additional sextic constants. However, this also gives rise to the presence of collinearities between the fitting parameters. The correlation matrix usually serves as an indicator of such parameter conditioning, though the absence of high-correlation coefficients cannot ensure the absence of collinearities. For this reason we also compute in each fit other collinearity diagnostics (12), including the Femenias' freedom parameter (reciprocal value of the square root of the inverse of the elements of the correlation matrix) (23) and the matrix of variance-decomposition proportions as defined by Belsley (24). We finally retained the simplest model using only three well-determined sextic constants. The results are collected in Table IV, including the correlation matrix and the freedom parameters. The standard deviation of this fit is on the same order of magnitude as the experimental uncertainty (34 kHz). All the centrifugal distortion constants are well determined but both the correlation matrix and the matrix of variance-decomposition proportions indicate the presence of some correlations. The highest condition index (or condition number), $\kappa = 268$, involves the rotational constant B and the distortion constants Δ_J , δ_J , and δ_K .

The study of the spectrum of *trans*-crotononitrile was also started on the basis of the previously published rotational constants. Because of the smaller value of the b component of the electric dipole moment, no μ_b transitions were positively identified in this case; all the recorded lines were aR . The internal rotation splittings were estimated from the previous studies to be larger for the μ_b transitions for this isomer, and in fact, the aR lines were recorded as unsplit lines. For this reason we could not evaluate the height of the methyl group internal rotation barrier for *trans*-crotononitrile. As in the previous case we first determine the quartic centrifugal distortion constants with the lines measured between 144 and 159 GHz. We considered some lines from the work of Hsu and Flygare (17) for which there was no reported hyperfine structure. Considering our set of lines the Δ_K centrifugal distortion constant could not be determined and was set to zero. Next we measured another set of aR lines in the frequency range from 320 to 420 GHz. Finally, we fitted all these lines to a pseudo-semirigid rotor Hamiltonian considering the A reduction of Watson in the I' representation,

TABLE III

Observed Rotational Transitions of the Ground State of *cis*-Crotonitrile (All Values in MHz)

J	K _a	K _c	←J	K _a	K _c	Exp.	o-c	σ ^a	J	K _a	K _c	←J	K _a	K _c	Exp.	o-c	σ ^a
1	0	1	0	0	0	6284.438	0.008	10	23	12	11	22	12	10	145431.954	0.000	50
1	1	0	1	0	1	9094.648	-0.015	50	23	13	10	22	13	9	145346.158	0.038	50
1	1	1	0	0	0	14614.162	-0.004	50	23	14	9	22	14	8	145284.146	-0.052	50
2	0	2	1	0	1	12518.509	0.009	50	23	15	8	22	15	7	145240.314	0.004	50
2	1	1	1	1	0	13333.794	0.022	50	23	16	7	22	16	6	145210.372	-0.035	50
2	1	1	2	0	2	9909.926	-0.009	50	23	17	6	22	17	5	145191.660	0.040	50
2	1	2	1	0	1	20133.380	-0.317	200	24	2	22	23	2	21	145977.251	0.012	50
2	1	2	1	1	1	11803.963	0.002	50	24	4	21	23	4	20	150344.186	-0.012	50
3	0	3	2	0	2	18653.550	0.250	200	24	5	20	23	5	19	153221.293	0.014	50
3	0	3	2	1	2	11038.152	0.049	50	24	6	18	23	6	17	155254.548	-0.017	50
3	1	2	2	1	1	19967.980	0.066	200	24	6	19	23	6	18	153835.640	0.013	50
3	1	2	3	0	3	11224.562	0.013	50	24	7	17	23	7	16	153513.827	-0.026	50
3	1	3	2	0	2	25290.660	0.090	200	24	7	18	23	7	17	153348.344	-0.010	50
3	1	3	2	1	2	17675.374	0.001	50	24	9	15	23	9	14	152405.187	-0.034	50
3	2	1	3	1	2	24124.450	0.220	200	24	9	16	23	9	15	152404.616	0.018	50
4	0	4	3	0	3	24647.120	0.307	200	24	10	14	23	10	13	152135.260	-0.018	50
4	1	3	3	1	2	26559.840	0.011	200	24	11	13	23	11	12	151945.383	-0.002	50
4	1	3	4	0	4	13137.603	0.039	50	24	12	12	23	12	11	151808.639	-0.009	50
4	1	4	3	1	3	23512.900	-0.036	200	24	13	11	23	13	10	151709.105	-0.017	50
4	1	4	3	0	3	30150.210	0.004	200	25	1	24	24	1	23	145867.738	-0.056	50
4	2	2	4	1	3	23153.180	0.094	200	25	2	23	24	2	22	151403.211	-0.018	50
4	3	1	3	3	0	25245.420	0.022	200	25	2	24	24	2	23	145854.825	0.032	50
4	3	2	3	3	1	25233.000	-0.004	200	25	3	23	24	3	22	151164.551	-0.009	50
5	0	5	4	0	4	30474.940	0.006	200	25	4	22	24	4	21	156078.431	0.010	50
5	0	5	4	1	4	24971.570	0.029	300	26	1	25	25	1	24	151372.317	-0.042	50
5	1	4	4	1	3	33090.520	-0.004	200	26	1	25	25	2	24	151351.340	0.064	50
5	1	4	5	0	5	15753.050	-0.105	200	26	2	24	25	2	23	156850.404	0.031	50
5	1	5	4	1	4	29309.790	-0.056	200	26	2	25	25	2	24	151364.197	-0.059	50
5	2	3	4	2	2	32255.180	-0.073	200	26	2	25	25	1	24	151385.372	0.033	50
5	2	3	5	1	4	22317.850	0.036	200	26	3	24	25	3	23	156690.496	0.015	50
5	2	4	4	2	3	31310.040	0.126	300	27	1	26	26	1	25	156877.711	0.000	50
5	2	4	5	1	5	32047.020	-0.106	200	27	1	26	26	2	25	156864.690	-0.041	50
5	3	2	4	3	1	31617.460	-0.206	200	27	2	26	26	2	25	156872.713	0.025	50
5	3	3	4	3	2	31574.610	0.057	200	28	0	28	27	0	27	157094.281	-0.110	100
6	0	6	5	1	5	31804.830	0.079	200	33	10	23	33	9	24	158658.240	0.050	100
6	1	5	6	0	6	19147.030	-0.043	200	33	10	24	33	9	25	158948.240	0.030	100
6	2	4	6	1	5	21819.280	0.038	200	34	10	24	34	9	25	157660.306	0.056	100
7	1	6	7	0	7	23332.150	0.013	200	34	10	25	34	9	26	158136.060	-0.050	100
7	2	5	7	1	6	21839.650	-0.087	200	36	10	26	36	9	27	155139.418	-0.048	100
8	1	7	8	0	8	28240.770	0.110	200	36	10	27	36	9	28	156342.200	-0.188	200
8	2	6	8	1	7	22529.260	0.025	200	57	6	51	56	6	50	348372.313	-0.016	50
9	2	7	9	1	8	24006.450	0.090	200	57	7	50	56	7	49	354140.181	0.017	50
22	4	18	21	4	17	146275.440	-0.052	50	57	8	50	56	8	49	353998.446	0.052	50
23	4	19	22	4	18	152710.941	-0.066	50	58	4	54	57	4	53	342986.179	0.037	50
23	4	20	22	4	19	144546.455	0.054	50	58	6	52	57	6	51	353806.144	-0.036	50
23	5	18	22	5	17	151521.589	-0.010	50	58	7	52	57	7	51	353797.091	-0.067	50
23	5	19	22	5	18	146988.487	0.033	50	58	8	51	57	8	50	359417.130	0.040	50
23	6	17	22	6	16	148258.513	0.002	50	59	4	55	58	4	54	348451.120	0.016	50
23	6	18	22	6	17	147306.644	0.007	50	59	6	53	58	6	52	359241.883	-0.031	50
23	7	16	22	7	15	146885.124	0.017	50	59	7	52	58	7	51	364902.032	0.008	50
23	7	17	22	7	16	146787.690	-0.009	50	59	8	51	58	8	50	371135.879	-0.242	1000
23	8	15	22	8	14	146299.062	0.032	50	60	4	56	59	4	55	353915.002	0.014	50
23	9	14	22	9	13	145950.530	0.000	50	60	6	54	59	6	53	364678.973	0.006	50
23	9	15	22	9	14	145950.275	0.042	50	60	7	54	59	7	53	364674.968	-0.044	50
23	10	13	22	10	12	145715.738	0.044	50	60	8	53	59	8	52	370251.666	0.013	50
23	11	12	22	11	11	145550.540	0.010	50									

a) Accuracy in kHz.

allowing two sextic centrifugal distortion constants to vary. The new measured lines are collected in Table V and the results of the centrifugal distortion fit are shown in Table IV. The standard deviation of this fit is 46 kHz. All the considered centrifugal distortion constants are well determined and the inspection of the correlation matrix and the matrix of variance-decomposition proportions shows no noticeable correlations, with the highest condition index being only $\kappa = 21$.

TABLE IV

Calculated Rotational Parameters for the Ground State of *cis*- and *trans*-Crotononitrile Using Watson's *A*-Reduced Semirigid Hamiltonian in the *F* Representation (Standard Errors in Parentheses are Shown in Units of the Last Digit)

		F^B	Correlation matrix											
<i>cis</i> -crotononitrile														
A	MHz	11 854.4494(100)	0.13	1.00										
B	MHz	3 524.69771(145)	0.12	-0.10	1.00									
C	MHz	2 759.74293(73)	0.11	-0.05	-0.46	1.00								
Δ_J	kHz	2.73153(84)	0.01	-0.23	0.84	-0.07	1.00							
Δ_{JK}	kHz	-18.2106(53)	0.08	0.06	-0.08	0.10	-0.30	1.00						
Δ_K	kHz	65.801(59)	0.13	0.95	-0.11	-0.09	-0.17	-0.19	1.00					
δ_J	kHz	0.87471(54)	0.02	-0.16	0.93	-0.64	0.70	-0.19	-0.11	1.00				
δ_K	kHz	5.2526(167)	0.02	-0.29	0.52	-0.20	0.73	-0.24	-0.23	0.38	1.00			
Φ_J	Hz	0.005204(93)	0.02	0.10	0.51	0.20	0.51	-0.17	0.11	0.46	-0.21	1.00		
Φ_{JK}	Hz	-0.232(20)	0.11	-0.07	0.09	0.01	-0.02	0.88	-0.26	-0.04	0.16	-0.28	1.00	
Φ_J	Hz	0.002287(82)	0.03	0.02	0.72	-0.55	0.40	-0.15	0.06	0.87	-0.11	0.65	-0.21	1.00
n^b		111												
σ^c	kHz	34												
<i>trans</i> -crotononitrile ^d														
A	MHz	38 053.406(43)	0.89	1.00										
B	MHz	2 297.06890(72)	0.20	-0.44	1.00									
C	MHz	2 195.18358(60)	0.22	0.42	-0.76	1.00								
Δ_J	kHz	0.283422(46)	0.16	-0.16	0.54	-0.30	1.00							
Δ_{JK}	kHz	-17.3321(34)	0.17	-0.09	0.38	0.07	0.24	1.00						
δ_J	kHz	0.029727(31)	0.34	-0.44	0.87	-0.86	0.39	0.12	1.00					
δ_K	kHz	-1.124(64)	0.18	-0.12	0.36	-0.40	0.86	0.05	0.28	1.00				
Φ_{JK}	Hz	-0.039665(194)	0.34	-0.07	0.31	0.13	0.24	0.62	0.18	-0.15	1.00			
Φ_{JK}	Hz	1.8400(101)	0.26	-0.07	0.28	-0.01	0.19	0.88	0.07	0.16	0.27	1.00		
n^b		75												
σ^c	kHz	46												

^a) Freedom parameter. ^b) Number of experimental frequencies. ^c) Standard deviation of the fit. ^d) $\Delta_K = 0$ assumed.

Internal Rotation Barrier of *cis*-Crotononitrile

We fitted the *A*-*E* internal rotation splittings of the *cis* isomer using the internal axis method of Woods (25). In the previous work on *cis*-crotononitrile, the structural parameters needed for the calculation of the barrier height were derived from a plausible structure. The barrier was then calculated for eight individual lines and a mean value was taken as the final value. As we have recorded a relatively large number of internal rotation splittings, we tried instead to fit not only the barrier height but also the moment of inertia of the methyl rotor and the angles between the internal rotation axis and the principal axis, assuming only the planarity of the molecular frame (equivalent to fix the value of the γ Euler angle to 0). The result of this fit is apparently satisfactory, as all the parameters seem to be well determined and the standard deviation of the fit is acceptable (50 kHz). However, we observed a high correlation between two of the three fitted parameters ($|\langle \Delta_0, \rho \rangle| \approx 0.907$) and also a rather low value for the moment of inertia of the methyl rotor ($I_a = 3.05 \text{ amu } \text{Å}^2$), so we finally decided to fix the value of both I_a and the angle between the symmetry axis of the internal rotor and the *a* principal axis to values obtained from a near-equilibrium ab initio structure. Details of the structure calculation are given below. The observed *A*-*E* splittings and the differences with the calculated values are given in Table VI. Table VII provides the results of the final internal

TABLE V
Observed Rotational Transitions of the Ground State of *trans*-Crotonitrile
(All Values in MHz)

J	K _a	K _c	←J	K _a	K _c	Exp.	o-c	σ ^a	J	K _a	K _c	←J	K _a	K _c	Exp.	o-c	σ ^a
1	0	1	0	0	0	4492.264	0.013	20	34	5	29	33	5	28	152781.615	-0.044	50
2	0	2	1	0	1	8984.294	0.016	20	34	6	28	33	6	27	152775.998	-0.020	50
2	1	2	1	1	1	8882.695	0.019	20	34	7	27	33	7	26	152780.393	-0.029	50
2	1	1	1	1	0	9086.484	0.030	20	34	8	26	33	8	25	152791.154	-0.036	50
4	0	4	3	0	3	17966.800	0.037	20	34	10	24	33	10	23	152825.957	-0.004	50
3	1	3	2	1	2	13323.910	0.046	20	34	12	23	33	12	22	152874.476	-0.020	50
3	1	2	2	1	1	13629.570	0.044	20	34	15	19	33	15	18	152969.681	0.044	50
3	0	3	2	0	2	13475.870	0.013	100	35	1	35	34	1	34	155076.852	0.074	50
4	1	3	3	1	2	18172.440	0.028	100	35	2	34	34	2	33	156930.788	0.020	50
4	1	3	4	0	4	36319.800	0.047	100	35	4	32	34	4	31	157302.075	0.007	50
5	1	4	5	0	5	36578.060	0.030	100	35	6	29	34	6	28	157269.128	-0.021	50
6	1	5	6	0	6	36889.730	-0.013	100	35	7	28	34	7	27	157272.970	-0.035	50
7	1	6	7	0	7	37255.830	-0.028	100	35	8	27	34	8	26	157283.597	-0.057	50
8	1	7	8	0	8	37677.380	-0.122	100	35	9	26	34	9	25	157299.209	-0.062	50
9	1	8	9	0	9	38156.030	0.077	100	35	10	25	34	10	24	157318.895	-0.038	50
10	1	9	10	0	10	38692.670	0.026	100	35	11	24	34	11	23	157342.096	-0.044	50
11	1	10	11	0	11	39289.170	0.015	100	35	12	23	34	12	22	157368.567	-0.042	50
33	0	33	32	0	32	147049.212	-0.046	50	35	13	22	34	13	21	157398.182	0.004	50
33	1	32	32	1	31	149510.840	-0.110	50	35	14	21	34	14	20	157430.739	-0.017	50
33	1	33	32	1	32	146248.990	0.088	50	35	15	20	34	15	19	157466.264	-0.035	50
33	2	31	32	2	30	149146.573	0.095	50	35	17	18	34	17	17	157546.257	0.021	50
33	2	32	32	2	31	147994.844	0.054	50	35	18	17	34	18	16	157590.711	0.056	50
33	5	28	32	5	27	148287.247	-0.036	50	35	19	16	34	19	15	157638.100	0.021	50
33	6	27	32	6	26	148282.874	0.012	50	78	0	78	77	0	77	343957.747	0.014	50
33	7	26	32	7	25	148287.784	0.027	50	78	1	78	77	1	77	343906.133	-0.027	50
33	8	25	32	8	24	148298.590	-0.018	50	78	2	77	77	2	76	347427.252	-0.051	50
33	9	24	32	9	23	148313.873	-0.015	50	78	3	75	77	3	74	353257.536	-0.075	50
33	11	22	32	11	21	148355.035	0.027	50	78	5	73	77	5	72	350683.203	0.053	50
33	12	21	32	12	20	148380.178	-0.019	50	78	7	72	77	7	71	350339.576	0.045	50
33	13	21	32	13	20	148408.274	0.013	50	78	8	71	77	8	70	350295.241	-0.027	50
33	14	19	32	14	18	148439.192	0.062	50	78	9	70	77	9	69	350283.740	0.038	50
33	15	18	32	15	17	148472.716	-0.053	50	78	10	69	77	10	68	350294.197	-0.046	50
33	16	18	32	16	17	148509.176	0.005	50	78	11	68	77	11	67	350321.107	0.040	50
34	0	34	33	0	33	151445.717	-0.081	50	78	12	67	77	12	66	350360.873	0.098	50
34	1	33	33	1	32	154012.045	-0.055	50	78	13	66	77	13	65	350411.337	0.054	50
34	1	34	33	1	33	150663.501	0.048	50	78	14	65	77	14	64	350471.286	0.016	50
34	2	32	33	2	31	153706.547	0.099	50	78	16	63	77	16	62	350616.446	-0.120	50
34	2	33	33	2	32	152463.513	0.036	50									

a) Accuracy in kHz.

rotation fit. Our final value for the barrier height ($V_3 = 1387.2(7)$ cal/mole) is in satisfactory agreement with the value obtained by Beaudet (14).

Ab initio calculations using fully relaxed models give physically significant methyl torsion potentials (26). Bell has recently examined the precision of the potential energy functions derived in this way for methanol, acetaldehyde, and propanol, using more sophisticated electron correlation methods than in the past (27). He has noted that a correction for the zero-point energy differences between eclipsed and staggered configurations for all the other vibrational coordinates of the molecule should be considered in order to obtain an effective barrier to compare with that obtained from the experimental methods. However, in general it is not clear if there are great benefits from using more complicated MP3 or MP4 methods. We have also evaluated the height of the internal rotation barrier from ab initio calculations for *cis*-crotonitrile from the difference of the values for the eclipsed and staggered configurations. "GAUSSIAN 92" (28) was used in all cases. We used MP2 (with and without the frozen core approximation) and MP4 electron correlation methods with 6-31G- and D95-type basis sets. The geometry was fully optimized in each case for both the eclipsed and staggered

TABLE VI
Observed *A-E* Internal Rotation Frequency Splittings (MHz) for the Ground State of *cis*-Crotononitrile

<i>J</i>	<i>K_a</i>	<i>K_c</i>	←	<i>J</i>	<i>K_a</i>	<i>K_c</i>	$\Delta\nu_{A-E}$	<i>o-c</i>	<i>J</i>	<i>K_a</i>	<i>K_c</i>	←	<i>J</i>	<i>K_a</i>	<i>K_c</i>	$\Delta\nu_{A-E}$	<i>o-c</i>
1	0	1	0	0	0	0	0.147	0.007	23	9	14	22	9	13	3.918	-0.009	
1	1	0	1	0	1	0	0.069	-0.002	23	9	15	22	9	14	2.518	-0.011	
1	1	1	0	0	0	0	0.100	0.009	23	10	13	22	10	12	3.737	0.008	
2	0	2	1	0	1	0	0.271	0.010	23	10	14	22	10	13	2.473	-0.052	
2	1	1	1	1	0	0	0.435	0.006	23	11	12	22	11	11	3.739	0.042	
2	1	1	2	0	2	0	0.226	-0.013	23	11	13	22	11	12	2.358	-0.039	
2	1	2	1	1	1	0	0.143	0.014	23	12	11	22	12	10	3.743	0.059	
3	0	3	2	1	2	0	0.544	0.017	23	12	12	22	12	11	2.263	-0.012	
3	0	3	2	0	2	0	0.270	-0.076	23	13	11	22	13	10	2.155	-0.004	
3	1	2	3	0	3	0	0.503	-0.005	23	14	9	22	14	8	3.789	0.105	
3	1	2	2	1	1	0	0.570	-0.045	23	14	10	22	14	9	2.007	-0.041	
3	1	3	2	1	2	0	0.204	0.006	23	15	9	22	15	8	1.932	-0.006	
4	1	3	4	0	4	0	0.912	-0.007	23	16	8	22	16	7	1.827	-0.003	
4	1	3	3	1	2	0	0.780	-0.015	23	17	7	22	17	6	1.750	0.029	
4	1	4	3	1	3	0	0.160	-0.085	24	5	20	23	5	19	2.970	-0.038	
5	0	5	4	0	4	0	0.380	0.008	24	6	19	23	6	18	3.577	-0.048	
5	0	5	4	1	4	0	0.790	-0.049	24	7	17	23	7	16	4.265	-0.014	
5	1	4	4	1	3	0	0.940	-0.009	24	7	18	23	7	17	3.137	-0.122	
5	2	3	4	2	2	0	0.960	-0.038	24	9	15	23	9	14	4.244	-0.007	
5	2	3	5	1	4	0	-0.350	0.005	24	10	14	23	10	13	3.898	0.012	
5	2	4	5	1	5	0	1.100	-0.051	24	11	13	23	11	12	3.899	0.060	
6	0	6	5	1	5	0	0.830	-0.056	24	11	14	23	11	13	2.454	-0.043	
6	1	5	6	0	6	0	2.280	0.042	24	13	11	23	13	10	3.901	0.086	
7	1	6	7	0	7	0	3.150	0.045	24	13	12	23	13	11	2.192	-0.053	
8	1	7	8	0	8	0	4.040	0.011	24	16	9	23	16	8	1.869	-0.031	
8	2	6	8	1	7	0	0.780	-0.013	25	1	24	24	1	23	0.765	0.071	
9	2	7	9	1	8	0	1.570	-0.018	25	2	23	24	2	22	1.056	0.051	
22	4	18	21	4	17	0	3.775	-0.063	25	2	24	24	2	23	0.761	0.055	
23	3	20	22	3	19	0	1.251	0.034	25	4	22	24	4	21	1.921	0.032	
23	4	19	22	4	18	0	3.500	-0.014	26	1	25	25	1	24	0.749	0.054	
23	4	20	22	4	19	0	2.101	0.020	26	2	24	25	2	23	1.119	0.090	
23	5	19	22	5	18	0	3.060	0.006	26	2	25	25	1	24	0.790	0.109	
23	6	17	22	6	16	0	4.309	-0.079	26	2	25	25	2	24	0.732	0.029	
23	6	18	22	6	17	0	3.453	-0.065	26	3	24	25	3	23	1.217	0.063	
23	7	16	22	7	15	0	4.561	0.095	27	1	26	26	1	25	0.782	0.087	
23	7	17	22	7	16	0	2.543	-0.142	28	0	28	27	0	27	0.255	0.015	

$\Delta\nu_{A-E} = \nu_A - \nu_E$, measured internal rotation splitting.
o-c = measured minus calculated splitting.

configurations, assuming the planarity of the molecular frame, except for the MP4 calculations where we fixed the geometry to the MP2/6-31G(d, p) results. The calculated torsional barriers are presented in Table VIII. In contrast to the cases of methanol and acetaldehyde studied by Bell, all values of V_3 are lower than the experimental values. The basis dependence of the barrier height is more important than the consideration of higher orders of electronic correlation. The general trend is toward a lowering of the barrier height when using larger basis sets. The simplest model, which uses an MP2/6-31G* calculation, can reproduce the barrier to 96% of the experimental value.

NEAR-EQUILIBRIUM STRUCTURE OF CROTONONITRILE AND ITS ISOMERS

We have calculated a near-equilibrium structure for *cis* and *trans*-crotononitrile as well as for methacrylonitrile, following a procedure which combines ab initio calculations and empirical corrections obtained from the comparison for different molecules of the ab initio structure estimations with the respective experimental equilibrium structures. It has been noted that the angles from the ab initio calculations are generally of a good accuracy even for relatively small bases (29). However, the calculation of

0010

LESARRI ET AL.

TABLE VII

 Internal Rotation Parameters from an IAM
 Analysis of the Ground State of *cis*-Crotononitrile

V_3 (cal/mole)	1387.2(7)
$\angle(a, i)$ (deg)	102.751 ^a
I_α (uÅ ²)	3.106 ^a
Mean splitting (MHz)	1.886
Number of splittings	72
σ (kHz)	51
<u>IAM parameters :</u>	
ρ	0.02655
β (rad)	2.2213
γ (rad)	0

^a) Fixed value.

reliable bond lengths usually requires polarization functions, large basis sets, and electronic correlation methods. Even in the best cases the values of the bond lengths are affected by systematic errors, which can be evaluated by comparison between the ab initio structural parameters and the experimental equilibrium structures when available (30, 31). The determination of empirical offsets can then be applied to correct other calculated ab initio structures. This procedure has been recently applied to the calculation of a near-equilibrium structure for acrylonitrile (12). From this study a complete set of empirical offsets for the bond lengths present in acrylonitrile was derived. These offsets have now been used to correct the ab initio calculations on *cis*-crotononitrile. In our case we started from a structure computed using a 6-31G*, 6-311G(d,

TABLE VIII

 Calculated Values for the Barrier Height of *cis*-Crotononitrile from ab Initio Calculations (in kcal mole⁻¹). (The Geometry is Fully Optimized in each Case for both the Eclipsed and Staggered Configurations, except for the MP4 Calculations where it was Fixed to the MP2/6-31G(d, p) Values)

Basis \ Method	MP2-FC ^a	MP2-FULL	MP4-FC ^a
6-31G(d)	1.337	1.349	
6-311G(d,p)	1.318		1.293
6-311+G(d,p)	1.295	1.299	1.274
D95(d)	1.214	1.213	
D95(d,p)	1.316		
D95+(d,p)	1.239	1.247	

^a) Frozen core approximation.

p), and 6-311 + G(d, p) basis set at an MP2 level. We kept the angles from this calculation as previous calculations on acrylonitrile at MP2, MP3, and MP4 levels with different basis sets show that the values for the angles are very consistent in all cases. Next, the bond lengths were corrected with the previously estimated offsets. The final structural parameters are shown in Table IX. It is interesting to compare the obtained structures to those of vinyl cyanide and propene. For vinyl cyanide, there is no difficulty, because its structure was obtained by the same procedure: ab initio structure with offset correction (12). The r_m^o structure (which is generally a good approximation of the equilibrium structure) of propene was recently determined (32), but, in that particular case, it is rather inaccurate, so we have redetermined it using the same procedure as that used for vinyl cyanide. The results are given in Table X. They are in rather good agreement with the r_m^o structure, but much more accurate as far as the positions of the hydrogens are concerned. Furthermore, the C—H bond lengths determined using the isolated stretching frequencies (31, 33, 34) are in perfect agreement with the results of Table X. Likewise the $\angle(\text{C}—\text{C}—\text{C})$ angle is in close agreement with the experimental r_z value: $124.3(4)^\circ$ (35) (the other angles are not directly comparable because the valence angles involving a hydrogen were assumed to be equal in the electron diffraction analysis).

DISCUSSION

Because the molecules have C_s symmetry, the coupling constant χ_{cc} is a principal value of the quadrupole coupling tensor. Its value is quite similar to those found in many other nitriles (see Table XI), with the median value being $\chi_{cc} = 2.05$ MHz. However, some striking exceptions are to be noted; they all concern molecules with a highly electronegative substituent (F or NO).

TABLE IX
Near-Equilibrium Structure for Crotononitrile (Bond Lengths in Å, Angles in Degrees)

	MP2/6-31G ^a			MP2/6-311+G(d, p)			near-equilibrium				
	cis ^a	trans ^a	metha ^b	cis ^a	trans ^a	metha ^b	cis ^a	trans ^a	metha ^b	vinyl c ^c	propene
C#N	1.184	1.184	1.184	1.178	1.177	1.178	1.158	1.158	1.158	1.157	---
C=C	1.347	1.345	1.345	1.348	1.347	1.347	1.341	1.339	1.339	1.337	1.333
C-C(N)	1.433	1.432	1.441	1.433	1.433	1.441	1.431	1.430	1.438	1.432	---
C-C(Me)	1.495	1.494	1.505	1.496	1.497	1.507	1.490	1.491	1.500	---	1.495
C-H _u ^d	1.086	1.087	---	1.086	1.087	---	1.081	1.083	---	1.082	1.085
C-H _c ^e	---	1.089	1.085	---	1.089	1.085	---	1.085	1.080	1.081	1.081
C-H _i ^e	1.089	---	1.085	1.089	---	1.086	1.084	---	1.081	1.080	1.082
C-H _s ^f	1.092	1.093	1.092	1.092	1.093	1.092	1.088	1.089	1.088	---	1.089
C-H _n ^f	1.095	1.095	1.094	1.095	1.095	1.094	1.091	1.091	1.090	---	1.091
$\angle\text{C}=\text{CC}(\text{N})$	122.4	122.0	119.1	122.3	122.1	119.2	122.4	122.1	119.2	122.1	---
$\angle\text{C}=\text{C}(\text{Me})$	125.8	123.9	124.5	125.6	123.7	124.4	125.6	123.8	124.4	---	124.4
$\angle\text{C}=\text{CH}_u$	121.0	121.2	---	121.1	121.1	---	121.0	121.1	---	121.4	118.9
$\angle\text{C}=\text{CH}_c$	---	118.8	121.8	---	118.6	121.5	---	118.6	121.6	121.5	121.4
$\angle\text{C}=\text{CH}_i$	117.2	---	120.6	117.0	---	120.2	117.1	---	120.3	120.3	121.2
$\angle\text{CCH}_s$	111.6	111.4	110.1	111.7	111.4	110.2	111.7	111.3	110.2	---	111.0
$\angle\text{CCH}_a$	110.4	110.7	110.7	110.1	110.4	110.4	110.2	110.5	110.5	---	110.9
$\angle\text{H}_u\text{CC}=\text{C}$	120.9	120.7	120.4	121.0	120.8	120.5	121.0	120.8	120.4	---	120.5
$\angle\text{CCN}$	179.7	179.4	178.4	179.6	179.3	178.2	179.6	179.4	178.3	179.1	---

^a) Crotononitrile. ^b) Methacrylonitrile. ^c) Vinyl cyanide. ^d) H on the same C as the CN group.

^e) c = cis, t = trans with respect to C#N (In propene: c = trans and t = cis with respect to CH₃).

^f) s = in-plane H, a = out-of-plane H.

TABLE X
Near-Equilibrium Structure for Propene (Bond Lengths in Å, Angles in Degrees)

	ab initio MP2				Experimental	
	6-31G*	6-31G**	6-311+G**	r_e^a	r_o^b	r_{ob}
C=C	1.338	1.337	1.341	1.333	1.333(2)	1.341(3)
C-C(Me)	1.499	1.498	1.502	1.495	1.496(2)	1.503(3)
C-H _u	1.090	1.085	1.090	1.085	1.091(2)	1.088(3)
C-H _c ^c	1.087	1.082	1.087	1.082	1.094(3)	1.091(4)
C-H _t ^c	1.085	1.080	1.085	1.081	1.082(4)	1.081(5)
C-H _s ^d	1.093	1.089	1.093	1.089	1.084(7)	1.085(11)
C-H _a ^d	1.095	1.091	1.095	1.091	1.108(17)	1.100(24)
∠C=C(Me)	124.6	124.5	124.4	124.4	124.3(1)	124.2(2)
∠C=CH _u	119.0	118.9	118.8	118.9	118.3(6)	117.6(9)
∠C=CH _c	121.5	121.3	121.2	121.2	120.4(2)	120.5(3)
∠C=CH _t	121.7	121.6	121.4	121.4	121.6(5)	121.4(7)
∠CCH _t	111.0	111.0	111.0	111.0	111.3(3)	111.2(4)
∠CCH _a	111.1	111.1	110.9	110.9	109.9(16)	110.5(23)
∠H _a CH _a	107.1	107.1	107.2	107.1	106.7(11)	107.2(16)
∠H _c CH _a	108.2	108.2	108.4	108.3		
∠H _a CC=C ^e	120.5	120.4	120.5	120.5		

a) Near equilibrium, see text.

b) Ref. (32).

c) c = cis, t = trans with respect to CH₃.

d) s = in-plane H, a = out-of-plane H.

e) Dihedral angle.

It is interesting to note that a small bend of C—C≡N away from the C=C bond is predicted for both forms of crotonitrile and for methacrylonitrile. This deviation was calculated ab initio for many nitriles using two different basis sets (6-31G* and 6-311G(d, p)) and at the RHF and MP2 levels. These calculations are generally in good agreement with each other and confirm that the bend is almost away from the electronegative part of the molecule (see Table XI) and it was verified experimentally for a few molecules. For cyclopropyl cyanide, the bend is calculated to be toward the ring and very small. This is in agreement with the experimental substitution structure, 179.3(7)° (36), although it may also be concluded that the C—C≡N group is linear within experimental error. In ethyl cyanide, the bend is toward the methyl group, again in good agreement with the experimental substitution structure where ∠(C—C≡N) = 178.73(22)° (37). However, for some molecules, the Hartree-Fock and MP2 methods give a bend in opposite directions. For the *cis* form of allyl cyanide, the bend is toward the C=C double bond at the MP2 level (∠(C—C≡N) = 178.9°) and away at the RHF level (180.1°). The two most striking exceptions are CH₃COCN and CO(CN)₂. For these two molecules, both experiment (38–40) and ab initio calculations at the RHF level indicate a bend away from the C=O bond (in good agreement with the above conclusion) but ab initio calculations at the MP2 level give a much smaller bend in the other direction. This inconsistency was already noted (41). It is well established that for molecules with two highly electronegative elements

TABLE XI

$\chi_{\gamma\gamma}(\text{N})$ Nuclear Quadrupole Coupling Constant, $\text{C}\equiv\text{N}$ and adjacent $\text{C}-\text{C}$ Bond Lengths, and $\text{X}-\text{C}\equiv\text{N}$ Bond Angle for a Few Nitriles

Molecule	$\chi_{\gamma\gamma}^a$	Ref.	MP2/6-311G**		$\angle(\text{X}-\text{C}\equiv\text{N})$		Ref.
			$r(\text{C}-\text{C})$	$r(\text{C}\equiv\text{N})$	ab initio	exp.	
trans-crotononitrile	1.9463(92) b		1.432	1.177	179.4		
$\text{CH}_2\text{C}=\text{C}=\text{CHN}$	2.08(15)	43	1.433	1.177	178.9		
cis-crotononitrile	2.0013(65) b		1.433	1.177	179.8		
$\text{CH}_2=\text{CHCN}$	2.1000(46)	44	1.434	1.176	179.4	178.2(10)	45
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CN})_2$			1.439	1.176	179.8	179.6	46
methacrylonitrile	2.063(17)	b	1.440	1.177	178.4		
cyanocyclopropane	1.747(5)	47	1.440	1.176	179.1	179.3(7)	36, 48
$\text{CO}(\text{CN})_2$	2.801(32)	49	1.466	1.178	179.2	179.8(6)	40
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CN}$	2.047(35)	50	1.464	1.174	178.6		
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$	2.055(18)	51	1.465	1.174	178.7	178.7(2)	51
$\text{CH}_2(\text{CN})_2$	2.051(6)	52	1.468	1.173	178.5	178.6(3)	52
$\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{CN}$	2.0456(29)	53	1.470	1.174	179.2		
CH_2FCN	1.8122(37)	54	1.471	1.173	179.1	178	54
CHF_2CN	2.4017(39)	55	1.479	1.173	178.3		
CH_3COCN	2.31(31)	38	1.486	1.177	179.7	179.8(24)	38, 39
HCN	2.3539(3)	56		1.171	-		
CH_3CN	2.1122(20)	57		1.173	-		
CF_3CN	2.328(8)	58		1.173	-		
FCN	1.335(25)	59		1.174	-		
NF_2CN	2.49(13)	60		1.175	173.5	173.9(22)	61
ClCN	1.8114(5)	62		1.178	-		
$\text{S}(\text{CN})_2$	1.21	63		1.179	175.9	175.1(3)	63
CNCN	1.8906(2)	64		1.177	-		
PF_2CN	5.1(10)	65		1.179	171.8	171.2(8)	65
ONCN	2.84	66		1.179	171.4	170.0(20)	66
$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CN}$	2.1596(1)	67		1.181	-		
$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCN}$	2.0(1)	50		1.182	-		

^a) γ = axis perpendicular to the symmetry plane.

^b) This work.

it is necessary to take into account the electron correlation (42), but one may wonder whether the MP2 level is sufficient. Indeed the results of the MP2 method are invalidated by calculations at the MP3 level, but confirmed by calculations at the MP4 level. This is clearly a problem of electron correlation which cannot be properly taken into account by a perturbation calculation but one should not exaggerate the significance of this failure because the considered effect is very small.

It is clear that there is not much variation in the $\text{C}\equiv\text{N}$ bond length: the range for the molecules listed in Table XI is only 0.011 Å; the smallest value is for HCN and the largest one is for $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCN}$. All the conjugated π systems should show an increase in length of the CN bond, correlatively, the adjacent $\text{C}-\text{C}$ single bond should be substantially shortened. Indeed, a plot of $r(\text{CN})$ in function of $r(\text{C}-\text{C})$ shows a very good linear correlation (see Fig. 2) except again for CH_3COCN and $\text{CO}(\text{CN})_2$. At this stage, it is important to check whether the ab initio calculations are

0014

LESARRI ET AL.

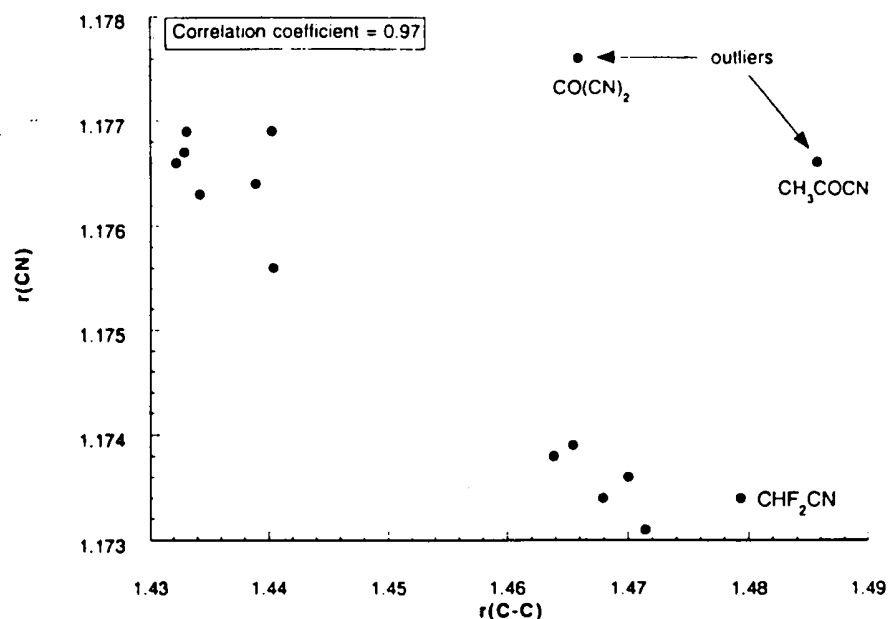


FIG. 2. Plot of $r(\text{C}\equiv\text{N})$ in function of the adjacent $r(\text{C}-\text{C})$. The data, taken from Table XI, are ab initio MP2/6-311G** values. MP2/6-31G* values give a similar correlation.

reliable. Although the structure of CH_3COCN has been determined several times (38, 39), the derived distances are not accurate enough to draw any safe conclusion. On the other hand, the structure of $\text{CO}(\text{CN})_2$ was accurately determined by combining the results of electron diffraction and microwave spectroscopy (40). The experimental value for the $\text{C}-\text{C}(\text{N})$ single bond is $r_g = 1.469(1)$ Å. It was found that $r_g - r_e = 0.011(2)$ Å for this kind of bond (11); this gives $r_e = 1.458(3)$ Å, in reasonable agreement with the ab initio corrected value $r_e = 1.461(2)$ Å. Likewise, for the $\text{C}\equiv\text{N}$ bond, the experimental value is $r_g = 1.161(2)$ Å; an offset correction of $r_g - r_e = 0.005$ Å (11) gives $r_e = 1.156(2)$ Å, in fair agreement with the ab initio corrected value $r_e = 1.158(2)$ Å. In conclusion this effect does not seem to be an artifact of the ab initio calculations. In fact, it has already been noted that a single $\text{C}-\text{C}$ bond placed between double and/or triple bonds is lengthened when one of the atoms adjacent to the $\text{C}-\text{C}$ bond is replaced by an oxygen or nitrogen atom (39). Although this effect is qualitatively indisputable, the above explanation fails to explain why the $\text{C}-\text{C}$ bond is shorter in $\text{CO}(\text{CN})_2$ than in CH_3COCN . This has prompted Typke and colleagues (40) to note that electron delocalization effects provide the dominant contribution to the observed bond lengths: in $\text{CO}(\text{CN})_2$, the separation of the π systems of the cyano groups and the carbonyl group is removed, which leads to a shortening of the $\text{C}-\text{C}(\text{N})$ bond length.

In the methyl group, the CH_a bond is always longer than the CH_s bond (H_s and H_a refer to atoms in and out of the skeletal plane, respectively). This might partly be attributable to hyperconjugation but the main effect is more likely a nonbonding electron pair repulsion between the π electrons and the CH_a bonding pairs. The methyl group shows no significant variation, either in bond length or in angle, for the three molecules studied here. However, the hydrogen, which is on the same sp^2 carbon as

the methyl, has a weaker bond (longer C—H bond length and smaller C=C—H angle). This behavior is also visible for propene.

ACKNOWLEDGMENTS

This work has been supported by the European Program Human Capital and Mobility (Network Contract ERBCHRXT930157) and by the CNRS (G.D.R. P.C.M.G.I.). A.G.L. gratefully acknowledges a grant from the CNRS.

RECEIVED: March 7, 1995

REFERENCES

1. J. BURIE, J. DEMAISON, A. DUBRULLE, AND D. BOUCHER, *J. Mol. Spectrosc.* **72**, 275–281 (1978).
2. J. BURIE, D. BOUCHER, J. DEMAISON, AND A. DUBRULLE, *J. Phys. Paris* **43**, 1319–1325 (1982).
3. A. MOISES, D. BOUCHER, J. BURIE, J. DEMAISON, AND A. DUBRULLE, *J. Mol. Spectrosc.* **92**, 497–498 (1982).
4. J. DEMAISON, I. POHL, AND H. D. RUDOLPH, *J. Mol. Spectrosc.* **114**, 210–218 (1985).
5. G. WLODARCZAK, L. MARTINACHE, J. DEMAISON, K.-M. MARSTOKK, AND H. MØLLENDAL, *J. Mol. Spectrosc.* **127**, 178–185 (1988); Erratum, *J. Mol. Spectrosc.* **146**, 224 (1991).
6. G. WLODARCZAK, J. BURIE, J. DEMAISON, K. VORMANN, AND A. G. CSÁSZÁR, *J. Mol. Spectrosc.* **134**, 297–304 (1989).
7. J. C. LÓPEZ, J. DEMAISON, A. GÓMEZ, G. WLODARCZAK, AND J. L. ALONSO, *J. Mol. Spectrosc.* **141**, 317–314 (1990).
8. W. D. CHEN, R. BOCQUET, D. BOUCHER, J. DEMAISON, AND G. WLODARCZAK, *J. Mol. Spectrosc.* **150**, 470–476 (1991).
9. J. DEMAISON, J. BURIE, D. BOUCHER, AND G. WLODARCZAK, *J. Mol. Spectrosc.* **146**, 455–464 (1991).
10. W. CHEN, R. BOCQUET, G. WLODARCZAK, AND D. BOUCHER, *Int. J. Infrared Millimeter Waves* **12**, 987–995 (1991).
11. M. LE GUENNEC, G. WLODARCZAK, J. BURIE, AND J. DEMAISON, *J. Mol. Spectrosc.* **154**, 305–323 (1992).
12. J. DEMAISON, J. COSLÉOU, R. BOCQUET, AND A. G. LESARRI, *J. Mol. Spectrosc.* **167**, 400–418 (1994).
13. B. E. TURNER, *Astrophys. J.* **23**, 217–224 (1983).
14. R. BEAUDET, *J. Chem. Phys.* **38**, 2548–2552 (1963).
15. V. LAURIE, *J. Chem. Phys.* **32**, 1588–1589 (1960).
16. M. SUZUKI AND K. KOZIMA, *J. Mol. Spectrosc.* **33**, 407–413 (1970).
17. S. HSU AND W. FLYGARE, *J. Mol. Spectrosc.* **37**, 92–99 (1971).
18. T. J. BALLE AND W. H. FLYGARE, *Rev. Sci. Instrum.* **52**, 33–45 (1981).
19. F. J. WODARCZYK AND E. B. WILSON, *J. Mol. Spectrosc.* **37**, 445–463 (1971).
20. W. GORDY AND R. L. COOK, "Microwave Molecular Spectra," Wiley, New York, 1984.
21. W. KIRCHHOFF, *J. Mol. Spectrosc.* **41**, 333–380 (1972).
22. D. A. BELSLEY, E. KUH, AND R. E. WELSH, "Regression Diagnostics," Wiley, New York, 1980.
23. J. L. FEMENIAS, *J. Mol. Spectrosc.* **144**, 212–223 (1990).
24. D. A. BELSLEY, "Conditioning Diagnostics," Wiley, New York, 1991.
25. R. C. WOODS, *J. Mol. Spectrosc.* **21**, 4–24 (1966).
26. L. GOODMAN AND A. G. OZKABAK, *J. Mol. Struct.* **261**, 367–384 (1992).
27. S. BELL, *J. Mol. Struct.* **320**, 125–146 (1994).
28. M. J. FRISCH, G. W. TRUCKS, M. HEAD-GORDON, P. M. W. GILL, M. W. WONG, J. B. FORESMAN, B. G. JOHNSON, H. B. SCLEGEL, M. A. ROBB, E. S. REPOGLE, R. GOMPERS, J. L. ANDRÉS, K. RAGHAVACHARI, J. S. BINKLEY, C. GÓNZALEZ, R. L. MARTIN, D. J. FOX, D. J. DEFREES, J. BAKER, J. J. P. STEWART, AND J. POPL, "GAUSSIAN 92, Revision A," Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, 1992.
29. J. E. BOGGS in "Accurate Molecular Structures," (A. Domenicano and I. Hargittai, Eds.), pp. 299–321, Oxford Univ. Press (1992).
30. J. E. BOGGS AND F. R. CORDELL, *J. Mol. Struct.* **76**, 329–347 (1981).
31. J. DEMAISON AND G. WLODARCZAK, *Struct. Chem.* **5**, 57–66 (1994).
32. H. S. TAM, J.-I. CHOE, AND M. D. HARMONY, *J. Phys. Chem.* **95**, 9267–9272 (1991).
33. D. C. MCKEAN, *Chem. Soc. Rev.* **7**, 399–422 (1978).

34. D. C. MCKEAN, *Int. J. Chem. Kinet.* **21**, 445-464 (1989).
35. I. TOKUE, T. FUKUYAMA, AND K. KUCHITSU, *J. Mol. Struct.* **17**, 207-223 (1973).
36. M. D. HARMONY, R. N. NANDI, J. V. TIETZ, J.-I. CHOE, S. J. GETTY, AND S. W. STALEY, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 3947-3951 (1983).
37. H. M. HEISE, H. LUTZ, AND H. DREIZLER, *Z. Naturforsch. A* **29**, 1345-1355 (1974).
38. G. K. PANDEY, M. ANDOLFATTO, AND H. DREIZLER, *Z. Naturforsch. A* **32**, 1301-1308 (1977).
39. M. SUGIE AND K. KUCHITSU, *J. Mol. Struct.* **20**, 437-448 (1974).
40. V. TYPKE, M. DAKKOURI, AND F. SCHLUMBERGER, *J. Mol. Struct.* **62**, 111-121 (1980).
41. J. TYRRELL, *J. Mol. Struct. Theochem.* **231**, 87-94 (1991); **258**, 403-404 (1992).
42. W. J. HEHRE, L. RADOM, P. V. R. SCHLEYER, AND J. A. POPLE, "Ab Initio Molecular Orbital Theory," p. 162, Wiley, New York, 1986.
43. A. BOUCHY, J. DEMAISON, G. ROUSSY, AND J. BARRIOL, *J. Mol. Struct.* **18**, 211-217 (1973).
44. M. STOLZE AND D. H. SUTTER, *Z. Naturforsch. A* **40**, 998-1010 (1985).
45. T. FUKUYAMA AND K. KUCHITSU, *J. Mol. Struct.* **5**, 131-145 (1970).
46. H. D. RUDOLPH, private communication.
47. O. BÖTTCHER, N. HEINEKING, AND D. H. SUTTER, *Z. Naturforsch. A* **44**, 655-658 (1989).
48. T.-A. CHANG, M. D. HARMONY, AND S. W. STALEY, *J. Mol. Struct.* **190**, 17-29 (1988).
49. R. M. LEES, *Can. J. Phys.* **49**, 367-373 (1971).
50. G. BESTMANN AND H. DREIZLER, *Z. Naturforsch. A* **38**, 1044-1045 (1983).
51. H. M. HEISE, H. LUTZ, AND H. DREIZLER, *Z. Naturforsch. A* **29**, 1345-1355 (1974).
52. J. RANDELL, A. P. COX, I. MERKE, AND H. DREIZLER, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **86**, 1981-1989 (1990).
53. W. JÄGER, H. KRAUSE, H. MÄDER, AND M. C. L. GERRY, *J. Mol. Spectrosc.* **143**, 50-60 (1990).
54. M. ANDOLFATTO, H. KRAUSE, D. H. SUTTER, AND M. H. PALMER, *Z. Naturforsch. A* **43**, 651-656 (1988).
55. J. SPIEKERMANN, M. ANDOLFATTO, AND D. H. SUTTER, *Z. Naturforsch. A* **42**, 167-173 (1987).
56. W. L. EBENSTEIN AND J. S. MUENTER, *J. Chem. Phys.* **80**, 3989-3991 (1984).
57. S. G. KUKOLICH, *J. Chem. Phys.* **76**, 974 (1982).
58. W. KASTEN, H. DREIZLER, B. E. JOB, AND J. SHERIDAN, *Z. Naturforsch. A* **38**, 1015-1021 (1983).
59. J. SHERIDAN, J. K. TYLER, E. E. AYNSLEY, R. E. DODD, AND R. LITTLE, *Nature* **185**, 96-96 (1960).
60. M. WINNEWISSER AND F. STROH, *J. Mol. Struct.* **190**, 357-376 (1988).
61. P. L. LEE, K. COHN, AND R. H. SCHWENDEMAN, *Inorg. Chem.* **11**, 1920-1923 (1972).
62. J. M. L. J. REINARTZ, W. L. MEERTS, AND A. DYMANUS, *Chem. Phys.* **45**, 387-392 (1980).
63. L. PIERCE, R. NELSON, AND C. THOMAS, *J. Chem. Phys.* **43**, 3423-3431 (1965).
64. M. C. L. GERRY, F. STROH, AND M. WINNEWISSER, *J. Mol. Spectrosc.* **140**, 147-161 (1990).
65. P. L. LEE, K. COHN, AND R. H. SCHWENDEMAN, *Inorg. Chem.* **11**, 1917-1920 (1972).
66. R. DICKINSON, G. W. KIRBY, J. G. SWEENEY, AND J. K. TYLER, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **74**, 1393-1402 (1978).
67. R. L. DE LEON AND J. S. MUENTER, *J. Chem. Phys.* **82**, 1702-1704 (1985).

CONCLUSION

Ce travail a conduit à la mise au point d'un spectromètre micro-onde à transformée de Fourier en jet supersonique.

A titre de conclusion nous dresserons un rapide bilan des principales limitations de la présente version de l'appareil et suggérerons les voies d'amélioration possibles.

L'expérience a été développée dans un cadre d'étude particulier. L'opération d'ensemble vise à transporter les méthodes et les performances de la transformée de Fourier rapide vers des domaines de longueur d'onde ou elles sont peu ou pas employées, comme par exemple les gammes millimétrique ou submillimétrique.

Notre étude a consisté à développer une partie de l'instrumentation transposable à ces autres domaines spectraux.

Dans l'étude présente, la couverture spectrale est essentiellement limitée par la gamme de fréquence (2-20 GHz) du synthétiseur.

Les méthodes que nous avons décrites et, en particulier, celles relatives aux dispositifs de séquençement des commandes, de réception et de traitement du signal ont d'ores et déjà été utilisées dans le domaine millimétrique.

Ce travail est décrit dans le doctorat de Ludovic Aimé qui, dans notre équipe [BOU94] [BOC 95], a mené son étude en parallèle à la notre.

Les principales limitations aux performances du système décrit résultent de l'insuffisance de la vitesse de pompage et de l'inertie mécanique du dispositif d'injection. Il en résulte globalement un allongement du temps d'acquisition de l'information vis à vis des possibilités de la partie électronique.

Le problème de l'inertie mécanique de l'injecteur, qui limite son temps d'ouverture, peut être résolu en le remplaçant par un système de type Général Valve (modèle IOTA ONE), tel que celui que nous venons

d'acquérir au laboratoire. Nous disposons par ailleurs depuis peu d'une pompe secondaire à diffusion d'huile (modèle Alcatel type 6400) qui devrait nous permettre d'augmenter d'un facteur 10 la vitesse d'acquisition du signal.

L'autre limitation de notre spectromètre tient, par principe, à l'étroitesse de sa bande instantanée d'analyse qui est la conséquence du haut coefficient de qualité de la cavité. Par exemple, si on suppose une largeur de mode typique de 100 kHz, il faut faire au moins 10000 mesures pour balayer 1GHz en fréquence. Une telle situation peut se présenter lors d'étude de complexes moléculaires inconnus. Par ailleurs, après chaque mesure, la longueur de cavité doit être ajustée manuellement dans l'actuelle version de l'instrument.

Le développement futur des spectromètres devra ainsi porter sur l'automatisation complète du balayage en fréquence, seule voie permettant d'aborder de façon systématique l'étude de spectres inconnus.

Parmi les applications spectroscopiques, il est projeté d'étudier des molécules à cycles aromatiques ou/et d'intérêt biologique (acides aminés). Ces espèces présentent un spectre de rotation complexe à température ambiante. De plus certaines molécules lourdes ne peuvent être étudiées en phase gazeuse qu'en jet supersonique grâce à une technique d'injection en "Thermospray" [RIZ 85] [MAR 92].

ANNEXE I

**Molecular beam millimeter sidebands
Fourier transform spectrometer II:
Injection along the cavity axis**

**MOLECULAR BEAM MILLIMETER SIDEBANDS
FOURIER TRANSFORM SPECTROMETER II
INJECTION ALONG THE CAVITY AXIS**

**R. Bocquet,¹ X. Li,¹ L. Aime,¹ D. Petiprez,¹
and D. Boucher²**

*¹Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne, URA 249
CNRS, Université des Sciences et Technologies de Lille,
59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France*

*²Laboratoire de Physico-Chimie de l'Atmosphère
Université du Littoral, Quai Freycinet, 59375 Dunkerque, France*

Received January 3, 1995

Abstract: We have recently described a molecular beam millimeter sidebands Fourier transform spectrometer (MB-MMSBFT) (1). Basically this spectrometer makes use of a sidebands technic to move the delicate switching problem towards the centimeter range.

This brief communication, reports an enhancement of the previously described spectrometer. In the actual version the molecular sample is injected along the cavity axis instead of perpendicular to this axis. The time spent by the molecules in the field is then enlarged, contributing to the enhancement in resolution. Trials have been driven with propyne and methyl cyanide, showing an ultimate linewidth of 10 kHz (HWHM) at 51 GHz.

1. Introduction

Up to now, the high resolution Fourier transform technic has been extensively applied in the centimeter range (2) (3) (4). It has proved to be a very accurate and sensitive tool for molecular rotational measurements. Unfortunately, very light interesting molecular species cannot be observed with this type of instrument. That is the reason for the interest in extending the method towards the millimeter range.

In 1985 (5) Kolbe and Leskovar tested a sidebands technic at 140 GHz. They used a 70 GHz source and a specific modulated frequency doubler to produce sidebands at 30 MHz from the doubled frequency carrier. They worked with molecular samples at thermal equilibrium contained in a Perot-Fabry cavity and subharmonic heterodyne receiver.

More recently, Schwarz and al (6) have reported Fourier transform experiment up to 50 GHz, using progressive waves. A sidebands technic was also retained. Sidebands at 130 and 160 MHz were produced using a specific bi-phase modulator.

Lastly, Merke and al (7) extended the range of their microwave spectrometer (4) from 26.5 to 40 GHz. They used a frequency doubler and an amplifier. They worked on the second harmonic of the frequency synthesizer (2-20 GHz). For the receiver, a subharmonic heterodyne scheme was employed.

Our spectrometer retains a sidebands technic to produce the pulsed polarizing wave. The technic has been described in details in our precedent paper (1). As a simple remark, the molecular beam millimeter waves sidebands Fourier transform (MB-MMSBFT) does not need any specific device.

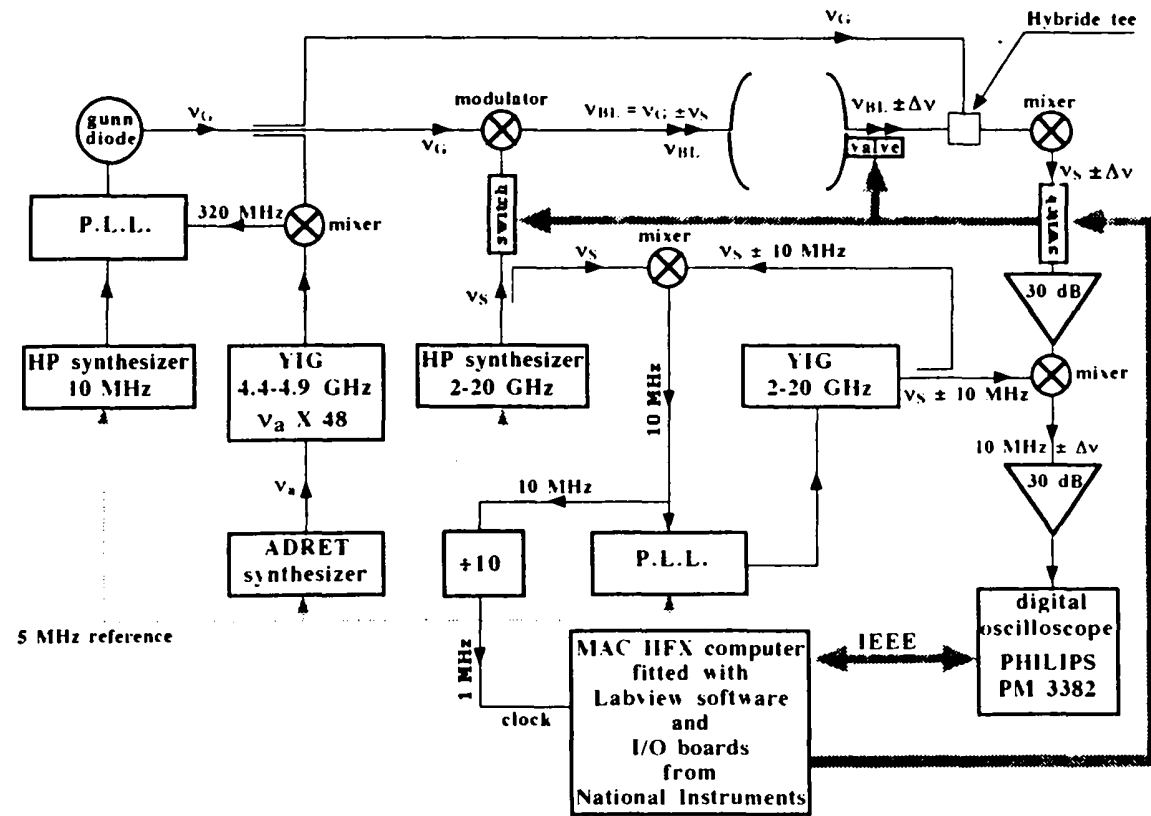


Fig 1: schematic view of the spectrometer

2. Experimental set-up

A scheme of the experimental set-up is given at figure 1. We'll only give a synthetic explanation of the experiment. Readers wanting more details will refer to our first paper (1).

The millimeter wave source consists of a phase locked gunn diode. It oscillates in the range 48-56 GHz. The millimeter wave at ν_G is modulated at the frequency (ν_S) of a synthesizer (HP83624A). So, sidebands at $\nu_G \pm \nu_S$ are generated. A standard centimeter switch (general microwave F9114A), inserted in the line behind the HP synthesizer allows the realisation of the needed fast pulsed tunable millimeter wave source.

For its others parts, the experiment is very similar, in its principle, to others in the centimeter range. The pulsed millimeter wave power enters a Fabry-Perot interferometer in near confocal configuration. It consists of two identical spherical mirrors (10 cm diameter - 40 cm radius of curvature) . The mean cavity length is 30 cm The measured Q factor is of the order of 25000.

The molecular sample is injected along the cavity axis by a valve (General Valve serial 9), fitted with a 1 mm hole.

After the excitation of the molecules by the millimeter wave pulse at $\nu_{SB} = \nu_G \pm \nu_S$, the molecular response at $\nu_M = \nu_{SB} \pm \Delta\nu$ is processed by a conventional heterodyne receiver. The first intermediate frequency (IF) is a beat note at $\nu_{SB} \pm \Delta\nu$. This beat note results from the mixing of the gunn oscillator emission at ν_G with the molecular response at ν_M . This beat note is finally down converted towards $10 \text{ MHz} \pm \Delta\nu$.

An analog to digital conversion is carried out using a digital oscilloscope (Philips PM 3382), driven by a

MAC II FX computer. The latter is fitted with the Labview software and input-output boards from National Instruments. The system operates an averaging process and the fast Fourier transform of the signal. The injection valve, the modulation switch, the heterodyne isolation switch and the oscilloscope are driven by the computer. The timing sequence is given at figure 2.

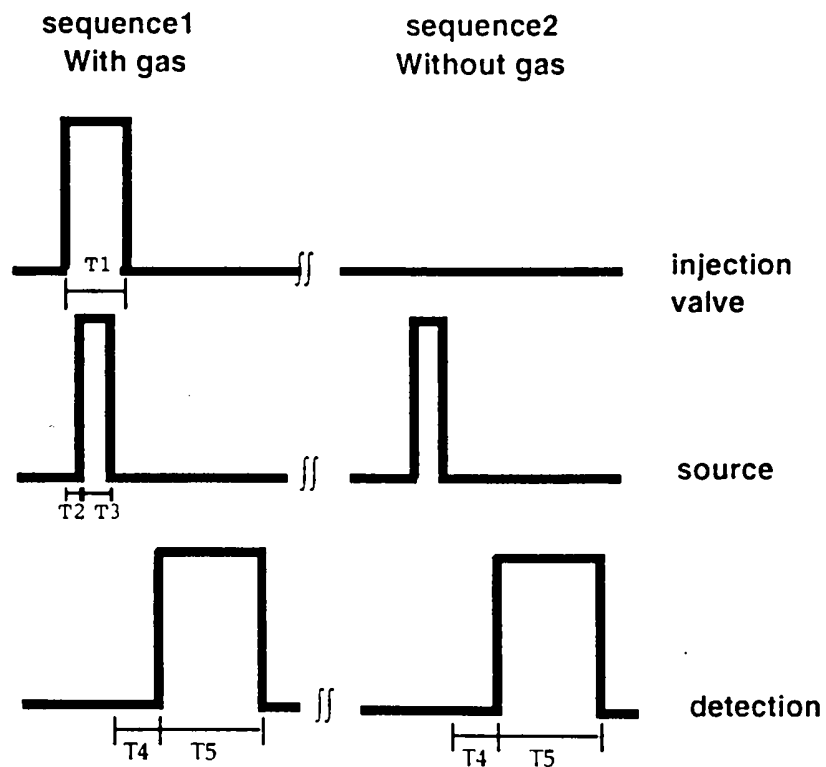


figure 2: timing diagram. The averaging process is carried out on [signal(seq1) - signal(seq2)]

3. Spectroscopic trials

In the first version of the spectrometer (1), the molecular sample was injected perpendicular to the cavity axis. Under such conditions, typical line widths of the order of 75 kHz (HWHM) were observed. The hyperfine structure of the methyl cyanide CH_3CN was only partially resolved. In the actual version, the hyperfine structure of the methyl cyanide is fully resolved.

Before presenting the results, we shall give our tests on the propyne (CH_3CCH). This simple example demonstrates the resolution capabilities.

3.1. Propyne CH_3CCH : figure 3 presents a record of the $J=3-2$ $K=0$ line (4% propyne diluted in argon) at 51274.946 MHz with an averaging process on 128 successive molecular responses. The total pressure is adjusted at 1 Bar.

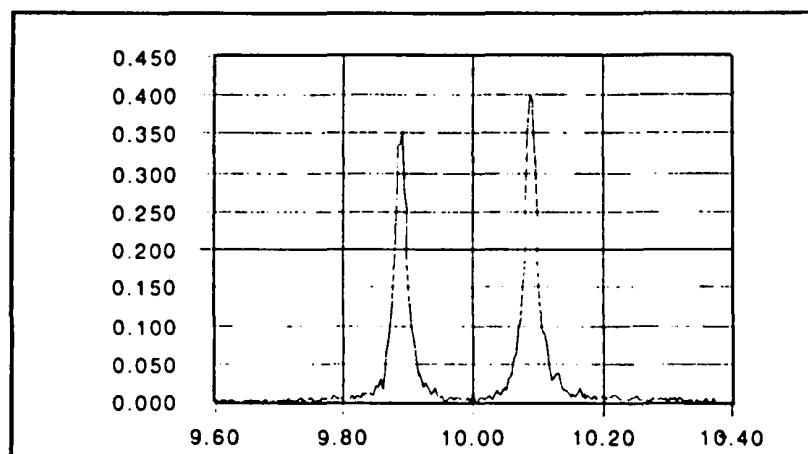


figure 3: propyne $J=2-3$ $K=0$, $T_1=0.3$ ms, $T_2=0.9$ ms, $T_3=2$ μs , $T_4=0$, $T_5=320$ μs

The intensity is in arbitrary units. The frequency spectrum is centered at 10 MHz, corresponding to the sideband frequency at $\nu_G + \nu_S$.

Experimental data are acquired on 32000 points with a 10 ns sampling time. The fast Fourier transform is performed on a 320 μ s temporal window. Each point in the spectrum corresponds to 3 kHz. The explored bandwidth is 50 MHz. On the basis of spectroscopic considerations, the accuracy in the line center determination is estimated close to 1 kHz, due to specifically developed data processes.

The observed doublet feature is very classical, and results from the doppler effect. The frequency separation between the doublet components allows a determination of the molecular velocity. The frequency gap is 210 kHz, corresponding to a speed of 545 m/s.

For the observed lines, the half width at half maximum is 10 kHz. In the actual setup the transit time of the molecules is 0.55 ms. It contributes for 1.8 kHz to the linewidth. The most important contribution to the linewidth results probably from the molecular distribution inside the resonator. Nevertheless, this speculation is hazardous and can't be confirmed at present time. The difficulties encountered in the attempts of elucidating the line behavior are well illustrated in the work of Merke and al (7). They have reported 2 linewidth measurements on OCS at 11.8 and 34.2 GHz. These measurements have been performed using an unique molecular beam system. It has not been possible to speculate that the linewidth was predominantly determined by the doppler broadening due to the spatial beam extension.

The beam temperature has been estimated between 10 and 30 K, taking into account the energy levels of

propyne (8) and the fact that only the $J=2-3$ $K=0$ and $K=1$ lines are observed.

3.2. Methyl cyanide CH_3CN : The $J=2-3$ rotational transitions around 55 GHz have been recorded. Due to the nuclear spin of the nitrogen, the observed line is splitted into several hyperfine components. Each component is also splitted in two doppler components. These two effects have similar order of magnitude, the spectrum is then more complicated. Figure 4 presents an example of CH_3CN spectrum.

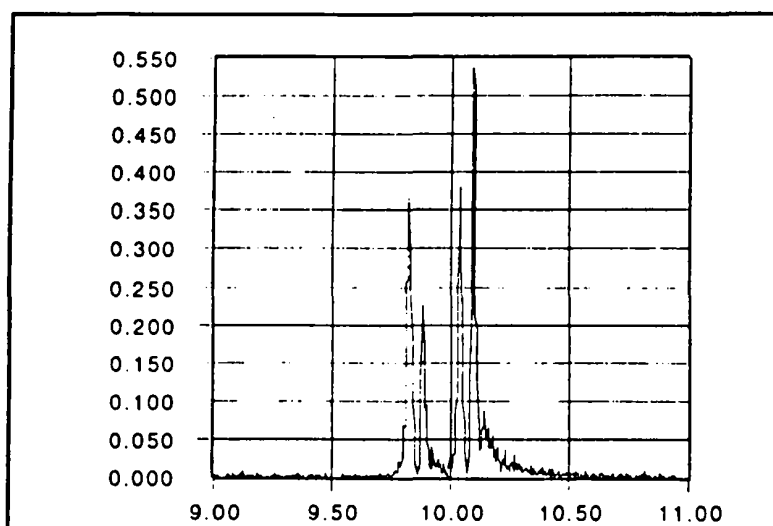


figure 4: example of CH_3CN lines at 55192.982 and 55193.036 MHz

Six lines were observed and their frequency measured. The spectrum was analysed using a fit procedure. Data from (9) and (10) have been included, respectively for the $J=0-1$ and $J=3-4$ lines. Results are

listed in table I, showing in particular, a good agreement with other high resolution frequency measurements. The frequency accuracy appears close to 2 kHz.

J'	J''	K	F''	F'	Obs. Frequency MHz	Calc. Frequency MHz	Obs- Calc kHz	Ref
1	0							
		0	1	1	18396.725(1)	18396.725	0	9
		0	1	2	18397.995(1)	18397.996	1	9
		0	1	0	18399.892(1)	18399.892	0	9
3	2							
		1	3	3	55190.967(2)	55190.968	1	
		1	2	3	55191.652(2)	55191.652	0	
		1	3	4	55192.032(2)	55192.031	-1	
		0	1	2	55192.772(2)	55192.771	-1	
		0	2	3	55192.986(2)	55192.984	-2	
		0	3	4	55193.036(2)	55193.036	0	
4	3							
		0	2	3	73590.127(2)	73590.128	1	10
		0	3	4	73590.221(2)	73590.220	-1	10
		0	4	5	73590.254(2)	73590.254	0	10
		1	3	4	73588.695(2)	73588.691	-4	10
		1	2	3	73588.804(3)	73588.803	-1	10
		1	4	5	73588.864(3)	73588.861	-3	10

		Our Work	Ref
B ₀	MHz	9198.8989(2)	9198.899299(80)
D _J	kHz	3.790(7)	3.8048(15)
D _{JK}	kHz	177.8(1)	177.417(5)
eqQ	MHz	-4.222(1)	-4.22534(73)
C _N	kHz	-1.7(2)	-1.85(19)
C _K	kHz	-0.7 *	-0.7

Table I : Measured and calculated frequencies for CH₃CN in the ground vibrational state with the rotational, nuclear quadrupole (¹⁴N) and spin rotation constants used in the fit.

* : fixed value

4. Conclusion

In a precedent paper, we demonstrated the feasibility of the Fourier transform spectrometry in the millimeter range. This paper was especially devoted to the description of the sidebands generation methods. The first experiment exhibited a rather poor resolution, resulting from a very short transit time of the molecules in the electromagnetic field. In the actual paper, we describe a major improvement of the system. The molecular sample is now injected along the cavity axis. A very high resolution, compatible with values achieved in the centimeter range have been obtained. Although satisfactory, the sensitivity can be largely improved. In the actual experiment, silicon mixers are employed. Their noise performances are several order of magnitude worse than those of available low noise schottky devices.

Acknowledgments: We greatly acknowledge Dr Jean Demaison for his support in the spectroscopic part of the work and his derivation of molecular constants.

5. References

- (1) D. Boucher, R. Bocquet, D. Petitprez, L. Aimé
Molecular beam millimeter sidebands Fourier transform spectrometer (MB-MMSBFT)
Internat. J. IR and mm. waves **15**, 1481-1496 (1994)
- (2) T. J. Balle, W. H. Flygare
Fabry-Perot cavity pulsed Fourier transform microwave spectrometer with a pulsed nozzle particle source
Rev. Sci. Instrum. **62**, 33-45 (1981)
- (3) F. J. Lovas, R. D. Suenram

Pulsed beam Fourier transform microwave measurements on OCS and rare gas complexes with Ne, Ar and Kr

J. Chem. Phys. **87**, 2010-2020 (1987)

(4) U. Andresen, H. Dreizler, J. U. Grabow, W. Stahl
An automatic molecular beam microwave Fourier transform spectrometer

Rev. Sci. Instrum. **61**, 3694-3699 (1990)

(5) W. F. Kolbe, B. Leskovar

140 GHz pulsed Fourier transform microwave spectrometer

Rev. Sci. Instrum. **56**, 97-102 (1985)

(6) R. Schwarz, A. Guarnieri, J. U. Grabow, J. Doose

A new Fourier transform millimeter wave spectrometer

Rev. Sci. Instrum. **63**, 4108-4111 (1992)

(7) I. Merke, W. Stahl, H. Dreizler

A molecular beam Fourier transform microwave spectrometer in the range 26.5 to 40 GHz. Tests of performance and analysis of the D and ^{14}N hyperfine structure of methylcyanide d_1

Z. Naturforsch. A **49**(3), 490-496 (1994)

(8) A. Bauer, D. Boucher, J. Burie, J. Demaison, A. Dubrulle

Microwave spectra of molecules of astrophysical interest. XV. Propyne

J. Phys. Chem. Ref. Data **8**, 537-558 (1979)

(9) S. G. Kukolich, D. J. Ruben, J. H. S. Wang, J. R. Williams

High resolution measurements of ^{14}N , D quadrupole coupling in CH_3CN and CD_3CN

J. Chem. Phys. **58**, 3155 (1973)

(10) D. Boucher, J. Burie, J. Demaison, A. Dubru
Legrand, B. Segard
High resolution rotational spectrum of methyl cyan
J. Mol. Spectrosc. **64**, 290 (1977)

ANNEXE II

**La relation entre la résolution, le
nombre de point et le rapport signal sur
bruit**

La relation entre la résolution, le nombre de points et le rapport signal sur bruit

1) Rappel 1: la transformée de Fourier

Notre analyse du signal est basé sur la transformée de Fourier qui est un outil puissant dans le domaine spectroscopique.

La définition de la transformée de Fourier d'un signal temporel $x(t)$ est:

$$X(f) = F\{x(t)\} = \int_{-\infty}^{+\infty} x(t)e^{-j2\pi ft} dt = \text{Re}\{X(f)\} + j\text{Im}\{X(f)\} \quad (1)$$

La transformée de Fourier inversé d'un signal fréquentiel $X(f)$ est:

$$x(t) = F^{-1}\{X(f)\} = \int_{-\infty}^{+\infty} X(f)e^{j2\pi ft} dt \quad (2)$$

entre $x(t)$ et $X(f)$, nous avons une correspondante biunivoque:

$$x(t) \Leftrightarrow X(f)$$

La représentation discrète de la transformée de Fourier (1) (2) est:

$$X_k = \sum_{i=0}^{n-1} x_i e^{-j2\pi ik/n \Delta t} \quad (3)$$

$$x_i = \sum_{k=0}^{n-1} X_k e^{j2\pi ik/n \Delta f} \quad (4)$$

où n est le nombre de point d'échantillonnage

Δt est le temps d'échantillonnage

$\Delta f = 1/(n\Delta t)$ est la résolution fréquentielle

Le temps d'acquisition total T est $n\Delta t$, et l'intervalle fréquentiel est limité par la fréquence maximum $F_{\max} = 1/2\Delta t$.

Si nous augmentons deux fois le nombre de point n , la résolution augmente deux fois; **la résolution est proportionnelle au nombre de points.**

2) Rappel 2: le théorème de Parseval

Le théorème de Parseval rend compte de l'égalité entre l'énergie totale calculée dans le domaine temporel et l'énergie totale dans le domaine fréquentiel. C'est une équation de la conservation de l'énergie.

$$\int_{-\infty}^{+\infty} x(t)x(t)dt = \int_{-\infty}^{+\infty} X(f)X^*(f)df = \int_{-\infty}^{+\infty} |X(f)|^2 df \quad (5)$$

où $X^*(f)$ est le complexe conjugué de $X(f)$.

La présentation discrète de ce théorème est la suivante:

$$\sum_{i=0}^{n-1} |x_i|^2 \Delta t = \sum_{k=0}^{n-1} |X_k|^2 \Delta f \quad (6)$$

Dans notre programme LabVIEW, la densité d'énergie $|X(f)|^2$ est traduite par la séquence de points ("Power Spectrum") S_{xx} :

$$S_{xx} = \frac{1}{n^2} |X(f)|^2 \quad (7)$$

La division par n^2 sert à normaliser l'amplitude du spectre.

D'après le théorème de Parseval(6), nous trouvons une relation importante entre le signal d'entrée et son spectre.

$$\sum_{i=0}^{n-1} |x_i|^2 \Delta t = n^2 \sum_{k=0}^{n-1} S_{xx} \Delta f \quad (8)$$

Si nous séparons le signal d'entrée en deux parties $x(t) = u(t) + b(t)$ où $u(t)$ est le signal utile et $b(t)$ le bruit, la partie gauche de l'équation (8) devient

$$\sum_{i=0}^{n-1} |x_i|^2 \Delta t = \sum_{i=0}^{n-1} (u_i + b_i)^2 \Delta t = \sum_{i=0}^{n-1} u_i^2 \Delta t + \sum_{i=0}^{n-1} b_i^2 \Delta t + \sum_{i=0}^{n-1} 2u_i b_i \Delta t \quad (9)$$

Soit $b(t)$ un bruit blanc gaussien, apparaissant le plus souvent dans le cas expérimental, dont la fonction de densité de probabilité $f(x)$ est donnée par:

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi s}} e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{x}{s}\right)^2} \quad (10)$$

L'espérance mathématique $E(b)$ est nulle, et la variance $V(b)$ égale s^2 .

Puisque $u(t)$ et $b(t)$ sont deux fonction indépendantes non corrélées, l'espérance de leur produit $E(ub) = E(u) \cdot E(b) = 0$, c'est à dire que $\frac{\sum_{i=0}^{n-1} u_i b_i}{n}$ tend vers 0 si n est suffisamment grand.

Le 3ème terme de l'équation (9) peut alors s'écrire:

$$\sum_{i=0}^{n-1} 2u_i b_i \Delta t = \frac{\sum_{i=0}^{n-1} 2u_i b_i \Delta t n}{n} = \frac{2T \sum_{i=0}^{n-1} u_i b_i}{n} \quad (11)$$

puisque le temps d'acquisition total $T(T=n\Delta t)$ est constant.

C'est à dire que le 3ème terme de l'équation (9) tend vers 0 si n est suffisamment grand. L'équation (9) donne alors:

$$\sum_{i=0}^{n-1} |x_i|^2 \Delta t = \sum_{i=0}^{n-1} u_i^2 \Delta t + \sum_{i=0}^{n-1} b_i^2 \Delta t \quad (12)$$

Ce qui signifie que l'énergie totale calculée dans le domaine temporel peut être écrite comme la somme de l'énergie du signal utile et celle du bruit. Nous allons donc traiter notre problème séparément.

3) Le signal utile

Le signal utile est dans notre cas un signal moléculaire correspondant à une sinusoïde amortie. D'après l'équation (8), nous avons:

$$\sum_{i=0}^{n-1} |u_i|^2 \Delta t = n^2 \sum_{k=0}^{n-1} U_k \Delta f \quad (13)$$

$\sum_{k=0}^{n-1} U_k \Delta f$ représente la surface du spectre du signal correspondant dans notre cas à l'aire d'une gaussienne.

Si dans l'équation (13) nous remplaçons n par $2n$, cela correspond à augmenter le temps d'acquisition d'un facteur 2. Or, étant donné que le signal utile est une sinusoïde amortie, nous pouvons supposer que la partie supplémentaire acquise a une énergie qui tend vers zéro.

$$\sum_{i=0}^{2n-1} |u_i|^2 \Delta t = \sum_{i=0}^{n-1} |u_i|^2 \Delta t + \sum_{i=n}^{2n-1} |u_i|^2 \Delta t = \sum_{i=0}^{n-1} |u_i|^2 \Delta t \quad (14)$$

D'après (13), nous avons:

$$\sum_{i=0}^{2n-1} |u_i|^2 \Delta t = 4n^2 \sum_{k=0}^{2n-1} U'_k \Delta f' \quad (15)$$

Avec (13), (14) et (15), nous trouvons:

$$n^2 \sum_{k=0}^{2n-1} U_k \Delta f = 4n^2 \sum_{k=0}^{2n-1} U'_k \Delta f' \quad \text{ou} \quad \sum_{k=0}^{2n-1} U_k \Delta f = 4 \sum_{k=0}^{2n-1} U'_k \Delta f' \quad (16)$$

Autrement dit la surface de la raie dans ce cas est réduite d'un facteur 4.

Puisque la forme de raie ne dépend pas du nombre de points choisis, le seul changement interviendra sur l'amplitude du spectre. L'amplitude de la raie sera diminuée d'un facteur 4. D'un point de vue plus général, nous pouvons dire que l'amplitude de la raie est inversement proportionnelle à n^2 .

La figure suivante présente une simulation numérique de la transformée de Fourier d'une sinusoïde amortie avec le nombre de points comme paramètre. L'amplitude de la raie résultante varie bien comme $1/n^2$.

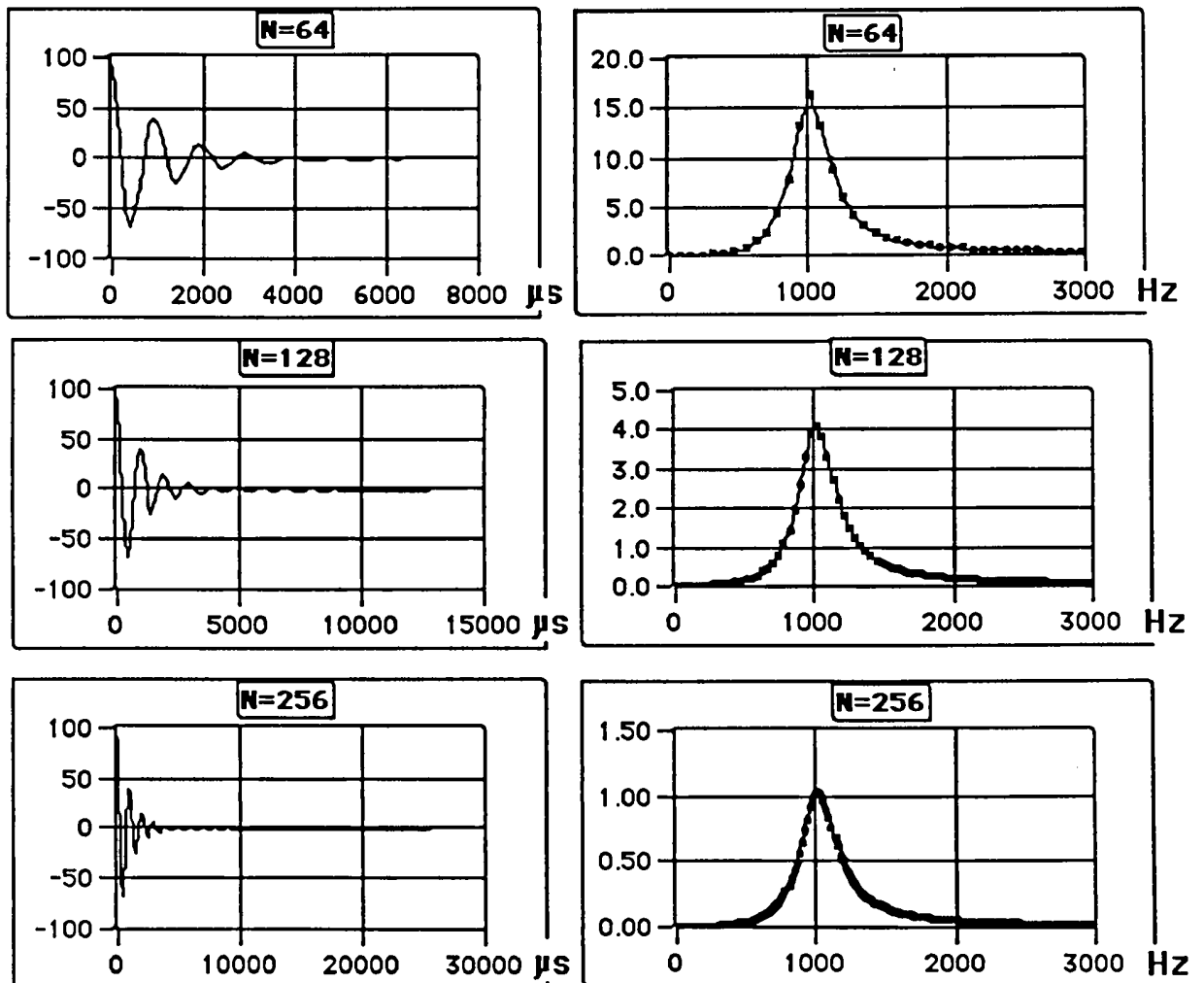


Figure 1: L'amplitude de la raie est inversement proportionnelle à n^2

4) Le bruit

D'après l'équation (8), nous avons:

$$\sum_{i=0}^{n-1} |b_i|^2 \Delta t = n^2 \sum_{k=0}^{n-1} B_k \Delta f \quad (17)$$

Si de la même façon nous augmentons le nombre de points n d'un facteur 2, l'énergie du bruit augmente également d'un facteur 2 (la valeur moyenne de l'amplitude de bruit étant supposée constante).

$$\sum_{i=0}^{2n-1} |b_i|^2 \Delta t = \sum_{i=0}^{n-1} |b_i|^2 \Delta t + \sum_{i=n}^{2n-1} |b_i|^2 \Delta t = 2 \sum_{i=0}^{n-1} |b_i|^2 \Delta t \quad (18)$$

D'après (17), nous avons:

$$\sum_{i=0}^{2n-1} |b_i|^2 \Delta t = 4n^2 \sum_{k=0}^{2n-1} B'_k \Delta f' \quad (19)$$

Avec (18) et (19), nous trouvons:

$$n^2 \sum_{k=0}^{n-1} B_k \Delta f = 2n^2 \sum_{k=0}^{2n-1} B'_k \Delta f' \quad \text{ou} \quad \sum_{k=0}^{n-1} B_k \Delta f = 2 \sum_{k=0}^{2n-1} B'_k \Delta f' \quad (20)$$

Or la transformée de Fourier d'un bruit blanc gaussien est une droite, nous pouvons donc sortir les B_k et B'_k des signes somme:

$$B_k \sum_{k=0}^{n-1} \Delta f = 2B'_k \sum_{k=0}^{2n-1} \Delta f' \quad (21)$$

$$\text{et} \quad \sum_{k=0}^{n-1} \Delta f = \sum_{k=0}^{2n-1} \Delta f' = F_{\max} = 1/(\Delta t) \Rightarrow B_k = 2B'_k \quad (22)$$

L'amplitude de bruit après transformée de Fourier sera diminuée d'un facteur 2. D'un point de vue plus général, nous pouvons dire que l'amplitude du bruit est inversement proportionnelle à n .

La figure suivante présente une simulation numérique de la transformée de Fourier d'un bruit blanc gaussien avec le nombre de points comme paramètre. L'amplitude de bruit varie bien comme $1/n$.

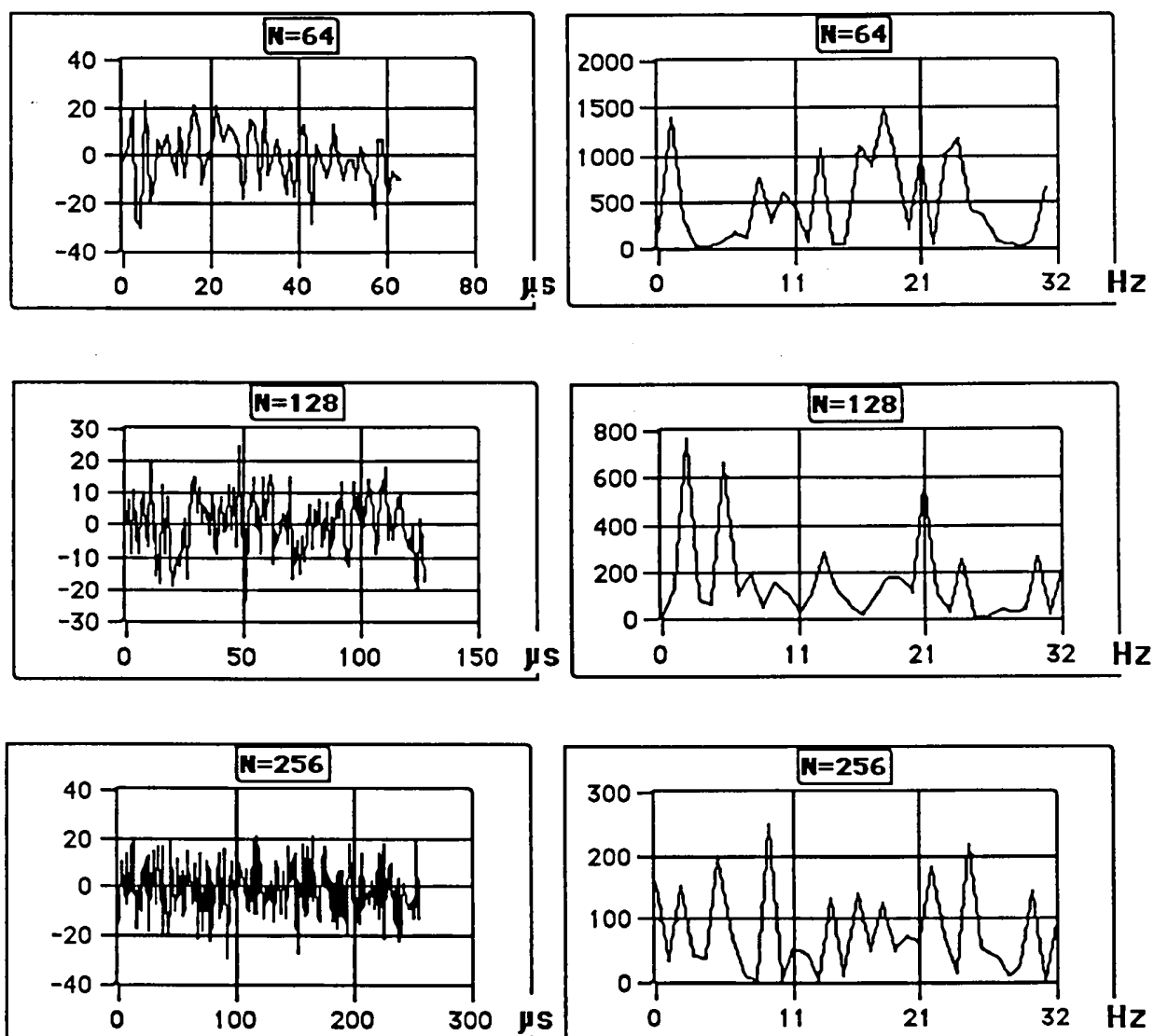


Figure 2: L'amplitude du bruit est inversement proportionnelle à n

A partir de deux conclusions précédentes, nous montrons que le rapport signal sur bruit est inversement proportionnel au nombre de point n .

Voici la simulation sur un signal sinusoïdale amortie plus bruit:

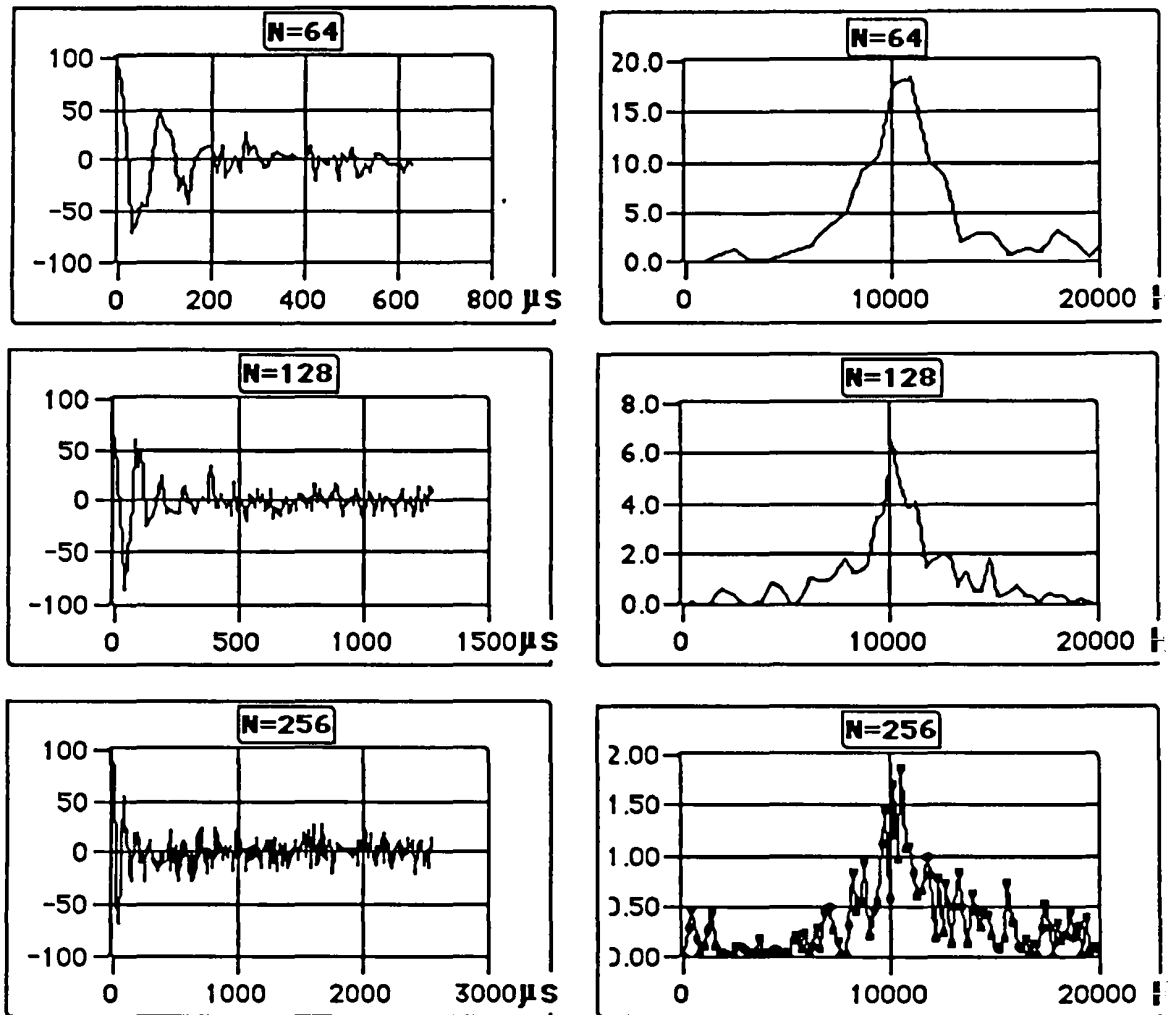


Figure 3: Le rapport signal sur bruit est inversement proportionnelle à n

BIBLIOGRAPHIE

- [ALL 75] L. Allen and J.H.Eberly
 "Optical resonance and two-level atoms"
 Wiley, New York, 1975
- [AND 74] J. B. Anderson
 "Molecular Beams and Low Density Gas Dynamics"
 Edité par P.P.Wegener (Marcel Dekker, New York), 1974
- [AND 88] U. Andresen and B. Kleibömer
 "Improved control and averaging système for microwave Fourier transform spectroscopy"
 Rev. Sci. Instrum. 59(7), July 1988 ,1088-1093
- [ASH 66] Ashkenas et Sherman
 "Rarefied Gas Dynamics" Vol II, p.94, 1966
- [AUE 80] A. Auerbach and R. McDiarmid
 "Modified pulsed valve for supersonique jet applications"
 Rev.Sci.Instrum.51(9), Sep 1980, 1273-1275
- [BAL 79] T.J.Balle, E.J.Campbell, M.R. Keenan, and W.H.Flygare
 "A new method for observing the rotational spectra of weak molecular complexes: KrHCl"
 J.Chem.Phys.71(6), Sept 1979, 2723-2724.
- [BAL1 80] T.J.Balle, E.J.Campbell, M.R. Keenan, and W.H.Flygare
 "A new method for observing the rotational spectra of weak molecular complexes: KrHCl"
 J.Chem.Phys.72(2), Jan 1980, 922-932.
- [BAL2 81] T.J.Balle and W.H.Flygare
 "Fabry-Perot cavity pulsed Fourier transform microwave spectrometer with a pulsed nozzle particle source"
 Rev.Sci.Instrum.52(1), (1981).,33-45

- [BEV 93] J.W.Bevan, A.C.Legon, and C.A.Rego
 "Pure rotational spectrum of KrHCl in the excited state (10^0) observed with a glow-discharge source in a pulsed-nozzle Fourier-transform microwave spectrometer"
 J.Chem.Phys.98(4), February 1993, 2783-2789
- [BOC 95] R. Bocquet, X. Li, L. Aimé, D. Petitprez, and D. Boucher
 "Molecular beam millimeter sidebands Fourier transform spectrometer II: Injection along the cavity axis"
 Internat. J. IR and mm. waves Vol.16, No. 2, 445-456, (1995)
- [BOU 94] D. Boucher, R. Bocquet, D. Petitprez, L. Aimé
 "Molecular beam millimeter sidebands Fourier transform spectrometer (MB-MMSBFT)
 Internat. J. IR and mm. waves Vol. 15, No 9 1481-1496, (1994)
- [BOS 82] D. Boscher, D. Goffe et R. Campargue
 Revue du Cethedec-Ondes et Signal NS82-2 (1982)
- [BUM 85] R.E.Bumgarner, C.D. Cogley and S.G.Kukolich
 "Microwave spectra of the HI-HF complex"
 Chem. Phys.Lett. Vol 122, N°6, (1985), 533-537
- [CAM 70] R. Campargue
 Thèse d'état, Paris, 1970
- [CAM1 81] E.J.Cambell, L.W.Buxton, T. J. Balle, and W. H. Flygare
 "The theory of pulsed Fourier transform microwave spectroscopy carried out in a Fabry-Perot cavité: Static gas"
 J.Chem.Phys.74(2), (1981), 813-828.
- [CAM2 81] E.J.Campell, L.W.Buxton, T.J.Balle, M.R.Keenan, and W.H.Flygare
 "The gas dynamics of a pulsed supersonic molecular source as observed with a Fabry-Perot cavité microwave spectrometer"
 J.Chem.Phys.74(2), (1981), 829-840

- [CAM1 93] Edward J. Campbell
 "Inversion of time domain signals from a Balle-Flygare type microwave spectrometer"
 Rev. Sci. Instrum. 64(8), August 1993 , 2166-2172
- [CAM2 93] Edward J. Campbell and Frank J. Lovas
 "Experimental studies of line shapes from a Balle-Flygare spectrometer"
 Rev. Sci. Instrum. 64(8), August 1993 , 2173-2178
- [CHA 79] J. Chaiken, T. Benson, M. Gurnick and J.D. McDonald
 "Quantum beams in single rovibronic state fluorescence of blacetyl"
 Chem. Phys. Lett, Vol 61, n° 1, February 1979, 195-198
- [CHE 91] Weidong CHEN
 "Technique d'hétérodynage dans l'infrarouge lointain"
 Rapport de thèse, Université de Lille I (1991)
- [DRE 86] H. Dreizler
 "Experiences with microwave Fourier transform spectroscopy of molecular gases",
 Molecular Physics, Vol 59, No1, septembre 1986, 1-28
- [EKK 76] J.Ekkers and W. H. Flygare
 "Pulsed microwave Fourier transform spectrometer"
 Rev. Sci. Instrum. Vol.47, No. 4, April 1976 , 488-454
- [EYR] L.Eyraud, G.Grange, H.Ohanessian
 "Théorie et technique des antennes"
- [GEN 77] W.R.Gentry and C.F.Giese
 "Resolved single-quantum rotational excitation in HD+He collisions: First results from a unique pulsed molecular beam apparatus"
 J.Chem.Phys.67(11), Dec,1977, 5389-5391
- [GER 91] T. C. Germann, T. Emilsson, and H.S. Gutowsky
 "Dependence of $\chi_a(^{14}\text{N})$ and $\chi_a(^{83}\text{Kr})$ for the Kr-HCN dimer"

J.Chem.Phys.95(9), November 1991, 6302-6308

- [GRA 91] J.-U. Grabow, N. Heineking, and W. Stahl
"A Molecular Beam Microwave Fourier Transform (MB-MWFT) Spectrometer with an Electric Discharge Nozzle"
Z. Naturforsch, 46a, July 1991 ,914-916
- [GRA 92] J.-U. Grabow
Rapport de thèse, Kiel, 1992, P105
- [GRA 93] Daniel J. Graham, Scott M. Hurst, and Jing-Chen Luo
"Emission spectroscopy of nitrogen in a supersonique discharge. Evidence of excited neutral nitrogen clusters"
J.Chem.Phys.98(4), 15 February 1993, 2564-2567
- [GUT 85] H. S. Gutowsky, Carl Chuang, John D. Keen, T. D. Klots, and Tryggvi Emilsson
"Microwave rotational spectra, hyperfine interactions, and structure of the hydrogen fluoride dimers"
J.Chem.Phys.83(5), September 1985, 2070-2077
- [HEN 92] J.F. Henninot
"Spectroscopie infrarouge dans un jet supersonique
Rapport de thèse, Université de Lille I (1992)
- [KEE 80] M.R. Keenan, E.J. Cambell, T.J. Balle, L.W. Buxton, T.K. Minton, P.D. Soper, and W.H. Flygare
"Rotational spectra and molecular structures of ArHBr and KrHBr"
J.Chem.Phys.72(5), Mar, 1981, 3070-3080
- [KIR 92] I. W. Kirkman and P.A. Buksh
"Data acquisition and control using National Instruments "LabVIEW" software"
Rev. Sci. Instrum. 63(1), January 1992 , 869-872

- [LOV 87] F.J.Lovas and R.D.Suenram
"Pulsed beam Fourier transform microwave measurements on OCS and rare gas complexes of OCS with Ne, Ar, and Kr"
J.Chem.Phys.87(4), (1987), 2011-2012.
- [MAC 79] B. Macke,
"Nutation optique dans une onde stationnaire"
Optique Communication, Vol 28, n° 1, January 1979, 131-136
- [MAR 92] S. J. Martinez III, J. C. Alfano, and D. H. Levy
"The electronic spectroscopy of Amino Acides Tyrosine and Phenylalanine in a Supersonic Jet"
J. Molecular Spectroscopy 156, 1992, 421-430
- [MCG2 74] J.C.McGurk, H.Mader, R.T.Hofmann, T.G.Schmalz, and W.H.Flygare
"Transient emission, off-resonant transient absorption, and Fourier transform microwave spectroscopy"
J. Chem Phys, Vol.61, No.9, Nov,1974, 3759-3767
- [MIZ 83] Y. Mizugai and H. Kuze
"Diode-Laser Spectroscopy of Supersonic Free jets"
Appl.Phys. B32, 43-47, (1983)
- [NEL 86] D.D. Nelson, G.T. Fraser, K.I. Peterson, K. Zhao, W. Klemperer,
F.J. Lovas and R.D. Suenram
"The microwave spectrum of the K=0 states of Ar-NH₃"
J.Chem.Phys.85(10), Nov, 1986, 5512-5518
- [RIZ 85] T. R. Rizzo, Y. D. Park, and D. H. Levy
"A molecular Beam of Tryptophan"
J. Am. Chem. Soc. 107, 1985, 277-278
- [ROH 80] F.Rohart and B. Macke,
"Optical nutation in a gaussian beam resonator"
J. Physique, 41 (1980), 837-844

- [RON 78] W. Ronald Gentry
"Ten-microsecond pulsed molecular beam source and a fast ionization detector"
Rev.Sci.Instrum.49(5), 595-600, May, 1978.
- [SCH 78] R. H. Schwendeman
"Transient effects in microwave spectroscopy"
Ann.Rev. Phys. Chem. 29, (1978), 537-558
- [SHO 78] R.L.Shoemaker
"Laser and Coherence Spectroscopy"
Edited by J.I.Steinfeld, New York, (1978), 197-371
- [SMA 74] R. E. Smalley, B. L. Ramakrishna, D. H. Levy, and L. Wharton
"Laser spectroscopy of supersonic molecular beams: Application to the NO₂ spectrum"
J.Chem Phys Vol.61, No.10, Nov, 1974, 4363-4364
- [SMA 75] R. E. Smalley, L. Wharton, and D. H. Levy
"The fluorescence excitation spectrum of rotationally cooled NO₂"
J.Chem Phys, Vol.63, No.11, December 1975, 4977-4989
- [STE 88] Stewart E. Novick
"Determination of the structure of OCS-CO₂"
J.Chem.Phys.88(2), Jan. 1988, 687-690
- [STR 91] Wieslaw J. Stryjewski
"Macintosh/ LabVIEW based control and data acquisition system for a single photon fluorometer"
Rev. Sci. Instrum. 62(8), August 1991, 1921-1925
- [SUC 63] M.Sucher and J. Fox
"Handbook of microwave measurements", Vol II
Edited by Polytechnic Press, New York, 1963

- [SUE 89] R.D. Suenram, F.J.Lovas, G.T.Fraser, J.Z. Gillies, and C.W.Gilles
"Microwave Spectrum, Structure, and Electric Dipole Moment of Ar-CH₃OH"
Journal of Molecular Spectroscopy, 137, (1989), 127-137
- [TAR 81] L.Tarassov
"Physique des processus dans les générateurs de rayonnement optique
cohérent"
édition MIR.MOSCOU (1981)
- [YAS 91] Yasuhiro OHSHIMA, Minoru LIDA and Yasuki ENDO
"Observation of the pure rotational spectra of the ArOH and ArOD complexes
by a Fourier-transform microwave spectrometer"
J.Chem.Phys.95(9), November 1991, 7001-7003
- [YAS 92] Yasuhiro OHSHIMA, and Yasuki ENDO
"Structure of C₃S Studied by pulsed-Discharge-Nozzle Fourier-Transform
Microwave Spectroscopy"
Journal of Molecular Spectroscopy, 153, (1992), 627-634
- [YAS 93] Yasuhiro OHSHIMA, and Yasuki ENDO
"Fourier-transform microwave spectroscopy of the HCCN radical.
Determination of the hyperfine coupling constants"
J.Chem.Phys.98(9), May 1993, 6618-6623

REALIZATION OF FABRY-PEROT CAVITY FOURIER TRANSFORM MICROWAVE SPECTROMETER

The pulsed Fourier transform microwave spectroscopy carried out in a Fabry-Perot cavity has gained world wide acceptances because of his high resolution and high sensitivity. It combines the principles of Fourier transform microwave spectroscopy with a standing wave Fabry-Perot cavity and a pulsed supersonic molecular beam, which are considered as a powerful tool for resolving hyperfine structures and studying the complexe of Van der Waals.

It consists of 4 major parts:

- the supersonic molecular beam and the pump system;
- the Fabry-Perot cavity of low loss and large-sized (40 cm mirror diameter);
- the electronic section which uses the technique of heterodyne receiver of very low noise, working between 2 to 18 GHz;
- the command and control section with the Labview language which synchronize all the systems and execute the signal processing.

The realization of an electric discharge nozzle allows us to observe low J rotational transitions in highly excited vibrational states.

Some applications of molecular spectroscopy are presented: the rotational spectra of $(\text{CH}_3)_3\text{N}$, $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCN}$.

Key Words

Supersonic molecular beam

Fourier transform

Fabry-Perot cavity

Microwave

Heterodyne receiver

LabVIEW

REALISATION D'UN SPECTROMETRE MICRO-ONDE A TRANSFORMEE DE FOURIER EN JET SUPERSONIQUE

Les spectromètres micro-onde à transformée de Fourier en jet supersonique sont réputés pour leur haute résolution et leur grande sensibilité. Ils combinent la technique de spectroscopie de transformée de Fourier en cavité Pérot-Fabry à la technique de jet supersonique, qui nous permet entre autres de résoudre la structure hyperfine et d'étudier les complexes de Van der Waals.

La réalisation d'un tel spectromètre consiste en 4 parties principales:

- la production du jet supersonique et pompage;
- le résonateur de type Pérot-Fabry à faibles pertes et de grandes dimensions (diamètre des miroirs 40 cm);
- la partie électronique utilisant un récepteur hétérodyne bas bruit, opérant entre 2 et 18 GHz;
- la partie informatique en langage Labview pour le séquençage de l'expérience et le traitement du signal;

L'utilisation d'une décharge électrique dans le jet nous a permis d'observer des transitions de rotation à faible J dans des états excités de vibration.

Enfin quelques applications spectroscopiques sont présentées. Elles concernent l'analyse des spectres de rotation de $(\text{CH}_3)_3\text{N}$, $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCN}$.

Mots Clés

Jet supersonique

Micro-onde

Transformée de Fourier

Récepteur hétérodyne

Cavité Pérot-Fabry

LabVIEW

REALISATION D'UN SPECTROMETRE MICRO-ONDE A TRANSFORMEE DE FOURIER EN JET SUPERSONIQUE

Les spectromètres micro-onde à transformée de Fourier en jet supersonique sont réputés pour leur haute résolution et leur grande sensibilité. Ils combinent la technique de spectroscopie de transformée de Fourier en cavité Pérot-Fabry à la technique de jet supersonique, qui nous permet entre autres de résoudre la structure hyperfine et d'étudier les complexes de Van der Waals.

La réalisation d'un tel spectromètre consiste en 4 parties principales:

- la production du jet supersonique et pompage;
- le résonateur de type Pérot-Fabry à faibles pertes et de grandes dimensions (diamètre des miroirs 40 cm);
- la partie électronique utilisant un récepteur hétérodyne bas bruit, opérant entre 2 et 18 GHz;
- la partie informatique en langage Labview pour le séquençage de l'expérience et le traitement du signal;

L'utilisation d'une décharge électrique dans le jet nous a permis d'observer des transitions de rotation à faible J dans des états excités de vibration.

Enfin quelques applications spectroscopiques sont présentées. Elles concernent l'analyse des spectres de rotation de $(\text{CH}_3)_3\text{N}$, $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCN}$.

Mots Clés

Jet supersonique

Transformée de Fourier

Cavité Pérot-Fabry

Micro-onde

Récepteur hétérodyne

LabVIEW

REALIZATION OF FABRY-PEROT CAVITY FOURIER TRANSFORM MICROWAVE SPECTROMETER

The pulsed Fourier transform microwave spectroscopy carried out in a Fabry-Perot cavity has gained world wide acceptances because of his high resolution and high sensitivity. It combines the principles of Fourier transform microwave spectroscopy with a standing wave Fabry-Perot cavity and a pulsed supersonic molecular beam, which are considered as a powerful tool for resolving hyperfine structures and studying the complexe of Van der Waals.

It consists of 4 major parts:

- the supersonic molecular beam and the pump system;
- the Fabry-Perot cavity of low loss and large-sized (40 cm mirror diameter);
- the electronic section which uses the technique of heterodyne receiver of very low noise, working between 2 to 18 GHz;
- the command and control section with the Labview language which synchronize all the systems and execute the signal processing.

The realization of an electric discharge nozzle allows us to observe low J rotational transitions in highly excited vibrational states.

Some applications of molecular spectroscopy are presented: the rotational spectra of $(\text{CH}_3)_3\text{N}$, $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCN}$.

Key Words

Supersonic molecular beam

Microwave

Fourier transform

Heterodyne receiver

Fabry-Perot cavity

LabVIEW