

Jan 2000 5355

N° D'ORDRE : 2273

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

en

LASERS, MOLÉCULES

RAYONNEMENT ATMOSPHERIQUE

par

Dominique PRIEM



APPLICATIONS DE LA SPECTROSCOPIE MILLIMÉTRIQUE :

ANALYSE DE LA FORME DES RAIES D'ABSORPTION DE MOLÉCULES ATMOSPHERIQUES

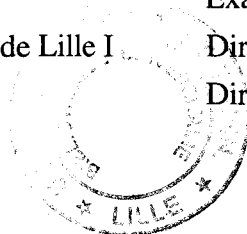
(OZONE, VAPEUR D'EAU...).

DÉTERMINATION DE LA STRUCTURE GÉOMÉTRIQUE DU CHLOROFORME ET DU

CYANOSILANE.

Soutenue le 26 Juin 1998 devant la Commission d'Examen

M. F. ROHART	Professeur à l'Université de Lille I	Président de jury
MM. A. PERRIN	Directeur de Recherche CNRS, Paris XI	Rapporteur
M. A. BARBE	Professeur à l'Université de Reims	Rapporteur
M. R. R. GAMACHE	Professeur à l'Université du Massachussets, Lowell	Rapporteur
MM. I. MERKE	Docteur d'Etat, RWTH, Aachen	Examineur
M. J. M. COLMONT	Maître de Conférences à l'Université de Lille I	Directeur de Thèse
M. G. WLODARCZAK	Professeur à l'Université de Lille I	Directeur de Thèse



Remerciements

Le travail présenté dans cette thèse a été réalisé au laboratoire de physique des lasers, atomes et molécules, unité associée au CNRS (URA 249) dirigée par le Professeur P. Glorieux que je remercie de m'avoir accueilli dans son laboratoire.

Mes remerciements vont tout d'abord à Monsieur Colmont, Maître de conférences et à Monsieur Wlodarczak, Professeur qui ont assuré la direction de cette thèse, qui s'est déroulée grâce à eux dans de bonnes conditions.

Je remercie Monsieur Demaison, Directeur de recherches CNRS de m'avoir accueilli dans son équipe et de m'avoir permis de participer à plusieurs projets du laboratoire comme celui de l'Agence Spatiale Européenne qui a fait l'objet de cette thèse.

Je voudrais remercier Monsieur le Professeur Stähl et son équipe de m'avoir si bien accueilli dans son laboratoire de l'Université d'Aix la Chapelle, dont je garderai de très bons souvenirs. Et je remercie tout particulièrement Ilona Merke, Docteur es sciences physiques d'avoir été toujours très disponible et d'avoir accepté de juger ce travail.

Mes remerciements vont également à Monsieur le Professeur Rohart qui me fait l'honneur de présider le jury. Je lui suis reconnaissant pour les nombreuses discussions que nous avons eues au cours de ce travail et pour l'aide précieuse qu'il m'a apportée lors de l'étude théorique des phénomènes d'élargissement et de rétrécissement des profils de raie.

Je suis également gré à Madame Perrin, Directeur de recherches CNRS avec qui j'ai eu l'occasion de travailler lors de ce projet de l'ESA et qui a accepté de juger ce travail.

Je remercie aussi Monsieur le Professeur Gamache et Monsieur le Professeur Barbe d'avoir accepté de rédiger un rapport sur ce travail.

La molécule de cyano silane qui a fait l'objet d'une partie de ce travail a été synthétisée à Wuppertal. Je remercie le Professeur Bürger et Monsieur Jerzembeck pour la synthèse de ce composé. Je leurs adresse également mes remerciements pour m'avoir accueilli pendant quelques jours là-bas et de m'avoir renseigné sur cette synthèse et sur la manipulation des silanes.

Au laboratoire, j'ai travaillé avec Agnès Bauer, Robin Bocquet, Ali Boudou, Jean Cosleou, Pascal Dréan, Laurent Margules, Denis Petitprez. Je les remercie tous et leur adresse mes salutations amicales.

Enfin, je ne saurais oublier Monsieur Lapauw et son équipe pour l'aide qu'ils m'ont apporté lors de la mise en place de l'expérience de mesure d'élargissement collisionnel et pour les nombreuses interventions rapides et efficaces.

Je voudrais remercier également l'équipe de l'atelier de mécanique pour l'aide précieuse qu'ils ont apporté lors de la réalisation de la cellule d'absorption. Je remercie tout particulièrement Monsieur Lecluse pour la réalisation des plans et pour son précieux savoir-faire concernant la réparation du matériel hyperfréquence. Je salue également l'ensemble du personnel de l'UFR et du laboratoire.

Sommaire

Introduction générale.....	7
-----------------------------------	----------

PARTIE I

Chapitre A Théorie sur les formes de raie.....	11
---	-----------

I. Loi de Beer- Lambert :	14
--	-----------

II. Le facteur de forme de raie $g(\nu, \nu_0)$:	17
---	-----------

<i>II.1. Elargissement naturel :</i>	<i>17</i>
--	-----------

<i>II.2. Elargissement Doppler :</i>	<i>18</i>
--	-----------

<i>II.3. Elargissement par pression :</i>	<i>20</i>
---	-----------

II.3.1. Elargissement par un gaz perturbateur :	21
---	----

II.3.2. Déplacement de la fréquence centrale d'absorption par pression :	22
--	----

<i>II.4. Autres sources d'élargissement :</i>	<i>23</i>
---	-----------

II.4.1. Elargissement par saturation :	23
--	----

II.4.2. Elargissement par chocs sur les parois de la cellule :	24
--	----

<i>II.5. Forme induite par ces sources d'élargissement :</i>	<i>25</i>
--	-----------

III. Etude de la forme de Voigt :	25
--	-----------

<i>III.1. Expressions empiriques de la forme de Voigt :</i>	<i>26</i>
---	-----------

<i>III.2. Développements en série et expression approchée le long du profil :</i>	<i>29</i>
---	-----------

III.2.1. Forme de Humlicek :	29
------------------------------------	----

III.2.2. Forme de Humlicek modifiée par Kuntz :	30
---	----

<i>III.3. Intercomparaison entre les différents modèles de Voigt :</i>	<i>31</i>
--	-----------

IV. Rétrécissement du profil de raie :	33
---	-----------

<i>IV.1. Rétrécissement dû à un changement de vitesse des molécules absorbant le rayonnement:</i>	<i>34</i>
---	-----------

IV.1.1. Modèle de diffusion moléculaire:	34
--	----

IV.1.2. Modèle des collisions " douces " de Galatry :	35
---	----

IV.1.3. Modèle des collisions " dures " de Rautian et Sobel'man.....	36
--	----

IV.1.4. Intercomparaison entre les modèles de Galatry et de Rautian et Sobel'man:	37
---	----

IV.1.5. Ajustement de la forme de Galatry :	37
---	----

<i>IV.2. Le processus de relaxation dépend de la vitesse relative:</i>	<i>38</i>
--	-----------

IV.2.1. Modèle théorique de Berman et Pickett (BP)	39
--	----

IV.2.2. Interprétation phénoménologique de la dépendance en vitesse:	40
--	----

IV.2.3. Intercomparaison entre les modèle de dépendance en vitesse et de changement de vitesse :	41
--	----

V. Asymétrie des profils de raie :	41
---	-----------

<i>V.1. Explications possibles de l'asymétrie de la forme de raie :</i>	<i>42</i>
---	-----------

V.2. Ajustement de l'asymétrie :	43
V.3. Influence de l'asymétrie de la raie sur les valeurs de sa largeur et du rétrécissement de Dicke :	44
VI. Modélisation de l'élargissement et du rétrécissement de Dicke:	45
VI.1. Modèle de Anderson-Tsao-Curnutte ATC :	46
VI.2. Modèle de Bonamy.	48
VI.3. Valeurs théoriques des élargissements pour les molécules étudiées :	49
VI.3.1. Méthode utilisée par R.R. Gamache :	49
VI.3.2. Méthode utilisée par J.P. Bouanich :	49
VI.4. Détermination théorique du rétrécissement de Dicke :	50
VI.4.1. Modèle de la diffusion moléculaire :	50
VI.4.2. Modèle de la dépendance en vitesse du taux de relaxation :	51
Bibliographie :	53
Chapitre B Etude expérimentale des formes de raie.....	55
I. " Les " spectromètres :	57
I.1. les sources de rayonnement :	58
I.2. Les cellules d'absorption :	60
I.2.1. La cellule refroidie :	60
I.2.1.1. Réalisation :	61
I.2.1.2. Système de refroidissement :	61
I.2.1.3. Repérage de la température :	61
I.2.1.4. Mesure de la pression :	64
I.2.1.5. La transpiration thermique :	64
I.2.1.6. L'adsorption	66
I.2.2. Cellule chauffée :	66
I.3. Système de détection de la ligne d'absorption :	66
I.4. Supports de source et de détecteur :	67
I.5. Mode opératoire :	67
II. Nature des gaz étudiés et fabrication de l'ozone :	67
III. Acquisition du signal d'absorption :	68
III.1. Pilotage des instruments :	68
III.2. Procédure d'enregistrement	69
III.3. Analyse des signaux :	69
III.4. Méthodes d'ajustement du profil de raie:	70
IV. Détermination de la forme de raie.	71
V. Détermination des coefficients de dépendance en Température et en Pression:	71

V.1. Coefficient de dépendance en Pression :	72
V.2. Coefficient de dépendance en Température.....	73
V.3. Estimation de l'incertitude sur les paramètres :	73
Bibliographie :	75
Chapitre C Résultats expérimentaux.....	77
I. Transition $J = 8 \leftarrow 7$ de N_2O :	79
I.1. Coefficients d'élargissement avec N_2 et O_2 :	79
I.2. Etudes antérieures :	80
I.3. Dépendance en Température des coefficients d'élargissement.	82
I.4. Coefficient de rétrécissement :	83
II. Transition $J = 3 \leftarrow 2$ de CO :	86
II.1. Coefficients d'élargissement par N_2 , O_2 et autoélargissement.	86
II.2. Dépendance en Température des coefficients d'élargissement.....	88
II.3. Comparaison avec une mesure en Transformée de Fourier :	90
II.4. Coefficients de rétrécissement :	91
III. Transition $J = 34_{2,32} \leftarrow 34_{1,33}$ de O_3 :	93
III.1. Coefficients d'élargissement par N_2 , O_2 et autoélargissement.	93
III.2. Comparaison avec une mesure en Transformée de Fourier:	100
III.3. Dépendance en Température des coefficients d'élargissement.	100
III.4. Coefficient de rétrécissement :	102
IV. Transitions $J = 5_{1,4} \leftarrow 4_{2,2}$ de $H_2^{16}O$ et $J = 3_{1,3} \leftarrow 2_{2,0}$ de $H_2^{18}O$:	105
IV.1. Coefficients d'élargissement par pression avec N_2 et O_2 :	105
IV.2. Etudes antérieures :	106
IV.3. Dépendance en Température des coefficients d'élargissement.	107
Bibliographie :	111

PARTIE II

Chapitre A Analyse de spectres rotationnels.

Application à la détermination de la structure géométrique de toupies symétriques.....	115
--	-----

I. Hamiltonien de rotation H_{rot} :	117
<i>I.1. Développement du Hamiltonien pour une toupie symétrique</i>	117
<i>I.2. Développement du Hamiltonien pour une molécule asymétrique :</i>	118
II. Interaction quadripolaire électrique :	120
III. Détermination de la structure moléculaire	121
<i>III.1. La structure effective r_0</i>	123
<i>III.2. La structure de substitution "r_s"</i>	123
<i>III.3. La structure r_m^p</i>	124
<i>III.4. Les structures moyennes :</i>	124
<i>III.5. Conclusion :</i>	125
Bibliographie :	127
Chapitre B Aspects expérimentaux	129
I. Instrumentation :	131
<i>I.1. Spectromètre millimétrique à détection superhétérodyne (PhLAM)</i>	131
<i>I.2. Spectromètre millimétrique à détection bolométrique (PhLAM)</i>	131
<i>I.3. Spectromètre à transformée de Fourier en jet supersonique (Institut für Physikalische Chemie d'Aix la Chapelle)</i>	132
II. Molécules étudiées :	132
<i>II.1. Le cyanosilane SiH_3CN</i>	132
II.1.1. Détails expérimentaux :	134
II.1.2. Analyse du spectre :	134
II.1.3. Structure expérimentale :	135
<i>II.2. Le Chloroforme $CHCl_3$</i>	135
II.2.1. Détails expérimentaux :	136
II.2.2. Analyse du spectre :	136
II.2.3. Structure expérimentale :	137
Bibliographie :	139
Chapitre C Le cyanosilane SiH_3CN	141
Chapitre D Le chloroforme $CHCl_3$	181
Conclusion générale	221

Introduction générale.

La composition de l'atmosphère terrestre dépend d'un ensemble de processus physiques et chimiques dont l'équilibre est très sensible aux perturbations. Au cours de ces vingt dernières années des travaux ont eu pour objectif de mieux comprendre la physico-chimie de l'atmosphère en vue de prévoir les effets de la pollution d'origine humaine ou les phénomènes météorologiques. La surveillance des principales espèces chimiques présentes à l'état de trace revêt une importance fondamentale, ainsi que toute variation dans le temps et dans l'espace de leurs profils de concentration.

L'exploitation des observations recueillies par les sondeurs basés sur la spectroscopie moléculaire nécessite une connaissance précise des paramètres caractéristiques de l'absorption d'un gaz (intensité et fréquence centrale d'absorption) mais aussi de ceux liés à la forme de la figure d'absorption, au profil de la raie. A l'heure actuelle, les coefficients d'élargissement par l'air et dans une moindre mesure, leurs dépendances en température, sont les principales causes d'erreur dans l'analyse des figures d'absorption atmosphérique donc, à travers les méthodes d'inversion, dans l'obtention des profils de concentration des molécules.

Une étude effectuée au LPPM⁽⁴⁾, pour le compte de l'Agence Spatiale Européenne (ESA), a mis en évidence un manque d'informations ou des imprécisions, dans les principales bases de données spectroscopiques utilisées pour le dépouillement des observations en atmosphère. Malgré les progrès réalisés dans la qualité des calculs théoriques d'élargissement collisionnel, les études expérimentales, malgré leurs imprécisions, restent actuellement indispensables.

Dans le cadre d'un contrat avec l'ESA, impliquant trois autres laboratoires européens (DLR⁽¹⁾, PhLAM⁽²⁾, Ife⁽³⁾, LPPM⁽⁴⁾) nous avons procédé à une étude expérimentale des élargissements collisionnels entre 200 GHz et 500 GHz des transitions $J=8\leftarrow 7$ de N_2O , $J=3\leftarrow 2$ de CO , $J=34_{2,32}\leftarrow 34_{1,33}$ de O_3 , $J=5_{1,4}\leftarrow 4_{2,2}$ de $H_2^{16}O$ et $J=3_{1,3}\leftarrow 2_{2,0}$ de $H_2^{18}O$.

(1) Institut für Optoelectronik, Deutsche Forschungsanstalt für Luft- und Raumfahrt (Munich).

(2) Laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules (Lille).

(3) Institut of Remote Sensing (Brème).

(4) Laboratoire de Photophysique Moléculaire (Paris XI).

La première partie de ce travail porte sur l'analyse des formes de raie. Nous rappelons les différents phénomènes d'élargissement conduisant à la forme expérimentale de la raie, et abordons la modélisation du profil observé. Nous mettrons en évidence que la forme de Voigt couramment utilisée avec la technologie employée, ne s'accorde pas avec la figure observée au centre de la raie. La prise en compte d'un effet de rétrécissement et parfois d'un phénomène d'asymétrie rendent parfaitement compte de la figure expérimentale. Nos résultats expérimentaux sont finalement comparés aux valeurs publiées pour des transitions aux règles de sélections voisines, et, peut-être plus intéressant, confrontés aux calculs théoriques effectués par R.R. Gamache et J.P. Bouanich à partir du formalisme complexe du modèle de Robert et Bonamy. Pour les transitions de l'ozone et du monoxyde de carbone, des études expérimentales d'élargissement, par transformée de Fourier, ont été effectués au DLR⁽¹⁾ dans le cadre du même contrat et permettent une intercomparaison intéressante des divers résultats.

Dans la deuxième partie de ce rapport nous aborderons l'aspect plus traditionnel de l'analyse des spectres micro-ondes : celui du repérage en fréquence des raies, avec pour finalité la détermination précise de la structure moléculaire à l'équilibre. Une telle structure exige la connaissance de tous les états de vibration. En l'absence de telles informations, on accède à la structure géométrique à partir des constantes de rotation des variétés isotopiques. Nous présenterons dans ce travail différentes méthodes d'approches de la structure à l'équilibre, en les appliquant aux molécules symétriques de chloroforme CHCl_3 et de cyanosilane SiH_3CN .

Partie I, Chapitre A
Aspect théorique des formes de raie.

La spectroscopie est un moyen très fiable pour étudier la constitution des mélanges gazeux, comme ceux des atmosphères planétaires ou des milieux interstellaires. A partir de l'étude des spectres d'émission et d'absorption et plus particulièrement à partir de la forme des raies constituant ce spectre, il est possible de déterminer les espèces présentes, leurs concentrations (pressions partielles) et même la température du milieu environnant. Le spectre d'une molécule est caractéristique de celle-ci mais sa forme dépend de paramètres extérieurs comme la pression et la température.

Les formes de raie observées dépendent également des interactions entre molécules et des propriétés physiques intrinsèques à celles-ci. Nous verrons dans ce chapitre que les collisions entre molécules induisent des déformations du profil de raie comme des déplacements en fréquence, de l'élargissement et du rétrécissement. L'étude de ces phénomènes permet de remonter aux propriétés des collisions et d'analyser les potentiels d'interaction intermoléculaire.

Dans la première partie de ce chapitre, nous rappellerons les différentes sources d'élargissement du profil de raie comme les élargissements naturel, Doppler ou collisionnel. Nous verrons alors que les profils d'absorption peuvent, en première approximation, être décrits par le profil de Voigt qui est la convolution d'un profil de Gauss et d'un profil de Lorentz. Nous présenterons alors la dépendance de la forme de raie en fonction des paramètres expérimentaux (Température et Pression).

Dans un deuxième temps, nous introduirons les notions de rétrécissement et de déformation (asymétrie) du profil de raie. La forme de Voigt couramment utilisée pour décrire le profil d'absorption suppose que les effets Doppler et collisionnel sont indépendants. Nous montrerons alors que leurs dépendances peuvent induire un rétrécissement et une asymétrie du profil de raie modélisés par Galatry et par Rautian.

Enfin, nous caractériserons l'influence du choix du profil de raie (Voigt ou Galatry) et de l'asymétrie sur la détermination de la largeur collisionnelle.

I. Loi de Beer- Lambert :

L'interaction du rayonnement avec la matière peut se traduire par une absorption énergétique. Elle peut être uniforme selon la fréquence du rayonnement, c'est l'absorption « continue ». Mais elle peut également être très localisée autour d'une fréquence ν_0 ; elle est alors dite « résonante ». C'est ce type d'absorption que nous étudierons. Lorsque la fréquence du rayonnement est proche de la fréquence de transition entre deux états d'une molécule, il y a absorption de ce rayonnement autour de cette fréquence.

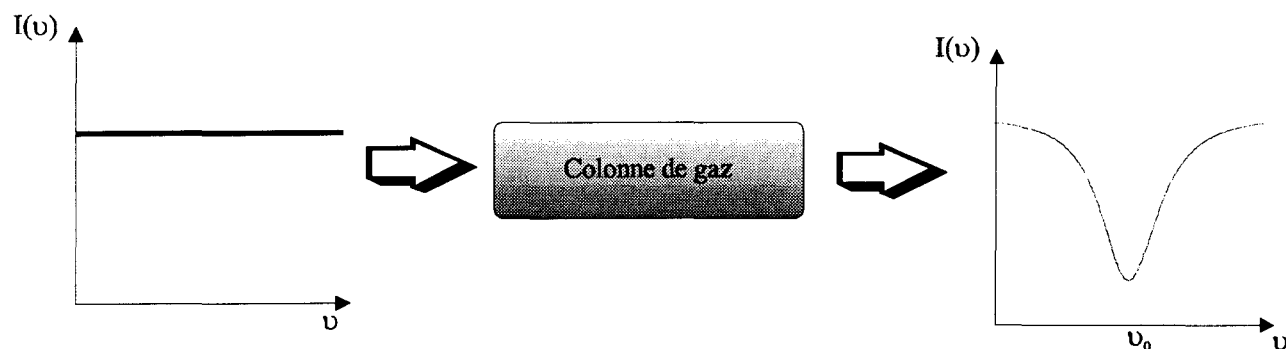


Figure I-1 Transmission d'un rayonnement à travers une colonne de gaz.

L'énergie $I(\nu)$ transmise à travers une colonne de gaz à basse pression (quelques mTorr) (voir Figure I-1) peut être décrite par la loi de Beer-Lambert :

$$I(\nu) = I_0 \cdot e^{-k(\nu) \cdot \ell} \quad (\text{I-1})$$

où I_0 est l'intensité du rayonnement incident à l'entrée de la cellule d'absorption ; c'est également celle arrivant sur le détecteur si l'on considère que la puissance absorbée par la cellule et les fenêtres est négligeable ; ℓ est la longueur parcourue par le rayonnement au sein du gaz absorbant le long de la direction de propagation (généralement la longueur de la cellule).

$k(\nu)$ est le coefficient d'absorption du gaz qui dépend de la fréquence ν et de la pression P de ce gaz. Ce coefficient contient l'information sur la forme du profil d'absorption. Dans notre domaine de fréquences, le coefficient d'absorption peut s'écrire :

$$k(\nu) = S' \cdot g(\nu, \nu_0) \quad (\text{I-2})$$

où S' s'exprime en fonction des paramètres moléculaires par :

$$S' = \frac{8\pi^3 Nf}{3ckT} |\mu_{ij}|^2 \nu_0^2 \quad (\text{I-3})$$

- où
- f : la fraction de molécules présentes dans l'état d'énergie bas de la transition.
 - N : le nombre de molécules absorbantes par unité de volume.
 - k : la constante de Boltzmann.
 - T : la température absolue.
 - c : la célérité de la lumière.
 - μ_{ij} : élément de matrice moment dipolaire correspondant à la transition entre les niveaux d'énergie i et j .
 - ν_0 : la fréquence centrale d'absorption.
 - $g(\nu, \nu_0)$: le facteur de forme de raie dont la surface est normalisée à 1.

On définit l'intensité absolue de la raie ou intensité intégrée sur l'ensemble du domaine d'absorption par :

$$S' = \int_0^\infty k(\nu) d\nu \quad (\text{I-4})$$

Si on considère maintenant une forme de raie $g(\nu, \nu_0)$ purement lorentzienne, l'application de (I-4) donne :

$$S' = \frac{8\pi^3}{3ckT} f |\mu_{ij}|^2 \nu_0^2 N \quad (\text{I-5})$$

la quantité $S = \frac{S'}{N}$, intensité relative de la raie, est une quantité introduite dans les bases de données spectroscopiques.

Toujours dans le cas d'une forme de Lorentz, c'est à dire à pression élevée, et à la fréquence centrale d'absorption :

$$g(\nu_0, \nu_0) = \frac{1}{\pi \Delta\nu_L} \quad (\text{I-6})$$

où $\Delta\nu_L$ est la demi-largeur à mi-hauteur de la raie, que nous définirons par la suite. Pour un gaz pur, aux pressions auxquelles on travaille, et en négligeant tout autre phénomène, cette largeur de raie est proportionnelle à la pression : $\Delta\nu_L = \gamma P$ (γ est le coefficient d'élargissement collisionnel).

En tenant compte des relations (I-3) à (I-6), le maximum d'absorption peut s'écrire, en admettant que $\frac{N}{P} = \frac{1}{kT}$:

$$k(\nu_0) = C \frac{S}{T\gamma} \quad (\text{I-7})$$

où C est un coefficient numérique qui dépend des unités retenues.

à T=296 K :

$$k(\nu_0) = 3,1131 \cdot 10^{20} \frac{S}{\gamma} \quad (\text{I-8})$$

avec S en $\text{cm}^{-1}/(\text{molecule} \cdot \text{cm}^{-2})$
 γ en MHz /Torr
 $k(\nu_0)$ en cm^{-1}

Le Tableau I-1 donne les coefficients d'absorption maximum à 296 K pour les transitions moléculaires étudiées, et pour une forme purement Lorentzienne.

		CO	O ₃	N ₂ O	H ₂ ¹⁶ O	H ₂ ¹⁸ O
γ	MHz/Torr	3,5	3,5	4	18	18
S*	$\text{cm}^{-1}/\text{mol cm}^{-2}$	$8,21 \cdot 10^{-23}$	$6,38 \cdot 10^{-23}$	$3,14 \cdot 10^{-23}$	$9,10 \cdot 10^{-23}$	$9,55 \cdot 10^{-25}$
$k(\nu_0)$	cm^{-1}	$7,38 \cdot 10^{-3}$	$5,67 \cdot 10^{-3}$	$2,44 \cdot 10^{-3}$	$1,57 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$

* données issues de la base de données HITRAN 96.

Tableau I-1 Coefficients d'absorption maximums.

Si l'énergie transmise à travers la colonne de gaz reste très petite (quelques %), l'épaisseur optique $k(\nu) \cdot \ell$ est petite et l'on peut effectuer un développement limité de l'expression de Beer-Lambert (I-1) :

$$I = I_0 \left(1 - k(\nu) \cdot \ell + \frac{1}{2} [k(\nu) \cdot \ell]^2 - \dots \right) \quad (\text{I-9})$$

Cette approximation appelée approximation du chemin optiquement mince n'est cependant pas toujours justifiée. Ainsi dans le cas de molécules possédant un moment dipolaire μ très grand (quelques Debyes) ou dans le cas de l'étude de l'autoélargissement (N très grand), cette

approximation n'est pas recevable. Le Tableau I-2 donne l'erreur commise en remplaçant dans l'équation (I-1), la valeur de l'exponentielle par son développement au 1^{er} ordre. Δ correspondant à la différence de l'expression exacte et de l'expression approchée par rapport à l'expression exacte.

	CO	N ₂ O	O ₃	H ₂ ¹⁶ O	H ₂ ¹⁸ O
$k(\nu_0) \cdot \ell$	0,211	0,254	0,216	0,142	0,088
Δ en %	2,6	3,8	2,7	1,1	0,4

Tableau I-2 Erreur commise avec l'expression approchée de Beer-Lambert.

Comme nous pouvons le constater, l'erreur maximale commise en utilisant l'approximation linéaire de Beer-Lambert est de 3,8 %. Nous pouvons encore considérer le milieu comme « optiquement mince » et utiliser l'approximation linéaire sans commettre d'erreur importante.

Cependant, nous avons utilisé l'expression de Beer-Lambert sans faire d'approximation, mais cette méthode suppose une connaissance précise du coefficient d'absorption au centre de raie $k(\nu_0)$.

II. Le facteur de forme de raie $g(\nu, \nu_0)$:

La forme de raie $g(\nu, \nu_0)$ observée en spectroscopie d'absorption résulte de différents phénomènes que l'on peut classer en deux catégories : les phénomènes homogènes et inhomogènes. Si le processus conduisant à l'absorption du rayonnement est le même pour toutes les molécules, il est dit homogène ; dans le cas contraire il est dit inhomogène.

Dans cette partie, nous indiquerons les différentes causes possibles d'élargissement du profil de raie. Puis, nous montrerons que leurs ordres de grandeur dans notre gamme de fréquences, permettent de considérer que le profil de raie est lié uniquement à l'effet Doppler et à l'élargissement collisionnel.

II.1. *Elargissement naturel :*

Le profil de raie observé possède une largeur de raie minimum en dessous de laquelle il n'est pas possible de descendre. Cette largeur résulte de la probabilité d'émission spontanée non nulle qui limite la "durée de vie" dans l'état d'énergie le plus haut si l'on considère que la

molécule est isolée de toute interaction avec le rayonnement électromagnétique et de toutes autres molécules.

Pour une molécule ayant un moment dipolaire de l'ordre de 1 D et considérée dans l'état fondamental de vibration et électronique, la largeur de raie naturelle est de l'ordre de 10^{-5} Hz pour un rayonnement dans la région de longueur d'onde 3 mm (10^{11} Hz) :

$$\Delta\nu_N = 10^{-5} \text{ Hz}$$

Ce phénomène de relaxation est identique pour toutes les molécules du même gaz. L'absorption ou l'émission du rayonnement est alors identique pour toutes les molécules donc l'élargissement est homogène.

Dans les domaines millimétrique et submillimétrique, cette source d'élargissement est négligeable vis à vis des autres causes que nous allons décrire.

II.2. *Elargissement Doppler :*

Il résulte de l'agitation thermique des molécules. A une température donnée, les molécules sont animées de mouvements de translation avec des vitesses réparties non uniformément, mais selon la distribution de Maxwell.

Le profil de raie associé à cette distribution de vitesses est une forme de Gauss, et a pour expression:

$$g_D(\nu, \nu_0) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{c}{\nu_0} \sqrt{\frac{m}{2kT}} \exp\left(-\frac{mc^2}{2kT} \left(\frac{\nu - \nu_0}{\nu_0}\right)^2\right) \quad (\text{II-1})$$

où m est la masse de la molécule en unité de masse atomique, T la température en Kelvin, ν_0 la fréquence centrale de la raie en Hz, c la célérité de la lumière et k la constante de Boltzmann.

On définit habituellement la largeur d'une raie comme la distance en fréquence pour la moitié de l'absorption maximale ; c'est la largeur à mi-hauteur (en pratique on donne la demi-largeur à mi-hauteur correspondant à l'appellation anglo-saxonne HWHM) (voir Figure II-2).

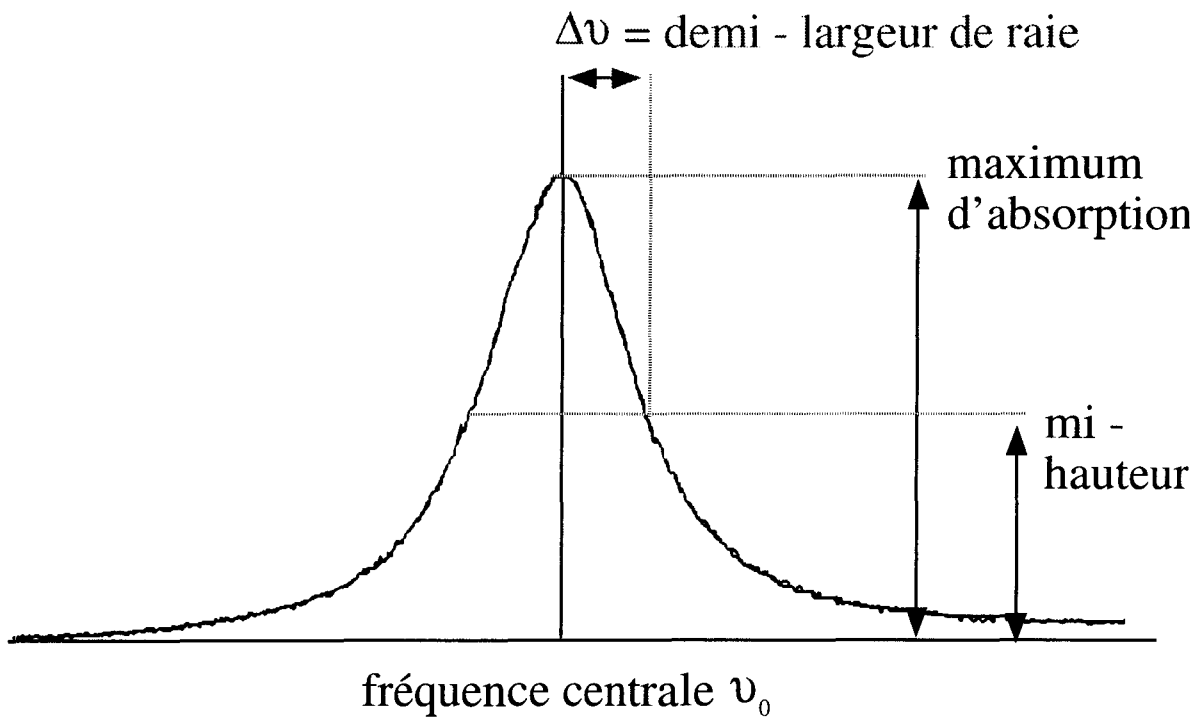


Figure II-2 demi-largeur à mi-hauteur (HWHM).

L'élargissement Doppler à mi-hauteur déduit de la relation (II-1) a pour expression :

$$\Delta\nu_D(\text{en Hz}) = \frac{\sqrt{2 \cdot k \cdot \ln 2}}{c} \nu_0 \sqrt{\frac{T}{m}} \cong 3,58113 \cdot 10^{-7} \cdot \nu_0 \cdot \sqrt{\frac{T}{m}} \quad (\text{II-2})$$

où ν_0 est exprimée en Hz.

Les valeurs de cet élargissement pour les transitions étudiées sont données dans le Tableau II-1, pour les températures extrêmes considérées.

Nom de la molécule	Fréquence de la transition en MHz	Masse molaire en uma	253 K	296 K	393 K
CO	345795,90	28,0106	372	403	464
O ₃	500434,56	47,9982	411	445	
N ₂ O	200975,26	44,0128	173	187	
H ₂ O	325152,92	18,0153		472	544
H ₂ ¹⁸ O	203409,18	20,0148		280	323

Tableau II-1 Demi-Largeur Doppler pour les molécules étudiées en kHz.

II.3. Elargissement par pression :

Une autre cause d'élargissement des raies d'absorption ou d'émission provient des collisions des molécules absorbantes entre elles ou avec les molécules d'un autre gaz environnant, dit gaz perturbateur. La probabilité de collision d'une molécule avec une autre suit une loi de distribution de Poisson.

Le profil de raie induit par ces collisions est le profil de Van-Vleck-Weisskopf qui a pour expression :

$$g_{v_{vw}}(\nu, \nu_0) = \frac{\nu_0}{\pi\nu} \left[\frac{\Delta\nu_L}{(\nu_0 - \nu)^2 + \Delta\nu_L^2} + \frac{\Delta\nu_L}{(\nu_0 + \nu)^2 + \Delta\nu_L^2} \right] \quad (\text{II-3})$$

où $\Delta\nu_L$ est défini à partir de la relation (II-4).

Dans le domaine millimétrique et submillimétrique, la fréquence centrale ν_0 du profil de raie est beaucoup plus grande que l'élargissement $\Delta\nu_L$ du profil ($\nu_0 \gg \Delta\nu_L$) et l'excursion de fréquence autour de ν_0 est suffisamment faible pour admettre que $\frac{\nu_0}{\nu} = 1$. On peut alors négliger le deuxième terme dans l'expression (II-3) ce qui conduit à l'expression du profil de Lorentz:

$$g_L(\nu, \nu_0) = \frac{1}{\pi} \left[\frac{\Delta\nu_L}{(\nu_0 - \nu)^2 + \Delta\nu_L^2} \right] \quad (\text{II-4})$$

On définit comme précédemment la demi-largeur à mi-hauteur, dite demi-largeur de Lorentz $\Delta\nu_L$.

Pour la plage de pressions rencontrées dans nos expériences (de quelques mTorr à quelques centaines de mTorr), on peut considérer que la largeur de Lorentz (ou largeur collisionnelle) pour un mélange de gaz dépend linéairement des pressions partielles des différents constituants soit :

$$\Delta\nu_L = \sum_i \gamma_{a,i}(T)P_i \quad (\text{II-5})$$

où les indices a et i représentent respectivement le gaz absorbant et l'un des gaz perturbateurs ou absorbant. P_i est la pression partielle du constituant i. $\gamma_{a,i}$ est le coefficient d'élargissement collisionnel dû aux chocs entre les molécules a et i.

On rencontre deux types de coefficient d'élargissement : $\gamma_{a,a}$ qui résulte des collisions d'une molécule avec des molécules identiques (participant à l'absorption du rayonnement), appelé coefficient d'autoélargissement, et $\gamma_{a,i}$ qui provient des collisions d'une molécule absorbante avec les molécules qui n'interviennent pas dans le processus d'absorption.

II.3.1. Elargissement par un gaz perturbateur :

Lorsque la pression de gaz perturbateur P_{pert} augmente à pression de gaz absorbant constante, le pic du profil d'absorption devient moins intense et la largeur de raie augmente de telle façon que la surface de la raie d'absorption reste constante (Figure II-3) et proportionnelle à $SP_{\text{abs}}\ell$ (où S est l'intensité absolue, P_{abs} la pression partielle du gaz absorbant et ℓ la longueur du chemin d'absorption). Pratiquement la mesure de l'aire du profil d'absorption est un bon critère pour s'assurer que la pression du gaz absorbant est constante au cours de la série d'enregistrements. Mais ceci nécessite de prendre convenablement en compte la ligne de base d'absorption.

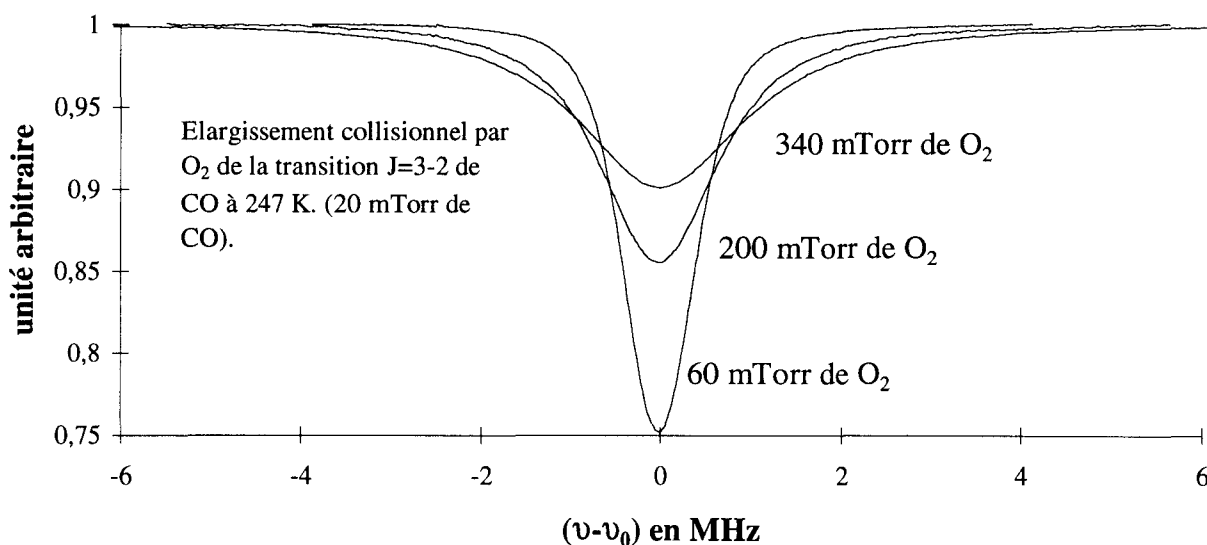


Figure II-3 Evolution de l'Elargissement du profil de raie avec la pression du gaz perturbateur.

Les coefficients d'élargissement collisionnel dépendent de la température selon la relation semi-empirique couramment admise :

$$\gamma_{a,i}(T) = \gamma_{a,i}(T_0) \left(\frac{T}{T_0} \right)^{-n} \quad (\text{II-6})$$

où T_0 est une température de référence, n est le coefficient de dépendance en température, $\gamma_{a,i}(T)$ et $\gamma_{a,i}(T_0)$ sont les coefficients d'élargissement collisionnel respectivement aux températures T et T_0 .

Cette loi en puissance, déduite de la théorie d'Anderson-Tsao-Curnutte que nous verrons par la suite, est une extension de la loi de variation de la largeur d'une raie en $T^{-1/2}$, obtenue dans le cas où on modélise le choc de deux molécules par des collisions entre « sphères dures ».

En résumé, la largeur collisionnelle du profil de Lorentz varie linéairement avec la pression (Equation (II-5)) et dépend de la température suivant une loi en puissance (Equation (II-6)).

Les coefficients d'élargissement collisionnel sont de l'ordre de grandeur de quelques MHz/Torr.

Molécules	γ MHz/Torr
CO avec N ₂	2,746
H ₂ ¹⁶ O avec N ₂	4,011

Tableau II-2 Coefficient d'élargissement collisionnel à 296 K pour deux transitions moléculaires étudiées.

II.3.2. Déplacement de la fréquence centrale d'absorption par pression :

Les collisions peuvent induire également un déplacement de la fréquence centrale ν_0 de la raie d'absorption. Ce déplacement varie linéairement avec la pression et il est modélisé mathématiquement en introduisant un terme δ dans l'expression de la forme de Lorentz (II-4) :

$$g_L(\nu, \nu_0) = \frac{1}{\pi} \left[\frac{\Delta \nu_L}{(\nu_0 - \nu + \delta)^2 + \Delta \nu_L^2} \right] \quad (\text{II-7})$$

Cet effet de déplacement de la fréquence par pression s'explique physiquement par l'introduction d'un déphasage systématique du rayonnement absorbé après interruption due aux collisions. Ce phénomène est faible (≈ 70 kHz/Torr pour N_2O avec N_2 [REG95], ≈ 30 kHz/Torr pour CO avec N_2 [TOW55]) et nos conditions expérimentales ne nous ont pas permis de le mettre en évidence.

II.4. *Autres sources d'élargissement :*

II.4.1. **Elargissement par saturation :**

Lors du mécanisme d'élargissement par collision du profil de raie, l'énergie absorbée est transformée en énergie cinétique. Si l'intensité I_0 du rayonnement incident est trop grande, les molécules du gaz absorbant n'ont pas le temps d'évacuer l'énergie absorbée entre deux chocs. Le coefficient d'absorption $k(\nu)$ dépend alors de l'intensité I_0 . Ceci entraîne une déformation du profil d'absorption. Ce phénomène a été décrit par Townes et Shawlow [TOW55]. En régime de saturation l'intensité du profil de raie décroît et la largeur de raie à mi-hauteur est multipliée par le facteur :

$$\sqrt{1 + \frac{16\pi^2 |\mu_{ij}|^2 \nu I_0 t}{3ch} 2\pi\tau} \quad (\text{II-8})$$

où t est le taux de molécules proches de l'équilibre et τ le temps moyen entre chaque collision.

Le profil de raie observé se trouve alors élargi si l'intensité I_0 augmente. Ce phénomène est observable si la puissance I_0 du rayonnement incident est supérieure à environ 1 mW/cm^2 et si la pression est telle que la largeur de raie est inférieure à 1 MHz [TOW55].

Cet élargissement par saturation n'apparaît pas dans notre étude. En effet, les sources de rayonnement utilisées (voir partie I chapitre B) ont une puissance d'émission maximale de 15 mW (Cas du carcinotron Thomson CSF 320-370 GHz) et la surface d'entrée de la cellule d'absorption est de 27 cm^2 . Comme nous le verrons dans le chapitre suivant sur les conditions expérimentales, une partie du rayonnement (environ 50%) est prélevée pour la stabilisation en fréquence de la source. En supposant que le reste de la puissance disponible entre dans la cellule, on obtient un

rapport Puissance-surface de l'ordre de $0,3 \text{ mW/cm}^2$. Par précaution nous avons utilisé les sources loin de leurs possibilités maximales d'émission.

II.4.2. Elargissement par chocs sur les parois de la cellule :

Les molécules peuvent entrer en collision avec les parois de la cellule d'absorption. Ces chocs molécule-paroi sont à l'origine d'un élargissement du profil de raie qui peut-être significatif dans le cas de pressions faibles conduisant à un libre parcours moyen λ du même ordre de grandeur que les dimensions de la cellule.

Si τ est le temps de ce libre parcours moyen pour atteindre la paroi, la largeur de raie induite par ces collisions peut-être calculée comme précédemment à partir de la relation suivante :

$$\Delta\nu_{MP} = \frac{1}{2\pi\tau} \quad (\text{II-9})$$

Mitchell et Zemansky [MIT61] donnent une estimation de τ dans le cas d'une cellule d'absorption de forme cylindrique de rayon R :

$$\tau = \frac{3R^2}{\pi^2 \bar{v}} \quad (\text{II-10})$$

où \bar{v} est la vitesse moyenne des molécules. Celle-ci dépend de l'agitation thermique et vaut:

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{m\pi}} \quad (\text{II-11})$$

Dans le cas critique où le libre parcours moyen est du même ordre de grandeur que le rayon de la cellule soit $\lambda \cong R$ on obtient l'élargissement suivant :

$$\Delta\nu_{MP} \cong \frac{7,59}{R} \sqrt{\frac{T}{m}} \quad (\text{II-12})$$

où m , la masse de la molécule, est exprimée en uma, $\Delta\nu_{MP}$ est en kHz et R en cm.

Pour une cellule d'absorption de 3 cm de rayon et pour la molécule la plus légère étudiée (CO), la largeur collisionnelle à 293K due aux chocs contre les parois est de l'ordre de grandeur de :

$$\Delta\nu_{MP} = 8 \text{ kHz}$$

Nous pouvons remarquer que cette source d'élargissement est négligeable vis à vis des autres sources que nous avons vu précédemment.

II.5. Forme induite par ces sources d'élargissement :

La forme du profil de raie observable découle des différentes sources d'élargissements vues précédemment (naturel, Doppler, collisionnel et de saturation). En première approximation, la largeur de la raie est donnée par l'expression :

$$\Delta\nu^2 = \Delta\nu_D^2 + (\Delta\nu_L + \Delta\nu_N + \Delta\nu_{MP})^2 \quad \text{(II-13)}$$

Nos conditions expérimentales n'induisent pas d'élargissement par saturation. Dans le domaine millimétrique et dans la gamme de pressions utilisées, les élargissements par collisions sur les parois et naturel sont négligeables vis à vis des largeurs collisionnelles et Doppler. Le profil d'absorption observé, est dû alors uniquement à ces deux derniers élargissements. Ces deux phénomènes sont étroitement dépendants et la forme de raie résultante ne correspond pas à la somme des deux formes de Gauss et de Lorentz mais au produit de convolution de ces profils.

$$g_V(\nu, \nu_0) = g_D(\nu, \nu_0) \otimes g_L(\nu, \nu_0) \quad \text{(II-14)}$$

III. Etude de la forme de Voigt :

Mathématiquement, ce produit de convolution s'exprime de la façon suivante :

$$g_V(\nu, \nu_0) = g_D(\nu, \nu_0) \otimes g_L(\nu, \nu_0) = \int_{-\infty}^{+\infty} g_L(\nu' - \nu_0) \cdot g_D(\nu') \cdot d\nu' \quad \text{(III-1)}$$

où les fonctions g_V , g_D et g_L sont normalisées à un.

L'équation (III-1) fait intervenir une intégration de $-\infty$ à $+\infty$ et il n'existe pas d'expression analytique de cette fonction. Il n'est donc pas possible de la déterminer exactement ; seuls des développements numériques permettent de s'en approcher.

Il existe plusieurs méthodes d'approximations que nous pouvons classer en quatre catégories :

- ① Produit de convolution dans le domaine de la transformée de Fourier.
- ② Calcul de l'intégrale à l'aide de méthode d'intégration : intégration de Gauss-Hermite.
- ③ Utilisation de développements en série et expressions approchées le long du profil.
- ④ Utilisation d'une expression empirique de la forme de Voigt.

Nous n'aborderons pas les méthodes de la transformée de Fourier ① et d'intégration de Gauss-Hermite ②.

Dans un premier temps, nous présenterons les expressions empiriques de la forme de Voigt que nous avons utilisées pour l'ajustement du profil de raie. Nous aborderons ensuite une méthode de calcul utilisant les développements en série sur différentes régions de la raie. Pour conclure cette partie, nous dresserons un tableau des différentes méthodes avec leurs écarts par rapport au profil de Voigt annoncés par les auteurs et leurs écarts sur la détermination de la largeur du profil de raie.

III.1. Expressions empiriques de la forme de Voigt :

Une méthode consiste à approcher la forme Voigt par la somme pondérée de la fonction de Lorentz et de la fonction de Gauss, à laquelle on ajoute un terme correctif.

Une infinité de fonctions de pondération sont imaginables tant qu'elles respectent les conditions aux limites à savoir : redonner la fonction de Gauss si la largeur collisionnelle $\Delta\nu_L$ tend vers 0, et la fonction de Lorentz si la largeur Doppler $\Delta\nu_D$ est négligeable. Il existe plusieurs approches empiriques de la fonction de Voigt, la première est celle de Whiting [WHI68] modifiée par la suite par Kielkopf [KIE73] puis par Olivero et Longbothum [OLI77].

Remarques :

Les développements envisagés utilisent les variables sans dimensions x et y définies de la façon suivante :

$$x = \sqrt{Ln2} \frac{v - v_0}{\Delta v_D} \quad y = \sqrt{Ln2} \frac{\Delta v_L}{\Delta v_D} \quad \text{(III-2) et (III-3)}$$

où x donne l'écart en fréquence par rapport à la fréquence centrale et y caractérise l'importance relative de l'effet collisionnel par rapport à l'effet Doppler.

Les deux expressions de Kielkopf et de Whiting utilisent une fonction de poids entre la forme de Gauss et la forme de Lorentz dont l'expression est la suivante :

$$K(x, y) = K(0, y) \{ [1 - \eta(y)] G(x) + \eta(y) L(x) \} \quad \text{(III-4)}$$

Elle est telle que l'intensité intégrée du profil de raie soit égale à $\sqrt{\pi}$. $G(x)$ et $L(x)$ sont des paramètres réduits tels que :

$$G(x) = \left[- \left(\frac{\sqrt{Ln2} x}{x_{1/2}} \right)^2 \right] \quad L(x) = \left[1 + \left(\frac{x}{x_{1/2}} \right)^2 \right]^{-1} \quad \text{(III-5)}$$

Ces deux relations (III-4) et (III-5) font intervenir un coefficient $x_{1/2}$ défini à partir de la demi-largeur à mi-hauteur du profil de Voigt et un coefficient de facteur de poids $\eta(y)$ qui diffèrent selon les auteurs :

Pour Kielkopf [KIE73] :

$$\eta(y) = \frac{yx_{1/2}}{1 + yx_{1/2}} \quad x_{1/2} = \frac{1}{2} y \left(1 + \varepsilon \ln 2 + \sqrt{(1 - \varepsilon \ln 2)^2 + 4 \ln 2 / y} \right)$$

(III-6)

avec $\varepsilon = 0,0990$

et pour Whiting [WHI68] :

$$\eta(y) = \frac{y}{x_{1/2}} \qquad x_{1/2} = \frac{1}{2} \left(y + \sqrt{y^2 + 4 \ln 2} \right)$$

(III-7)

Whiting a amélioré par la suite le modèle qu'il avait proposé en 1968, en introduisant deux coefficients c_1 et c_2 dans l'expression (III-7) :

$$x_{1/2} = \frac{1}{2} \left(c_1 y + \sqrt{c_2 y^2 + 4 \ln 2} \right)$$

avec $c_1=1,0692$ et $c_2=0,86639$.

La dernière amélioration a été apportée par Olivero et Longbothum [OLI77] en 1977, en ajoutant un terme supplémentaire à l'expression de Whiting vue précédemment, afin de mieux rendre compte de la forme de Voigt surtout dans les « ailes ».

L'expression d'Olivero et Longbothum [OLI77] est la suivante :

$$k(v) = k(v_0) \left\{ (1-r)e^{c_6 u^2} + \frac{r}{1+4u^2} + c_7 r(1-r)e^{-0,4u^{2,25}} - \frac{10}{10+u^{2,25}} \right\}$$

(III-8)

où

$$r = \frac{\Delta v_L}{\Delta v_V} \qquad \Delta v_V = \frac{1}{2} \left[c_1 \Delta v_L + \left(c_2 \Delta v_L^2 + 4 \Delta v_D^2 \right)^{\frac{1}{2}} \right]$$

$$u = \frac{v - v_0}{2 \Delta v_V} \qquad k(v_0) = \frac{S}{2 \Delta v_V (c_3 + c_4 r + c_5 r^2)}$$

avec $C_1 = 1,0692$ $C_4 = 0,447$ $C_7 = 0,016$
 $C_2 = 0,86639$ $C_5 = 0,058$
 $C_3 = 1,065$ $C_6 = 2,772$

Ces approches empiriques de la forme de Voigt sont simples et nécessitent peu de temps de calcul. Elles rendent bien compte des largeurs de raies, mais non de la forme « vraie » de Voigt.

III.2. Développements en série et expression approchée le long du profil :

Nous avons été amenés à utiliser d'autres méthodes de calcul de la forme de Voigt afin de contrôler que la forme d'Olivero et Longbothum n'introduisait pas d'erreur supplémentaire sur la détermination de la largeur de raie à mi-hauteur. Nous avons utilisé la forme développée par Humlicek [HUM82] et cette même forme modifiée par Kuntz récemment [KUN97].

III.2.1. Forme de Humlicek :

La forme de Humlicek repose sur le calcul de la fonction de probabilité complexe $W(z)$ qui a pour expression :

$$W(z) = e^{-z^2} \operatorname{erfc}(-iz) = e^{-z^2} \left(1 + \frac{2i}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-t^2} dt \right) = u(z) + iv(z) \quad (\text{III-9})$$

où $z=x+iy$ et $\operatorname{erfc}(-iz)$ est appelée fonction d'erreur complexe conjuguée.

La partie réelle $u(z)$ de $W(z)$ est la fonction de Voigt correspondant à l'absorption :

$$u(x, y) = \operatorname{Re}(W(z)) = \frac{y}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-t^2}}{y^2 + (x-t)^2} dt \quad (\text{III-10})$$

La partie imaginaire $v(x,y)$ n'est, à priori, pas nécessaire en spectroscopie car il s'agit d'un terme de dispersion. Mais nous verrons par la suite que son calcul est utile dans l'analyse des asymétries rencontrées dans des profils de raie.

Humlicek a proposé une méthode de calcul de la fonction $W(z)$ en utilisant son approximation rationnelle et en minimisant le rapport des erreurs relatives à la partie imaginaire et la partie réelle.

III.2.2. Forme de Humlicek modifiée par Kuntz :

Kuntz a repris la décomposition du profil proposée par Humlicek (Figure III-1). Le calcul de la forme des raies se fait sur quatre régions différentes correspondant au « corps » (Région 3 et 4), aux « ailes » (Région 1) et une partie intermédiaire (Région 2). Dans chaque région, le profil d'absorption de Voigt est ajusté à une expression analytique constituée du quotient de deux polynômes choisis pour optimiser la précision et le temps de calcul :

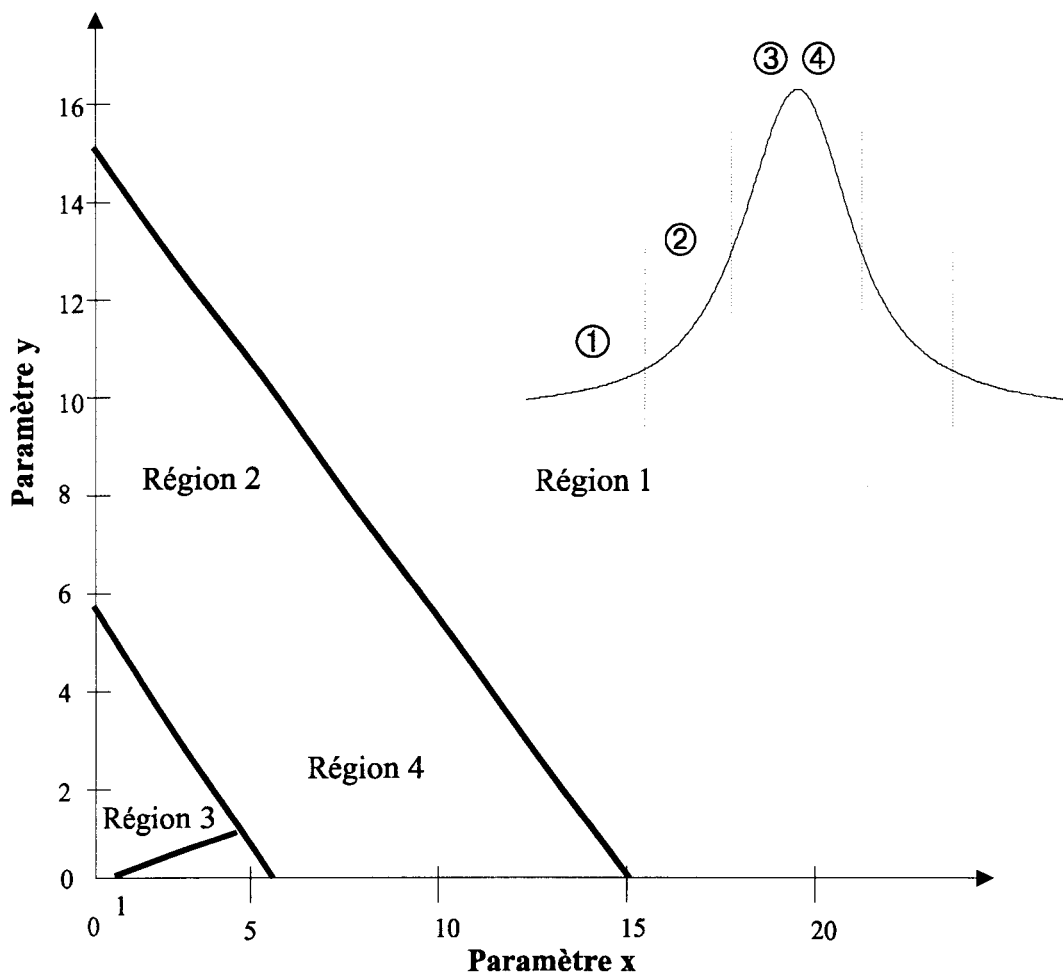


Figure III-1 Les quatre régions du profil de Humlicek dans l'espace x,y (d'après la référence [KUN97]).

Cette forme du profil de Voigt permet de s'en approcher avec une erreur relative annoncée de $2 \cdot 10^{-6}$.

III.3. Intercomparaison entre les différents modèles de Voigt :

Le tableau suivant donne l'écart sur la largeur par rapport à largeur de la forme vraie de Voigt, annoncé par les différents auteurs :

Auteurs	Méthode	Erreur relative sur la largeur du profil de Voigt
Kielkopf [KIE73]	E.E. *	0,05 %
Whiting [WHI68]	E.E.	0,01 %
Olivero et Longbothum [OLI77]	E.E.	0,02 %
Humlicek [HUM82]	A.R. *	$1 \cdot 10^{-4}$ %
Kuntz [KUN97]	A.R.	$2 \cdot 10^{-6}$ %

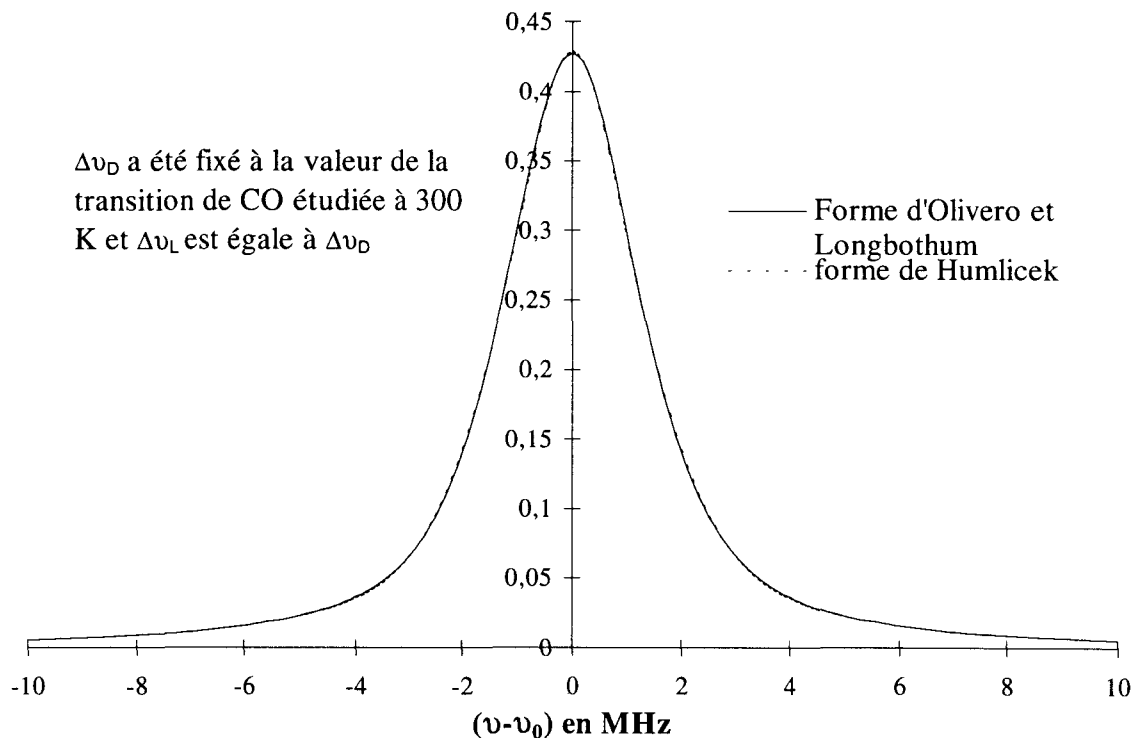
E.E. * : Expression empirique.

A.R. * : Approximation rationnelle.

Tableau III-1 Erreurs relatives sur la largeur pour différents modèles du profil de Voigt.

Pour voir l'influence du choix de l'algorithme sur la détermination de la largeur à mi-hauteur, nous avons comparé les deux formes de raie obtenues avec les algorithmes d'Olivero et Longbothum d'une part et de Humlicek d'autre part en fixant la surface de chaque forme à $\sqrt{\pi}$ et analysé les valeurs de la largeur à mi-hauteur obtenues.

La figure suivante donne la différence entre les profils de Voigt calculés avec l'algorithme d'Olivero et Longbothum et celui de Humlicek. On peut constater que la forme des résidus n'est pas aléatoire et atteint 1 %.



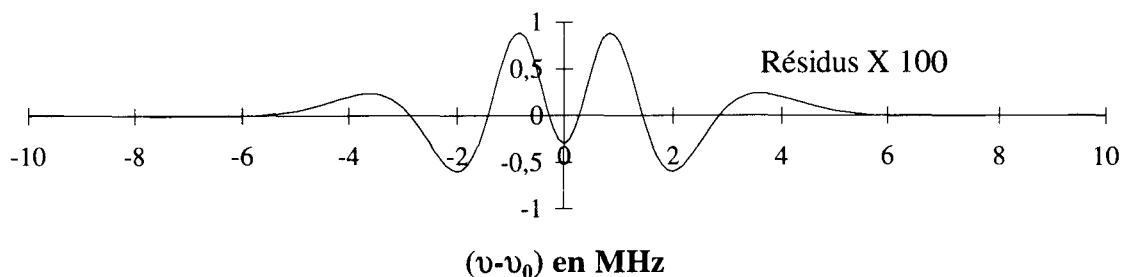


Figure III-2 Différence entre l'algorithme d'Olivero et Longbothum et celui de Humlicek. (cas de la raie de CO observée à 300 K et $\Delta\nu_L = \Delta\nu_D$).

L'utilisation de la forme d'Olivero et Longbothum pour la détermination de la largeur à mi-hauteur n'induit pas d'erreur systématique supérieure à 0,02 %, comme les auteurs l'ont bien annoncé. Mais cette forme de Voigt entraîne un motif systématique dans la courbe des résidus, supérieur au bruit expérimental (voir Figure III-2). Ce motif peut être la traduction d'un phénomène physique que le profil de Voigt ignore, comme le rétrécissement de Dicke, ou signal peut être une mauvaise prise en compte de la ligne de base d'absorption.

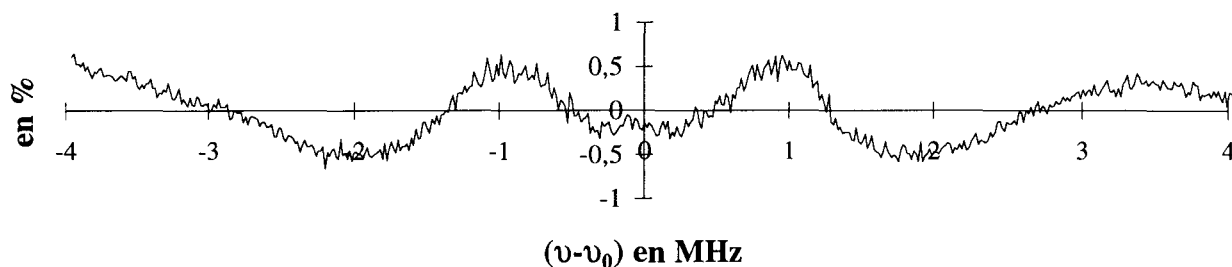


Figure III-3 Résidus obtenus avec la forme d'Olivero & Longbothum.

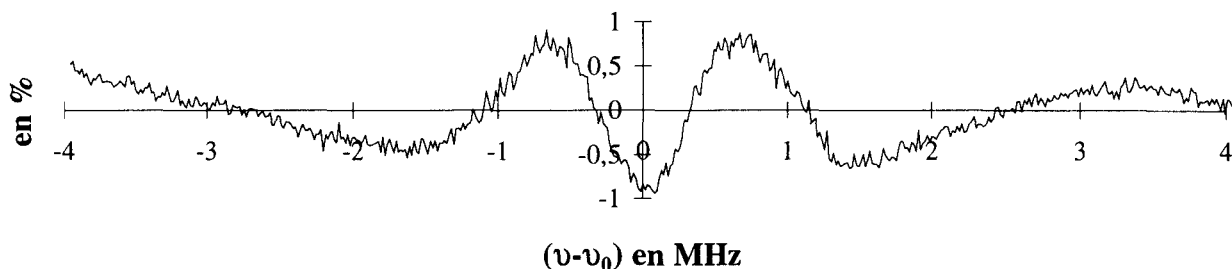


Figure III-4 Résidus obtenus avec la forme de Kuntz.

Sur la Figure III-3, on peut se rendre compte que la forme d'Olivero & Longbothum modifie le motif en forme « d'ailes de papillon » (voir Figure III-4) caractéristique du rétrécissement de Dicke que nous allons définir.

IV. Rétrécissement du profil de raie :

Jusqu'à maintenant, nous avons supposé que les effets Doppler et collisionnel étaient indépendants, ce qui nous a conduit à utiliser le profil de Voigt. Mais l'expérience révèle des écarts entre profils de raie expérimental et théorique qui ne sont explicables ni par les erreurs de mesures, ni par des sources d'élargissement non prises en compte. La courbe ci-dessous correspondant à la différence entre profil expérimental et profil de Voigt fait apparaître un motif (« ailes de papillon ») qui revient fréquemment sur l'ensemble des figures que nous avons observées. Au voisinage du centre de la raie, le profil d'absorption est plus intense et plus étroit que le profil de Voigt utilisé. On parle alors de rétrécissement du profil de raie. Ceci, nous a conduit à supposer que notre modèle de profil de raie était insuffisant et que les effets Doppler et collisionnel ne sont pas indépendants.

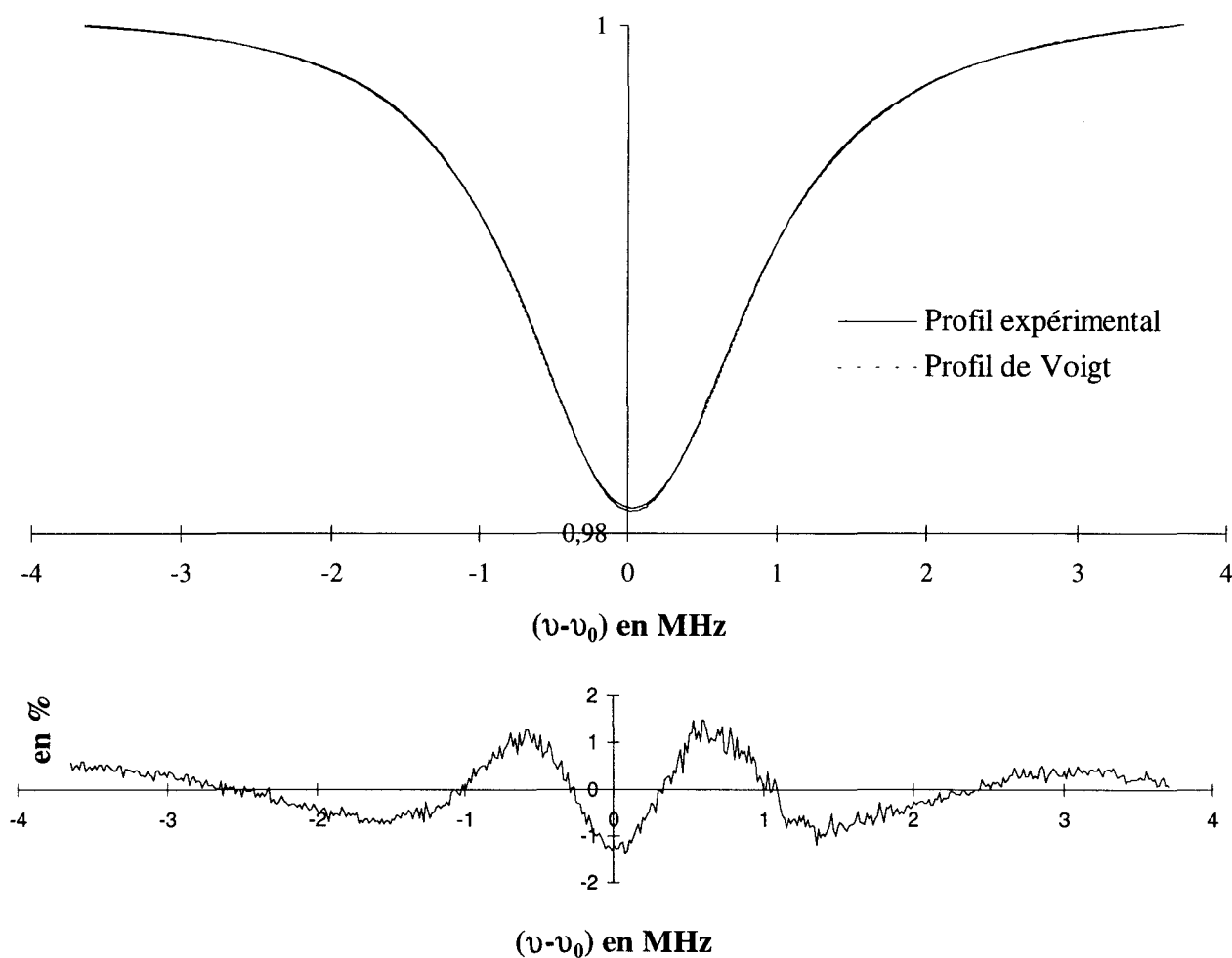


Figure IV-1 Différence entre forme expérimentale et forme de Voigt. (Elargissement de CO à 296 K, $P_{\text{abs}}=20$ mTorr et $P_{\text{N}_2}=240$ mTorr)

Ce rétrécissement du profil de raie peut s'interpréter de deux façons différentes. La première consiste à associer le rétrécissement à un effet de changement de vitesse des molécules absorbant le rayonnement lors des collisions et la seconde suppose que le processus d'absorption (ou de relaxation) dépend de la vitesse des molécules, donc que l'élargissement collisionnel est un effet inhomogène.

IV.1. Rétrécissement dû à un changement de vitesse des molécules absorbant le rayonnement:

Cette interprétation a été donnée en premier par Dicke en 1953 [DIC53]. Elle suppose que les collisions n'affectent pas l'état quantique de la molécule absorbante. La formulation de Dicke s'appuie sur la théorie de la diffusion des molécules .

IV.1.1. Modèle de diffusion moléculaire:

La façon la plus simple d'interpréter le rétrécissement du profil d'absorption est de supposer que ce phénomène découle des collisions avec changement de vitesse (module et/ou vecteur vitesse). Wittke et Dicke [WIT56] ont proposé une formulation de ce phénomène en se basant sur la théorie de la diffusion de Fokker-Planck. Il faut supposer de plus que les collisions n'induisent pas de relaxation et que la pression est suffisamment forte pour que les molécules absorbantes subissent plusieurs collisions avant de parcourir une distance équivalente à la longueur d'onde du rayonnement. La loi de diffusion des molécules obéit à une loi de distribution de Poisson conduisant au profil de Lorentz de demi-largeur à mi-hauteur :

$$\Delta\nu_{Diffusion} = \frac{2\pi D}{\lambda_0^2} \quad (IV-1)$$

où D est la constante de diffusion des molécules absorbantes, inversement proportionnelle au temps moyen entre chaque collision diffusante; λ_0 est la longueur d'onde associée à la transition. Dans ce cas, la répartition des vitesses ne suit plus la distribution de Maxwell vue précédemment et qui conduit à la forme de Gauss et à la largeur Doppler. La demi-largeur de raie à mi-hauteur est beaucoup plus petite que la largeur Doppler ; le profil résultant est alors plus étroit que le profil de Voigt. Ce phénomène existe toujours mais il est d'autant plus visible que la contribution Doppler est importante.

En supposant que l'élargissement dû aux collisions n'est pas corrélé au rétrécissement induit par le mouvement de diffusion des molécules et en posant $D = \frac{D^0}{P}$, le profil de raie peut être représenté par un profil de Lorentz de demi-largeur :

$$\Delta\nu = \left(\frac{2\pi D^0}{\lambda_0^2 P} + \sum_{i,a} \gamma_{i,a} P_i \right) \quad (\text{IV-2})$$

où $\gamma_{i,a}$ est le coefficient d'élargissement collisionnel et P_i la pression partielle du partenaire i .

Cette interprétation du rétrécissement par les mouvements de diffusion ne fait pas de différence entre les différents types de collision et en particulier n'est pas valable aux basses pressions lorsque le profil devient Gaussien.

Le comportement des molécules lors d'un choc adiabatique diffère beaucoup en fonction de leurs masses respectives. Si une molécule très lourde entre en collision avec une molécule beaucoup plus légère, sa vitesse (vecteur et/ou module) ne change quasiment pas. Il faut un grand nombre de collisions pour avoir un changement appréciable du vecteur vitesse. Mais pour une molécule plus légère, le comportement du vecteur vitesse n'est pas le même : dès la première collision, il est totalement changé; son état après le choc ne dépend pas de sa valeur avant le choc. Le premier phénomène de collision est appelé collision « douce » et le deuxième, collision « dure ». Ils correspondent tous deux aux cas extrêmes possibles des collisions.

La modélisation des collisions dites « douces » a été traitée par Galatry en 1961 [GAL61] et celle des collisions dites « dures » par Rautian et Sobel'man en 1966 [RAU67].

IV.1.2. Modèle des collisions « douces » de Galatry :

Galatry en 1961 a repris le travail de Dicke mais en y incluant l'hypothèse des collisions « douces ». Dans un premier temps, il a négligé le changement de phase de la radiation qui apparaît après chaque collision et supposé que l'effet d'une collision est si faible qu'un changement de vitesse de la molécule absorbante ne peut résulter que de nombreuses collisions.

Avec ces hypothèses, il s'est appuyé sur une fonction de probabilité de distribution des vitesses, qui tient compte de la vitesse initiale et de la durée τ nécessaire pour avoir un changement notable du vecteur vitesse. Galatry a par la suite considéré le changement de phase du rayonnement induit au moment des collisions après un temps τ et fait la même hypothèse que Dicke sur la non-

corrélation entre les changement de phase et de vitesse. Il a introduit le déplacement δ du centre de la raie et l'élargissement γ de la façon suivante :

$$g_G(\omega - \omega_0) = 2 \int_0^{\infty} \cos\left((\omega - \omega_0 - \delta)\tau\right) \cdot \exp\left[-\gamma\tau - \frac{kT}{m\beta^2 \left(\frac{\lambda_0}{2\pi}\right)^2} (\beta\tau - 1 - e^{-\beta\tau})\right] d\tau \quad (\text{IV-3})$$

où β est un coefficient qui rend compte de l'importance de la collision sur le mouvement de la molécule absorbante, il est appelé généralement « coefficient de frottement ». Il est relié au coefficient de diffusion D introduit par Dicke par :

$$\beta = \frac{1}{2\pi} \frac{kT}{mD} \quad (\text{IV-4})$$

Ce profil de raie répond aux conditions limites suivantes : si β devient très faible, donc à basse pression, on peut négliger les collisions avec changement de vitesse et le profil de raie tend vers la forme de Voigt. Si β au contraire devient très grand, donc à forte pression, il tend vers la forme de Lorentz.

IV.1.3. Modèle des collisions « dures » de Rautian et Sobel'man :

Nous venons de voir un des cas extrêmes des collisions, celles dites « douces ». La situation opposée est celle où les vitesses avant et après le choc sont sans corrélation. D'autres modèles ont été développés par Gross en 1955 [GRO55], Nelkin et Ghatak en 1964 [NEL64], Gesten et Foley en 1968 [GES68] et Rautian et Sobel'man en 1967 [RAU67] qui développent ces collisions dites « dures ». Ces derniers ont présenté un modèle complet qui tient compte des conditions limites des collisions « douces » et « dures », avec et sans corrélation entre l'état quantique de la molécule et le mouvement externe de translation de la molécule.

En supposant que la vitesse après le choc est totalement indépendante de la vitesse avant le choc, et que les vitesses après choc sont distribuées selon la loi de Maxwell-Boltzmann, Rautian et Sobel'man ont introduit l'expression suivante pour la forme de raie:

$$g_R(x) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \operatorname{Re} \left\{ \frac{W(x, y+z)}{1 - \sqrt{\pi} z W(x, y+z)} \right\} \quad (\text{IV-5})$$

avec

$$W(x, y+z) = \frac{i}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp(-t^2) dt}{x-t+i(y+z)}$$

où $z = \frac{\beta}{\gamma}$, β est le coefficient rendant compte du rétrécissement, x et y les paramètres sans dimensions vus précédemment.

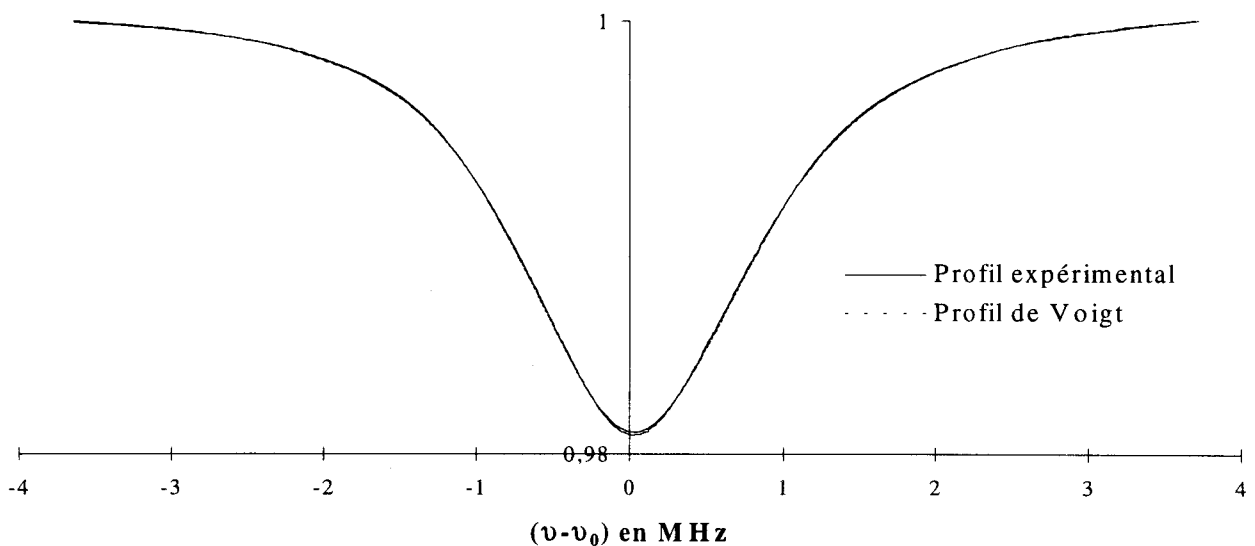
IV.1.4. Intercomparaison entre les modèles de Galatry et de Rautian et Sobel'man :

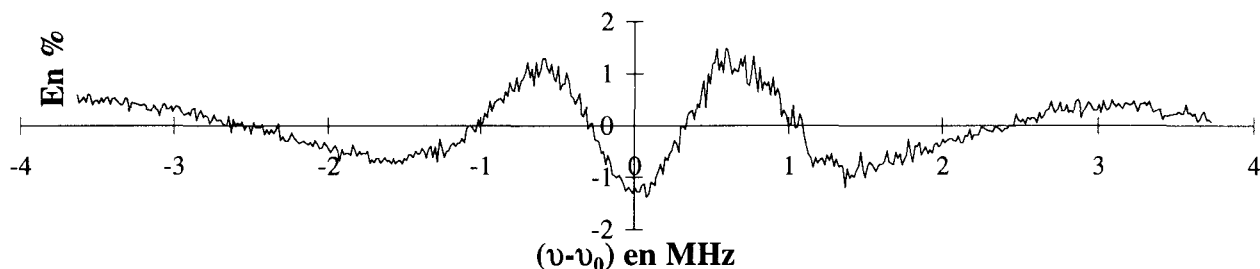
Looney [LOO87] a comparé les modèles de Galatry [GAL61] et de Rautian [RAU67] et en a conclu qu'ils étaient identiques au 1^{er} ordre d'un développement de Taylor. Le maximum de déviation ($\approx 20\%$) ne peut avoir lieu que si $\beta\tau \approx 4$, ce qui correspond à un temps tellement long que les collisions ont totalement détruit la polarisation moléculaire.

Les deux modèles conduisent à une reproduction identique du spectre expérimental. Ceci a été montré notamment par Pine en 1980 [PIN80] et par Domenech en 1995 [DOM95].

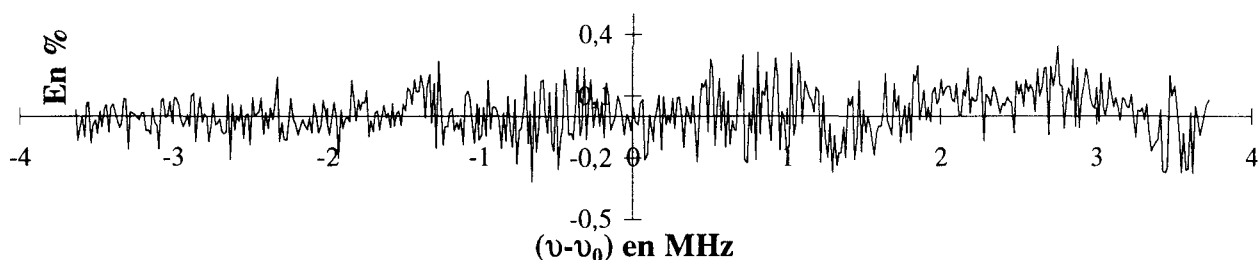
IV.1.5. Ajustement de la forme de Galatry :

Au cours de notre étude, nous avons utilisé le modèle de collisions « douces » de Galatry. L'algorithme utilisé est celui développé par P. L. Varghese et R. K. Hanson [VAR84] et permet de rendre compte de la forme des résidus observés.





Résidus en utilisant la forme de Voigt.



Résidus en utilisant la forme de Galatry.

Figure IV-2 Elargissement de CO avec N_2 à 296 K. (20 mTorr de CO et 240 mTorr de N_2).

La déformation encore visible sur la courbe des résidus après prise en compte de l'effet de rétrécissement provient comme nous le verrons par la suite d'une légère asymétrie du profil de raie.

IV.2. Le processus de relaxation dépend de la vitesse relative :

Les modèles précédents (diffusion et changement de vitesse) négligent totalement l'effet de corrélation du coefficient d'élargissement γ et du déplacement en fréquence δ avec la vitesse absolue \bar{v}_a de la molécule active. Cette dépendance a été prise en compte initialement par Berman en 1972 [BER72] puis par Shannon en 1986 [SHA86]. Ils considèrent que le processus de collision diffère d'une classe de vitesse absolue \bar{v}_a à une autre et donc que le processus est « inhomogène ».

On peut alors associer à chaque classe de vitesse un profil de Lorentz de taux de relaxation complexe $\tilde{\gamma}(\bar{v}_a) = \gamma(\bar{v}_a) + i\delta(\bar{v}_a)$ avec $\gamma(\bar{v}_a)$ le taux d'élargissement collisionnel et $\delta(\bar{v}_a)$ le taux de déplacement en fréquence pour une classe de vitesse \bar{v}_a . La forme de raie qui en résulte correspond à la superposition de tous ces profils; c'est un « profil de Voigt dépendant de la vitesse » développé par Berman [BER72]. Les dépendances en vitesse de γ et δ peuvent induire respectivement un rétrécissement et une asymétrie de la forme de raie.

IV.2.1. Modèle théorique de Berman et Pickett (BP) :

Berman en 1972 [BER72] et Pickett en 1980 [PIC80] ont proposé un traitement théorique de la dépendance en vitesse des taux de relaxation γ et δ . Ils ont modélisé l'évolution en vitesse relative des taux de relaxation par une loi en puissance de la forme :

$$\gamma(v_r) + i\delta(v_r) = \gamma(v_{r0}) \left(\frac{v_r}{v_{r0}} \right)^n + i\delta(v_{r0}) \left(\frac{v_r}{v_{r0}} \right)^m \quad (\text{IV-6})$$

où $v_{r0} = \left(\frac{2kT}{\mu} \right)^{1/2}$ est la vitesse relative la plus probable et μ la masse réduite des partenaires de collision. $\gamma(v_{r0})$ et $\delta(v_{r0})$ sont respectivement, les taux de relaxation et de déplacement en fréquence associés à la classe de vitesse relative la plus probable, n et m dépendent du potentiel d'interaction considéré.

Ce modèle est plus réaliste puisqu'il tient compte des forces intermoléculaires et de l'influence des masses des deux partenaires de collision.

Pickett [PIC80] a montré que pour une dépendance du potentiel d'interaction moléculaire en r^{-p} , où r est la distance intermoléculaire, les paramètres n et m s'expriment simplement en fonction de p .

Les taux de relaxation $\gamma(v_a)$ et $\delta(v_a)$, pour une classe moléculaire de vitesse absolue v_a , sont obtenus en effectuant la moyenne des taux $\gamma(v_r)$ et $\delta(v_r)$ sur toutes les vitesses relatives v_r :

$$\gamma(v_a) + i\delta(v_a) = \gamma(v_{r0}) \int_0^{\infty} \left(\frac{v_r}{v_{r0}} \right)^n f\left(\frac{v_r}{v_a} \right) dv_r + i\delta(v_{r0}) \int_0^{\infty} \left(\frac{v_r}{v_{r0}} \right)^m f\left(\frac{v_r}{v_a} \right) dv_r \quad (\text{IV-7})$$

où $f\left(\frac{v_r}{v_a} \right)$ est la fonction de distribution conditionnelle des vitesses relatives v_r pour un module donné des vitesses absolues v_a des molécules actives. Son développement mathématique peut être obtenu auprès des articles de Coy [COY80] et de Pickett [PIC80].

F. Kaghat [KAG95] a calculé le rapport β/γ pour différentes valeurs du rapport des masses $\lambda = \frac{m_b}{m_a}$ et en fonction du type d'interaction moléculaire (m_a est la masse de la molécule active et m_b la masse du partenaire de collision). La Figure IV-3 donne une représentation des résultats obtenus.

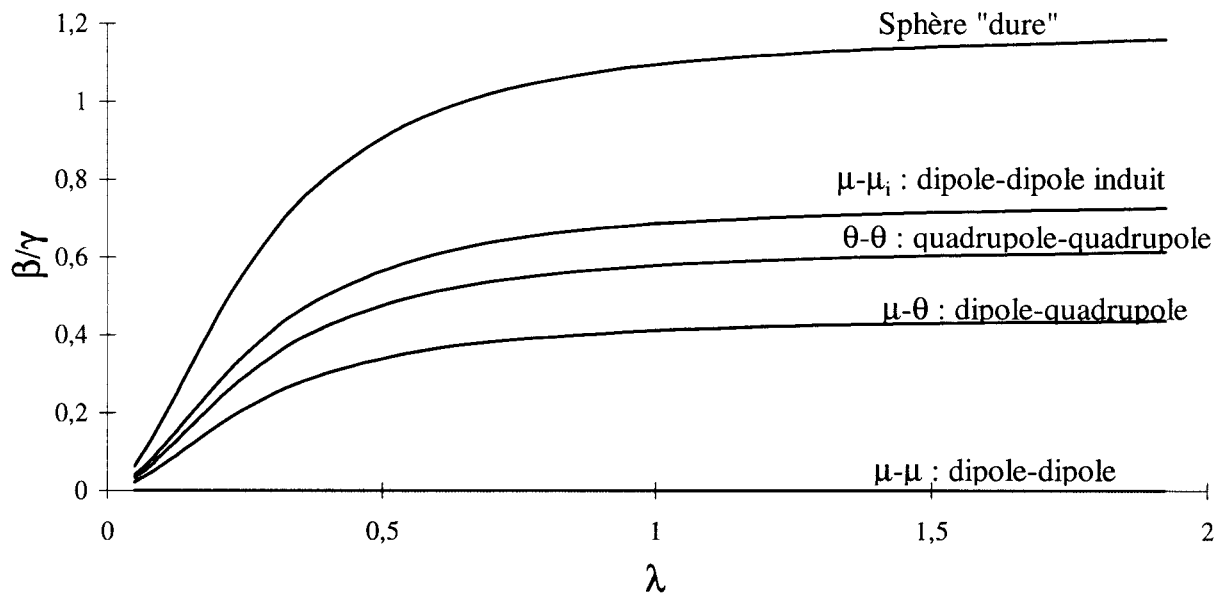


Figure IV-3 Evolution du rapport β/γ en fonction du rapport des masses λ et du type d'interaction.

Cette figure nous permet de voir que les effets de dépendance en vitesse sont fortement corrélés avec la masse relative des partenaires de collision et le type d'interaction moléculaire. On voit également que les effets de collision augmentent avec le rapport des masses λ jusqu'à une valeur de λ proche de 1, puis tendent à se stabiliser.

IV.2.2. Interprétation phénoménologique de la dépendance en vitesse :

L'expression du taux de relaxation (IV-7) conduit à des calculs relativement complexes, faisant intervenir des fonctions Γ et hypergéométriques confluentes M . Des modèles phénoménologiques approximatifs ont été développés pour analyser de façon simple les conséquences de la dépendance en vitesse. Le modèle le plus récent est celui de Rohart et al. [ROH94] qui proposent une forme quadratique du taux de relaxation :

$$\gamma(v_a) \equiv \gamma_0 + \gamma_1 \frac{v_a^2 - v_{a0}^2}{v_{a0}^2} \quad (\text{IV-8})$$

où γ_0 est le taux de relaxation pour la classe de vitesse la plus probable v_{a0} et γ_1 un paramètre qui décrit l'augmentation de la relaxation avec v_a . Dans le domaine des fréquences, γ_1 rend alors compte du rétrécissement de raie.

IV.2.3. Intercomparaison entre les modèle de dépendance en vitesse et de changement de vitesse :

A. Babay [BAB97] a procédé à une comparaison entre le modèle de collisions « douces » et le modèle de dépendance quadratique de la vitesse absolue proposé par Rohart et al [ROH94]. A partir d'un développement de Taylor au troisième ordre des taux de relaxation obtenus avec les deux modèles, il a conclu que ces deux modèles sont identiques si :

$$\beta = 3 \gamma_1 \text{ et } \gamma = \gamma_0 + \frac{\gamma_1}{2} \quad (\text{IV-9})$$

L'utilisation du modèle de dépendance en vitesse du taux de relaxation ou celui de changement de vitesse n'apporte pas de changement significatif sur l'ajustement des formes expérimentales. Par contre, il faudra être attentif à l'interprétation physique des paramètres obtenus. Les différentes causes de rétrécissement sont des processus indiscernables qui coexistent, il serait donc raisonnable de proposer un modèle qui tienne compte de ces deux phénomènes.

V. Asymétrie des profils de raie :

Pour certaines figures d'absorption, des asymétries de la forme de raie sont nettement mises en évidence en traçant la différence entre forme expérimentale et forme de Voigt. On retrouve le profil de Galatry vu précédemment mais déformé (voir Figure V-4).

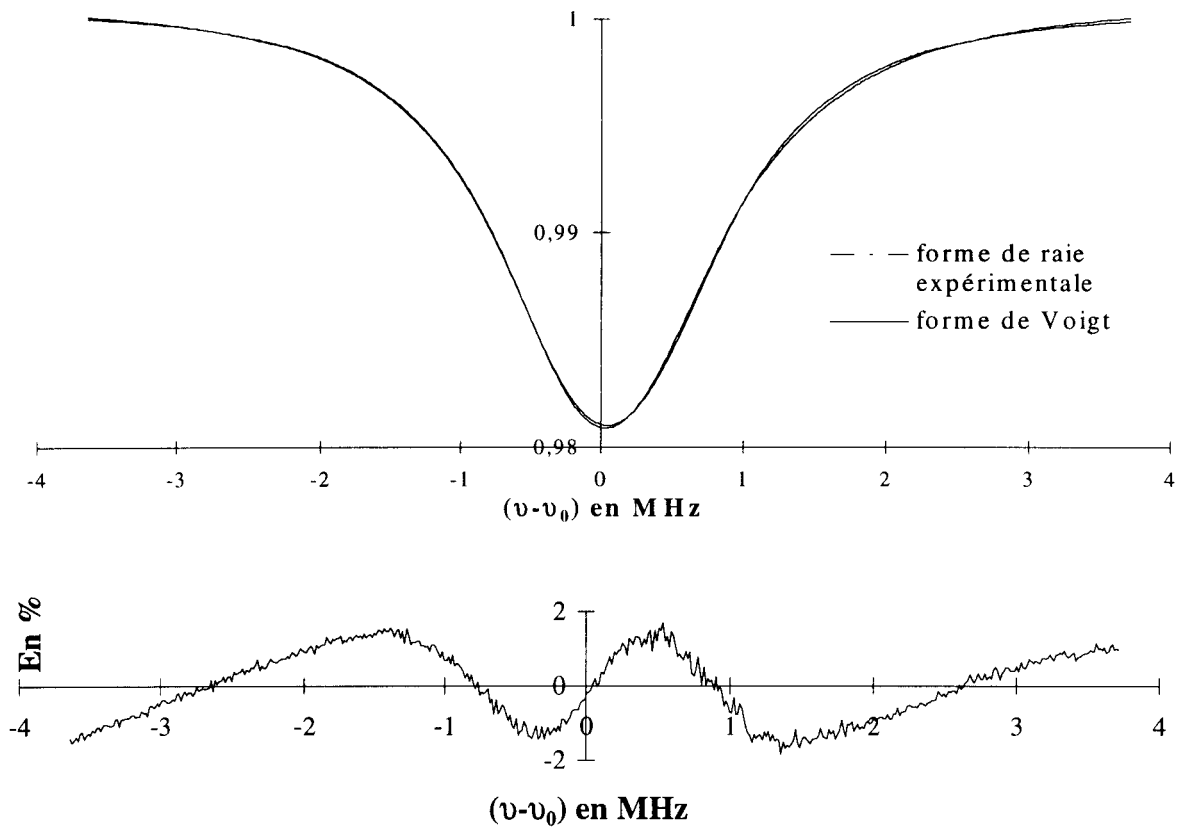


Figure V-4 Profils de raie expérimental, de Voigt et différence entre les deux.
CO avec N₂ à 296 K. (20 mTorr de CO et 240 mTorr de N₂).

V.1. Explications possibles de l'asymétrie de la forme de raie :

Différentes interprétations de ces asymétries sont possibles ; elles sont regroupées dans le Tableau V-1 avec les auteurs les ayant observées ou prédites.

Auteurs.	Explication possible de l'asymétrie.
[RAU67]	Corrélation entre la vitesse et le changement d'état de la molécule lors de la collision.
[MAR84]	le temps de la collision n'est pas négligeable par rapport au temps entre deux collisions.
[FRA86]	Recouvrement des profils d'absorption. (peu probable dans notre cas)
[BER72] [WAR74]	La section efficace de collisions dépend de la vitesse.
[PIC80] [SHA86]	Nature expérimentale
[PIN94] [PIN80]	- Réflexions multiples de l'onde électromagnétique sur les parois.
[NER75]	- Déformation de la ligne de base.
[MAR84]	- adsorption du gaz par les parois.....

Tableau V-1 Causes d'asymétrie possibles.

L'asymétrie observée, nous laisse penser à une déformation de type expérimental. Les asymétries prédites par les modèles de Rautian [RAU67] ou par Pickett [PIC80] se manifestent respectivement par un déplacement du centre de la raie plus important ou moins important que le centre de gravité du profil. Ces déformations doivent évoluer linéairement avec la pression. Or, nous n'observons pas systématiquement de déformation, et de façon accidentelle elle disparaît. Pine [PIN94] donne une explication à ce phénomène en l'attribuant à une modification de la ligne de base entre l'enregistrement du spectre et celui de la ligne de base seule.

V.2. Ajustement de l'asymétrie :

Pour remédier à cela, nous avons choisi d'associer la dissymétrie observée à une courbe de dispersion (voir Figure V-5). On a supposé que la déformation provenait d'un effet d'indice ou d'une variation de la ligne de base entre les enregistrements du spectre avec et sans gaz absorbant. La courbe de dispersion a été obtenue en utilisant la partie complexe $v(z)$ de la fonction de probabilité $W(z)$ vue précédemment dans l'algorithme de Humlicek. La suppression de l'asymétrie se fait en ajustant un paramètre α d'amplitude de dispersion, tel que :

$$W(z) = u(z) + i\alpha v(z) \quad (\text{V-1})$$

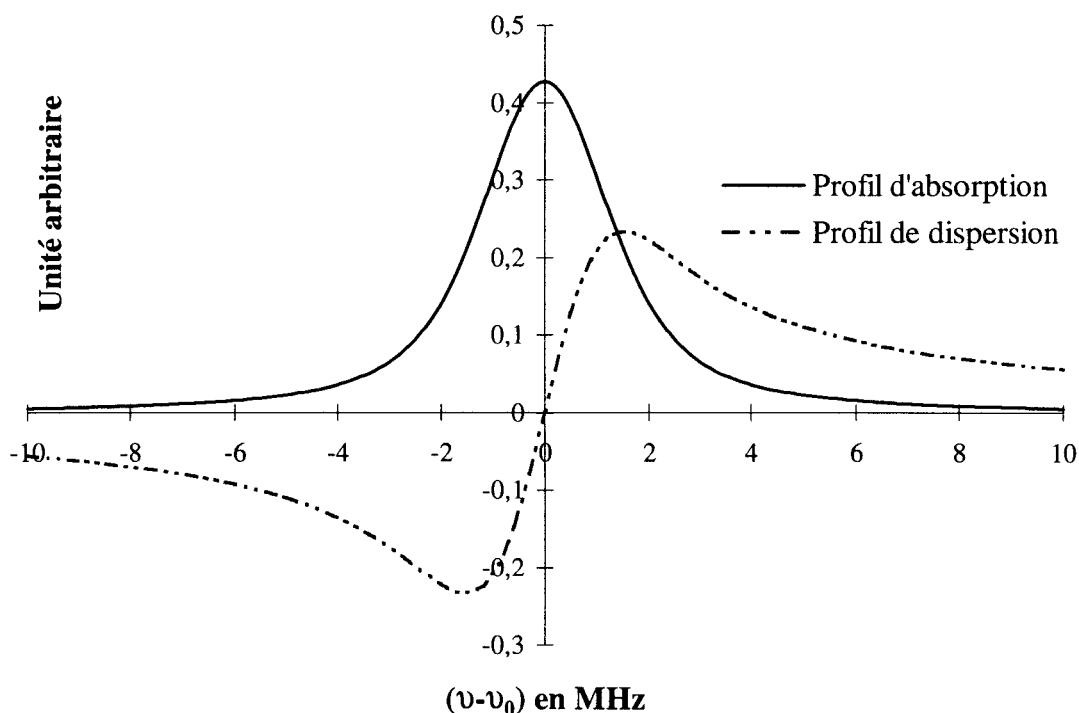


Figure V-5 Profils d'absorption et de dispersion obtenus à partir de l'algorithme de Humlicek.

Les résidus obtenus après suppression de cette asymétrie et du phénomène de rétrécissement de Dicke sont alors équivalents au bruit expérimental (voir Figure V-8). On peut constater un bruit un peu plus important au niveau des « deux bosses » de Galatry correspondant à un bruit de fréquence provenant de l'expérience. Les trois figures ci-dessous illustrent cette évolution des courbes de résidus, avec la prise en compte successive des effets d'asymétrie et de rétrécissement.

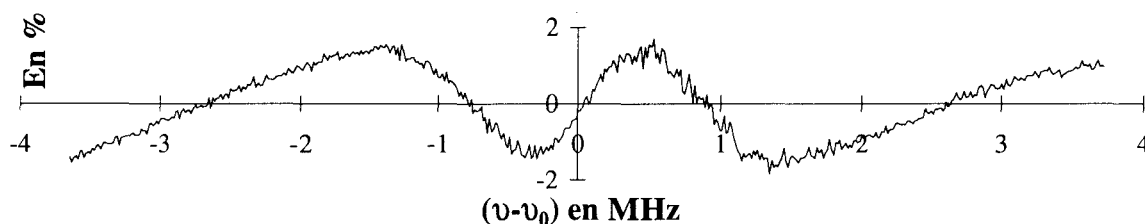


Figure V-6 Résidus avec une forme de Voigt.

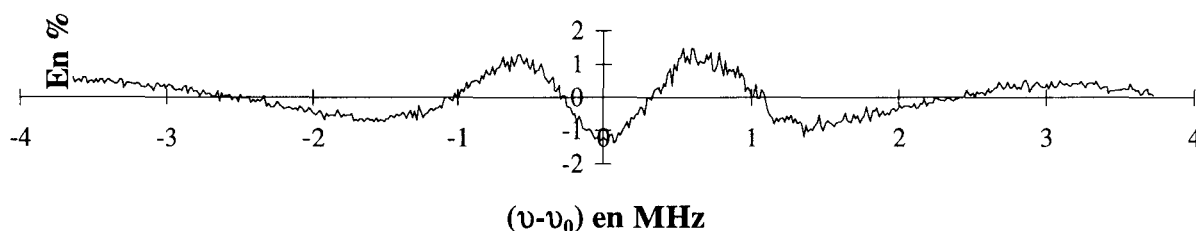


Figure V-7 Résidus après suppression de l'asymétrie.

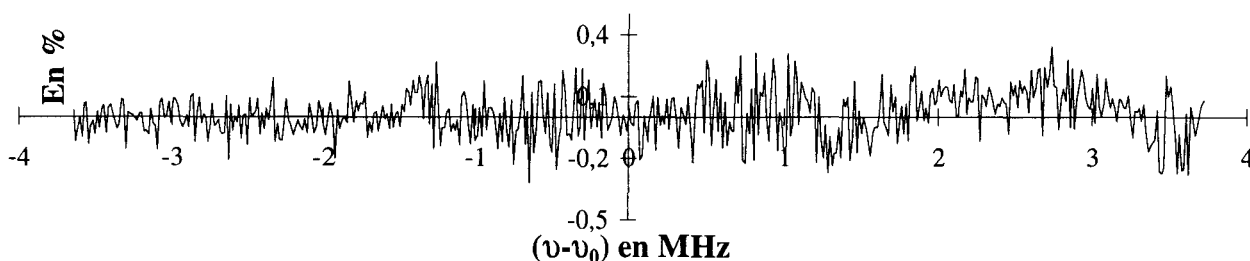


Figure V-8 Résidus après suppression de l'asymétrie et prise en compte du rétrécissement de Dicke.CO avec N₂ à 296 K. (20 mTorr de CO et 240 mTorr de N₂).

V.3. Influence de l'asymétrie de la raie sur les valeurs de sa largeur et du rétrécissement de Dicke :

Pour évaluer l'influence de la dissymétrie sur ces paramètres, nous avons procédé à l'analyse d'une série de mesures effectuées sur la transition $J = 3 \leftarrow 2$ de la molécule de CO à 255

K. Cette série présente un rapport signal sur bruit important (supérieur à 190) (Ce rapport S/B a été défini comme le rapport de l'amplitude de la raie sur la valeur maximale de la courbe des résidus). Certains profils de raie ne présentent pas de dissymétrie, ce qui nous a permis de procéder à une étude comparative des élargissements et rétrécissement obtenus en tenant compte ou non de l'asymétrie des profils.

	Sans asymétrie			Avec asymétrie			
Pression	S/B	$\Delta\nu_L$ en kHz	β_d en kHz	S/B	$\Delta\nu_L$ en kHz	β_d en kHz	α
80 mTorr	190	259,63	62,40	850	260,01	64,79	$3,10 \cdot 10^{-3}$
		$\mp 1,73$	$\mp 5,12$		$\mp 0,39$	$\mp 1,15$	
180 mTorr	1000	556,34	172,97	1010	556,36	173,02	$9,10 \cdot 10^{-5}$
		$\mp 0,48$	$\mp 2,60$		$\mp 0,47$	$\mp 2,57$	

* les incertitudes données correspondent à 1σ .

Tableau V-2 Influence de la dissymétrie de la raie sur sa largeur.

Dans le tableau ci-dessus sont regroupées les variations de la valeur de l'élargissement et du rétrécissement pour deux des profils de raie de la série étudiée. Le profil à 80 mTorr correspondant à une dissymétrie importante ($\alpha = 3 \cdot 10^{-3}$) et celui à 180 mTorr à une dissymétrie négligeable ($\alpha = 9 \cdot 10^{-5}$).

L'influence de la dissymétrie sur les valeurs des coefficients d'élargissement par pression γ et de rétrécissement β est minime. On a constaté une déviation maximale respective de 0,5 % et de 1% pour γ et β , ce qui est inférieur à une fois la déviation standard sur les paramètres. (voir Tableau V-3).

	Sans asymétrie	Avec asymétrie
γ	2,908(19)	2,924(28)
β	1,37(8)	1,36(10)

Tableau V-3 Influence de la prise en compte de la dissymétrie de la raie sur la détermination des paramètres γ et β . (en MHz/Torr).

VI. Modélisation de l'élargissement et du rétrécissement de Dicke :

Les collisions subies par les molécules dans leur milieu environnant induisent un élargissement et un déplacement de fréquence par pression. Pour comprendre la dynamique des

collisions qui provoque ces deux phénomènes, Anderson en 1949 a proposé un modèle repris par la suite par Tsao et Curnutte en 1962 et appelé modèle ATC (Anderson-Tsao-Curnutte). Plus récemment, Robert et Bonamy en 1979 ont proposé un formalisme plus réaliste du modèle ATC.

Dans ce paragraphe, nous présenterons succinctement le modèle ATC et celui de Robert et Bonamy. Puis nous comparerons les élargissements par pression expérimentaux que nous avons obtenus et les élargissements théoriques calculés par R.R.Gamache et J.P. Bouanich à l'aide du modèle de Robert et Bonamy.

VI.1. *Modèle de Anderson-Tsao-Curnutte ATC :*

Le modèle ATC [AND49][TSA62] est un modèle semi-classique qui utilise un traitement quantique pour la description de l'état interne de la molécule de gaz actif et un traitement classique pour son mouvement externe. Il traite en terme de trajectoire rectiligne le mouvement de translation des molécules, mais ce point de vue est valable uniquement si la longueur d'onde de De Broglie associée à la molécule est négligeable devant la portée des forces intermoléculaires. Le modèle ATC suppose également les collisions très brèves, statistiquement indépendantes (approximation valable uniquement à basse pression) et qu'un changement de l'état interne n'induit aucun changement de l'état externe.

Les coefficients d'élargissement collisionnel γ et de déplacement en fréquence δ peuvent être décrits par l'expression :

$$\gamma + i\delta = \frac{n_2 \bar{v}}{2\pi c} \sum_{J_2} \rho_{J_2} \tilde{\sigma} \quad (\text{VI-1})$$

où n_2 est la densité des perturbateurs à la température T du gaz,
 \bar{v} est la vitesse relative moyenne des partenaires de collision, donnée par la statistique de Maxwell-Boltzmann,
 ρ_{J_2} est la fonction de molécules perturbatrices dans l'état rotationnel d'énergie caractérisé par le nombre J_2 ,
 c est la vitesse de la lumière dans le vide,
 $\tilde{\sigma}$ est la section efficace de collision et est définie par :

$$\tilde{\sigma} = \int_0^{\infty} 2\pi b \tilde{S}(b) db = \sigma_1 + i\sigma_2 \quad (\text{VI-2})$$

avec b paramètre d'impact, ou distance de plus courte approche entre molécules partenaires, $\tilde{S}(b)$ est appelée fonction d'interruption ou fonction d'efficacité de collision.

La difficulté de l'évaluation théorique des coefficients γ et δ réside surtout dans l'évaluation de cette fonction $\tilde{S}(b)$ qui dépend, notamment, de l'état des partenaires de collision, du choix des potentiels intermoléculaires retenus pour rendre compte des interactions entre molécules, de la dynamique collisionnelle.

Le modèle ATC est une théorie d'impact où les partenaires de collision décrivent des trajectoires rectilignes à vitesse v , constante. La fonction d'interruption diverge lorsque le paramètre d'impact b devient très petit. Pour remédier à cela on utilise une méthode de « cut-off » en fixant la fonction de probabilité de transition lorsque b est inférieur ou égal à une valeur critique du paramètre d'impact.

Le modèle ATC conduit à une forme de raie $g(v, v_0)$ similaire à celle de Lorentz pour nos conditions expérimentales, mais où apparaît en plus un déplacement δ de la fréquence centrale d'absorption :

$$g(v, v_0) = \frac{1}{\pi} \frac{\Delta v}{(v - v_0 - \delta)^2 + \Delta v^2} \quad (\text{VI-3})$$

où Δv et δ s'expriment en fonction des sections efficaces de collisions σ_2 et σ_1 respectivement :

$$\Delta v = \frac{Nv_r\sigma_2}{2\pi} \quad \text{et} \quad \delta = \frac{Nv_r\sigma_1}{2\pi} \quad (\text{VI-4})$$

N étant la densité des perturbateurs.

A partir de ce modèle, Pickett [PIC80] a donné une estimation de la dépendance en température des coefficients d'élargissement par pression, qui est liée au type d'interaction moléculaire. Les valeurs sont données dans le Tableau VI-1.

Type d'interaction	Potentiel $\propto r^{-p}$	$\gamma \propto T^{-\alpha}$
	p	α
$\mu\mu$	3	1
$\mu\Theta$	4	5/6
$\Theta\Theta$	5	3/4
Sphère dure	∞	1/2

Tableau VI-1 Dépendance en Température du taux d'élargissement par pression.

VI.2. Modèle de Robert et Bonamy :

Nous rappelons quelques points forts de ce formalisme que l'on peut trouver dans de nombreuses publications, et en particulier dans un article écrit en commun avec R.R. Gamache et relatif aux élargissement par N_2 et O_2 de deux transitions de la molécule d'eau [GAM98].

Le formalisme semi-classique de Robert et Bonamy est plus réaliste que le modèle ATC dans la mesure où il tient compte de la déviation de la trajectoire de la molécule perturbatrice qui interagit avec la molécule active. La dynamique moléculaire est traitée par une trajectoire parabolique, d'où une meilleure description des collisions à courte distance (ou à faible paramètre d'impact).

En plus des interactions électrostatiques entre molécules actives et tampons (dipole-dipole, dipole-quadrupole, ...) on considère un potentiel atome-atome isotrope (défini à partir de fonctions Lennard-Jones 6-12 (VI-5)) entre molécules partenaires. Cette contribution est essentielle pour une bonne détermination de l'élargissement par pression, principalement pour les systèmes où les interactions électrostatiques sont faibles.

$$V^{ISOTROPE} = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \right] \quad (\text{VI-5})$$

où ϵ et σ sont respectivement la profondeur et la distance du minimum du puits de potentiel.

Le formalisme de RB est écrit dans le corps des complexes et, suite à une meilleure description des interactions à long rayon d'action, la délicate procédure de « cut-off », caractéristique de la méthode ATC, n'existe plus.

L'élargissement collisionnel γ et le déplacement en fréquence δ , pour une transition ro-vibrationnelle, sont donnés dans le formalisme complexe de Robert et Bonamy (CRB), respectivement, par la partie imaginaire et la partie réelle des éléments diagonaux de la matrice de relaxation complexe. Ils s'expriment généralement en fonction des termes de la matrice de Liouville [BAR58].

Une conséquence importante de l'écriture complexe du formalisme de RB est que les parties réelles et imaginaires de la matrice $\tilde{S}(b)$ affectent à la fois la largeur de la raie et le déplacement en fréquence, ce qui ne pouvait exister dans le modèle ATC. L'effet sur la largeur de raie, qui dépend de la transition et des perturbateurs, peut être important.

VI.3. Valeurs théoriques des élargissements pour les molécules étudiées :

Les valeurs théoriques des élargissements par pression nous ont été fournies par R.R. Gamache pour les molécules O₃ et H₂O, et par J.P. Bouanich pour CO. Elles ont été calculées en utilisant le formalisme de Robert et Bonamy.

VI.3.1. Méthode utilisée par R.R. Gamache :

Les coefficients d'élargissement ont été obtenus pour différentes températures : 200, 250, 296, 300 et 400 K avec comme gaz perturbateurs N₂ et O₂. Aucun paramètre n'est ajusté et aucune procédure de « cut-off » n'est utilisée. Le potentiel d'interaction utilisé prend en compte les composantes dipole-quadrupole, quadrupole-quadrupole ainsi qu'une composante atome-atome. Cette dernière est définie à l'aide d'un développement jusqu'au 8^{ème} ordre des termes du potentiel de Lennard-Jones 6-12, correspondant à l'interaction des atomes de H₂O ou de O₃ et les atomes du partenaire de collision. Le coefficient de dépendance en température est alors obtenu en utilisant l'expression (II-6) avec T₀ pris à 296 K.

VI.3.2. Méthode utilisée par J.P. Bouanich :

Pour la détermination des coefficients d'élargissement par pression de CO avec N₂ et O₂, en plus des interactions électrostatiques dipole-quadrupole et quadrupole-quadrupole, le potentiel d'interaction atome-atome a été pris en compte. La méthode employée est similaire à celle parue dans [BOU88]. Le moment quadrupolaire considéré pour CO est de 2 DÅ, pour N₂ de 1,3 DÅ et pour O₂ de 0,4 DÅ. Le moment dipolaire de CO bien que faible (0,11 D) a été considéré. Les interactions électrostatiques d'ordre supérieur ont également été prises en compte (octopolaire et hexadécapolaire). Le potentiel isotrope utilisé pour rendre compte de l'interaction atome-atome est le potentiel de Lennard-Jones n-m avec n=6 et m=14,4 pour CO avec N₂, et, n=6,1 et m=14,5 pour CO avec O₂. Les calculs ont été réalisés seulement à deux températures : 297 K et 150 K.

Le tableau suivant regroupe les valeurs théoriques des coefficients d'élargissement par pression et de dépendance en température obtenues avec N₂ et O₂ pour les molécules que nous avons étudiées.

Molécules	γ_{N_2} à 296 K	γ_{O_2} à 296 K	n_{N_2}	n_{O_2}
CO	2,765	2,390	0,784	0,789
H ₂ ¹⁸ O	4,366	2,435	0,7303(39)	0,7524(86)
H ₂ ¹⁶ O	4,140	2,176	0,7734(86)	0,7173(159)
O ₃	2,836	2,302	0,8187(140)	0,7799(155)

Tableau VI-2 Valeurs théoriques des élargissements par pression en MHz/Torr et leurs dépendances en température obtenues à partir du formalisme de Robert et Bonamy.

VI.4. Détermination théorique du rétrécissement de Dicke :

VI.4.1. Modèle de la diffusion moléculaire :

Nous avons vu précédemment que le rétrécissement de Dicke associé aux effets de changement de vitesse pouvait être modélisé en première approximation avec le modèle de diffusion moléculaire (modèle des sphères dures). Le coefficient β de Dicke est associé au coefficient de diffusion D par la relation (IV-4). Ce coefficient de diffusion peut être calculé à partir de la relation (VI-6) utilisée dans le cas où on utilise un potentiel de Lennard-Jones (relation (VI-5)) [HIR54] :

$$D = \frac{3}{16} \left(\frac{2\pi k^3 T^3}{\mu} \right)^{1/2} \frac{1}{P \pi \sigma_{12}^2 \Omega_{12}^{(1,1)*}(T_{12}^*)}$$

$$= \frac{3\pi}{256} \frac{\mu \bar{v}_r^2}{P \sigma_{12}^2 \Omega_{12}^{(1,1)*}(T_{12}^*)} \quad (\text{VI-6})$$

avec μ la masse réduite du système molécule absorbante-molécule perturbatrice,

$\bar{v}_r = \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}}$ la vitesse relative moyenne, P la pression en atmosphère du gaz perturbateur,

$(T_{12}^*) = \frac{kT}{\epsilon_{12}}$ la température réduite, σ_{12} et ϵ_{12} respectivement la profondeur du puits d'énergie

potentielle et la distance intermoléculaire entre les partenaires de collision 1 et 2 pour laquelle l'énergie potentielle est nulle. Avec les règles de combinaisons habituelles:

$$\varepsilon_{12} = \sqrt{\varepsilon_1 \varepsilon_2} \quad \text{et} \quad \sigma_{12} = \frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2} \quad (\text{VI-7})$$

$\Omega_{12}^{(1,1)*}(T_{12}^*)$ sont des intégrales sans dimension qui expriment la déviation du modèle par rapport au modèle des sphères « dures ». Elles sont tabulées par Hirschfelder et ont une valeur de l'ordre de 1 à 2 [HIR54].

Les coefficients de diffusion sont calculés à partir de l'équation (VI-6) à une pression totale de 200 mTorr et une température de 300 K. Ces valeurs sont indépendantes de la valeur de J et ne dépendent que des partenaires de collisions. A partir de ces coefficients de diffusion, on obtient une valeur approchée du coefficient de rétrécissement de Galatry à partir de l'équation (IV-4).

mol.	μ	v_r	ε/k (°K)	σ (Å°)	ε_{12}/k (K)	σ_{12} (Å°)	D_{12} (cm ² /s)	β MHz/Torr
CO^(a)	14	672	110	3,590	110	3,590	154,3	0,91
N₂	14	672	91,5	3,681	100,3	3,636	154,9	0,90
O₂	14,9	650	113	3,433	111,5	3,512	156,2	0,90
N₂O^(a)	22	536	220	3,879	220	3,879	82,2	1,09
N₂	17,1	607	91,5	3,681	141,9	3,780	116,4	0,77
O₂	18,5	584	113	3,433	157,7	3,656	115,5	0,78
O₃^(b)								
N₂	17,7	597			181,5	3,11	155,0	0,53
O₂	19,2	573			173,3	3,03	158,5	0,52

(a) [HIR54], (b) [GAM85].

Tableau VI-3 Valeurs théoriques du paramètre de rétrécissement β obtenues à partir du modèle de la diffusion moléculaire.

VI.4.2. Modèle de la dépendance en vitesse du taux de relaxation :

Une autre méthode consiste à associer le rétrécissement de raie observé à la dépendance en vitesse du taux de relaxation.

A partir de la dépendance en température n des coefficients d'élargissement par pression et à l'aide du Tableau VI-1 donnant la valeur théorique de cette dépendance en température en fonction

du type d'interaction, on peut évaluer le type d'interaction qui se rapproche le plus des coefficients n observés.

Connaissant alors le type d'interaction et le rapport des masses λ , on peut évaluer le rapport β/γ dans le formalisme de Berman et Pickett vu précédemment (voir Figure IV-3).

Le tableau Tableau VI-4 donne une estimation de β en utilisant cette méthode.

Molécules actives	Molécules perturbatrices	λ	n^*	β/γ	γ^* (296 K) MHz/Torr	β MHz/Torr
CO	N ₂	1	0,834(25)	0,4	2,800(7)	1,2
	O ₂	1,1	0,887(66)	-	2,457(17)	1,0
O₃	N ₂	0,6	0,93(13)	<0,357	2,921(50)	1,0
	O ₂	0,7	0,89(4)	-	2,416(15)	0,9
N₂O	N ₂	0,6	0,81(8)	0,357	3,421(14)	1,2
	O ₂	0,7	0,82(8)	-	3,017(12)	1,1

* Les valeurs de n et γ sont les valeurs expérimentales présentées au chapitre C.

Tableau VI-4 Estimation du rétrécissement de raie à partir du formalisme de Berman et Pickett de la dépendance en vitesse du taux de relaxation.

Cette méthode, couramment utilisée, permet seulement d'avoir un ordre de grandeur du rétrécissement obtenu avec le modèle de la dépendance en vitesse. J.P. Bouanich et al [BOU97] ont utilisé cette méthode pour l'analyse de transitions de la bande ν_3 de C₂H₂ élargie par le xénon et en ont montré les limites.

Bibliographie.

- [AND49] P.W. Anderson, Phys. Rev. **76**, 647 (1949).
- [BAB97] A. Babay, Thèse de doctorat, Lille, (1997).
- [BAR58] M. Barenger, Phys. Rev., **112**, 855 (1958)
- [BER72] P.R. Berman, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, **12**, 1331 (1972).
- [BOU88] J.P. Bouanich and G. Blanquet, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, **40**, 205 (1988).
- [BOU97] J.P. Bouanich, B. Lance, G. Blanquet, J. Walrand, J. Mol. Spectrosc., **185**, 262 (1997)
- [COY80] S.L. Coy, J. Chem. Phys., **73**, 5531 (1980)
- [DIC53] R.H. Dicke, Phys. Rev., **86**, 472 (1953)
- [DOM95] J.L. Domenech, D. Bermejo, J. Santos, J.P. Bouanich and C. Boulet, J. Mol. Spectrosc., **169**, 211 (1995)
- [FRA86] G.T. Fraser and A.S. Pine, J. Chem. Phys., **85**, 2502 (1986)
- [GAL61] L. Galatry, Phys. Rev., **122**, 1218 (1961)
- [GAM85] R.R. Gamache and R.W. Davies, J. Mol. Spectrosc., **109**, 283 (1985)
- [GAM98] article soumis à J. Mol. Spectrosc.
- [GES68] J.I. Gesten and H.M. Foley, J. Opt. Soc. Am., **58**, 933 (1968)
- [GOR84] W. Gordy, R. L. Cook, « Microwave Molecular Spectra », *Wiley-Interscience, New-York* (1984).
- [GRO55] E.P. Gross, Phys. Rev., **97**, 395 (1955)
- [HIR54] J.O. Hirschfelder, C.F. Curtiss and R.B. Bird, « Molecular theory of gases and liquids », Wiley, New York (1954)
- [HUM82] J. Humlíček, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, **27**, 437 (1982).
- [KAG95] F. Kaghat, Thèse de doctorat de Lille. (1995)
- [KIE73] J. F. Kielkopf, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, **63**, 987 (1973).
- [KUN97] M. Kuntz, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, **57**, 819 (1997).
- [LOO87] J.P. Looney, Ph. D, Université de l'état de Pennsylvanie USA (1987)
- [MAR84] Ph. Marteau, C. Boulet, and D. Robert, J. Chem. Phys., **80**, 3632 (1984)
- [MIT61] A.C.G. Mitchell and M.W. Zemansky, « Resonance Radiation and Excited Atoms », *Cambridge University Press. London* (1961)
- [NEL64] M. Nelkin and A. Ghatak, Phys. Rev., **135**, A4 (1964)
- [NER75] R.B. Nerf Jr., J. Mol. Spectrosc., **58**, 451 (1975)

- [OLI77] J. J. Olivero and R. L. Longbothum, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **17**, 233 (1977).
- [PIC80] H.M. Pickett, *J. Chem. Phys.*, **73**, 6090 (1980)
- [PIN80] A.S. Pine, *J. Mol. Spectrosc.*, **82**, 435 (1980)
- [PIN94] A. S. Pine, *J. Chem. Phys.*, **101**, 3444 (1994)
- [RAU67] S.G. Rautian and I.I. Sobel'man, *Sov. Phys. Usp.*, **9**, 701 (1967)
- [REG95] L. Regalia, A. Barbe, J.-J Plateaux, V. Dana, J.-Y. Mandin, M.-Y. Allout, *J. Mol. Spectrosc.*, **172**, 563 (1995)
- [ROH94] F. Rohart, H. Mäder and H.-W. Nicolaisen, *J. Chem Phys.*, **101**, 6475 (1994)
- [SHA86] I. Shannon, M. Harris, D.R. McHugh, and E.L. Lewis, *J. Phys. B*, **19**, 1409 (1986)
- [TOW55] C.H. Townes and A.L. Schawlow, « *Microwave Spectroscopy* », *Mc. Graw Hill, New-York* (1955).
- [TSA62] C.J. Tsao and B. Curnutte, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **2**, 41 (1962).
- [VAR84] P. L. Varghese and R. K. Hanson, *Appl. Opt.*, **23**, 2376 (1984)
- [WAR74] J. Ward, J. Cooper, and E.W. Smith, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **14**, 555 (1974)
- [WHI68] E. E. Whiting, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **8**, 1379 (1968).
- [WIT56] J.P. Wittke and R.H. Dicke, *Phys. Rev.*, **103**, 620 (1956)

Partie I, Chapitre B
Etude expérimentale des formes de raie.

Dans ce chapitre, nous faisons une description des spectromètres utilisés et des modifications que nous avons apportées pour l'analyse des formes de raie. Nous présentons les différents éléments constituant un spectromètre (la source de rayonnement, l'enceinte contenant le gaz à étudier et la détection du rayonnement). Nous détaillerons ensuite la réalisation de la cellule d'absorption refroidie utilisée pour l'étude des formes de raie.

Nous aborderons enfin la partie traitement numérique du signal mis en œuvre pour déterminer les largeurs de raie à partir du profil d'absorption observé. Nous discuterons des différentes méthodes d'ajustement utilisées pour déterminer les coefficients d'élargissement collisionnel ($\gamma_{a,i}$) et de dépendance en température (n).

I. “ Les ” spectromètres :

Différentes configurations de spectromètre ont servi pour l'enregistrement des profils de raie. Mais la diversité réside essentiellement dans le type de source et de cellule utilisées pour les mesures. Pour la transition $J = 34_{2,32} \leftarrow 34_{1,33}$ de l'ozone une source carcinotron à 500 GHz et une cellule refroidie ont été utilisées alors que pour la transition $J=5_{1,4} \leftarrow 4_{2,2}$ de l'eau à 325 GHz, nous avons utilisé l'harmonique 4 d'un Klystron et une cellule chauffée. Le tableau I-1 donne les conditions de génération des fréquences d'absorption des transitions étudiées.

type de source	gamme	Harm	Molécule et transition	Fréquence
Carcinotron Thomson CSF	330 GHz - 405GHz	1	CO $J=3 \leftarrow 2$	345795,99 MHz
Klystron Varian	79 GHz - 82 GHz	4	$H_2^{16}O$ $J=5_{1,4} \leftarrow 4_{2,2}$	325152,90 MHz
Carcinotron Istock	490 GHz - 675 GHz	1	O_3 $J = 34_{2,32} \leftarrow 34_{1,33}$	500433,43 MHz
Klystron Varian	63.9 GHz - 69.4 GHz	3	$H_2^{18}O$ $J=3_{1,3} \leftarrow 2_{2,0}$	203407,50 MHz
-	-	3	N_2O $J=8 \leftarrow 7$	200975,16 MHz

Tableau I-1 Génération des fréquences d'absorption.

Un spectromètre se compose toujours de trois éléments : d'une source de rayonnement dont on fait « balayer la fréquence d'émission » ①, d'une enceinte contenant le gaz à étudier ② et d'un détecteur ③ (voir Figure I-1).

I.1. les sources de rayonnement :

Les sources hyperfréquences utilisées doivent répondre à deux critères :

- Une grande monochromaticité de la fréquence d'émission.
- Une grande stabilité dans le temps.

Pour cela les sources sont associées à une « boucle de verrouillage de phase » qui corrige dans une large mesure toute dérive de la fréquence d'émission. Une partie du rayonnement de la source hyperfréquence f_r est prélevée à l'aide d'une grille et envoyée sur une diode Schottky. Cet élément non-linéaire fournit un « battement » de fréquence $f_i = f_r - n f_s$ entre la source hyperfréquence f_r et un harmonique n d'un synthétiseur de fréquence f_s (Figure I-1). Cette fréquence « intermédiaire » f_i est envoyée sur un « synchroniseur de phase » qui la compare à une fréquence de référence (harmonique 32 d'un signal délivré par un synthétiseur HP 3325A à 10 MHz) et fournit une tension de correction sur la source hyperfréquence. Les sources ont toutes été utilisées dans ces mêmes conditions de verrouillage de phase autour d'une fréquence intermédiaire f_i à 320 MHz.

Le balayage en fréquence de la raie autour de sa fréquence centrale d'absorption ν_0 est réalisé à l'aide du synthétiseur à 10 MHz (voir Figure I-1). Ce balayage en fréquence doit être linéaire et de pas constant pour ne pas déformer le profil de raie d'absorption.

Le synthétiseur HP 3325A a une résolution en fréquence, donnée par le fabricant, de 100 mHz pour une fréquence d'émission de 10 MHz soit une résolution de 1 kHz environ pour le synthétiseur fournissant la fréquence f_s entre 78 et 118 GHz. Cette dernière peut entraîner une erreur sur la fréquence d'émission de la source hyperfréquence de l'ordre de 5 kHz (rang d'harmonique $n=5$).

La résolution de ce synthétiseur peut être améliorée à 10 Hz en lui fournissant un signal de référence externe à la fréquence de 5 MHz. Ceci permet d'avoir une fréquence de rayonnement hyperfréquence avec une résolution de 250 Hz. Cependant cette fréquence de référence à 5 MHz engendre la création de bandes latérales à plus et moins 5 MHz de la fréquence d'émission de la source hyperfréquence, ce qui entraîne une déformation du profil de raie si la largeur totale du profil de raie est supérieure à 10 MHz.

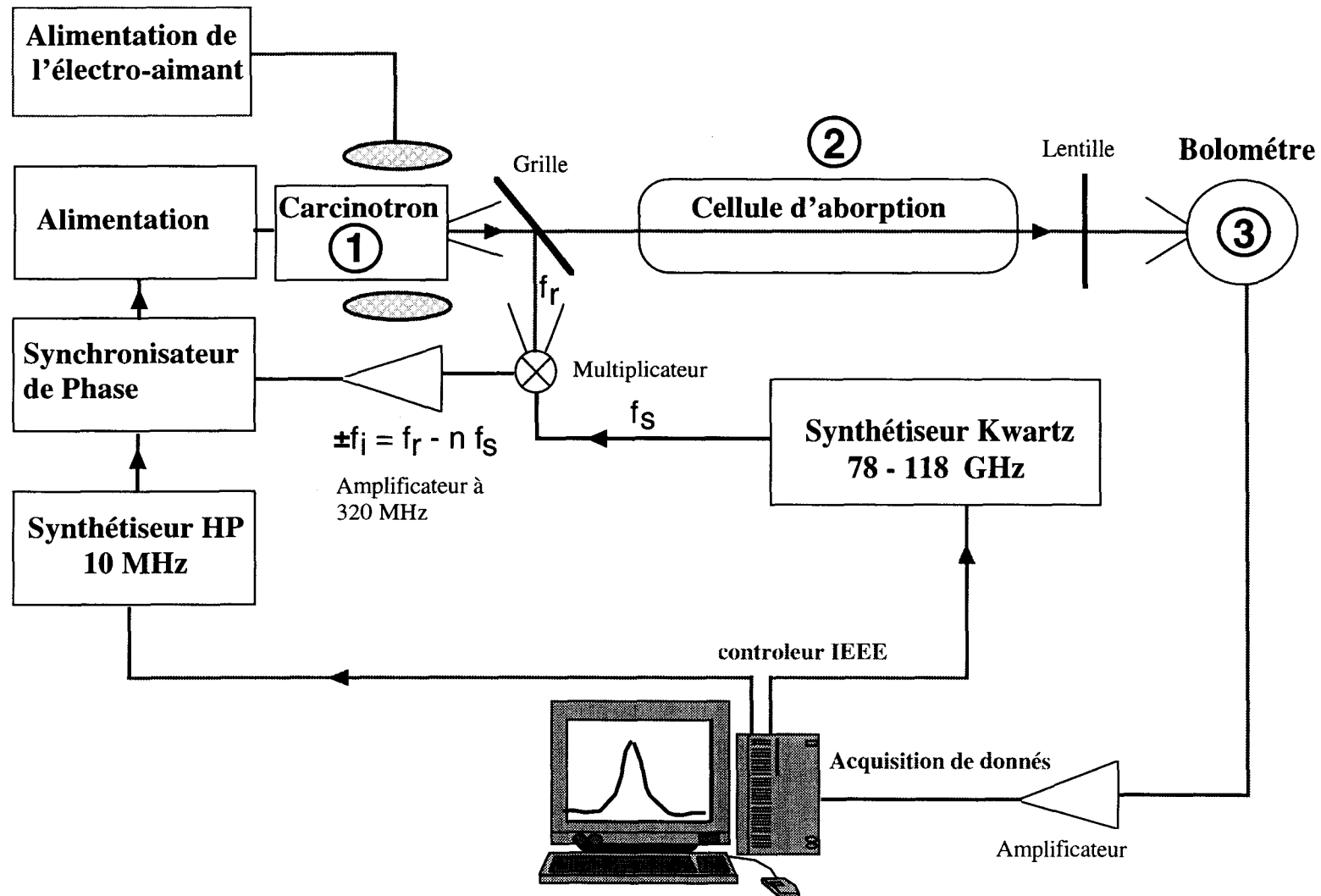


Figure I-1 Schéma synoptique de l'appareillage utilisé pour l'observation de la raie d'ozone à 500 GHz.

Nous avons alors choisi de ne pas utiliser de référence externe à 5 MHz. La détermination de la fréquence centrale de la raie d'absorption ν_0 ne peut être déterminée qu'avec une incertitude de 5 kHz : ceci ne nous a pas permis d'étudier le déplacement de la fréquence d'absorption centrale ν_0 avec la pression.

La présence d'ondes stationnaires au sein de la cellule est un paramètre important limitant la plage expérimentale de l'étude des formes de raie. Une méthode spectroscopique couramment utilisée consiste à utiliser une modulation de fréquence (FM) de la source hyperfréquence et de traiter le signal détecté à travers une détection synchrone (ADS). Cette méthode permet une plus grande sensibilité du spectromètre et de supprimer en partie la ligne de base du spectre d'absorption. Cependant cette modulation de fréquence peut entraîner un élargissement spectral de la source et le profil d'absorption est déformé. Les molécules étudiées ne nécessitent pas une grande sensibilité du spectromètre, nous n'avons donc pas utilisé cette méthode pour éviter une cause supplémentaire d'élargissement du profil de raie.

1.2. Les cellules d'absorption :

L'étude des élargissements collisionnels nécessite l'observation des profils de raie sur une gamme de températures la plus vaste possible. Les paramètres limitant la gamme de température pouvant être explorée sont à la fois d'ordre technologique, économique et physique. L'un de ces phénomènes par exemple, est l'adsorption par les parois de la cellule qui rend difficile l'étude des transitions de la vapeur d'eau à basse température (en dessous de 0°C). Nous avons été amenés à utiliser deux cellules : une cellule pouvant être refroidie jusqu'à -25°C, utilisée pour les molécules CO, N₂O, O₃ et une cellule que l'on peut chauffer de +25°C à +120 °C, utilisée pour les molécules H₂¹⁸O, H₂¹⁶O et CO.

1.2.1. La cellule refroidie :

Elle a été réalisée dans le cadre de notre étude avec trois contraintes majeures :

- 1) pouvoir explorer une gamme de température la plus vaste possible.
- 2) pouvoir étudier des molécules réactives comme l'ozone.
- 3) permettre l'étude de molécules présentant un coefficient d'absorption faible.

1.2.1.1. Réalisation :

La cellule a été réalisée en Inox, cette matière ne présentant quasiment pas de réactivité avec la plupart des gaz.

Les dimensions de la cellule ont été prises en fonction de deux contraintes. En ce qui concerne la longueur de la cellule, il faut choisir un compromis entre deux aspects : le premier est lié au système de refroidissement et le second à l'analyse de transitions peu intenses. L'observation des signaux liés aux molécules ayant un faible coefficient d'absorption nécessite l'utilisation d'une cellule présentant un grand chemin optique. Cependant pour des raisons évidentes d'efficacité de transfert thermique, il n'est pas possible de réaliser une cellule trop longue.

Le diamètre retenu résulte également d'un compromis, entre une valeur grande justifiée si l'on veut supprimer l'élargissement des raies dû aux chocs des molécules contre les parois de la cellule, et une valeur petite nécessaire à une plus grande efficacité du système de thermalisation.

Finalement, notre cellule a pour longueur 1,10 m et pour diamètre 6 cm. Les extrémités sont fermées par des fenêtres en Téflon. Pour des raisons matérielles, il n'a pas été possible d'incliner ces fenêtres en Téflon avec des angles de Brewster, ce qui aurait minimisé la formation d'ondes stationnaires au sein de la cellule.

1.2.1.2. Système de refroidissement :

Pour réduire au maximum les déperditions par conduction, nous avons placé la cellule à l'intérieur d'un manchon en PVC. Dans la double enceinte nous effectuons un vide primaire (0,1 Torr) pour assurer l'isolation thermique de la cellule contenant l'échantillon.

Le refroidissement est assuré par un groupe cryogénique à circulation d'alcool (méthanol). Un "serpentin" en cuivre a été soudé tout au long de la cellule. Arrivant au centre de la cellule, il fait circuler l'alcool vers ses extrémités. Ceci assure une meilleure homogénéité en température et une plus grande fréquence de renouvellement du fluide.

1.2.1.3. Repérage de la température :

Deux résistances platines de type Pt₁₀₀ sont placées au sein du gaz à étudier en milieu et fin de cellule, afin de détecter une éventuelle inhomogénéité en température du gaz. Une troisième

résistance est placée sur la paroi, à l'extérieur de la cellule (voir Figure I-2). Plusieurs phénomènes peuvent entraîner une erreur systématique de la mesure de température :

- L'échauffement de la résistance platine dû au passage du courant.
- La conduction de chaleur par les fils connectés à la résistance et au boîtier de mesure extérieur.
- La résistance des fils et des soudures qui s'ajoute à la résistance du capteur thermique proprement dit.

Nous avons opté pour un montage « quatre fils » de nos résistances. Ce système permet de mesurer la valeur de la résistance platine en éliminant les résistances parasites comme celle des fils ou des soudures.

Les trois sondes de température possèdent leurs propres générateurs de courant et leurs amplificateurs différentiels. Elles sont alors totalement indépendantes. L'acquisition de la température est assurée par un convertisseur analogique-digital. La loi de correspondance résistance-température n'étant pas linéaire, nous avons fait appel à un convertisseur polynomial. L'erreur de mesure de la température, nous est alors donnée par la résolution de ce convertisseur. Après étalonnage, ce système permet d'obtenir la valeur de la température avec une précision de $\pm 0,1$ °C.

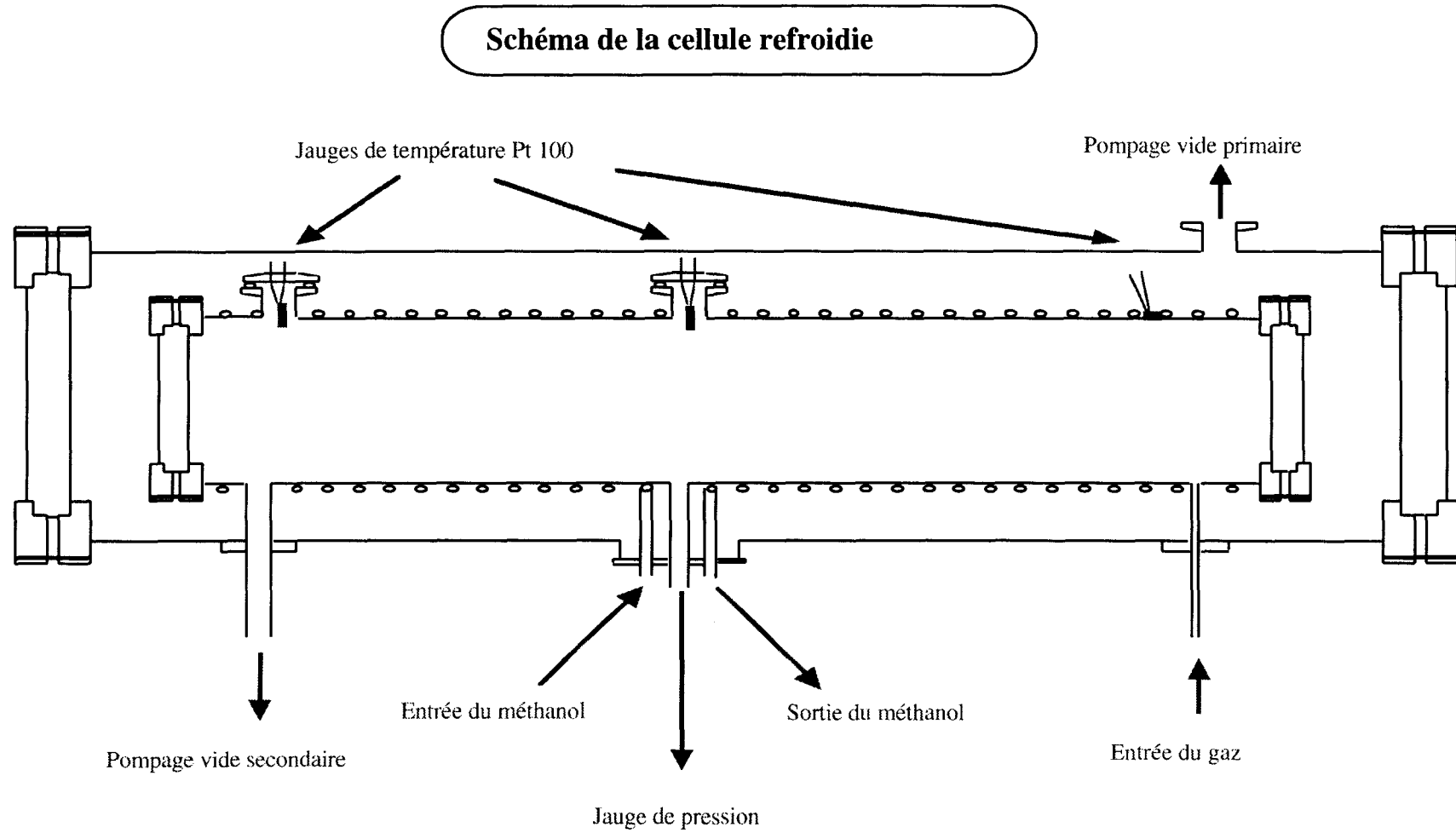
L'erreur de mesure liée à l'échauffement de la résistance platine dû au passage d'un courant est négligeable. Cet autoéchauffement peut être obtenu par la relation suivante, donnée par la note du fournisseur (Degussa).

$$\Delta T = \frac{RI^2}{K} \quad (\text{I-1})$$

Avec R la valeur de la résistance à la température donnée.

I le courant traversant la résistance.

K le coefficient d'autoéchauffement.

**Figure I-2** Schéma de la cellule d'absorption

à 0°C R=100 Ω.
 I=100 μA.
 K=7 mW/°C.

Soit

$$\Delta T = 1,4 \cdot 10^{-4} \text{ °C}$$

Ce qui nous donne une erreur bien inférieure à l'erreur induite par le convertisseur résistance-température.

L'erreur induite par un transfert de chaleur par les fils peut être négligée. Pour minimiser encore son influence, nous avons utilisé un « pontage thermique » et des longueurs de fils importantes. Cette méthode consiste à accoler l'un des fils à l'enceinte.

Un autre point important est la stabilité de la température durant la série de mesures et l'homogénéité de la température entre le milieu de cellule et les extrémités. Nous avons noté une dérive en température inférieure à 1 °C pour une durée de 4 heures et un décalage entre les deux sondes (milieu et extrémité de cellule) inférieur à 0,5 °C.

1.2.1.4. Mesure de la pression :

La connaissance précise des pressions des gaz absorbants et perturbateurs est une donnée primordiale pour la détermination des coefficients d'élargissement. Les pressions ne doivent pas évoluer au cours de l'enregistrement d'une figure d'absorption. La mesure de pression est assurée par une Jauge de type Baratron 1 Torr fabriquée par la société MKS. Le manomètre utilisé permet une mesure relative de la pression avec une précision de 0,1 mTorr et une erreur sur la lecture de 0,12 %. Cette Jauge est thermostatée à 40 °C pour éviter toute dérive due à des modifications des caractéristiques des composants électroniques liées à des variations de température.

1.2.1.5. La transpiration thermique :

La jauge placée à l'extérieur de la cellule est reliée à celle-ci par un tube Inox de diamètre D. La température de la jauge ($T_2 \approx 313 \text{ K}$) est différente de celle T_1 du gaz étudié ($250 \text{ K} < T_1 < 296 \text{ K}$). Ce gradient de température peut induire une différence entre la pression réelle p_1 du gaz et la pression p_2 mesurée par la jauge. On fait alors une erreur systématique qui peut être importante. Ce

phénomène est appelé « transpiration thermique ». La relation entre p_1 et p_2 dépend de la nature du gaz, du diamètre des tubes et du libre parcours moyen des molécules λ . Si le diamètre D du tube est beaucoup plus petit que λ , on est alors en régime d'écoulement moléculaire et la différence de pression est déterminée à l'aide de la relation de Knudsen [KNU10]. Au contraire si $D \gg \lambda$ on est en régime d'écoulement visqueux et il n'y a pas d'effet sensible de transpiration thermique. En régime intermédiaire ($D \approx \lambda$), la situation est nettement plus complexe et a été modélisée par Malinauskas [MAL70].

A partir du formalisme de Malinauskas, on peut évaluer l'erreur systématique commise sur la mesure de la pression pour une température donnée, à l'aide de la relation suivante :

$$\Delta p = \frac{\Delta p^*}{1 + \frac{1}{2 + A_2/\sqrt{A_1}} \left\{ \sqrt{p_2/p_2^*} - \sqrt{p_2^*/p_2} \right\}^2} \quad (\text{I-2})$$

où Δp^* est l'écart maximum à la pression, p_2^* la pression à laquelle l'erreur Δp est maximale (fonction de la différence de température (T_1, T_2), et du diamètre D du tube), p_2 la pression mesurée par la jauge et (A_1, A_2) des coefficients qui dépendent du gaz. La figure suivante illustre l'erreur Δp commise sur la mesure de pression pour nos conditions expérimentales.

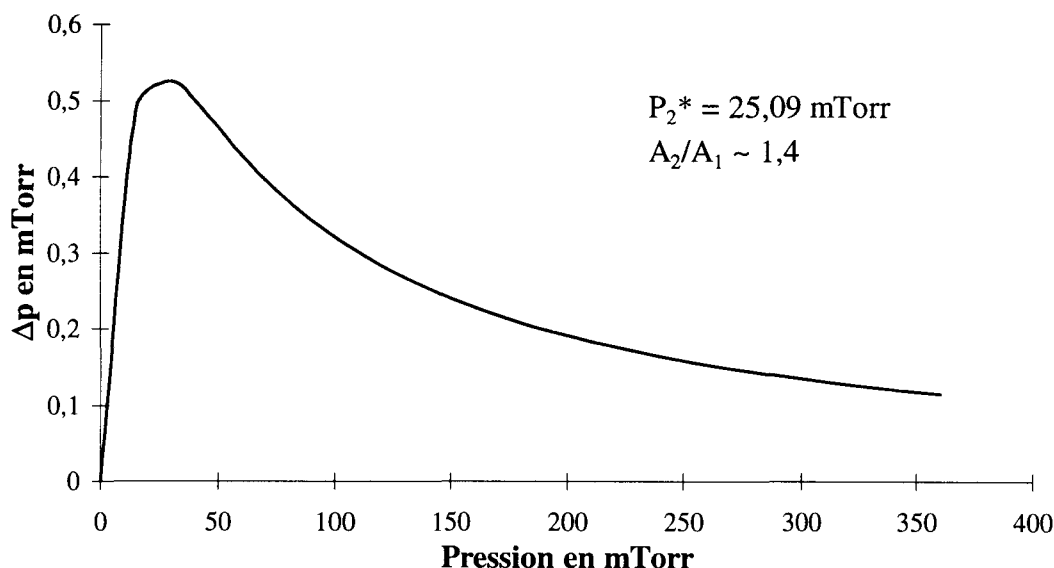


Figure I-3 Coefficients de transpiration à 250 K.

L'erreur de mesure commise sur la pression ne varie pas linéairement en fonction de la pression ainsi que le montre la Figure I-3. Compte tenu de nos conditions expérimentales, la correction maximale de Δp est de l'ordre de 0,5 mTorr pour environ 30 mTorr d'azote ou d'oxygène et décroît pour atteindre 0,1 mTorr qui représente notre erreur de mesure. Les différentes valeurs numériques sont extraits de l'ouvrage de Hirschfelder [HIR54].

1.2.1.6. L'adsorption :

L'adsorption peut être considérée comme la capture de molécules en phase gazeuse par la surface d'un solide. Elle est d'origine physique ou chimique. Nous avons observé ce phénomène lors de l'étude des transitions de la molécule d'eau. Les molécules sont adsorbées par la paroi en Inox de la cellule et la pression évolue au cours du temps. Ce phénomène très complexe dépend du type de molécules qui interagissent, de l'état de la surface de la cellule, de la température, de la pression du gaz et d'autres paramètres comme l'énergie de rotation.

Pour limiter cet effet, nous avons étudié la molécule d'eau dans une cellule dont la surface est polie et rallongé le temps entre remplissage de la cellule et enregistrement du spectre. Pour la même raison, mais aussi pour éviter les problèmes de condensation, les mesures n'ont pas été faites en dessous de la température 300 K.

I.2.2. Cellule chauffée :

Le système de thermalisation de la cellule (60 cm de long, 30 cm de diamètre) est composé d'une résistance chauffante associée à un système de régulation. Celui-ci permet de stabiliser la température entre +25°C à +125°C avec une précision de $\pm 0,1^\circ\text{C}$.

La mesure de pression est assurée par une jauge de type baratron possédant une correction de la pression, donnée par le constructeur, en fonction de la température du gaz. Vannes d'isolement et jauge sont montées au plus près de la cellule et sont à la même température que celle-ci, ceci afin d'éviter la condensation de l'eau sur un point froid.

1.3. Système de détection de la ligne d'absorption :

Nous avons utilisé un détecteur de type bolométrique à InSb refroidi à la température de l'hélium liquide (4 K). Ce détecteur a une réponse linéaire et une bande passante très large : 150

GHz à 900 GHz, ce qui nous a permis d'étudier toutes les molécules avec le même type de détecteur.

1.4. Supports de source et de détecteur :

La ligne de base qui fait partie intégrante du profil d'absorption observé est l'une des causes d'erreur de la détermination de la largeur de raie à mi-hauteur. Or par conception, la cellule d'absorption et son enceinte isolante sont fermées avec des fenêtres "plan" parallèles, ce qui induit la création d'ondes stationnaires entre les différents plans. Entre source et détecteur, cinq et trois systèmes d'ondes stationnaires sont présents respectivement dans les cellules refroidie et chauffée.

La forme des ondes stationnaires dans la cellule est modifiée par le changement d'opacité et d'indice de réfraction du gaz qui s'y trouve. Ces variations modifient la transmission du rayonnement et induisent une distorsion du profil de raie. Ce phénomène a été observé par le passé dans le domaine micro-onde avec le même type de cellule par R.B. Nerf [NER75]. mais aussi plus récemment en spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier par Hamdouni [HAM93].

Dans le chapitre précédent, nous avons vu que le cas le plus défavorable de déformation de la ligne de base, n'induisait pas d'erreur supérieure à 0,1 % sur le coefficient d'élargissement. Cependant, pour réduire l'influence de la ligne de base, nous avons placé la source et le détecteur, sur des platines de translation XY et le détecteur est également placé sur une table de rotation. Nous minimisons ainsi l'amplitude des ondes stationnaires et donc la déformation de la ligne de base correspondante en agissant sur les positionnements de la source et du détecteur vis à vis de la cellule.

1.5. Mode opératoire :

La variation d'indice entre la cellule sans gaz et la cellule avec gaz est un des deux paramètres participant à la dissymétrie du profil d'absorption. On minimise cet effet en enregistrant la ligne de base non pas avec la cellule vide mais en introduisant un gaz inerte « tampon ». La différence d'indice est ainsi en partie compensée.

II. Nature des gaz étudiés et fabrication de l'ozone :

Les gaz utilisés CO, N₂O, H₂¹⁸O ainsi que les gaz perturbateurs N₂ et O₂ ont été fournis par Air liquide, Prodair et Euriso-top. L'oxygène utilisé a un coefficient de pureté supérieur à 99,5 % et

l'échantillon de H_2^{18}O une pureté meilleure que 96 %. Les autres gaz ont une pureté commerciale excédant 99,9 %.

L'échantillon de H_2^{16}O utilisé est de l'eau bi-distillée. La molécule d'ozone est produite suivant la technique habituelle [FLA89] de décharge électrique à travers de l'oxygène sec. La purification du mélange O_3 , O_2 se fait par piégeage de l'ozone à la température de l'azote liquide. Cette technique permet d'obtenir de l'ozone de grande pureté, mais qu'il n'est pas possible de chiffrer précisément.

La pureté des différents gaz absorbant est sans importance pour l'analyse des élargissements par des gaz perturbateurs. Elle intervient uniquement pour l'étude de l'autoélargissement. Pour notre étude, les impuretés n'induisent qu'une erreur sur les ordonnées à l'origine des courbes d'élargissement par pression et non sur les pentes des droites. Il importe seulement de s'assurer de la constance de la pureté de l'échantillon du gaz actif au long d'une série de mesures à une température donnée. (Contrainte pour O_3 qui était fabriqué en petites quantités).

III. Acquisition du signal d'absorption :

III.1. Pilotage des instruments :

La conduite du spectromètre et l'acquisition des signaux se font par l'intermédiaire du logiciel graphique « Labview » de National Instrument. Après détection, le signal est amplifié puis numérisé par l'intermédiaire d'une carte analogique-digitale.

L'acquisition du spectre se fait par multiple de 100 cycles avec une durée pour chaque cycle de 55 ms. Cette durée de cycle et ce mode d'acquisition ont été choisis pour minimiser les fluctuations de puissance de la source pendant le balayage en fréquence, le temps d'acquisition devant être inférieur au temps de thermalisation de la source.

La durée de cycle a été choisie également pour assurer une réponse linéaire du détecteur. La digitalisation du spectre se fait sur 512 « portes ». L'exploration totale du profil de raie est assurée en balayant en fréquence une gamme équivalente à au moins cinq fois la largeur spectrale de la raie.

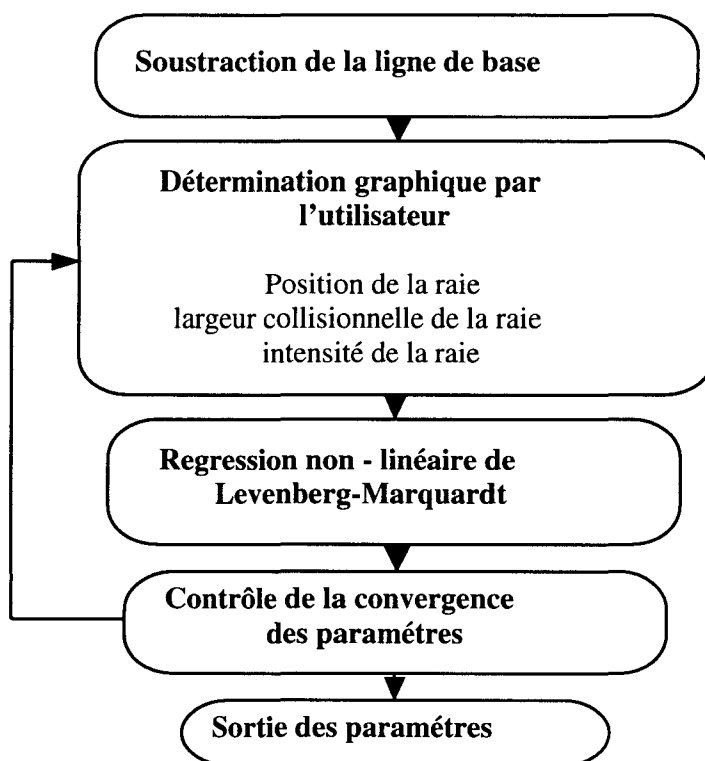
La sensibilité de la carte est ajustée une fois pour toute sur le signal du gaz pur. La variation de tension à la sortie de l'amplificateur ne dépasse pas 90 % de la sensibilité de la carte d'acquisition; au delà, il peut apparaître une déformation du signal. Cette dernière est également évitée en limitant la puissance des ondes à l'entrée de cellule, ou en sortie.

III.2. Procédure d'enregistrement :

Les spectres « ligne de base » seule et « d'absorption » sont numérisés et enregistrés dans deux fichiers différents. Le profil résultant de la soustraction des deux spectres précédents correspond alors au profil "vrai" de la raie d'absorption. C'est ce signal que nous analysons dans le but, notamment, de déterminer les coefficients d'élargissements des raies.

III.3. Analyse des signaux :

Nous procédons alors à l'ajustement de la forme « vraie » par un profil théorique. Cet ajustement s'opère en trois étapes selon l'organigramme suivant :



L'ajustement du profil de raie a été réalisé sur deux plates-formes différentes : en Fortran sur une station UNIX et avec le langage de programmation LabVIEW sur un Macintosh.

Ce dernier est intégré au programme de commande du spectromètre. Il permet de contrôler et de s'assurer que la soustraction de la ligne de base s'opère correctement, en ajustant le profil de raie au profil théorique d'Olivero et Longbothum vu précédemment. La version UNIX du programme d'ajustement intègre des versions plus élaborées de profil de raie comme les formes de Humlicek et de Galatry.

Quelque soit le modèle mathématique retenu, la forme théorique de la raie est comparée au profil expérimental par ajustement suivant la méthode non linéaire de Levenberg-Marquardt.

III.4. Méthodes d'ajustement du profil de raie :

Les expressions mathématiques utilisées pour décrire la forme de raie sont complexes et difficilement linéarisables. Nous avons alors opté pour la méthode d'ajustement non-linéaire de Levenberg-Marquardt qui est basé sur l'utilisation de deux méthodes d'ajustement : la méthode de Gauss-Newton et la méthode du gradient.

Les n points ($n=512$) constituant le spectre d'absorption observé doivent être décrits par les paramètres θ_i décrivant notre modèle du spectre (l'intensité de la raie, sa largeur collisionnelle...). On définit un vecteur $\theta^T=(\theta_1, \dots, \theta_p)$ des paramètres à déterminer, un vecteur x des points expérimentaux et $z = f(x, \theta^T)$, le vecteur de données correspondant dans notre cas au spectre reconstitué.

On suppose dans un premier temps que l'on connaît une valeur approchée $\theta^T=\theta^{(0)}$ de nos paramètres à déterminer et l'on effectue un développement de Taylor autour de cette valeur approchée :

$$z = f = f^{(0)} + \sum_{j=1}^p \frac{\partial f}{\partial \theta_j} (\theta_j - \theta_j^{(0)}) \quad (\text{III-1})$$

A partir de cette relation, on définit une matrice symétrique appelée matrice Jacobienne par :

$$A_{ij} = \frac{\partial f_i}{\partial \theta_j} \quad (\text{III-2})$$

En posant $\beta_j = (\theta_j - \theta_j^{(0)})$ on aboutit alors à la résolution d'un problème de régression linéaire soit $y = A\beta + \varepsilon$ qui peut être traité de façon traditionnelle.

La méthode de Levenberg-Marquardt consiste à déterminer la relation suivante :

$$\beta = (A^T A + \lambda I)^{-1} A^T y \quad (\text{III-3})$$

Si $\lambda = 0$, on est proche de la méthode de Gauss-Newton et si λ est grand on a alors la méthode du gradient.

Dans un premier temps, l'ajustement démarre avec un paramètre λ très grand ($\lambda = 10^3$), c'est à dire que la régression commence avec une méthode proche de celle du gradient. Si la régression

converge ($\beta^{(i)} < \beta^{(i-1)}$) on divise alors le paramètre λ par 10 et on se rapproche alors de plus en plus de la méthode de Gauss-Newton. Si au contraire la régression diverge ($\beta^{(i)} > \beta^{(i-1)}$) on multiplie λ par 10, on reste alors avec une méthode du gradient.

La méthode générale de Levenberg-Marquardt ne présente pas les inconvénients des méthodes non-linéaires de régression. En effet, la matrice $A^T A$ est remplacée par la matrice $(A^T A + \lambda I)$. Dans ce cas si $A^T A$ est une matrice singulière ($\det(A^T A) = 0$), $(A^T A + \lambda I)$ ne l'est pas. On réduit ainsi la singularité.

Les algorithmes des différentes méthodes présentées ont été extraits de l'ouvrage de Press et al. « Numerical recipes » [PRE87].

IV. Détermination de la forme de raie :

Lors de l'analyse du profil d'une raie, les paramètres ajustés sont les suivants :

- La fréquence centrale ν_0 de la raie.
- La largeur collisionnelle $\Delta\nu_L$.
- Le coefficient d'amplification de la raie A .
- L'amplitude de l'asymétrie α .

et les paramètres ci-dessous sont fixés à leurs valeurs théoriques :

- La largeur Doppler $\Delta\nu_D$.
- L'intensité de la raie $k(\nu_0)$ si l'on utilise l'expression de Beer-Lambert.

Pour l'ajustement de la raie à une forme de Galatry, l'amplitude de l'asymétrie α est fixée à la valeur déterminée préalablement à partir de l'ajustement à une forme de Voigt.

V. Détermination des coefficients de dépendance en Température et en Pression :

Après détermination des largeurs collisionnelles $\Delta\nu_L$ et de Galatry $\Delta\nu_G$ de la forme de raie, nous pouvons alors procéder à l'étude de la dépendance en pression de cette forme de raie et déterminer les coefficients γ et β d'élargissement et de rétrécissement.

V.1. Coefficient de dépendance en Pression :

Les coefficients d'élargissement γ et de rétrécissement β sont obtenus par une méthode d'ajustement linéaire pondérée. La pondération des différentes largeurs de raie utilise la déviation standard fournie par l'ajustement de la forme de raie vu précédemment. La figure suivante, nous donne un exemple de cette régression obtenue pour CO avec comme partenaire de collision O_2 et à 255 K.

Les barres d'erreur correspondent approximativement à la déviation standard observée après ajustement de la forme de raie. Pour la largeur collisionnelle, elle est généralement inférieure à 1 % et pour la largeur de Galatry de l'ordre de 5 %.

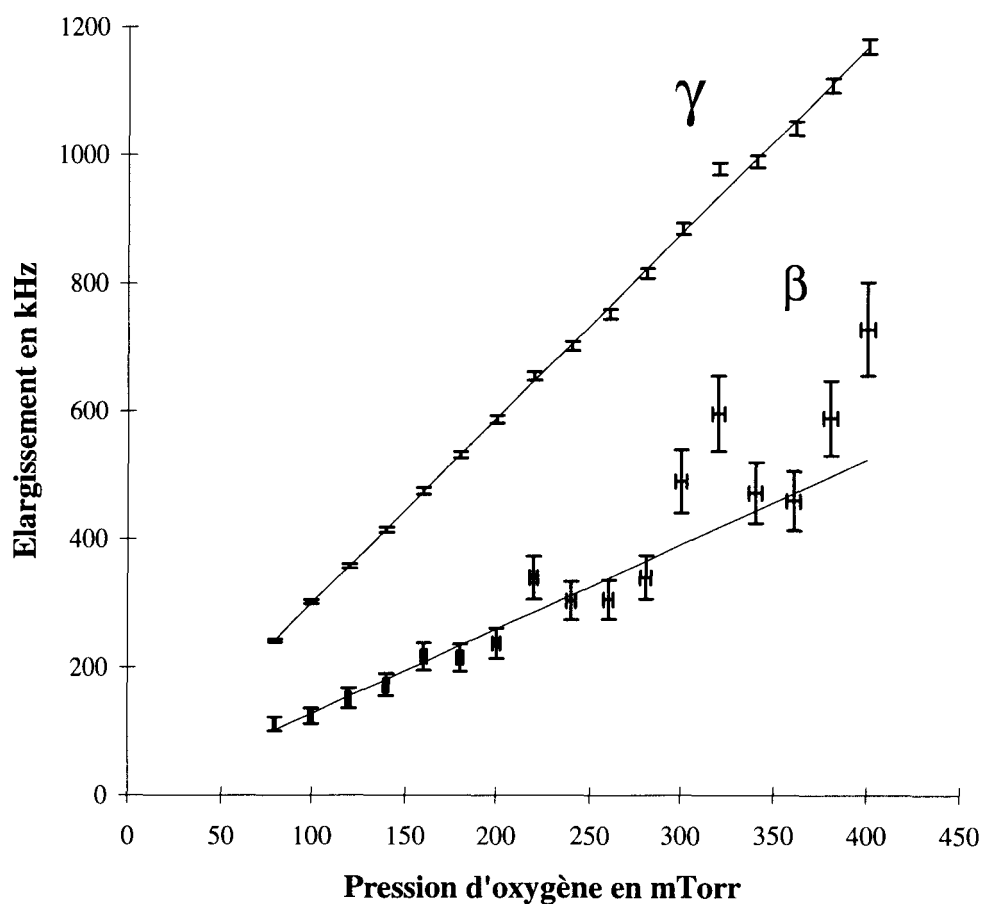


Tableau V-1 Détermination des paramètres γ et β pour la transition $J=3 \leftarrow 2$ de CO avec comme partenaire de collision O_2 à 255 K

On peut constater que les largeurs collisionnelles expérimentales s'écartent peu de la courbe obtenue par ajustement linéaire. Ceci s'explique par le fait que dans le formalisme de Voigt la largeur

de raie est peu sensible aux déformations de la ligne de base comme nous avons pu le constater dans le chapitre précédent.

Ceci est moins vrai pour l'ajustement de la largeur de Galatry, on constate une déviation beaucoup plus prononcée grandissant avec la pression. Ceci peut être dû à une moins bonne prise en compte de la ligne de base lorsqu'on augmente la zone de fréquences observée, c'est à dire lorsqu'on augmente la pression du gaz perturbateur. Elle semble également ne pas être aléatoire et évoluer avec la pression.

V.2. Coefficient de dépendance en Température :

La relation (II-6 du chapitre précédent) donnant l'évolution en température des coefficients γ peut se ramener à la détermination d'une relation linéaire du type :

$$\ln\left(\frac{\gamma(T)}{\gamma(T_0)}\right) = n \cdot \ln\left(\frac{T_0}{T}\right) \quad (\text{V-1})$$

On procède alors comme précédemment à une étude par les moindres carrés linéaires.

V.3. Estimation de l'incertitude sur les paramètres :

L'erreur statistique obtenue à partir des ajustements ne donne que le minimum de l'incertitude absolue sur les paramètres d'élargissements. Nous avons vu précédemment qu'elle n'excède pas 1% sur la détermination de γ et 5% pour β sur l'ensemble de l'étude, à l'exception de la vapeur d'eau.

Les coefficients n de dépendance en température sont plus difficiles à obtenir. En effet une légère erreur sur l'évaluation des coefficients γ entraîne une erreur importante sur la détermination de n . Si l'on néglige l'erreur sur la mesure de température et en supposant que les incertitudes sur les différents coefficients γ sont du même ordre de grandeur, l'incertitude sur n est approximativement proportionnelle à l'erreur relative sur γ :

$$\Delta n \cong 2 \frac{\Delta \gamma(T)}{\gamma(T)} / \ln\left(\frac{T_0}{T}\right) \quad (\text{V-2})$$

où $\Delta\gamma(T)$ est l'incertitude sur $\gamma(T)$.

Ce qui donne par exemple pour $T_0=250$ K, $T=295$ K et une erreur de 1% sur le paramètre $\gamma(T)$, un Δn supérieur à 12%. Cependant, ceci n'est vrai que si n est déterminé à partir de deux températures seulement.

Mais cette erreur statistique ne reflète pas l'ensemble des incertitudes expérimentales. Nous avons estimé le maximum d'incertitude sur la détermination des coefficients d'élargissement de l'ordre de 3%, à l'exception de la vapeur d'eau pour laquelle une incertitude de l'ordre de 5% est plus réaliste. Cette estimation tient compte des différentes sources d'erreur que nous avons évoqués précédemment (Ondes stationnaires, uniformité de la température, incertitude sur la mesure de pression,...).

Il est intéressant de comparer différentes mesures d'élargissement effectuées par plusieurs auteurs. La figure ci-dessous représente les valeurs, avec domaines d'erreurs, de l'élargissement des transition $3_{1,2} \leftarrow 2_{2,0}$ et $4_{1,4} \leftarrow 3_{2,1}$ de H_2O avec l'air [GAM94] obtenus par différents auteurs. Par la dispersion de ces points, elle illustre la difficulté de ce type de mesure, mais aussi la difficulté à définir objectivement les incertitudes.

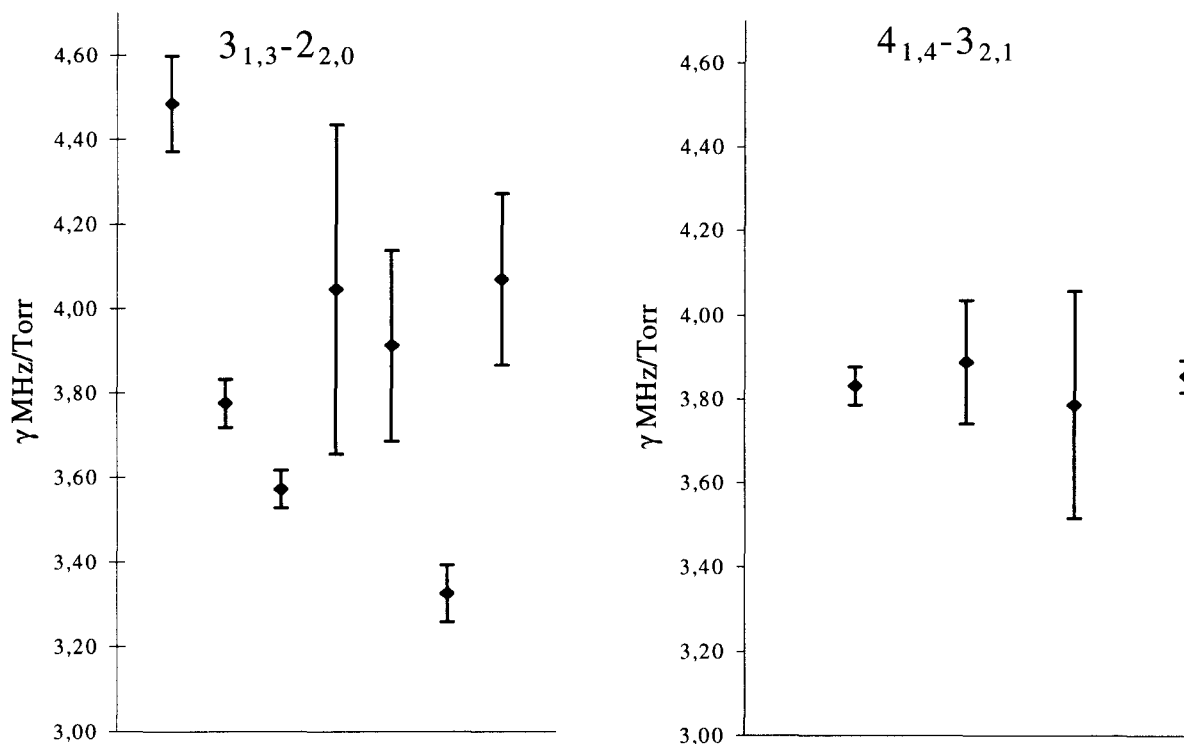


Figure V-1 Comparaison de différentes mesures d'élargissement des transition $3_{1,2} \leftarrow 2_{2,0}$ et $4_{1,4} \leftarrow 3_{2,1}$ de H_2O avec l'air.

Bibliographie

- [FLA89] J.M. Flaud, C. Camy-Peyret, A. N’Gom, V. Malathy Devi, C.P. Rinsland and M.A.H. Smith, *J. Mol. Spectrosc.* **133**, 217 (1989)
- [PRE87] « Numerical Recipes », the art of Scientific Computing, W.H. Press, B.P. Flannery, S.A. Teukolsky, W.T. Vetterling, Cambridge (1987)
- [GAM94] R.R. Gamache, J.-M. Hartmann and L. Rosenmann, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **52**, 481 (1994)
- [LAM96] J.W. Lamb, *Int. J. Infrared Millimeter Waves* **17**, 1997 (1996)
- [NER75] R.B. Nerf Jr., *J. Mol. Spectrosc.*, **58**, 451 (1975)
- [KNU10] Knudsen M., *Ann. Physik.*, **31**, 205 (1910)
- [MAL70] A.P. Malinauskas, J.W. Gooch, B.K. Annis and R.E. Fuson, *J. Chem. Phys.* **53**, 1317 (1970)
- [HIR54] J. O. Hirschfelder, C.F. Curtiss, R. Byron Bird « Molecular Theory of Gases and Liquids », John Wiley & Sons, New York. (1954)
- [HAM93] A. Hamdouni, A. Barbe, J.J. Plateaux, V. Langlois, V. Dana, J.-Y Mandin and M. Badaou, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **50**, 247 (1993)

Partie I, Chapitre C
Résultats expérimentaux.

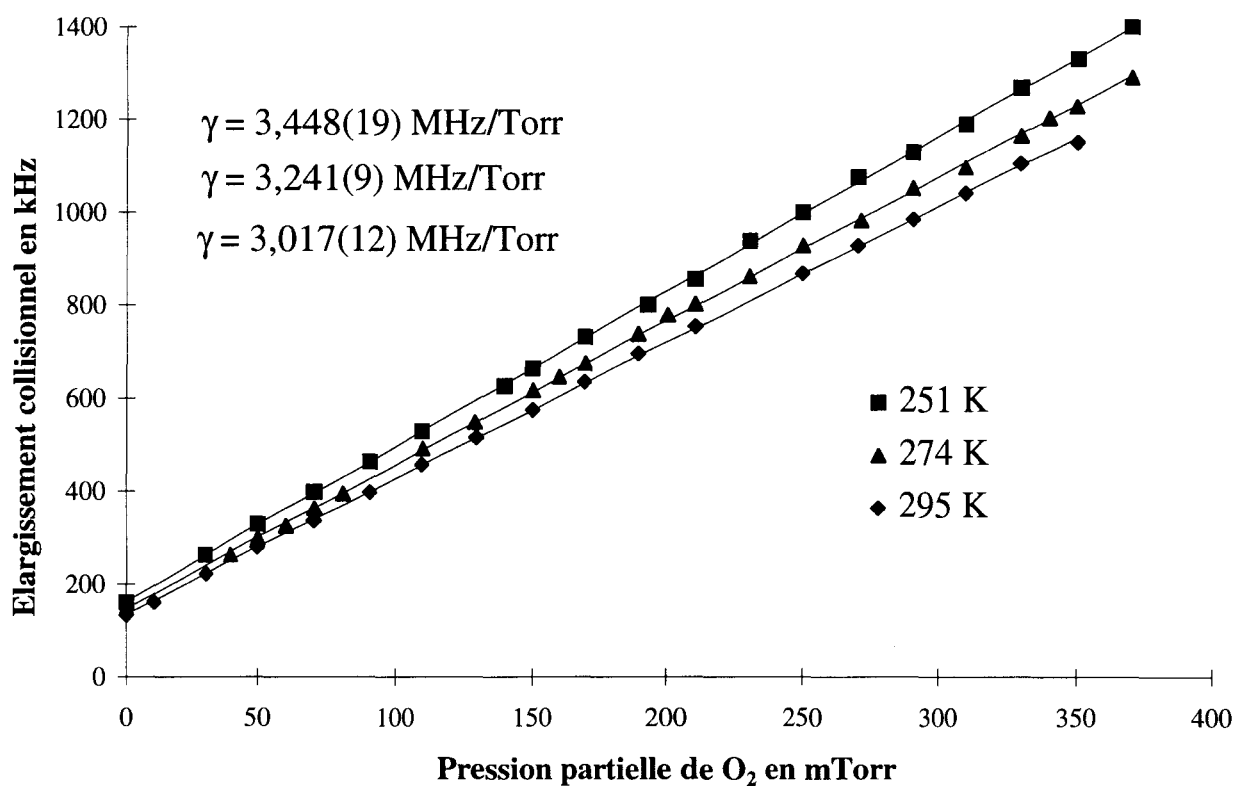
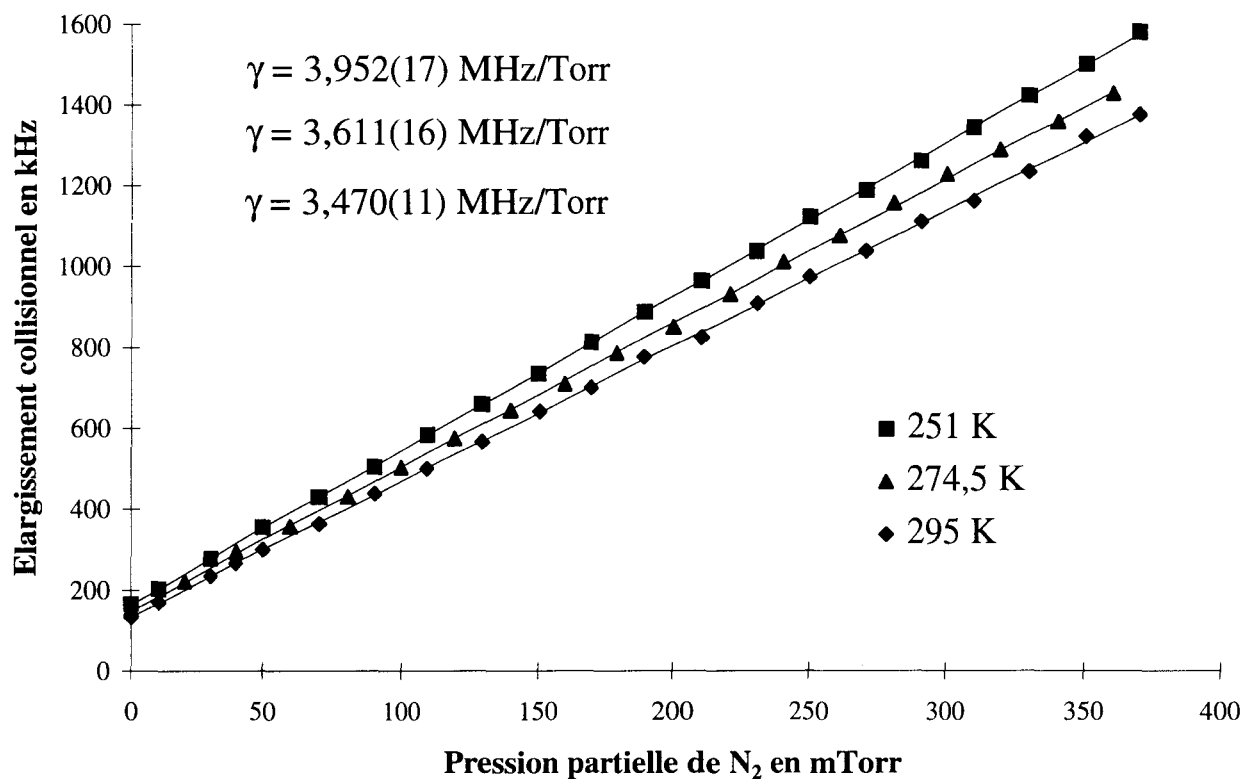


Figure I-1 Elargissement par pression de la transition $J = 8 \leftarrow 7$ de N₂O avec N₂ et O₂.

I. Transition $J = 8 \leftarrow 7$ de N_2O :

Notre étude a porté sur la transition $J = 8 \leftarrow 7$ de la molécule de protoxyde d'azote N_2O à 200975,160 MHz dans l'état fondamental de vibration. Nous avons procédé à l'analyse de l'élargissement par pression par les gaz perturbateurs N_2 et O_2 aux trois températures 295 K, 274 K et 251 K. Dans un premier temps, nous présenterons les résultats obtenus pour les coefficients d'élargissement par pression et leurs dépendances en température. Nous les comparerons ensuite à ceux des études antérieures réalisées dans les domaines micro-onde et infrarouge. Enfin nous présenterons l'effet de rétrécissement que nous avons observé et en discuterons les valeurs.

I.1. Coefficients d'élargissement avec N_2 et O_2 :

Les coefficients d'élargissements par pression ont été obtenus par la méthode d'analyse par moindres carrés présentée précédemment. On rappelle que les paramètres ajustés pour reproduire les formes de raies expérimentales sont la largeur collisionnelle $\Delta\nu_L$, la fréquence centrale d'absorption de la raie ν_0 , le coefficient A d'amplitude et le coefficient α de dissymétrie. Les différentes régressions sont présentées Figure I-1 et les coefficients collisionnels sont donnés dans le Tableau I-1. Ce tableau regroupe également les coefficients d'élargissement et de rétrécissement obtenus par ajustement à la forme de Galatry que nous discuterons par la suite.

La bonne stabilité mécanique de la cellule utilisée, nous a permis d'avoir une soustraction de la ligne de base convenable. Le rapport S/B indiqué correspond à la moyenne des rapports S/B, que nous avons défini précédemment. Dans le cas de N_2O , il est nettement supérieur à 100, ce qui laisse supposer une bonne détermination des coefficients d'élargissement et de rétrécissement.

	S/B	γ Voigt	S/B	γ Galatry	β de Galatry
N₂					
251 K	425	3,952(17)	454	3,955(29)	0,79(22)
274,5 K	165	3,611(16)	202	3,623(16)	1,13(18)
295 K	384	3,470(11)	464	3,509(14)	0,84(9)
298 K	139	3,421(14)	146	3,432(17)	0,92(18)
O₂					
251 K	385	3,448(19)	450	3,494(21)	0,75(17)
274 K	347	3,241(9)	504	3,255(11)	1,36(12)
295 K	431	3,017(12)	569	3,028(6)	0,82(5)

Tableau I-1 Elargissement et rétrécissement par pression de la transition $J=8 \leftarrow 7$ de N_2O . Les coefficients d'élargissement sont donnés en MHz/Torr. L'incertitude est l'écart-type σ , exprimé dans l'unité du dernier chiffre.

1.2. *Etudes antérieures :*

L'auto-élargissement, les élargissements par N_2 , O_2 et l'air, ainsi que les déplacements par pression ont fait l'objet de nombreuses études pour différentes bandes de vibration-rotation dans le domaine infrarouge.

Mais jusqu'à maintenant aucune étude dans le domaine millimétrique de cette transition n'a été rapportée et il existe peu de travaux sur l'élargissement par pression dans ce domaine. L'élargissement de la transition $J = 6 \leftarrow 5$ par N_2 et O_2 a été abordé par French et Arnold [FRE68] à l'aide d'un résonateur Fabry Pérot, à une température ambiante non indiquée ; l'effet Doppler n'a pas été pris en compte et aucune incertitude sur les résultats n'est donnée. Nous pouvons également comparer nos résultats à ceux déterminés par Colmont et Semmoud-Monnanteuil [COL87], entre 200 K et 295 K, pour la transition $J = 9 \leftarrow 8$.

En supposant que les coefficients d'élargissement dépendent peu de l'état de vibration (hypothèse généralement admise), nos résultats obtenus avec le modèle de Voigt, peuvent être comparés aux coefficients d'élargissement obtenus pour la même transition de rotation $J = 8 \leftarrow 7$ dans le domaine infrarouge. Henry & al [HEN85] ont analysé avec un spectromètre à haute résolution la bande ν_3 située à $2\,223\text{ cm}^{-1}$, à 195 K et 297 K. Ils ont estimé leurs incertitudes de mesure sur la largeur de raie à environ 2-3 %. Hawkins et Shaw [HAW83] ont étudié à 296 K la bande $\nu_1 + 2\nu_2$ à 2450 cm^{-1} à l'aide d'un résonateur Fabry Perot.

Tous ces travaux, à température ambiante, dans le domaine infrarouge et millimétrique sont présentés dans les tableaux Tableau I-2 pour le perturbateur N₂, et Tableau I-3 pour le perturbateur O₂.

T(K)	J = 6 ← 5	J = 8 ← 7			J = 9 ← 8
	MW [FRE68]	MW Ce travail	IR [HEN85]	IR [HAW83]	MW [COL87]
297	3,34		3,432		
296				3,696	
295		3,470(11)			
292					3,37(5)

Tableau I-2 Comparaison des coefficients d'élargissement par N₂ obtenus par différents auteurs (les coefficients sont donnés en MHz/Torr, l'incertitude est l'écart type exprimé en unité du dernier chiffre, IR=domaine Infrarouge et MW=domaine millimétrique)

T(K)	J = 6 ← 5	J = 8 ← 7			J = 9 ← 8
	MW [FRE68]	MW Ce travail	IR [HEN85]	IR [HAW83]	MW [COL87]
297	2,72		2,994		2,97(4)
296				3,345	
295		3,017(12)			

Tableau I-3 Comparaison des coefficients d'élargissement par O₂ obtenus par différents auteurs (les coefficients sont donnés en MHz/Torr, l'incertitude est l'écart type exprimé en unité du dernier chiffre, IR=domaine Infrarouge et MW=domaine millimétrique)

Les valeurs des élargissement par pression obtenues par Hawkins & al sont systématiquement au dessus de nos valeurs et de celles obtenues par Henry & al (à 6 % pour N₂ et à 10 % pour O₂). Mais nos résultats sont en bon accord avec ceux de Henry & al (à 1,1 % pour N₂ et à 0,8 % pour O₂).

Dans la gamme des valeurs de J observées, il n'apparaît pas de dépendance évidente des coefficients d'élargissement par N₂ ou O₂ en fonction du nombre quantique J.

I.3. Dépendance en Température des coefficients d'élargissement :

Les coefficients de dépendance en température obtenus par ajustement linéaire, en utilisant une échelle logarithmique (voir figure I-2) sont regroupés dans le Tableau I-4. Les barres d'erreur représentées sont les incertitudes de mesure sur les coefficients γ , de 2 % dans notre cas, soit environ deux fois l'écart quadratique moyen.

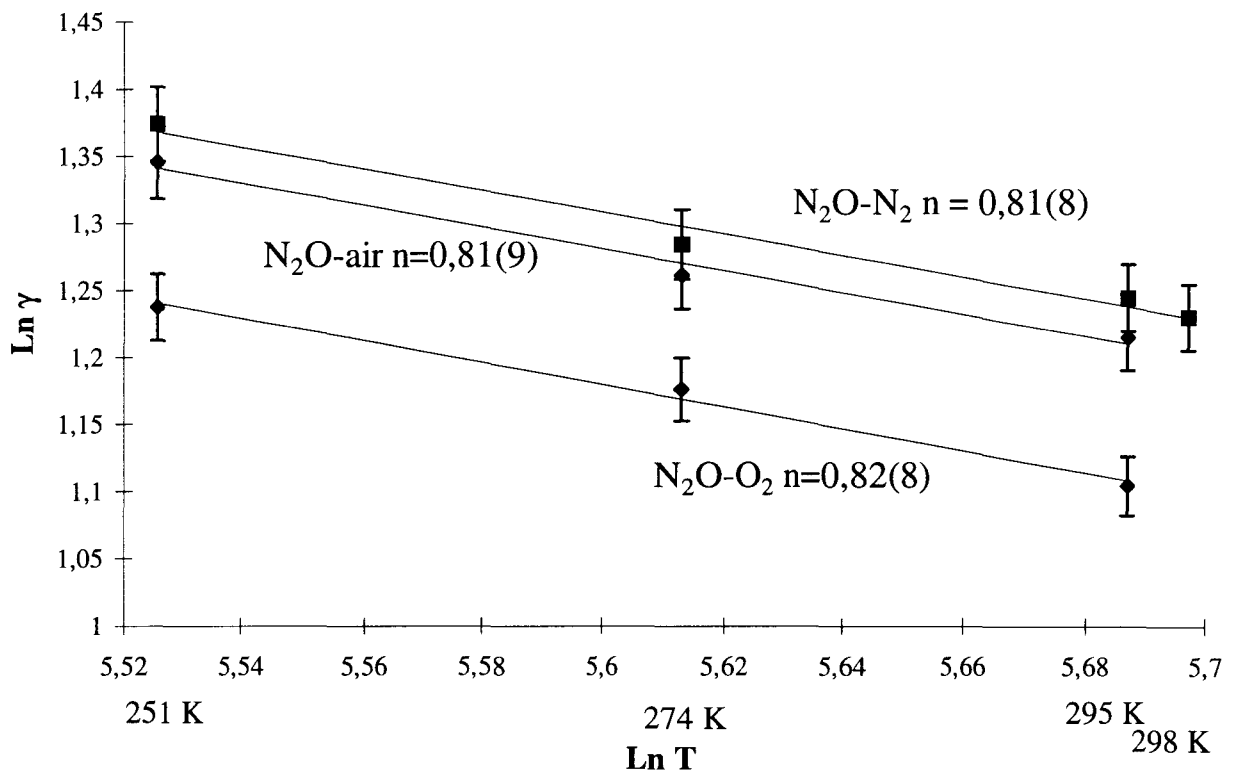


Figure I-2 Dépendance en température des coefficients d'élargissement.

modèle du profil	n N ₂ O-N ₂	n N ₂ O-O ₂	n N ₂ O-air
Voigt	0,81(8)	0,82(8)	0,81(9)
Galatry	0,77(10)	0,88(5)	0,79(9)

Tableau I-4 Dépendance en température des coefficients d'élargissement collisionnel (l'incertitude est l'écart type exprimé en unité du dernier chiffre).

Peu d'expériences ont été réalisées sur la dépendance en température des paramètres collisionnels. Henry & al [HEN85] ont analysé les coefficients d'élargissement à 195 K et 297 K. Le

tableau suivant permet de procéder à une comparaison de nos valeurs avec celles déduites des paramètres collisionnels de Henry & al [HEN85] et celles obtenues par Colmont & al [COL87].

	J = 8 ← 7		J = 9 ← 8
	MW Ce travail	IR [HEN85]	MW [COL87]
$\eta_{N_2O-N_2}$	0,81(8)	0,70	0,88
$\eta_{N_2O-O_2}$	0,82(8)	0,68	0,81

Tableau I-5 Dépendance en température des paramètres d'élargissement avec N_2 et O_2 ; comparaison avec les résultats obtenus par d'autres études.

I.4. Coefficient de rétrécissement :

Les coefficients de rétrécissement sont des paramètres difficiles à déterminer précisément. Ils sont très sensibles à une déformation de la forme de la raie due par exemple à une ligne de base mal prise en compte. Dans le Tableau I-6, sont reportées les valeurs expérimentales du coefficient β pour N_2 et O_2 à 295 K, ainsi que les valeurs théoriques obtenues à partir du modèle de la diffusion moléculaire et du modèle de la dépendance en vitesse du taux de relaxation.

β	N_2 MHz/Torr	O_2 MHz/Torr
expérimental	0,84(9)	0,82(5)
modèle de la diffusion*	0,77	0,78
modèle de la dépendance en vitesse*	1,2	1,1

* les détails des calculs sont donnés au chapitre A.

Tableau I-6 Comparaison des coefficients de rétrécissement théoriques et expérimentaux.

On peut constater a priori que le modèle de la diffusion moléculaire explique quasiment la totalité du rétrécissement observé (dans la limite des précisions expérimentales) et que le modèle de la dépendance en vitesse en donne une surestimation. Comme nous l'avons souligné dans le chapitre précédent, la méthode utilisée pour les valeurs du rétrécissement obtenues à partir du modèle de la dépendance en vitesse, n'en donne qu'un ordre de grandeur. De plus, nous savons que les deux phénomènes induisant le rétrécissement du profil de raie coexistent simultanément. Pour le moment,

nous pouvons seulement conclure que l'expérience met en évidence un effet de rétrécissement des profils de raie.

Il existe plusieurs études des coefficients de rétrécissement pour N_2O avec N_2 et O_2 . Elles ont été faites à l'aide de techniques de transitoires micro-ondes et ont porté sur la transition $J=1 \leftarrow 0$ de l'espèce isotopique $^{15}N_2O$. Les coefficients β dépendent également des nombres quantiques de la transition, J . De plus les valeurs des rétrécissements obtenues avec N_2 et O_2 par les différents auteurs ne permettent pas une comparaison directe, chacun utilisant un modèle différent de la dépendance en vitesse du taux de relaxation. Rohart & al [ROH94] ont procédé à une intercomparaison des différents modèles de dépendance en vitesse (dépendance linéaire en fonction de la vitesse relative, de la vitesse absolue, dépendance quadratique en fonction de la vitesse relative ou absolue) et ont proposé des relations de passage, entre les modèles de dépendance linéaire et quadratique qui s'expriment en fonction de la vitesse absolue. Le tableau suivant regroupe les coefficients de rétrécissement obtenus par les différents auteurs.

Auteurs	Réf.	Transition	Perturbateur	γ MHz/Torr	β MHz/Torr
Ce travail		$J = 8 \leftarrow 7$	N_2	3,509(14)	0,84(9)
-		-	O_2	3,028(6)	0,82(5)
Köler & al	[KOL95]	$J = 1 \leftarrow 0$	N_2	3,85(3)	1,2(4)
Nicolaisen & al	[NIC91]	$J = 1 \leftarrow 0$	N_2	3,943	2,12
-	-	-	O_2	3,525	1,76

Tableau I-7 Intercomparaison des coefficients de rétrécissement observés pour N_2 et O_2 .

Les valeurs du rétrécissement que nous déterminons sont systématiquement inférieures aux valeurs obtenues par Köler et Nicolaisen, ce qui semble logique si l'on suppose que les coefficients de rétrécissement dépendent de J de la même manière que les coefficients d'élargissement.

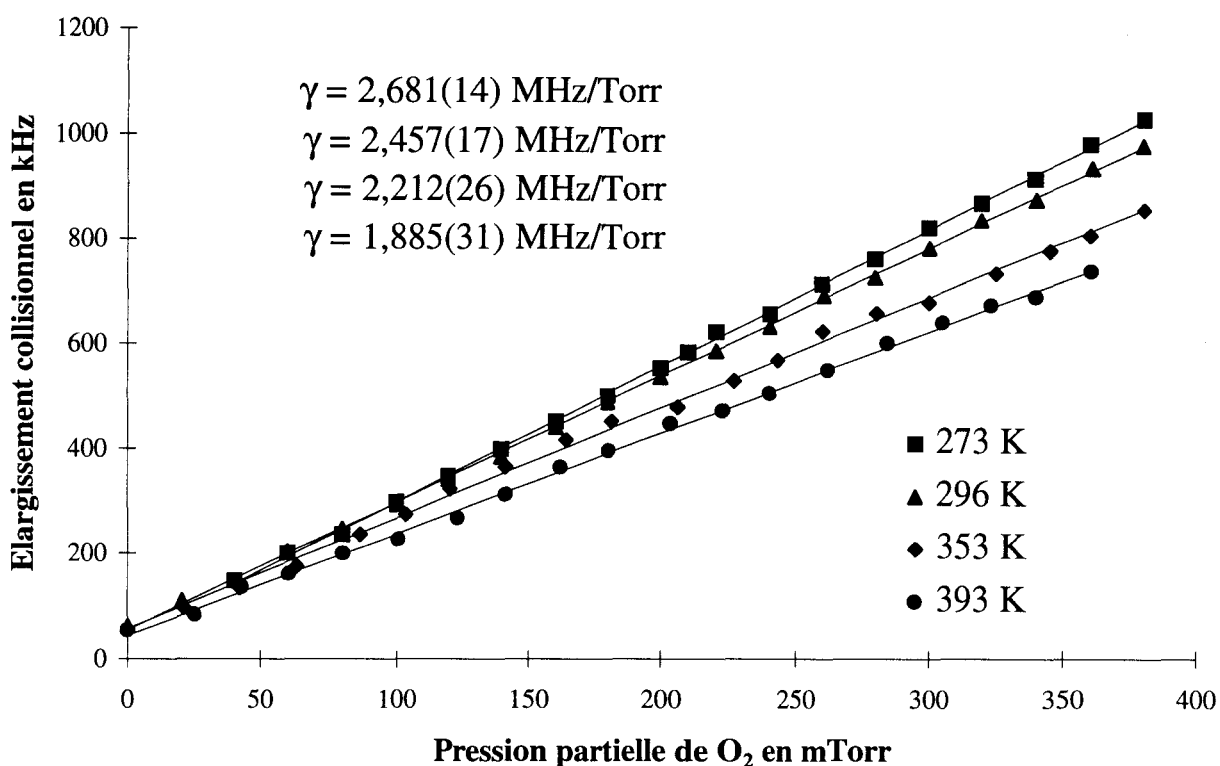
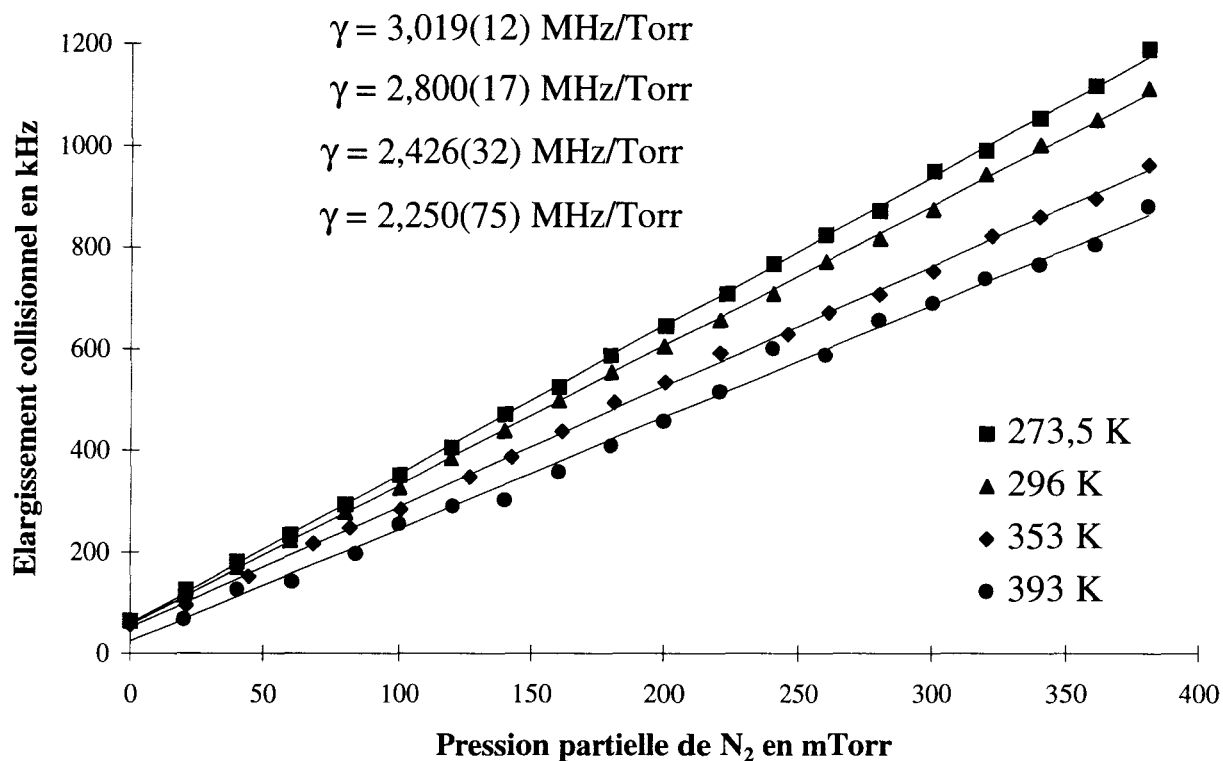


Figure II-1 Elargissement par pression de la transition $J = 3 \leftarrow 2$ de CO avec N₂ et O₂ à différentes températures.

II. Transition $J = 3 \leftarrow 2$ de CO :

Nous avons étudié la transition $J = 3 \leftarrow 2$ de CO à 345,8 GHz. Les mesures ont été faites en deux temps : une première série a été réalisée à l'aide de la cellule refroidie entre 247 K et 296 K, et une autre série entre 300 K et 393 K.

II.1. Coefficients d'élargissement par N_2 , O_2 et autoélargissement :

Les coefficients d'élargissement et de rétrécissement de Galatry obtenus à différentes températures sont regroupés dans le Tableau II-1 et sur la Figure II-1.

Gaz	T (K)	S/B	γ Voigt	S/B	γ Galatry	β Galatry
CO	296	169	3,718(37)	173	3,765(41)	0,441(187)
	353	179	3,051(27)	197	3,082(41)	0,574(145)
	393	165	2,877(34)	173	2,845(73)	0,027(158)*
N_2	273,5	245	3,019(12)	446	3,039(13)	1,158(32)
	296	212	2,800(17)	314	2,825(26)	0,956(77)
	353	70	2,426(32)	78	2,561(58)	1,399(147)
	393	89	2,250(75)	98	2,272(115)	0,252(127)*
O_2	273	225	2,681(14)	1186	2,719(21)	1,179(78)
	296	227	2,457(17)	346	2,493(11)	0,865(23)
	353	62	2,212(26)	60	2,324(75)	1,284(211)
	393	58	1,885(31)	61	1,816(51)	0,101(117)*

* Pour ces températures, l'effet de rétrécissement est présent mais n'est pas déterminable.

** Les incertitudes données correspondent à 1σ .

Tableau II-1 Elargissement et rétrécissement par pression de la transition $J = 3 \leftarrow 2$ de CO.

On peut remarquer dès à présent une détérioration du rapport S/B pour les mesures de la deuxième série. Ceci provient certainement de l'instabilité mécanique de la cellule chauffée qui induit

des changements importants et fluctuants de la ligne de base, d'où une difficulté à les prendre sérieusement en compte.

Il existe peu d'étude sur l'élargissement et le rétrécissement de raie de CO dans le domaine millimétrique, et en particulier cette transition n'avait pas fait l'objet d'étude antérieure. Les paramètres d'élargissement varient peu en fonction des différentes bandes de vibration, et nous pouvons procéder à une intercomparaison avec les coefficients, déduits du modèle de Voigt, obtenus pour la même transition mais dans le domaine infrarouge. La comparaison est présentée dans le tableau suivant :

		Bande	Réf.	296 K	298 K	299(3) K	300 K
N ₂	MW	0 - 0	Ce travail	2,800(17)			
	IR	0 - 1	[LOW82]		2,80(14)		2,74(27)
			[MOA86]				2,9 ^(a)
			[VAR80]				2,747(82)
			[NAK82]		2,83(8)		
			[BOU93]				
		0 - 2	[VOI96]			2,88(14)	2,76(16)
			[BOU73]				
O ₂	MW	0 - 0	Ce travail	2,457(17)			
	IR	0 - 1	[NAK82]				2,418(55)
		0 - 2	[BOU73]			2,52(13)	

^(a) aucune précision n'est donnée.

Les incertitudes données correspondent à 1σ .

Tableau II-2 Coefficients d'élargissement à température ambiante (en MHz/Torr) pour la transition $J=3 \leftarrow 2$ observée dans différents états de vibration.

Les valeurs du coefficient d'élargissement par N₂ et O₂ que nous obtenons sont en accord avec les valeurs obtenues dans d'autre bande de vibration. La valeur expérimentale de l'élargissement par O₂ est en bon accord avec celles obtenues par Nakagawa & al [NAK82] (supérieur de 1,6%) et par Bouanich & al [BOU73] (inférieur de 2,5%) dans les bandes de vibration 0 -1 et 0 -2 (Tableau II-2).

Auteurs	Référence	γ_{N_2}	γ_{O_2}
Ce travail		2,800(17)	2,457(17)
Bonamy & al	[BON84]	2,832	
J.P. Bouanich.	[BOU97]	2,765	2,390

Tableau II-3 Elargissements de la transition
 $J = 3 \leftarrow 2$ de CO avec N_2 et O_2 à 296 K.

Le Tableau II-3 montre que le coefficient d'élargissement avec N_2 obtenu expérimentalement est également en accord avec les valeurs théoriques de Bonamy & al [BON84] (inférieure de 1,1 %) et de J.P. Bouanich [BOU97] (supérieure de 1,2 %) calculées à partir du formalisme de Robert et Bonamy. Il en est de même pour O_2 ; la valeur théorique obtenue par J.P. Bouanich [BOU97] est en accord avec l'expérience à mieux que 3%.

II.2. Dépendance en Température des coefficients d'élargissement :

Les différents coefficients de dépendance en température des paramètres collisionnels sont portés sur la figure suivante, en échelle Log-Log. Les barres représentent 2% d'erreur sur γ , soit environ deux fois l'écart quadratique moyen.

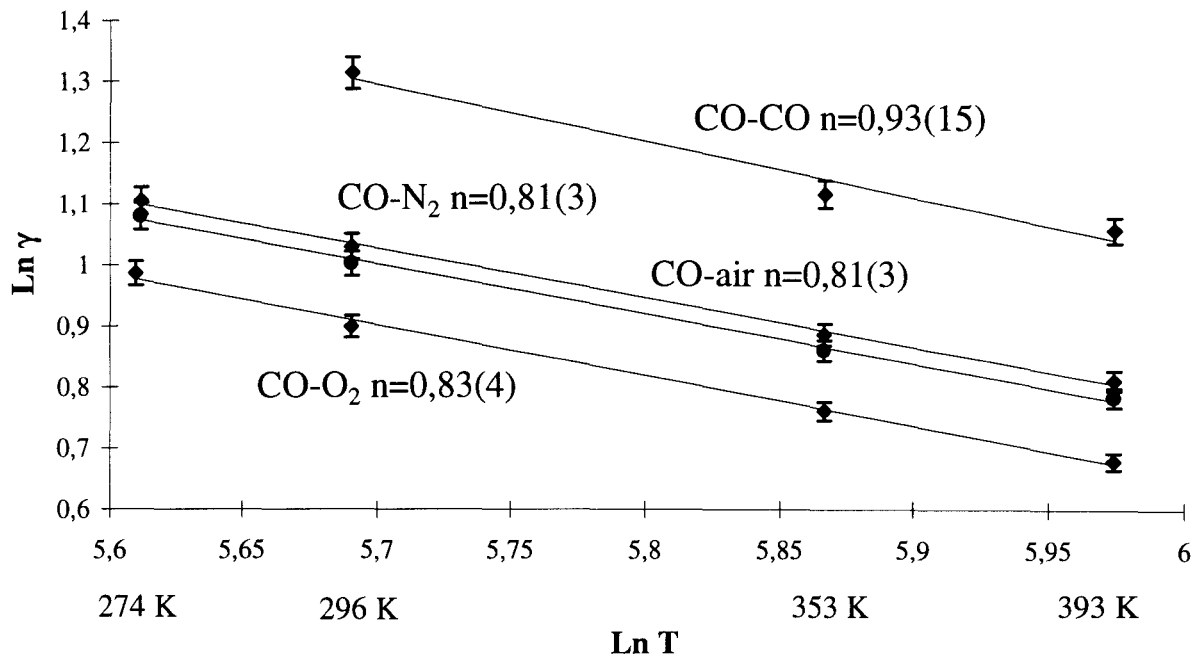


Figure II-2 Dépendance en température des coefficients d'élargissement.

Comme précédemment, il est possible de procéder à une comparaison avec les mesures faites dans les domaines millimétrique et infrarouge. Les coefficients de dépendance en température, obtenus dans différentes bandes de vibration, sont regroupés dans le tableau suivant :

m	Bande	$n_{\text{CO-N}_2}$	Référence	$n_{\text{CO-O}_2}$	Réf.
3	0 - 0	0,810(28)	ce travail	0,830(37)	
	1 - 0	0,824/0,83 ^(a)	[NAK82]	0,826/0,83 ^(a)	[NAK82]
		0,86 0,69 ^(b)	[MOA86] [LOW82]		
2	0 - 0	0,74(8)	[SEM87]	0,85(9)	[SEM87]
	1 - 0	0,80 0,71(4)	[MOA86] [BOU93]		
		0,829/0,832 ^(a)	[NAK82]	0,831/0,837 ^(a)	[NAK82]
1	0 - 0	0,86(12)	[COL86]	1,09(13)	[COL86]
	1 - 0	0,841/0,85 ^(a) 0,70	[NAK82] [MOA86]	0,836/0,855 ^(a)	[NAK82]

(a) Calculé à partir d'un profil de Lorentz/Benedict.

(b) à partir de l'étude de la transition P(3) entre 300 et 1000 K.

m=J+1 pour une branche R et m=J pour une branche P

Tableau II-4 Coefficients de dépendance en température et comparaison avec d'autres investigations.

L'erreur statistique donnée pour les coefficients de dépendance en température est généralement trop optimiste. L'erreur absolue pour nos résultats est estimée à 10 %, soit environ 3 fois l'écart quadratique moyen. En tenant compte de cette incertitude, nos valeurs sont en bon accord avec celles obtenues dans le domaine infrarouge.

Les valeurs expérimentales sont également en bon accord avec celles calculées par J.P. Bouanich, à 1 σ près pour N₂ et à 2 σ pour O₂ (Tableau II-5).

Auteurs	Référence	n_{N_2}	n_{O_2}
Ce travail	Voigt	0,810(28)	0,830(37)
J.P. Bouanich.	[BOU97]	0,784	0,789

Tableau II-5 Coefficients de dépendance en température expérimentaux et théoriques.

II.3. Comparaison avec une mesure en Transformée de Fourier :

Dans le cadre du contrat ESA et pour vérifier la consistance des résultats, la transition de CO à 345,8 GHz a été observée à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier Bruker IFS 120 HR pouvant fonctionner entre 300 et 900 GHz, par le DLR (Institute of Optoelectronics) [ESA97]. Les mesures ont été effectuées avec l'air comme gaz perturbateur, à quatre températures comprises entre 196 K et 296 K. Pour procéder à une intercomparaison de nos résultats avec ceux du DLR, nous avons calculé les coefficients d'élargissement et de dépendance en température par l'air à partir des coefficients obtenus avec N₂ et O₂, en utilisant la relation suivante :

$$\gamma_{air} = 0,79 \gamma_{N_2} + 0,21 \gamma_{O_2} \quad (\text{II-1})$$

Le tableau suivant, nous donne les coefficients d'élargissement par l'air, à 296 K, obtenus par spectroscopie micro-onde et par Transformée de Fourier, ainsi que le coefficient de dépendance en température. L'écart relatif $\Delta/\%$ est calculé en utilisant la relation $\Delta/\% = (\gamma_{MW} - \gamma_{TF})/\gamma_{MW}$.

	M.W.	T.F.	$\Delta/\%$
$\gamma_{air, 296}$ (MHz/Torr)	2,728(17)	2,745(55)	- 0,6
n	0,814(29)	0,732(23)	10

Tableau II-6 Comparaison des coefficients d'élargissement et de dépendance en température obtenus par spectroscopie micro-onde et Transformée de Fourier, pour la transition J=3←2 de CO avec l'air.

On peut constater un très bon accord des coefficients d'élargissement obtenus à 296 K (à moins de 1 σ donné par le DLR). Les coefficients de dépendance en température s'accordent à mieux que deux fois la somme des écarts statistiques donnés. On peut donc conclure à un très bon accord entre ces valeurs, obtenues par des méthodes d'investigation totalement différentes.

II.4. Coefficients de rétrécissement :

β	N ₂ MHz/Torr	O ₂ MHz/Torr
expérimental	0,956(77)	0,865(23)
modèle de la diffusion*	0,90	0,90
modèle de la dépendance en vitesse*	1,2	1,0

* les détails des calculs sont donnés au chapitre A.

Tableau II-7 Comparaison des coefficients de rétrécissement théoriques et expérimentaux pour CO.

Il existe peu d'étude du rétrécissement de raie pour CO. Dans le Tableau II-8 sont regroupés les travaux antérieurs. On peut constater que la valeur de Henry & al obtenue à 298 K avec le même modèle (Galatry) est en accord avec notre valeur (0,96(8) MHz/Torr) obtenue à 296 K. La valeur de Duggan & al a été calculée à partir du coefficient de diffusion (0,217 cm²/s) (relation (VI-8) du chapitre A).

Auteurs	Réf.	Transition	Gaz perturbateur	Rétrécissement en MHz/Torr
Henry & al	[HEN96]	J = 1 ← 0	Xe, Ar, Ne, He & N ₂	pour N ₂ 0,89(2) ^(a)
Duggan & al	[DUG95]	P(7)	Xe, N ₂ & He	Pour N ₂ 0,65

(a) modèle de Galatry.

Tableau II-8 Etudes antérieures du rétrécissement de raie pour CO.

Les conclusions sont similaires à celle présentées précédemment pour la transition de N₂O. On peut constater que le rétrécissement observé s'explique totalement par l'effet de diffusion (à 1 σ près) et le modèle de dépendance en vitesse en donne une surévaluation.

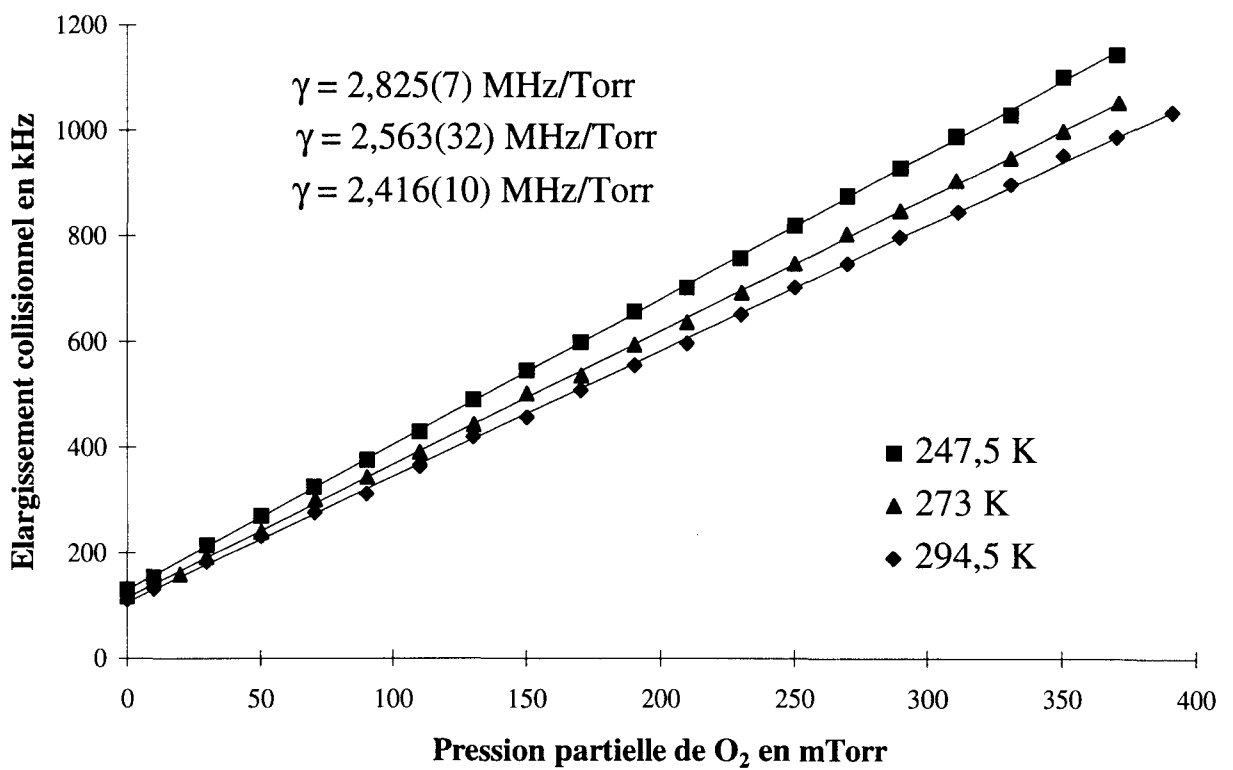
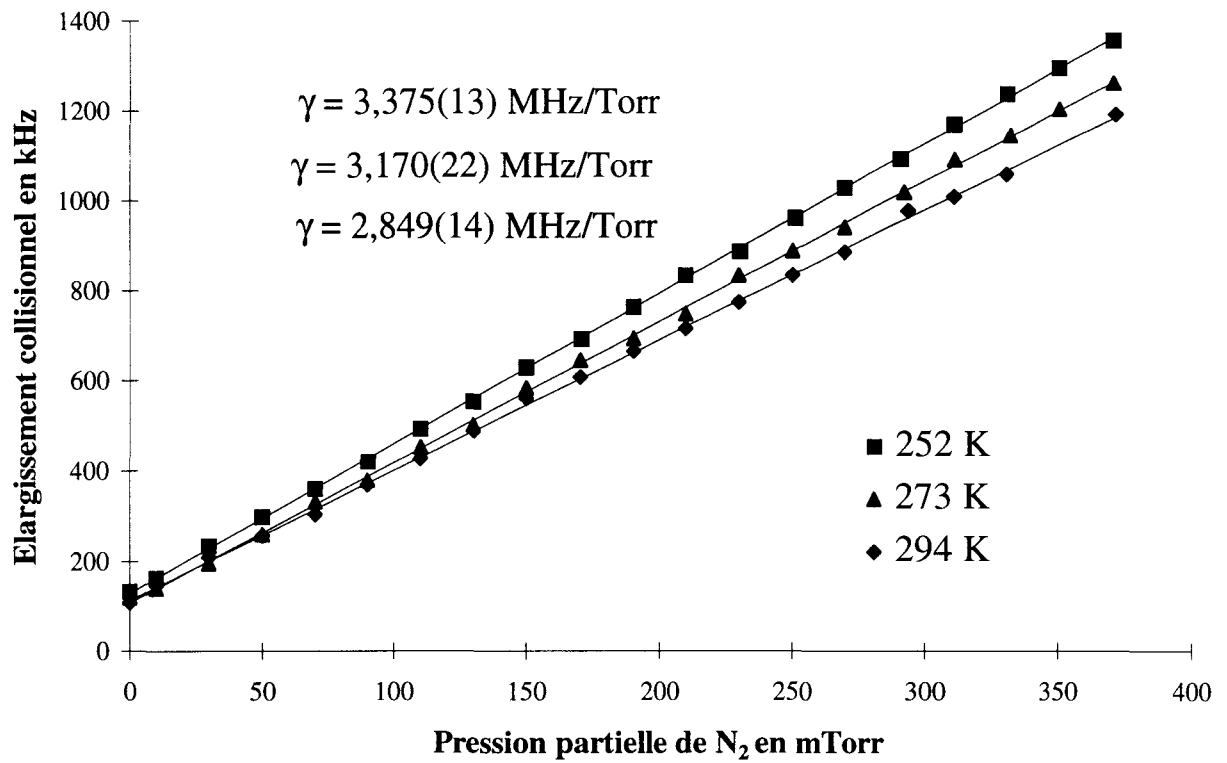


Figure III-1 Elargissement par pression de la transition $J = 34_{2,32} \leftarrow 34_{1,33}$ de O_3 avec N_2 et O_2 à différentes températures.

III. Transition $J = 34_{2,32} \leftarrow 34_{1,33}$ de O_3 :

Nous avons étudié la transition $J = 34_{2,32} \leftarrow 34_{1,33}$ de O_3 à 500,4 GHz, entre 248 K et 295 K. Le rapport S/B observé est généralement inférieur à celui obtenu pour les transitions de CO et N_2O étudiées. Ceci s'explique par la durée d'acquisition du signal plus courte que celle utilisée lors de l'étude de la transition de CO ou N_2O , afin de pallier au caractère instable de la molécule, surtout à température ambiante.

III.1. Coefficients d'élargissement par N_2 , O_2 et autoélargissement :

Les coefficients d'élargissement obtenus sont regroupés dans le Tableau III-1 ainsi que sur la Figure III-1.

Gaz	T (K)	S/B	γ Voigt	S/B	γ Galatry	β Galatry
O_3	248	277	5,556(32)	287	5,516(45)	0,401(69)
	295	227	4,654(23)	233	4,632(29)	0,523(66)
N_2	252	97	3,375(13)	111	3,335(11)	0,713(64)
	273	81	3,170(22)	86	3,166(21)	0,771(84)
	294	50	2,849(14)	54	2,876(26)	0,650(100)
O_2	247,5	111	2,825(7)	127	2,806(10)	0,585(74)
	273	83	2,563(32)	90	2,561(22)	0,566(71)
	294,5	84	2,416(10)	89	2,480(70)	0,450(69)

Tableau III-1 Coefficients d'élargissement collisionnel et de rétrécissement de Galatry pour la transition $J = 34_{2,32} \leftarrow 34_{1,33}$ de O_3 .

Transition	T(K)	Références	$\gamma_{O_3-N_2}$	$\gamma_{O_3-O_2}$	γ_{O_3-Air}
$2_{1,1} \leftarrow 2_{0,2}$	292(1)	[COL84]	3,60(12)	3,13(6)	3,45(5) ^(a) 3,50(10) ^(c)
$4_{1,3} \leftarrow 4_{0,4}$	292(1)	[COL84]	3,6(1)	3,05(10)	3,3(2) ^(a) 3,48(10) ^(c)
$4_{1,3} \leftarrow 4_{0,4}$	296(1)	[CON86]	3,33(+14,-12) ^(b)	2,90(+13,-10) ^(b)	3,24(+14,-12) ^(c)
$6_{1,5} \leftarrow 6_{0,6}$	296(1)	[CON86]	3,28(+16,-10) ^(b)	2,84(+14,-8) ^(b)	3,19(+16,-10) ^(c)
$9_{1,9} \leftarrow 10_{0,10}$	295(2) 296	[OH92]	3,26(10)	2,82(8)	3,14 ^(c)
$13_{3,11} \leftarrow 14_{2,12}$	292(1)	[COL84]	3,05(4)	2,74(6)	3,03(2) ^(a) 2,98(4) ^(c)
$14_{3,11} \leftarrow 15_{2,14}$	296(1)	[CON86]	3,06(+9,-15)	2,68(+8,-13)	2,98(+9,-15) ^(c)
$15_{8,8} \leftarrow 14_{7,7}$	295(2)	[DIL93]			3,17(8) ^(a)
$19_{6,14} \leftarrow 18_{5,13}$	295(2)	[DIL93]			2,93(7) ^(a)
$22_{2,20} \leftarrow 21_{3,19}$	295(2)	[OH92]	2,91(9)	2,63(8)	2,85(9) ^(c)
$24_{5,19} \leftarrow 25_{4,22}$	295(2) 296(2)	[OH92]	2,99(9)	2,47(7)	2,88(9) ^(c)
$28_{5,23} \leftarrow 29_{4,26}$	296(1)	[CON86]	2,93(+9,-15)	2,41(+7,-12)	2,82(+9,-15) ^(c)
$32_{4,28} \leftarrow 31_{3,29}$	295(2)	[DIL93]			2,85(7) ^(a)
$34_{2,32} \leftarrow 34_{1,33}$	294(1)	Ce travail	2,849(14)	2,416(16)	2,758(14) ^(c)

(a) valeur expérimentale.

(b) valeur calculée à partir de valeurs expérimentales à 300 K.

(c) valeur calculée à partir de $\gamma(\text{air})=0,79\gamma(N_2)+0,21\gamma(O_2)$.

Les valeurs entre parenthèses sont les déviations standards sur le dernier chiffre.

Tableau III-2 Etudes antérieures des élargissements collisionnels pour l'ozone avec N_2 et O_2 .

Il existe de nombreux travaux effectués sur les élargissements des raies de O_3 , les résultats à température ambiante sont regroupés dans le Tableau III-2. Mais jusqu'à maintenant aucune mesure micro-onde n'a été réalisée sur cette transition $J=34_{2,32} \leftarrow 34_{1,33}$.

Dans le domaine infrarouge, il existe également de nombreux travaux de mesure d'élargissement par pression mais ils concernent essentiellement des transitions dans des bandes de type A (comme ν_3 et $\nu_1 + \nu_3$) et ne sont pas transposables au domaine micro-onde où les transitions dans l'état fondamental de vibration sont de type B. Smith & al [SMI97][MAL97] ont étudié les transitions de type B dans les bandes de vibration ν_1 et ν_2 . Cependant la dépendance des coefficients d'élargissement avec la bande de vibration est faible. On peut alors procéder à une intercomparaison de nos valeurs avec celles obtenues dans les bandes ν_1 et ν_2 . Les résultats obtenus par les différents auteurs apparaissent dans le Tableau III-2.

Les Figures III-2, III-3, III-4 et III-5 montrent la concordance de nos résultats avec la dépendance apparente en fonction du nombre quantique J' (nombre quantique du niveau d'énergie le plus bas) des coefficients d'élargissement. La Figure III-3 ne comporte que des mesures effectuées par spectroscopie de rotation dans le domaine millimétrique. On peut approximer la dépendance en J' par un polynôme de degré 2. Cette loi de variation, proposée par R.R. Gamache pour l'étude de transitions de H_2O élargies par l'Hélium [GAM96] permet d'avoir une tendance en fonction de J' .

Nous pouvons également procéder à une comparaison de nos résultats avec ceux obtenus à l'aide du formalisme de Robert et Bonamy présenté au premier chapitre. Les valeurs calculées, fournies par R.R. Gamache [GAM97] sont présentées dans le Tableau III-3.

Auteurs	Référence	γ_{N_2}	γ_{O_2}	γ_{air}
Ce travail		2,849(14)	2,416(10)	2,758(13)
R.R. Gamache.	[GAM97]	2,836	2,302	2,724
	[COL98]			

* la valeur entre parenthèse est la déviation standard à 1σ sur le dernier chiffre

Tableau III-3 Calculs théoriques des élargissements de la transition

$J=34_{2,32} \leftarrow 34_{1,33}$ de O_3 avec N_2 , O_2 et l'air à 296 K.

On peut constater une très bonne concordance de nos résultats avec la théorie, 0,5% pour N_2 et 4,7% pour O_2 sur la détermination des coefficients d'élargissement.

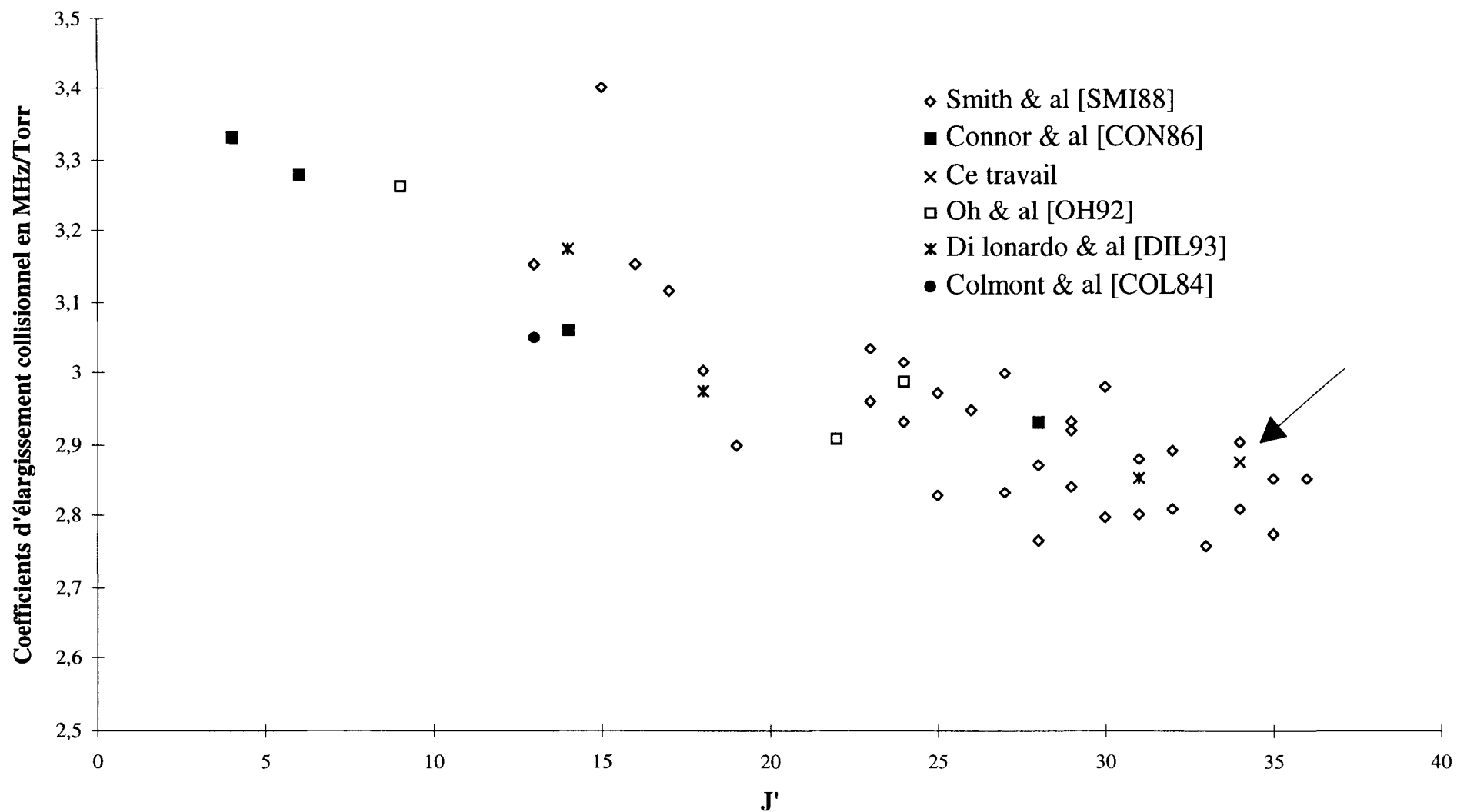


Figure III-2 Coefficients d'élargissement collisionnel pour O_3 avec N_2 en fonction de J' .

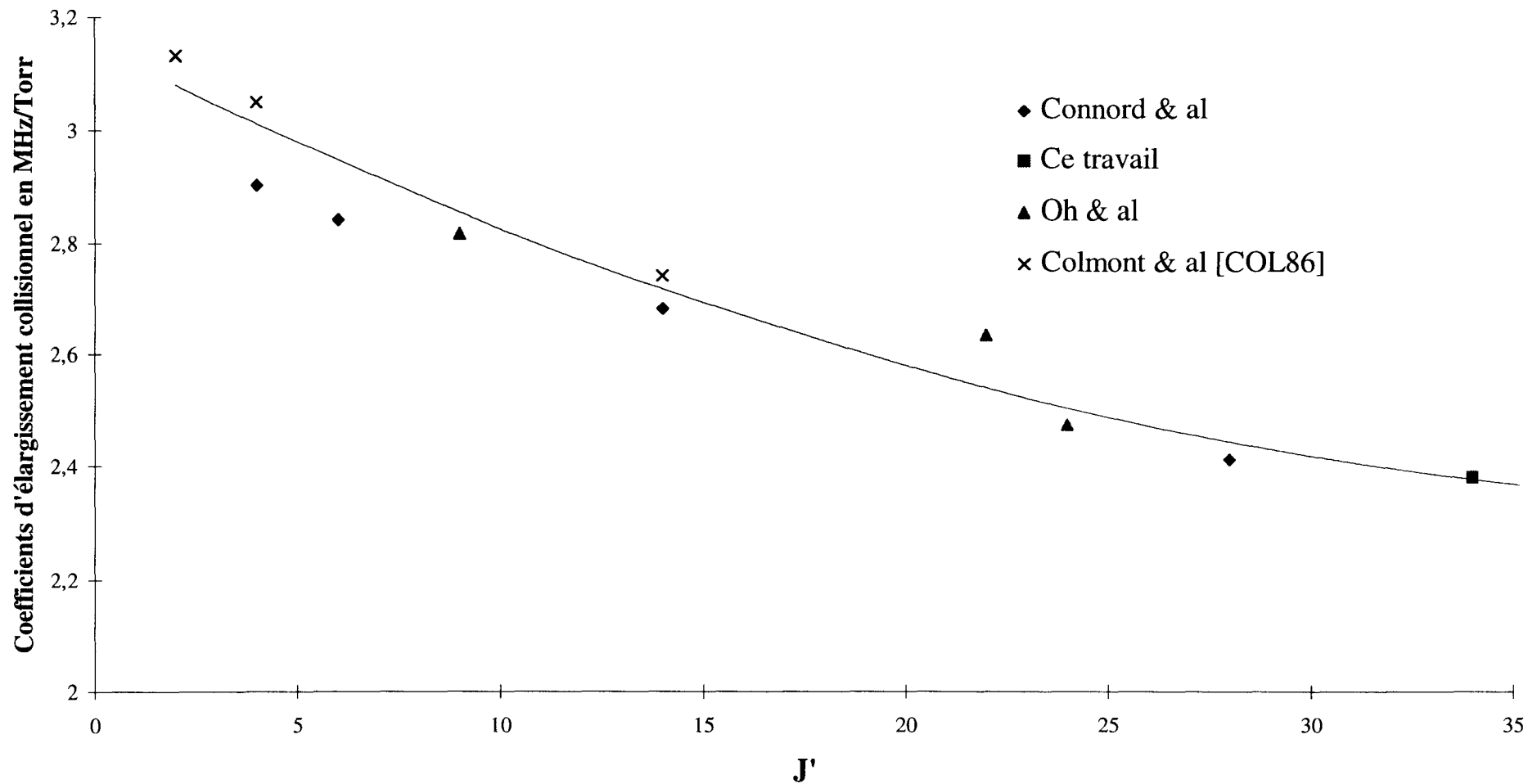


Figure III-3 Coefficient d'élargissement collisionnel pour O_3 avec O_2 en fonction de J' . Comparaison avec les études réalisées sur d'autres transitions en ondes millimétriques.

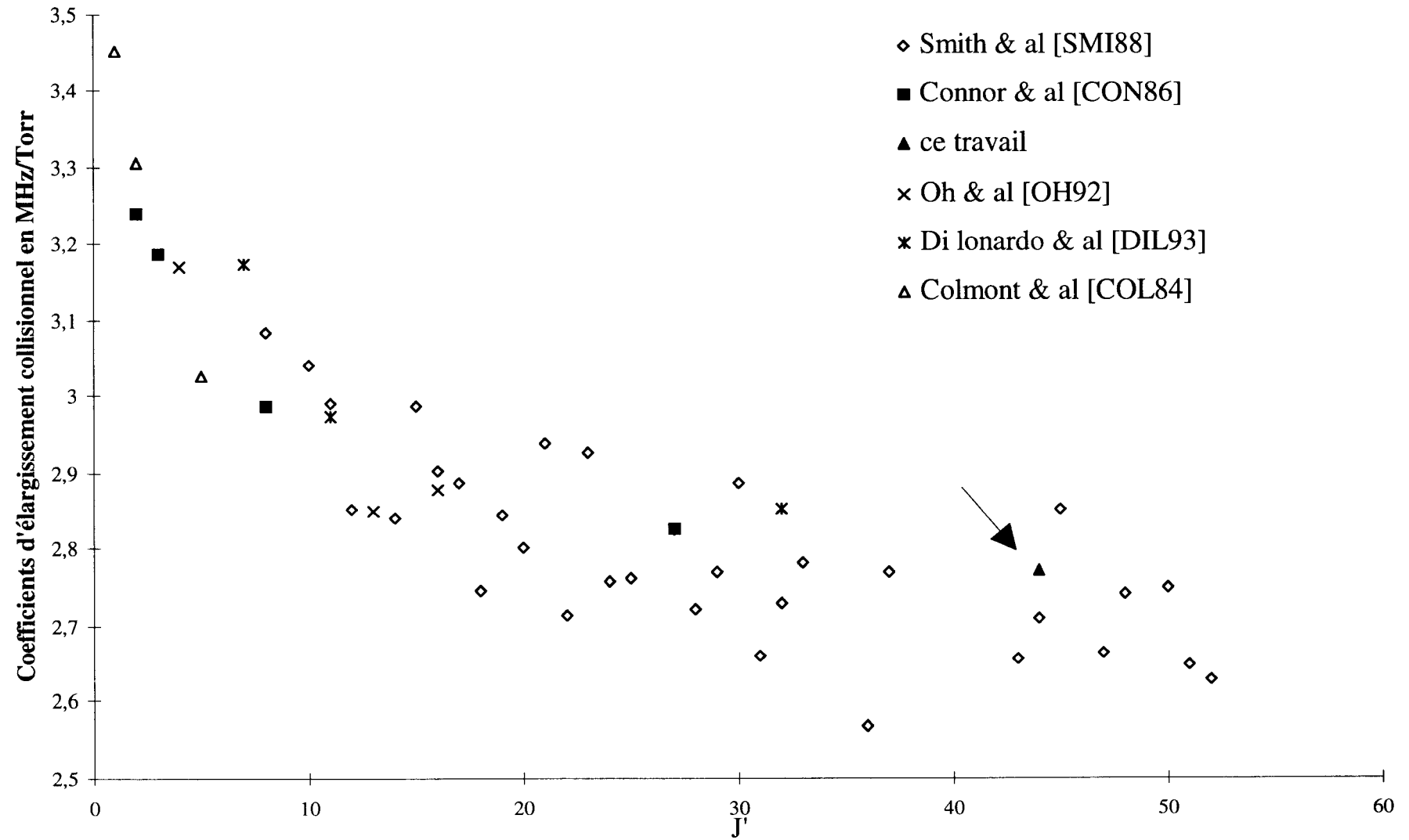


Figure III- 4 Coefficient d'élargissement collisionnel pour O_3 avec l'air obtenu dans le domaine millimétrique et infrarouge (bande ν_1).

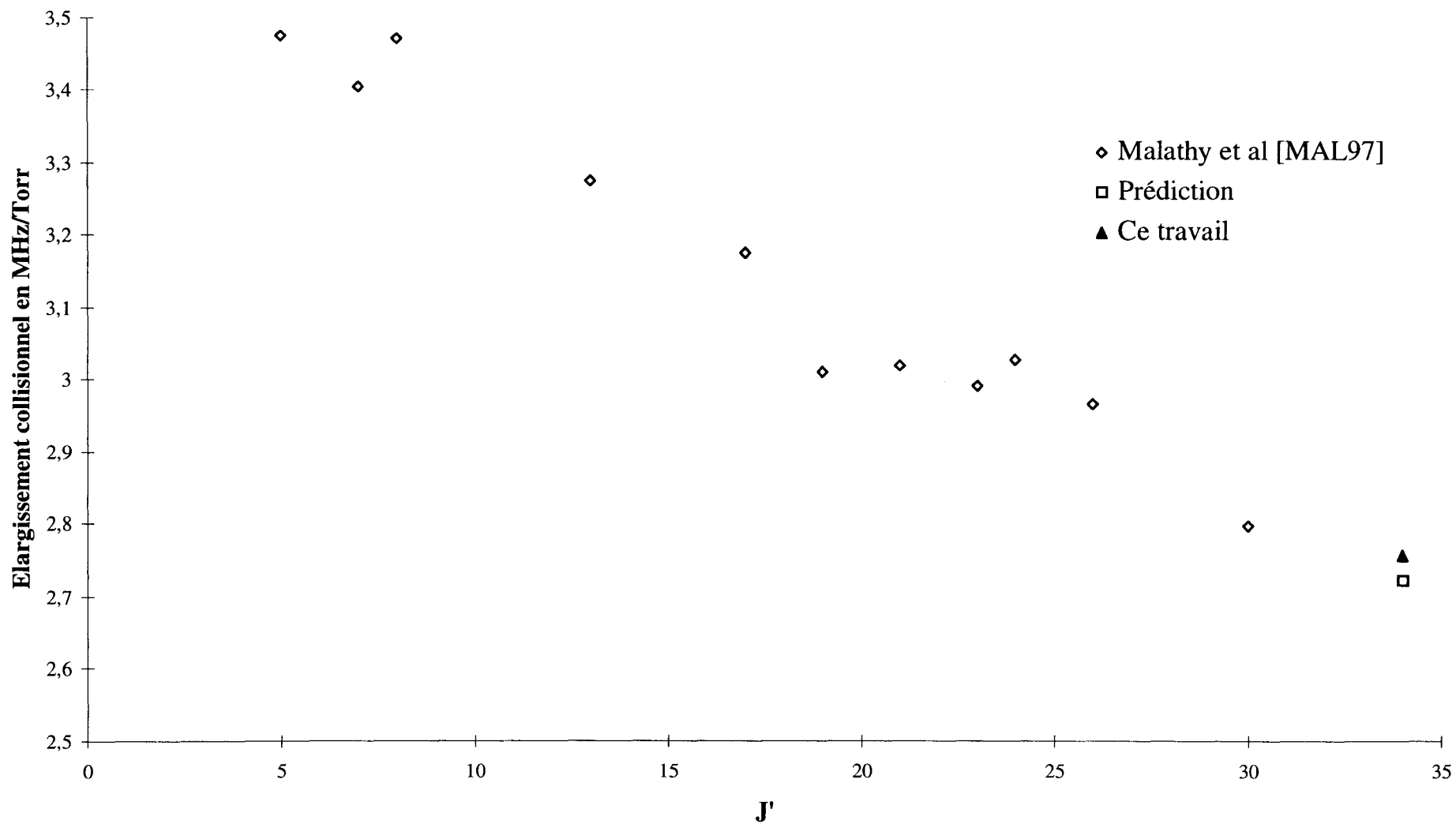


Figure III-5 Coefficient d'élargissement collisionnel pour O_3 avec l'air et comparaison avec les transitions $Q_{2,1}$ de la bande ν_2 .

III.2. Comparaison avec une mesure en Transformée de Fourier :

Nous pouvons également procéder à une comparaison de nos résultats avec les mesures effectuées par le DLR. Les résultats ont été obtenus dans les mêmes conditions que lors de l'étude de la transition $J = 3 \leftarrow 2$ de CO. Les coefficients d'élargissement par pression et de dépendance en température sont donnés à 296 K avec comme gaz perturbateur l'air.

	M.W.	T.F.	$\Delta/\%$
$\gamma_{\text{air, 296}} \text{ (MHz/Torr)}$	2,758(13)	2,826(16)	2,4
n	0,834(30)	0,835(21)	0,1

Tableau III-4 Intercomparaison des coefficients d'élargissement et de dépendance en température obtenus par le DLR (T.F.) et le PhLAM (M.W.), pour la transition $J = 34_{2,32} \leftarrow 34_{1,33}$ de O_3 avec l'air.

En tenant compte de l'incertitude absolue annoncée sur la détermination des coefficients d'élargissement (3%), on peut constater une bonne concordance de nos résultats (écart de l'ordre de 2,4%). Ceci est encore plus vrai pour le coefficient de dépendance en température (écart inférieur à 0,1%).

III.3. Dépendance en Température des coefficients d'élargissement :

Les coefficients de dépendance en température n pour N_2 , O_2 et O_3 sont regroupés sur la Figure III-6 et dans le Tableau III-5.

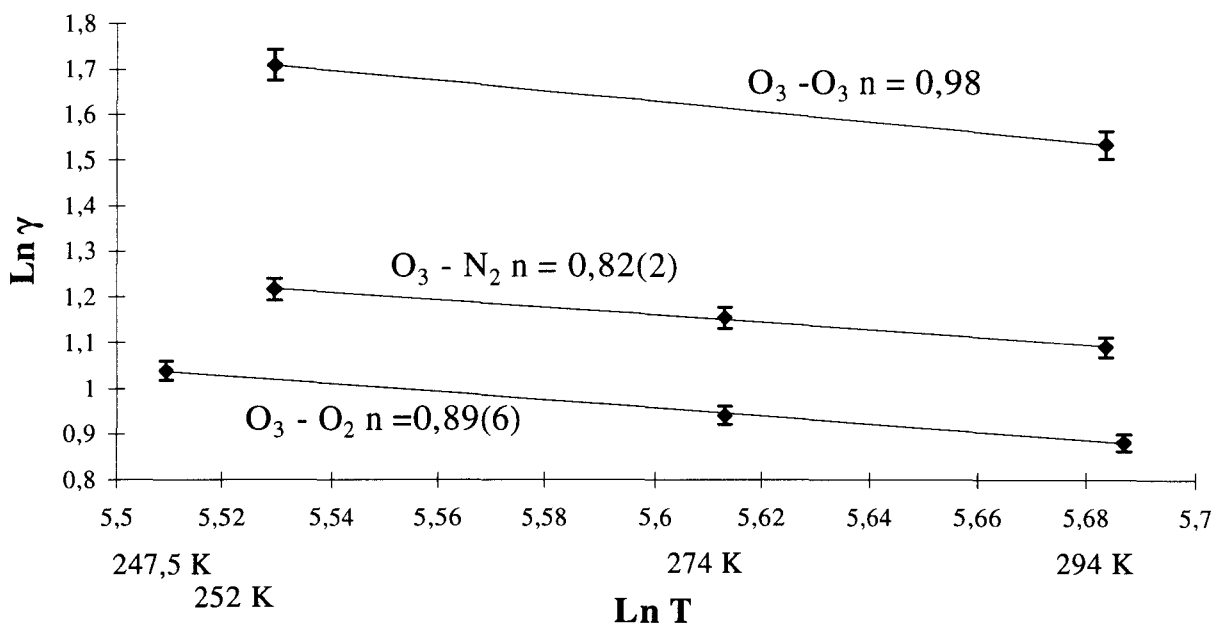


Figure III-6 Dépendance en température des coefficients d'élargissement obtenus à partir du modèle de Voigt.

	$n^{O_3-N_2}$	$n^{O_3-O_2}$	$n^{O_3-O_3}$
Voigt	0,820(23)	0,885(59)	0,98
Galatry	0,840(14)	0,798(10)	-

Tableau III-5 Coefficients de dépendance en température.

De nombreux travaux ont été fait sur la dépendance en température de l'élargissement collisionnel par N_2 , O_2 et l'air. Les valeurs obtenues par les différents auteurs sont regroupées dans le Tableau III-6. La faible précision sur les coefficients de dépendance en température ne permet pas d'apprécier leur variation en fonction des nombres quantiques. On peut calculer une valeur moyenne sans commettre d'erreur importante. Les valeurs calculées ne tenant pas compte de la très faible valeur(*) de la référence [COL84] sont respectivement pour N_2 et O_2 : $n_{O_2-N_2} = 0,74$ et $n_{O_2-O_2} = 0,72$. Barbe & al [BAR96] ont obtenu $n = 0,72 \pm 0,04$ à la fois pour N_2 et pour O_2 .

Transition	Référence	$n_{O_3-N_2}$	$n_{O_3-O_2}$	n_{O_3-air}
2_{1,1} ← 2_{0,2}	[COL84]	0,71(10)	0,30(7)*	0,65(10)
4_{1,3} ← 4_{0,4}	[COL84]	0,81(5)	0,78(5)	0,80(5)
6_{1,5} ← 6_{0,6}	[CON86]	0,74(5)	0,69(5)	0,73(5)
9_{1,9} ← 10_{0,10}	[OH92]	0,70(7)	0,70(7)	0,70(7)
15_{8,8} ← 14_{7,7}	[DIL93]	-	-	0,62(30)
19_{6,14} ← 18_{5,13}	[DIL93]	-	-	0,92(12)
24_{5,19} ← 25_{4,22}	[OH92]	0,75(7)	0,73(7)	0,75(7)

Tableau III-6 Coefficient de dépendance en température n pour des transitions dans le domaine millimétrique.

Nous pouvons procéder également à une comparaison des coefficients de dépendance obtenus avec la théorie (voir Tableau III-7).

	$n^{O_3-N_2}$	$n^{O_3-O_2}$
Ce travail	0,820(23)	0,885(59)
valeurs théoriques	0,90(8)	0,84(2)

Tableau III-7 Coefficients de dépendance en température expérimental et théorique obtenus pour la transition $J = 34_{2,32} \leftarrow 34_{1,33}$ de O_3 avec N_2 et O_2 à 296 K.

On peut constater une très bonne concordance de nos résultats avec la théorie. Les coefficients de dépendance en température s'accordent avec la théorie à 1σ pour l'élargissement avec N_2 et à 2σ pour O_2 .

III.4. Coefficient de rétrécissement :

Les conclusions sur l'origine du rétrécissement observé sont sensiblement les mêmes que celles obtenues pour l'étude du rétrécissement de la transition $J=8\leftarrow 7$ de N_2O et la transition $J=3\leftarrow 2$ de CO . On peut constater que la valeur du rétrécissement observé pour O_2 est proche de la valeur obtenue avec le modèle de la diffusion (à 1σ près). Une étude avec un modèle tenant compte des deux effets est donc encore une fois souhaitable.

β	N_2 MHz/Torr	O_2 MHz/Torr
expérimental	0,82(17)	0,45(7)
modèle de la diffusion*	0,53	0,52
modèle de la dépendance en vitesse*	1,0	0,9

* les détails des calculs sont donnés au chapitre A.

Tableau III-8 Comparaison des coefficients de rétrécissement théoriques et expérimentaux pour O_3 .

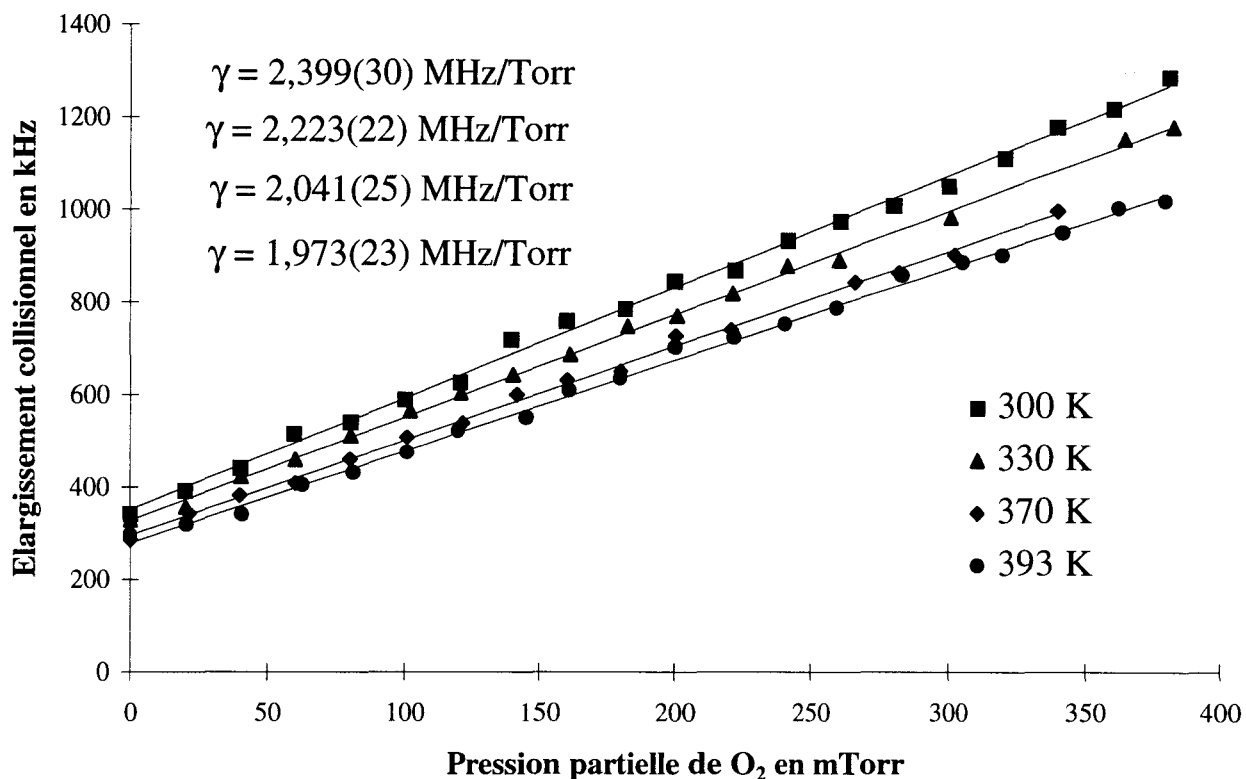
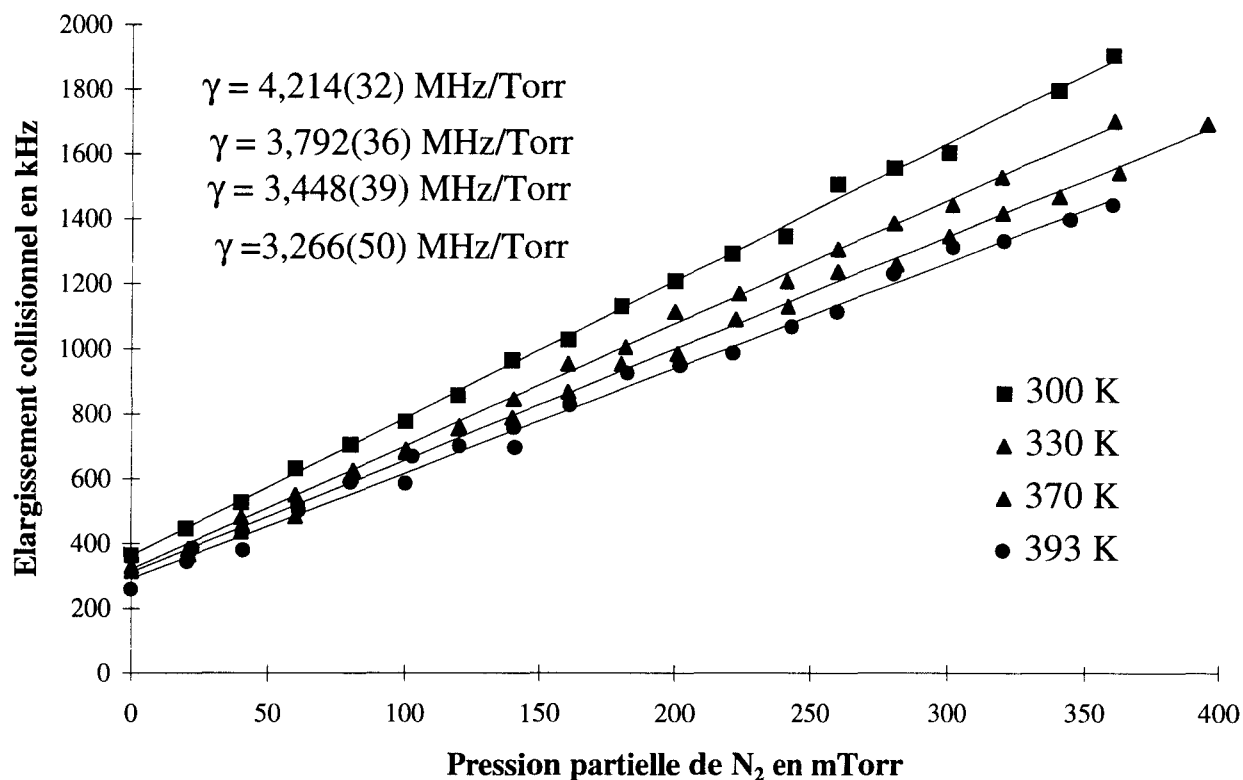


Figure IV-1 Elargissement par pression de la transition $J = 5_{1,4} \leftarrow 4_{2,2}$ de H_2^{18}O respectivement avec N_2 et O_2 .

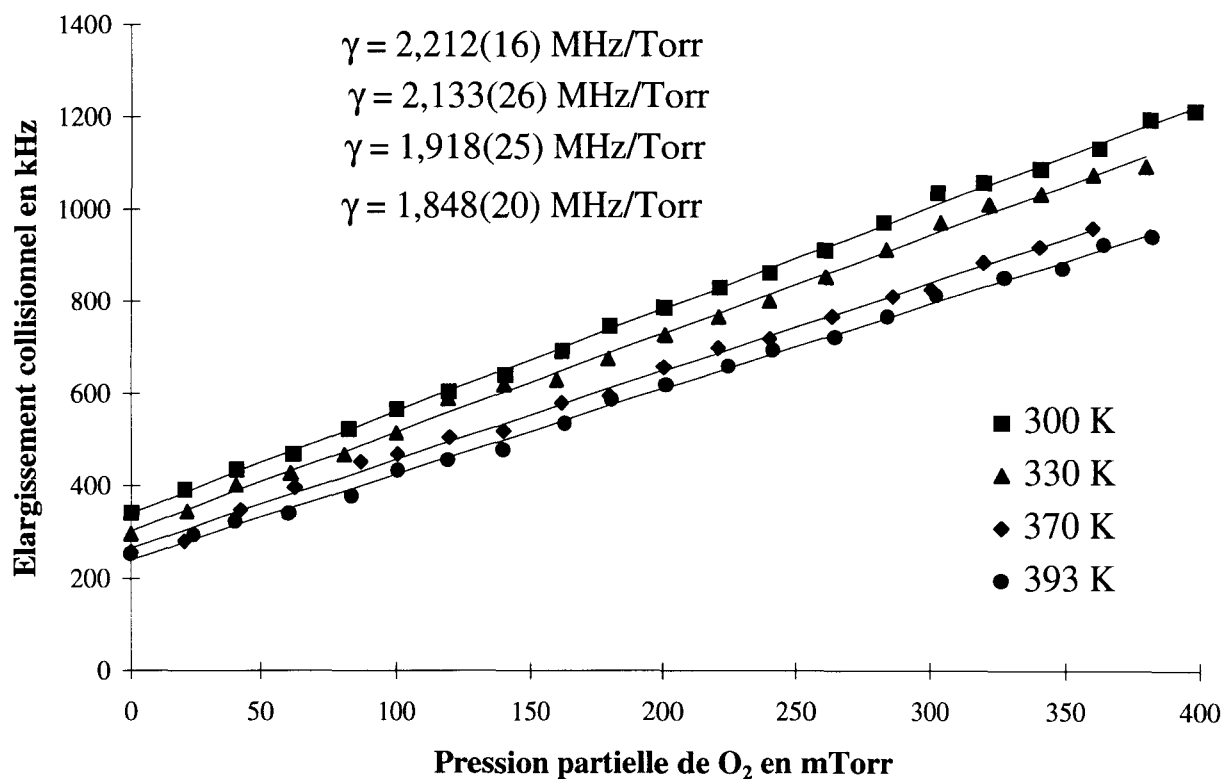
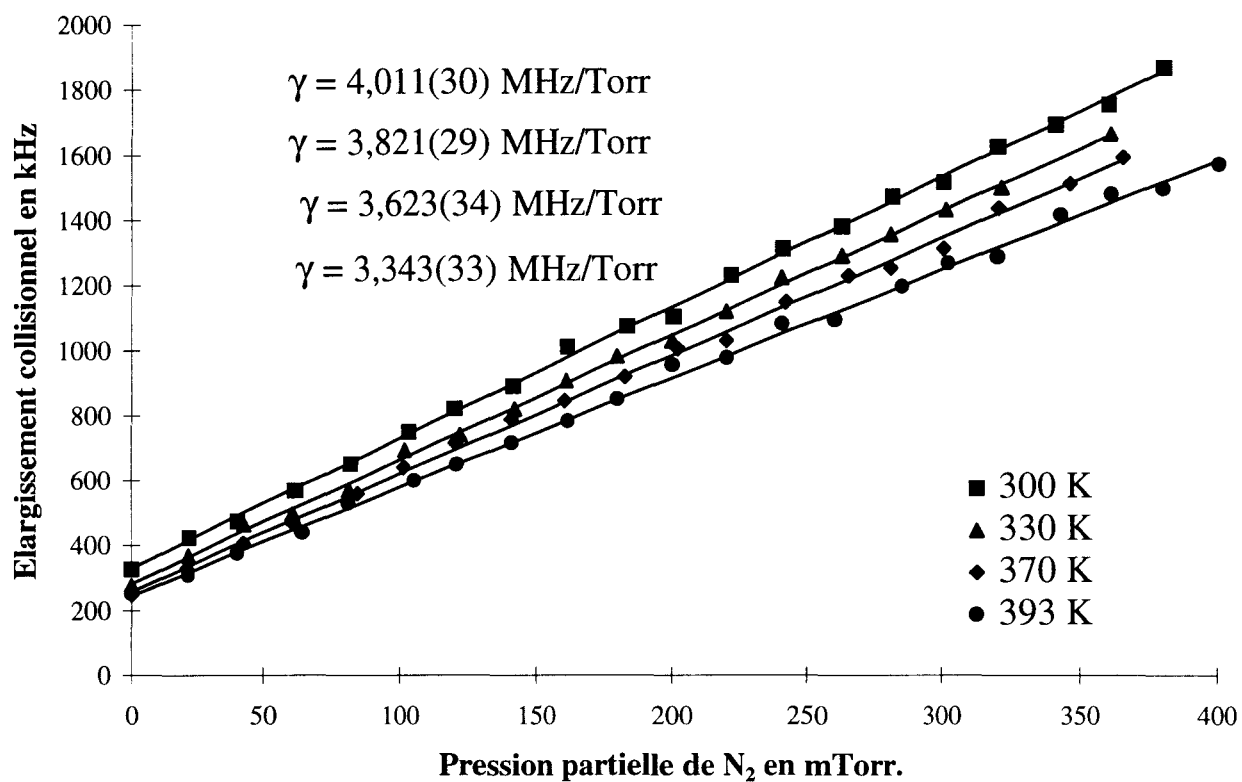


Figure IV-2 Elargissement par pression de la transition $J = 3_{1,3} \leftarrow 2_{2,0}$ de H_2^{16}O respectivement avec N_2 et O_2 .

IV. Transitions $J = 5_{1,4} \leftarrow 4_{2,2}$ de H_2^{16}O et $J = 3_{1,3} \leftarrow 2_{2,0}$ de H_2^{18}O :

Comme nous l'avons précédemment souligné la stabilité mécanique de la cellule utilisée, induit un rapport S/B sur l'ensemble des ajustements inférieur à 50. Ceci ne nous a pas permis d'étudier les effets de rétrécissement des raies pour ces molécules.

IV.1. Coefficients d'élargissement par pression avec N_2 et O_2 :

Les coefficients d'élargissement par pression déduits du modèle de Voigt sont regroupés dans les Tableaux IV-1 et IV-2, et sur les Figures IV-1 et IV-2 :

Température	H_2^{18}O avec N_2 (MHz/Torr)	H_2^{18}O avec O_2 (MHz/Torr)
300 K	4,214(32)	2,399(30)
330 K	3,792(36)	2,223(22)
370 K	3,448(39)	2,041(25)
393 K	3,266(50)	1,973(23)

Tableau IV-1 Elargissement par pression de la transition $J = 3_{1,3} \leftarrow 2_{2,0}$ de H_2^{18}O à 203,4 GHz.

Température	H_2^{16}O avec N_2 (MHz/Torr)	H_2^{16}O avec O_2 (MHz/Torr)
300 K	4,011(30)	2,212(16)
330 K	3,821(29)	2,133(26)
370 K	3,623(34)	1,918(25)
393 K	3,343(33)	1,848(20)

Tableau IV-2 Elargissement par pression de la transition $J = 5_{1,4} \leftarrow 4_{2,2}$ de H_2^{16}O à 325 GHz.

Les valeurs reportées dans les Tableaux IV-1 et IV-2 sont données avec une incertitude statistique à 1σ . Cependant l'incertitude absolue est estimée à 5 %, ce qui est plus optimiste que l'estimation donnée par Goyette et al [GOY90] de 10 % pour ces résultats, obtenus dans des conditions similaires aux nôtres.

IV.2. *Etudes antérieures :*

De part son importance dans l'atmosphère, la vapeur d'eau est une molécule très étudiée, principalement dans le domaine infrarouge. Dans le domaine millimétrique, les élargissements collisionnels par N_2 et par O_2 ont été mesurés pour un petit nombre de transitions.

Les transitions $3_{1,3} \leftarrow 2_{2,0}$ à 183 GHz et $4_{1,4} \leftarrow 3_{2,1}$ à 380 GHz ont été étudiées par Bauer & al [BAU89][BAU87] et par Goyette & al [GOY90][GOY93] en utilisant une technique d'observation des formes de raie similaire à la nôtre.

L'élargissement collisionnel par N_2 de la transition $6_{1,6} \leftarrow 5_{2,3}$ à 22,2 GHz a été mesuré par Kasuga & al [KAS78] en utilisant une expérience de transitoires cohérents. Enfin, dans le domaine infrarouge par spectroscopie par transformée de Fourier, Gasster & al [GAS88] ont mesuré les coefficients d'élargissements collisionnels de 17 transitions de $H_2^{16}O$ avec N_2 et 21 transitions avec O_2 entre 25 et 112 cm^{-1} à température ambiante (297K).

Concernant les différentes espèces isotopiques, 3 transitions de HDO ont été analysées par Goyette & al [GOY93] entre 100 et 600 K. Pour $H_2^{18}O$, il n'existe pas jusqu'à présent d'étude dans le domaine millimétrique. Seul un travail de Devy & al [DEV86] dans le domaine infrarouge porte sur plusieurs transitions de cet isotopomère. La dépendance des coefficients d'élargissement en fonction des différentes espèces isotopiques étant faible, nous pouvons procéder à une intercomparaisons avec les coefficients obtenus pour HDO, $H_2^{16}O$ et $H_2^{18}O$. Le tableau suivant regroupe les différentes mesures faites dans le domaine millimétrique.

Transitions	Isotopomère	Fréquence en GHz	$\gamma_{\text{H}_2\text{O-N}_2}$	$\gamma_{\text{H}_2\text{O-O}_2}$	Références
2 _{1,1} ← 2 _{1,2}	HDO	241,6	4,45(6)	2,71(5)	[GOY93]
3 _{1,3} ← 2 _{2,0}	H ₂ O	183,2	4,19(15)	2,77(10)	[GOY90]
3 _{1,3} ← 2 _{2,0}	H ₂ O	183,2	4,07(7)	2,54(2)	[BAU89]
3 _{1,3} ← 2 _{2,0}	H ₂ ¹⁸ O	203,4	4,214(32)	2,399(30)	Ce travail [COL98]
3 _{1,3} ← 2 _{2,0}	H ₂ ¹⁸ O	203,4	4,366(*)	2,435(*)	[GAM97][COL98]
3 _{1,2} ← 2 _{2,1}	HDO	225,9	4,21(4)	2,25(2)	[GOY93]
4 _{1,4} ← 3 _{2,1}	H ₂ O	380,2	4,16(4)	2,44(3)	[GOY93a]
4 _{1,4} ← 3 _{2,1}	H ₂ O	380,2	4,23(7)	2,33(4)	[BAU87]
5 _{1,4} ← 4 _{2,2}	H ₂ O	325,1	4,011(30)	2,212(29)	Ce travail [COL98]
5 _{1,4} ← 4 _{2,2}	H ₂ O	325,1	4,140(*)	2,176(*)	[GAM97][COL98]
7 _{3,4} ← 6 _{4,3}	HDO	241,9	3,47(6)	1,58(5)	[GOY93]

* Valeurs calculées à partir du formalisme de Robert et Bonamy.

Tableau IV-3 Coefficients d'élargissement par pression à 300 K pour certaines transitions observées dans le domaine millimétrique.

Il n'existe pas de travaux antérieurs pour les transitions qui ont fait l'objet de cette étude. Récemment une étude portant sur les incertitudes de mesures expérimentales des coefficients d'élargissement avec l'oxygène, l'azote et l'air [GAM94], a mis en évidence une forte dispersion des résultats. Ce travail indique que les coefficients d'élargissement par pression ne sont pas estimés à mieux que 5% et que la moyenne se situe entre 10 % et 15 %.

Une comparaison avec les résultats obtenus dans le domaine infrarouge n'a pas de sens, en effet les règles de sélection des transitions observées dans le domaine millimétrique sont différentes de celles observées dans le domaine infrarouge.

IV.3. Dépendance en Température des coefficients d'élargissement :

Les coefficients de dépendance en température obtenus sont regroupés sur les Figures IV-3 et IV-4. Les barres d'erreur représentées sont les incertitudes de mesure sur les coefficients γ , de 2 % dans ce cas, soit environ une fois l'écart quadratique moyen.

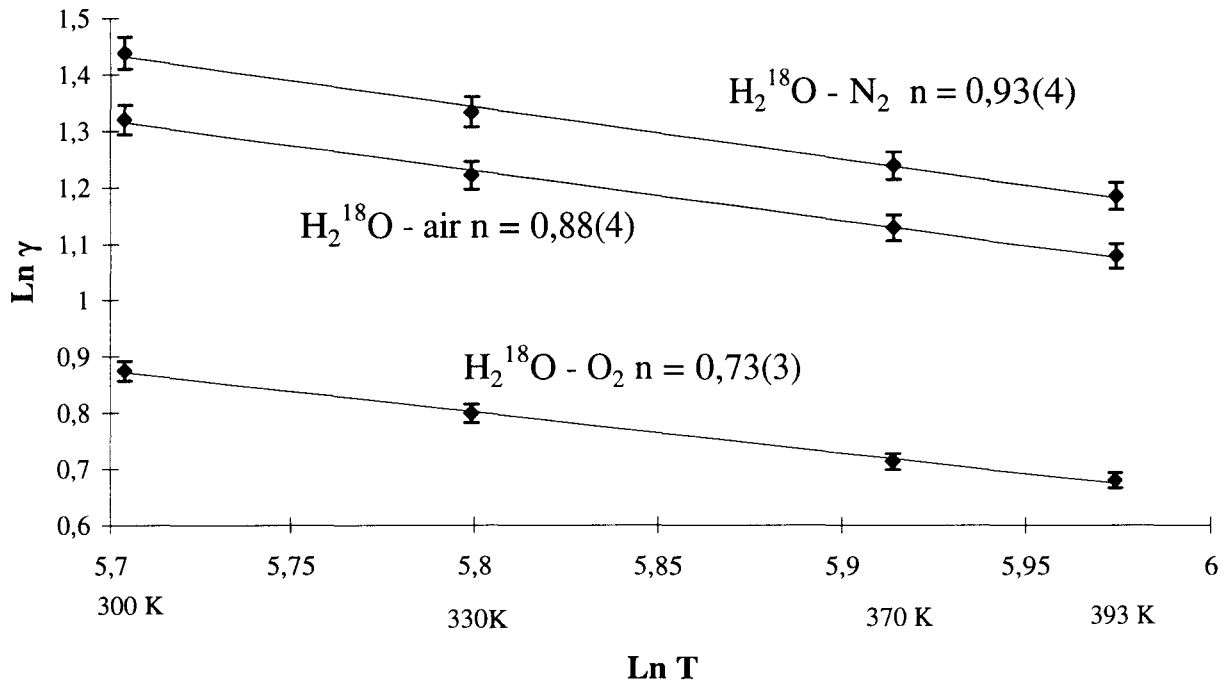


Figure IV-3 Dépendance en température des coefficients d'élargissement obtenus pour la transition $J=3_{1,3} \leftarrow 2_{2,0}$ de H_2^{18}O avec N_2 , O_2 et l'air.

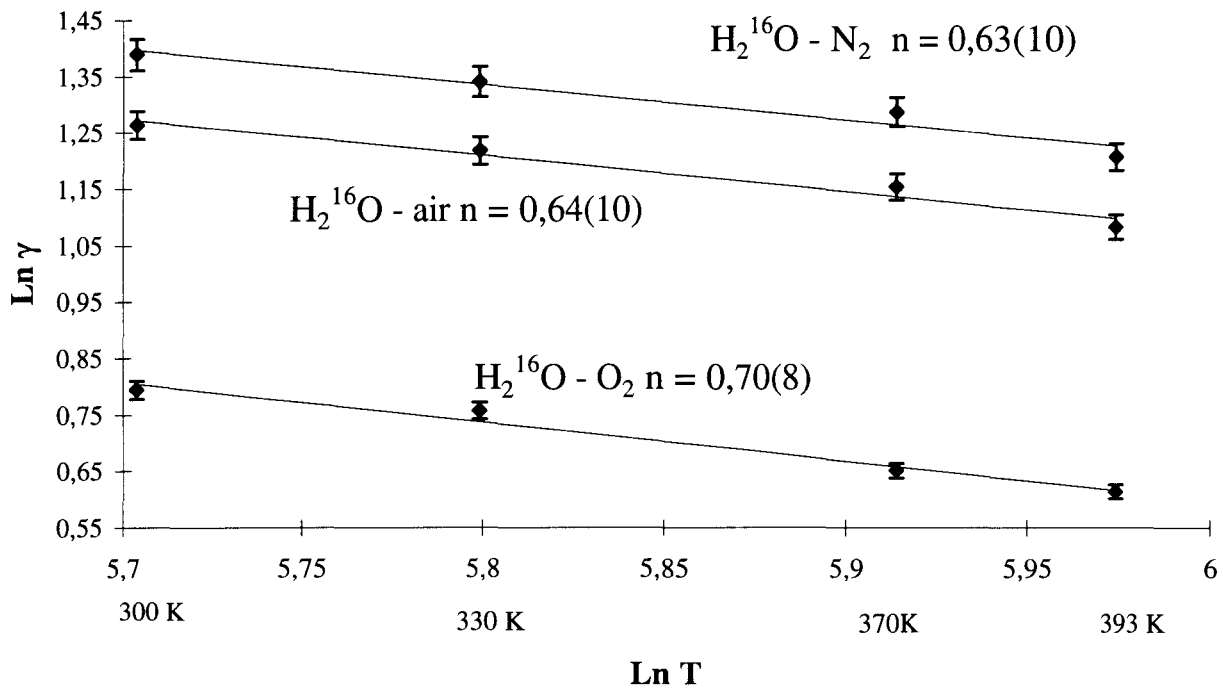


Figure IV-4 Dépendance en température des coefficients d'élargissement obtenus pour la transition $J=3_{1,3} \leftarrow 2_{2,0}$ de H_2^{16}O avec N_2 , O_2 et l'air.

Nous pouvons procéder à une comparaison de nos résultats avec ceux obtenus par différents auteurs pour d'autres transitions ou d'autres espèces isotopiques, dans le domaine millimétrique. Le tableau suivant regroupe ces différents travaux :

Transitions	Isotopomère	Fréquence en GHz	n $\text{H}_2\text{O-N}_2$	n $\text{H}_2\text{O-O}_2$	Références
$2_{1,1} \leftarrow 2_{1,2}$	HDO	241,6	0,77(5)	0,90(3)	[GOY93]
$3_{1,3} \leftarrow 2_{2,0}$	H ₂ O	183,2	0,74(3)	0,85(3)	[GOY90]
$3_{1,3} \leftarrow 2_{2,0}$	H ₂ O	183,2	0,63(10)	0,77(10)	[BAU89]
$3_{1,3} \leftarrow 2_{2,0}$	H ₂ ¹⁸ O	203,4	0,93(4)	0,73(3)	Ce travail
$3_{1,3} \leftarrow 2_{2,0}$	H ₂ ¹⁸ O	203,4	0,729(9)(*)	0,753(23)(*)	[GAM97][COL98]
$3_{1,2} \leftarrow 2_{2,1}$	HDO	225,9	0,70(2)	0,96(2)	[GOY93]
$4_{1,4} \leftarrow 3_{2,1}$	H ₂ O	380,2	0,70(3)	0,81(3)	[GOY93a]
$4_{1,4} \leftarrow 3_{2,1}$	H ₂ O	380,2	0,52(14)	0,64(14)	[BAU87]
$5_{1,4} \leftarrow 4_{2,2}$	H ₂ O	325,1	0,63(10)	0,70(8)	Ce travail
$5_{1,4} \leftarrow 4_{2,2}$	H ₂ O	325,1	0,773(19)(*)	0,716(41)(*)	[GAM97][COL98]
$7_{3,4} \leftarrow 6_{4,3}$	HDO	241,9	0,67(5)	0,81(6)	[GOY93]

* Valeurs calculées à partir du formalisme de Robert et Bonamy.

Tableau IV-4 Dépendance en température des coefficients d'élargissement par pression pour certaines transitions observées dans le domaine millimétrique.

Le coefficient de dépendance en température obtenu pour H₂¹⁸O avec O₂ semble en très bon accord avec celui obtenu par Bauer et al [BAU89] pour la même transition de l'espèce mère. Ce qui est également vrai pour la transition $5_{1,4} \leftarrow 4_{2,2}$. Cependant, on peut remarquer une plus grande dispersion des valeurs obtenues pour H₂¹⁸O perturbé par N₂, et un plus grand écart entre nos valeurs et celles calculées par R.R. Gamache [GAM97].

Bibliographies

- [BAR96] A. Barbe, L. Regalia, J.J. Plateaux, P. Von Heyden et X. Thomas, *J. Mol. Spectrosc.* **180**, 175 (1996).
- [BAU87] A. Bauer, M. Godon, M. Kheddar, J.M. Hartmann, J. Bonamy, D. Robert, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **37**, 531(1987).
- [BAU89] A. Bauer, M. Godon, M. Kheddar, J.M. Hartmann, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, **41**, 49 (1989).
- [BON84] J. Bonamy et D. Robert *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **31**, 23 (1984).
- [BOU73] J.P. Bouanich et C. Brodbeck *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **13**, 1 (1973).
- [BOU93] J.P. Bouanich, R. Farrencq & C. Brodbeck, *Can. J. Phys.* **61**, 192 (1993).
- [BOU97] Communication privée.
- [COL84] J.-M. Colmont et M. Monnanteuil, *J. Mol. Spectrosc.*, **104**, 122 (1984).
- [COL86] J.M. Colmont et N. Monnanteuil *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **35**, 81 (1986).
- [COL87] J.M. Colmont et N. Semmoud-Monnanteuil *J. Mol. Spectrosc.* **126**, 240 (1987).
- [COL98] J.M Colmont, D. Priem, G. Wlodarczak et R.R. Gamache
Measurements and calculations of the halfwidth of two rotational transitions of water vapor perturbed by N₂, O₂ et Air. Soumis à *J. Mol. Spectrosc.*
- [CON86] B. J. Connor et H.E. Radford, *J. Mol. Spectrosc.*, **117**, 15 (1986).
- [DEV86] V.M. Devi, D.C. Brenner, C.P. Rinsland, M.A.H. Smith, B.D. Sidney, *J. Mol. Spectrosc.*, **117**, 403 (1986)
- [DIL93] G. Di Lonardo, L. Fusina, M. Bellini, P. De Natale, G. Buffa and O. Tarrini, *J. Mol. Spectrosc.*, **161**, 581 (1993)
- [DUG95] P. Duggan, P.M. Sinclair, A.D. May & J.R. Drummond *Phys. Rev. A* **51**, 218 (1995)
- [DUG97] P.Duggan, P.M. Sinclair, R. Berman, A.D. May et J.R. Drummond, *J. Mol. Spectrosc.*, **186**, 90 (1997)
- [ESA97] J.M. Colmont, D. Priem, G. Wlodarczak, A. Bauer, A. Perrin, M. Birk, G. Wagner, S. Bühler, K. Künzi, A. Von Engeln Final Report « Study on spectroscopic data base for millimeter and submillimeter wavelengths » ESTEC/Contract No 11581/95/NL/CN
- [FRE68] I.P. French et T.E. Arnold Jr., *J. Mol. Spectrosc.* **27**, 218 (1968)
- [GAM94] R.R. Gamache, J.M. Hartmann, L. Rosemann, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*,

- 52, 481 (1994).
- [GAM96] R.R. Gamache, R. Lynch, L.R Brown, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, **56**, 471 (1996).
- [GAM97] communications privées.
- [GAS88] S.D. Gasster, C.H. Townes, D. Goorvitch, F.P.J. Valero, J. Opt. Soc. Am. B. **5**, 593 (1988)
- [GOY90] T.M. Goyette, F.C. de Lucia, J. Mol. Spectrosc. **143**, 346 (1990).
- [GOY93a] T.M. Goyette, F.C. de Lucia, J.M. Dutta, C.R. Jones, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, **49**, 485 (1993)
- [GOY93] T.M. Goyette, D.W. Ferguson, F.C. de Lucia, J.M. Dutta, C.R. Jones, J. Mol. Spectrosc. **162**, 366 (1993)
- [HAW83] R.L. Hawkins and J.H. Shaw J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, **29**, 543 (1983).
- [HEN85] A. Henry, M. Margottin-Maclou, and N. Lacombe, J. Mol. Spectrosc., **111**, 291 (1985).
- [HEN96] A. Henry, D. Hurtmans, M. Margottin-Maclou & A. Valentin J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, **56**, 647 (1996)
- [KAS78] T. Kasuga, H. Kuze, T. Shimizu, J. Chem. Phys. **69**, 5195 (1978)
- [KOL95] T. Köler and H. Mäder, Mol. Phys. **86**, 287 (1995)
- [LOW82] H.S. Lowry and C.J. Fisher, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, **27**, 285 (1982)
- [MAL97] V. Malathy Devi, D. Chris Benner, M.A.H. Smith et C.P. Rinsland, J. Mol. Spectrosc., **182**, 221 (1997).
- [MOA86] M.F. Le Moal & F. Severin J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, **35**, 145 (1986).
- [NAK82] T. Nakazawa & M. Tanaka J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, **28**, 409 (1982).
- [NIC91] H.W. Nicolaisen and H. Mäder, Mol. Phys. **73**, 349 (1991)
- [OH92] J.J. Oh et E.A. Cohen, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, **48**, 405 (1992).
- [ROH94] F. Rohart, H. Mäder H-W. Nicolaisen, J. Chem Phys. **101**, 6475 (1994).
- [SEM87] N. Semmoud-Monnanteuil & J.M. Colmont J. Mol. Spectrosc. **126**, 210 (1987).
- [SMI88] M.A.H. Smith, V. Malathy Devi, D. Chris Benner, and C.P. Rinsland, J. Mol. Spectrosc., **182**, 239 (1997).
- [SMI97] M.A.H. Smith, C.P. Rinsland, V. Malathy Devi, D. Chris Benner, and K.B. Thakur, J. Opt. Soc. Amer., **B5**, 585 (1988).
- [VAR80] P.L. Varghese & R.K. Hanson J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, **24**, 479 (1980).

[VOI96] S. Voigt, S. Dreher, J. Orphal & J. Burrows *J. Mol. Spectrosc.* **180**, 359 (1196).

Partie II, Chapitre A

Analyse de spectres rotationnels

Application à la détermination de la structure

géométrique de toupies symétriques

Dans la première partie de cet exposé, nous nous sommes attachés à la forme des raies d'absorption constituant le spectre de rotation. Nous avons vu que cette étude apportait des informations relatives à la présence et aux concentrations partielles de molécules dans l'atmosphère terrestre. Dans cette seconde partie, nous abordons l'autre volet de l'activités du spectroscopiste, c'est à dire l'identification et l'analyse des spectres rotationnels, dans les domaines micro-ondes et millimétriques.

Nous exposerons dans un premier temps, succinctement, les modèles du Hamiltonien qui permettent de rendre compte des spectres observés, dans le cas d'une molécule "symétrique" puis d'une molécule "asymétrique". Nous verrons alors qu'il est possible de se passer de l'étude de tous les niveaux de vibration d'une molécule pour déterminer une structure géométrique proche de la structure à l'équilibre. Enfin, nous appliquerons ces différentes techniques à l'étude de deux toupies symétriques : le chloroforme CHCl_3 et le cyanosilane SiH_3CN .

I. Hamiltonien de rotation H_{rot} :

Les espèces mères des 2 molécules étudiées sont des toupies symétriques allongées pour le cas du cyanosilane ($I_a < I_b = I_c$) et aplaties pour le chloroforme ($I_a = I_b < I_c$). Certaines espèces isotopiques de ces molécules, correspondant à une substitution d'un atome hors de l'axe de symétrie, sont des toupies asymétriques ($I_a < I_b < I_c$).

Pour rendre compte de leurs spectres de rotation, nous avons utilisé le développement du Hamiltonien de rotation proposé par Watson [WAT68].

I.1. Développement du Hamiltonien pour une toupie symétrique :

Pour une molécule symétrique, les valeurs propres du hamiltonien de rotation H_{rot} , dans un état de vibration v donné non dégénéré, peuvent se mettre sous la forme suivante pour une toupie de type allongé (prolate) :

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

(I-1)

ou pour une toupie aplatie (oblate) :

$$E_v(J, K) = B_v J(J+1) + (C_v - B_v) K^2 \dots \quad (\text{I-2})$$

où A_v , B_v , C_v sont des constantes de rotation effective à l'état de vibration v , D_J^v , D_{JK}^v et D_K^v sont les constantes quartiques de distorsion centrifuge ; H_J^v , H_{JK}^v , H_{KJ}^v et H_K^v , les constantes sextiques de distorsion centrifuge.

Les fréquences des transitions observées dans l'état fondamental s'obtiennent en appliquant les règles de sélection $\Delta J = 1$ et $\Delta K = 0$:

$$\begin{aligned} \nu &= 2B_0(J+1) - 4D_J(J+1)^3 - 2D_{JK}(J+1)K^2 \\ &+ H_J(J+1)^3 [(J+2)^3 - J^3] + 4H_{JK}(J+1)^3 K^2 \\ &+ 2H_{KJ}(J+1)K^4 \end{aligned} \quad (\text{I-3})$$

où B_0 est la constante de rotation dans l'état fondamental de vibration.

La Figure I-1 illustre ce spectre de rotation pour les transitions $J=36 \leftarrow 35$ et $J=37 \leftarrow 36$ des espèces isotopiques symétriques, respectivement $^{13}\text{CH}^{35}\text{Cl}_3$ et $^{13}\text{CH}^{37}\text{Cl}_3$, du chloroforme. On peut constater un dédoublement des raies d'absorption à partir de $K = 22$ et qui est prédominant à partir de $K = 25$. Cet effet est lié à la structure hyperfine due aux trois atomes de chlore, dont le spin nucléaire est $3/2$.

I.2. Développement du Hamiltonien pour une molécule asymétrique :

Certaines espèces isotopiques des molécules que nous avons étudiées sont des toupies asymétriques ($A > B > C$) : $\text{CH}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}_2$ et $\text{CH}^{37}\text{Cl}^{35}\text{Cl}_2$ pour le chloroforme, SiH_2DCN et SiD_2HCN pour le cyanosilane.

Pour ces espèces asymétriques, nous avons utilisé le hamiltonien de Watson, dans la réduction A et la représentation I' [GOR84]. Ce choix est le plus approprié car les corrélations entre paramètres sont les moins fortes.

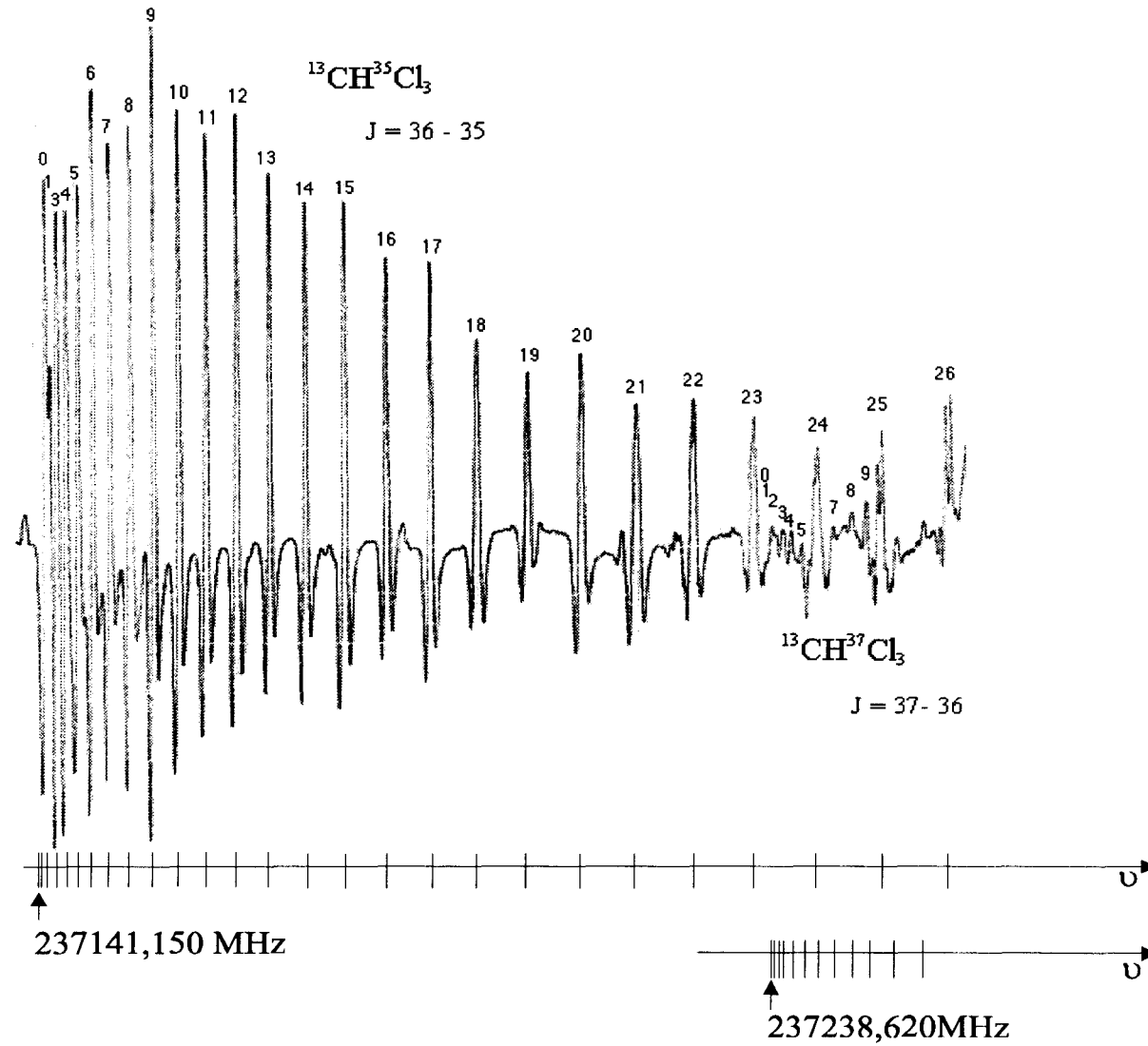


Figure I-1 Spectres expérimentaux de rotation pour la transition $J=36 \leftarrow 35$ de $^{13}\text{CH}^{35}\text{Cl}_3$ et $J=37 \leftarrow 36$ de $^{13}\text{CH}^{37}\text{Cl}_3$.

II. Interaction quadripolaire électrique :

Certains atomes comme ^{14}N , D et $^{35/37}\text{Cl}$ présents dans les molécules de cyanosilane et du chloroforme possèdent un spin nucléaire $I \geq 1$, qui donne lieu à un moment quadripolaire électrique. En l'absence du champ extérieur, le spin nucléaire \vec{I} est couplé au moment cinétique de rotation \vec{J} . Le moment cinétique total devient alors $\vec{F} = \vec{I} + \vec{J}$ où F est un bon nombre quantique qui prend les valeurs allant de $|I - J|$ à $I + J$. Ainsi comme le noyau ^{14}N dans SiH_3CN possède un spin égal à 1, chaque niveau d'énergie se subdivise en 3 sous-niveaux. Dans le cas du chloroforme, la présence de trois atomes de chlore ^{35}Cl ou ^{37}Cl possédant un spin égal à 3/2 complique singulièrement l'analyse. Dans le domaine millimétrique, on observe principalement un élargissement et une déformation des raies car la structure n'est pas résolue sauf pour les valeurs de K élevées où des dédoublements apparaissent. Le noyau de Deutérium possède également un moment cinétique de spin égal à 1 mais son moment quadripolaire est beaucoup plus faible que celui du chlore ou de ^{14}N . Seule l'utilisation d'un spectromètre à transformée de Fourier a pu permettre la résolution de la structure hyperfine correspondante.

Pour SiH_3CN , l'expression de la correction d'énergie résultant de l'interaction quadripolaire de ^{14}N est la suivante :

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

où eqQ_0 est la constante de couplage quadripolaire et $Y(I, J, F)$ la fonction de Casimir [GOR 84]

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

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

Les règles de sélection sur F sont $\Delta F = 0, \pm 1$ et les intensités relatives des différentes composantes sont tabulées dans [GOR84].

Les différentes constantes de rotation et distorsion centrifuge que nous avons obtenues dépendent de l'état de vibration v de la façon suivante :

$$B_v = B_e - \sum_i \alpha_i \left(v_i + \frac{d_i}{2} \right) + \sum_{i \leq j} \sum \gamma_{ij} \left(v_i + \frac{d_i}{2} \right) \left(v_j + \frac{d_j}{2} \right) + \dots$$

(II-3)

où B_v est la constante de rotation dans l'état de vibration v et B_e la même constante de rotation à l'équilibre. La sommation s'effectue sur tous les niveaux de vibration, caractérisés par leurs nombres quantiques vibrationnels v_i , leurs degrés de dégénérescence d_i et par les termes d'interaction rotation-vibration α_i et γ_{ij} , respectivement du premier ordre et du second ordre.

Pour obtenir les constantes de rotation d'une molécule dans son état d'équilibre, il importe de procéder à l'étude de tous états de vibration $v_i = 1$. Le trop grand nombre de ces modes de vibration pour le chloroforme (6) et pour le cyanosilane (8), l'inaccessibilité de certains niveaux trop haut en énergie et donc faiblement peuplés, et la présence d'interaction (Coriolis) entre certains niveaux ne permet pas de procéder à l'analyse de leurs spectres rotationnels.

Cependant, il existe des méthodes permettant de se passer de l'étude des modes de vibration pour déterminer une structure voisine de celle à l'équilibre d'une molécule. Les méthodes que nous allons décrire maintenant permettent de l'obtenir à partir de l'étude des spectres de rotation dans l'état fondamental de vibration des différentes espèces isotopiques d'une molécule.

III. Détermination de la structure moléculaire :

Les constantes de rotation obtenues dans l'état fondamental de vibration permettent d'obtenir les moments principaux d'inertie et les coordonnées atomiques à l'aide des relations suivantes :

$$I^a = \sum m_i (b_i^2 + c_i^2) = \frac{h}{8\pi^2 A} \quad \text{(III-1)}$$

$$I^b = \sum m_i (a_i^2 + c_i^2) = \frac{h}{8\pi^2 B}$$

$$I^c = \sum m_i (a_i^2 + b_i^2) = \frac{h}{8\pi^2 C}$$

où I^a , I^b , I^c sont les moments principaux d'inertie selon les axes a, b, et c. Les sommations s'effectuant sur tous les atomes de coordonnées (a_i, b_i, c_i) .

Ce que l'on cherche à déterminer, c'est la structure de la molécule à l'équilibre dite structure r_e . Elle correspond à la molécule dans un état correspondant au minimum de l'énergie potentielle.

Cette structure est importante car elle a une signification physique claire, elle est isotopiquement invariante dans l'approximation de Born-Oppenheimer et représente un moyen de comparaison entre les différentes méthodes de détermination des structures moléculaires comme les calculs ab initio ou indirectement la diffraction électronique.

Mais elle est difficile à obtenir expérimentalement car une molécule n'est jamais dans cet état d'énergie potentielle minimum. Les constantes rotationnelles sont mesurées dans un état de vibration donné et la structure obtenue à partir de ces constantes correspond alors à une structure "effective" dans cet état de vibration.

La figure suivante illustre cette différence de structure selon les différents niveaux de vibration. Elle représente le potentiel d'énergie liant deux atomes entre eux dans le cas simple d'une molécule diatomique. On peut constater que $r_e \neq r_0 \neq \langle r_v \rangle$ où $\langle r_v \rangle$ est la distance moyenne d'une liaison dans un état de vibration v :

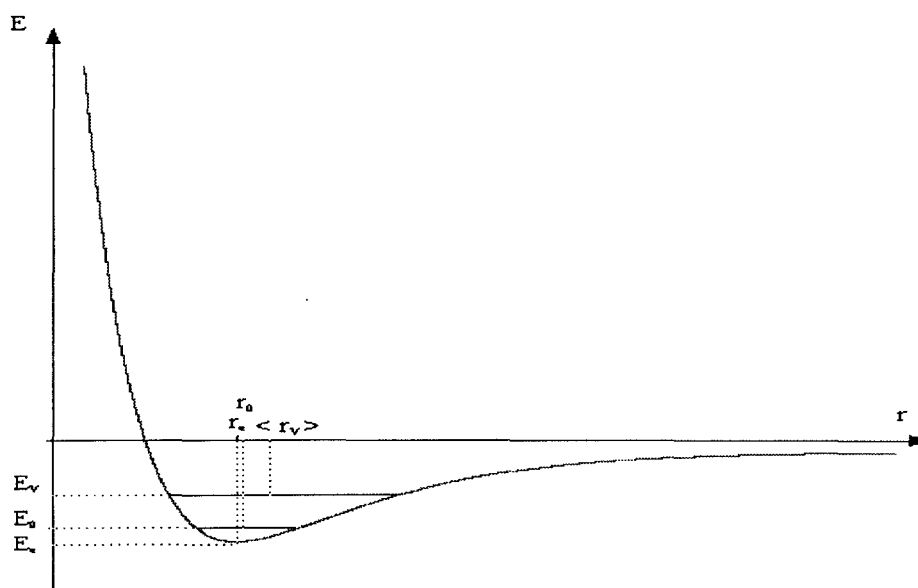


Figure III-1 Potentiel de Morse pour une molécule diatomique.

Pour la détermination des structures, les informations provenant des différentes espèces isotopiques sont utiles. Il est possible de supposer que les longueurs et angle de liaison restent inchangés lors d'une substitution isotopique : le changement des constantes de rotation résulte uniquement du changement de masse.

III.1. La structure effective r_0 :

Cette structure est obtenue directement à partir des constantes de rotation (A_0 , B_0 , C_0) expérimentales. On procède à une analyse par moindres carrés des moments d'inertie dans l'état fondamental de chaque espèce isotopique en négligeant totalement les termes d'interaction rovibrationnelle. Cette méthode est la plus simple et la plus ancienne mais elle est peu précise (0,01 Å sur les distances interatomiques) et introduit une erreur systématique.

III.2. La structure de substitution " r_s " :

Pour cette structure, on procède à une analyse par moindres carrés de la différence de moment d'inertie entre une espèce comportant un atome substitué et l'espèce mère (non substituée). Lors du calcul d'une structure r_s , les coordonnées d'un seul atome substitué dans la molécule sont déterminées dans le système d'axes principaux d'inertie de la molécule "mère", indépendamment du reste de la molécule. Pour déterminer cette structure complètement, chaque atome doit être substitué au moins une fois.

L'effet vibrationnel est partiellement pris en compte dans la structure r_s . C'est la différence isotopique entre les moments de la molécule mère et de l'espèce isotopique qui est, en principe, le paramètre prédominant. Aussi l'effet vibrationnel est partiellement annulé.

Une des limitations de cette structure de substitution réside dans la difficulté de déterminer les coordonnées d'un atome proche d'un axe principal d'inertie, la différence isotopique entre les constantes de rotation de la molécule mère et l'espèce isotopique devient très petite. Une autre limitation vient du fait que tous les atomes ne peuvent être substitués comme les atomes de P, F.... Dans ce cas, les relations du centre de masse et des produits d'inertie peuvent être utilisés :

$$\begin{aligned} \sum_i m_i x_i &= \sum_i m_i y_i = \sum_i m_i z_i = 0 \\ \sum_i m_i x_i y_i &= \sum_i m_i x_i z_i = \sum_i m_i y_i z_i = 0 \end{aligned} \quad \text{(III-2)}$$

Ces relations permettent de déterminer les coordonnées d'un atome (où d'un petit nombre) d'atome(s) à partir des coordonnées de la structure r_s des autres atomes.

Le programme utilisé pour déterminer cette structure a été développé par H.D. Rudolph.[RUD81].

III.3. La structure r_m^ρ :

Cette structure développée par Harmony et al, en 1986 [HAR 86], se base sur la structure de substitution r_m développée précédemment par Watson en 1973 [WAT 73].

Ils ont défini un moment d'inertie I_m^ρ tel que :

$$[I_m^\rho]_\alpha = (2\rho - 1)[I_0]_\alpha \quad \text{avec } \alpha=1\dots L$$

(III-3)

$$\text{avec } \rho = \frac{[I_s]_1}{[I_0]_1}$$

où L est le nombre d'espèces isotopiques, $[I_0]_1$ et $[I_s]_1$ les moments d'inertie de l'espèce mère définis précédemment pour la détermination des structures r_0 et r_s .

Cette structure présente quelques désavantages ; il faut en particulier étudier un grand nombre d'espèces isotopiques différentes pour déterminer les moments I_m .

III.4. Les structures moyennes :

Une autre structure peut être déterminée, il s'agit de la structure moyenne dans l'état fondamental de vibration, appelée structure r_z .

Le terme d'interaction rotation-vibration (terme α de la relation II-3) peut se scinder en une contribution harmonique α_h et anharmonique α_a . Les constantes de rotation dans l'état fondamental de vibration peuvent se mettre sous la forme suivante :

$$B_0 = B_e - \sum_s \frac{d_s \alpha_{h,s}}{2} - \sum_s \frac{d_s \alpha_{a,s}}{2} \quad (\text{III-4})$$

On définit le moment d'inertie B_z de la structure moyenne r_z en soustrayant la contribution harmonique aux moments d'inertie obtenus dans l'état fondamental B_0 :

$$B_z = B_0 + \sum_s \frac{d_s \alpha_{h,s}}{2} = B_e - \sum_s \frac{d_s \alpha_{a,s}}{2} \quad (\text{III-5})$$

La contribution harmonique de l'interaction rotation-vibration peut être obtenue à partir du champ de force harmonique. Cette contribution harmonique s'obtient à l'aide des calculs ab-initio avec des temps de calcul raisonnables ce qui ne serait pas le cas pour la contribution anharmonique.

On procède alors comme pour la structure r_0 en utilisant les moments d'inertie de chaque espèce isotopique corrigés du terme d'interaction rotation-vibration harmonique.

Les angles obtenus, par cette méthode, sont en première approximation quasiment égaux aux angles de la structure à l'équilibre. Ceci a été étudié dans l'article de revue de Demaison et al [DEM97]. Quant aux longueurs de liaisons à l'équilibre, elles sont déduites de la structure r_z à l'aide de la relation de Kuchitsu [KUC69]

$$r_z = r_e + \frac{3}{2} a u^2 - K \quad (\text{III-6})$$

III.5. Conclusion :

Les structures que nous venons de présenter ne permettent que de s'approcher de la structure à l'équilibre r_e . Nous avons vu que chacune comportait son domaine d'application et qu'elles résultaient d'approximations faites sur le terme d'interaction rotation-vibration. Le tableau suivant résume ces approximations.

	Approximation sur ϵ^g	Appellation de la structure	Moment d'inertie utilisés
$I_e^g = I_0^g + \epsilon^g$	$\epsilon^g = 0$	r_0	I_0
	ϵ^g est isotopiquement invariant	r_s	$\Delta I_0 = I_0^{\text{mère}} - I_0^{\text{isotope}}$
	-	$r_{\epsilon, l}$	I_0 et ϵ
	$\epsilon^g \approx I_0^g$	$r_{m, \rho}$	$I_{m, \rho} = (2\rho - 1)I_0$
	$\epsilon^g = \epsilon^{g, \text{harm}}$	r_z	$I_z = I_0 - \epsilon^{\text{harm}}$

Tableau III-1 Structures obtenues en fonction des approximations faites sur le terme d'interaction rotation-vibration.

Bibliographie

- [DEM97] J. Demaison, G. Wlodarczak, H.D. Rudolph, « Advances in Molecular Structure Research » volume 3, JAI Press Inc (1997).
- [GOR84] W. Gordy, R.L. Cook « Microwave Molecular Spectra » 3^{ème} Edition, A. Weissberger Ed, New York (1984).
- [HAR86] M.D. Harmony and W.H. Taylor, *J. Mol. Spectrosc.* **118**, 163 (1986).
- [KUC69] K. Kuchitsu, T. Fukuyama, Y. Morino, *J. Mol. Struct.* **4**, 41 (1969).
- [RUD81] H.D. Rudolph, *J. Mol. Spectrosc.* **89**, 460 (1981).
- [WAT68] J.K.G. Watson, *Mol. Phys.* **15**, 479 (1968)
- [WAT73] J.K.G. Watson, *J. Mol. Spectrosc.* **48**, 479 (1973).

Partie II, Chapitre B
Aspects expérimentaux.

I. Instrumentation :

Pour l'observation des spectres de rotation des molécules de chloroforme et du cyanosilane, nous avons utilisé différents types de spectromètre que l'on peut séparer en deux groupes. Le premier groupe correspondant aux spectromètres millimétriques à détection bolométrique ou superhétérodyne. Nous ne nous attacherons qu'à donner les caractéristiques de ce type de spectromètre, une description plus détaillée ayant été faite au chapitre B de la première partie. Nous aborderons plus en détail par contre ceux du deuxième groupe correspondant aux spectromètres à transformée de Fourier en jet supersonique.

I.1. Spectromètre millimétrique à détection superhétérodyne (PhLAM) :

Celui-ci permet de couvrir la gamme de fréquence 50-300 GHz. Sa sensibilité est estimée à 10^{-6} cm⁻¹. Un enregistrement préliminaire permet d'obtenir une vue d'ensemble du spectre, dans une seconde étape la fréquence de chaque raie est mesurée individuellement avec une précision meilleure que 50 kHz.

I.2. Spectromètre millimétrique à détection bolométrique (PhLAM) :

La gamme couverte par cet instrument est complémentaire de la gamme précédente. Trois tubes électroniques (Carcinotron) délivrent un rayonnement de fréquence 320-405 GHz, 420-470 GHz et 490-675 GHz avec une puissance d'environ 10 mW pour les deux premières sources et 0,1 mW pour la dernière. La détection est assurée par un bolomètre InSb refroidi à l'hélium liquide. La sensibilité est de 10^{-7} cm⁻¹, la précision de mesure de 50 kHz. On utilise ce spectromètre principalement pour déterminer les constantes de distorsion sextique et également pour étudier des phénomènes dont les effets croissent avec le nombre quantique de rotation J, par exemple le dédoublement des raies des niveaux $|K|=3$.

I.3. Spectromètre à transformée de Fourier en jet supersonique (Institut für Physikalische Chemie d'Aix la Chapelle) :

Le principe de base de ce type d'instrument consiste à injecter le gaz à étudier dans une cavité et d'appliquer une brève impulsion micro-onde pour provoquer une polarisation macroscopique du gaz. Lorsque les molécules relaxent vers leur état d'équilibre, la radiation émise est détectée dans le domaine temporel. Une transformée de Fourier de ce signal permet d'obtenir alors le spectre dans le domaine fréquentiel.

Le spectromètre utilisé à Aix la Chapelle, pour l'étude du cyanosilane est constitué d'une cavité de type Pérot-Fabry. Ce résonateur se trouve à l'intérieur d'une chambre à vide ($\approx 10^{-6}$ Torr). Le pulse micro-onde est couplé à la cavité via une antenne située au centre d'un des miroirs. La plage d'utilisation de ces spectromètres se situe entre 6 et 26 GHz, pour le premier et 26-40 GHz, pour le second.

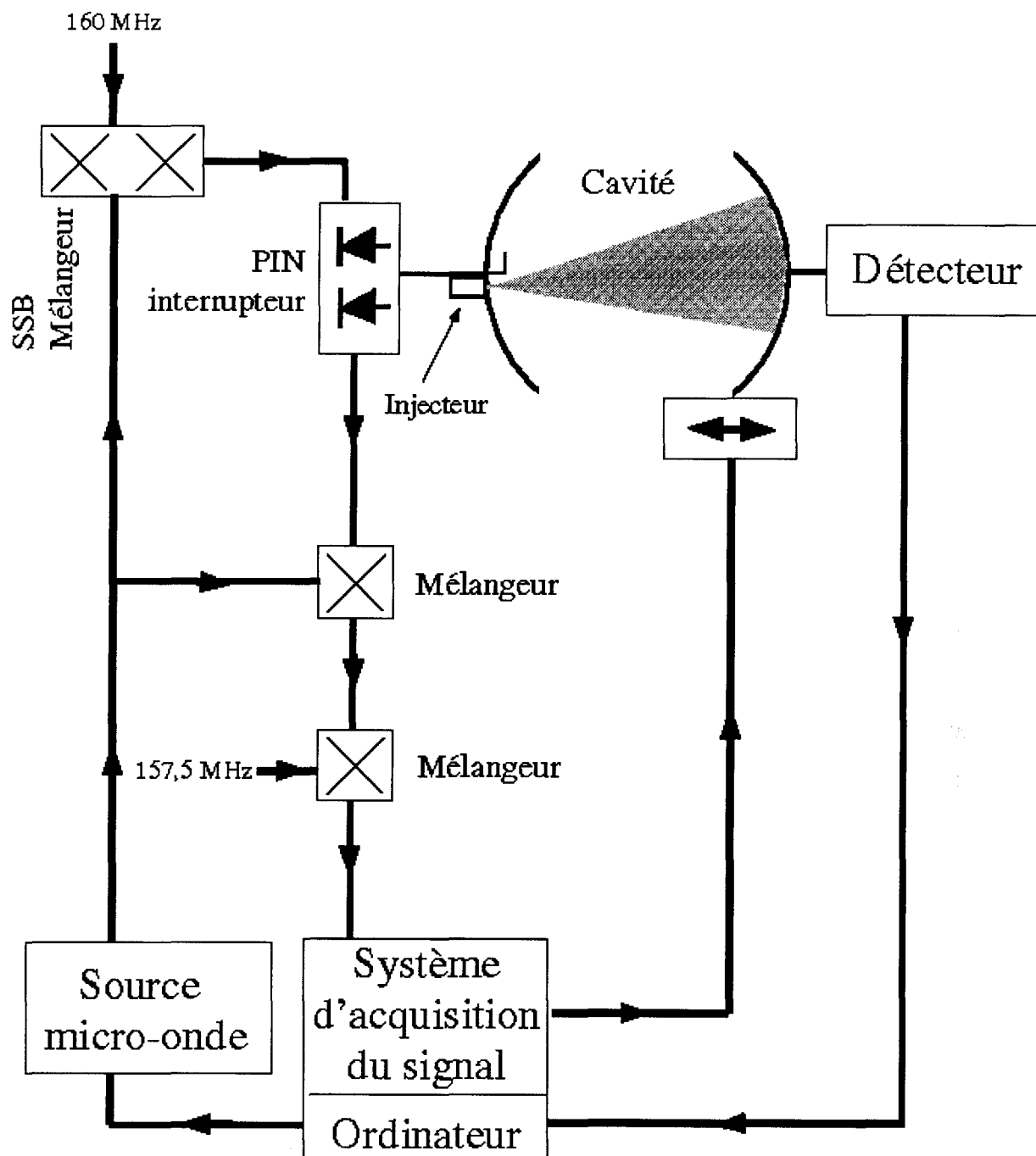
Le diagramme synoptique d'un tel spectromètre est présenté sur la Figure II-1.

La sensibilité de ce type de spectromètre est de l'ordre de 10^{-10} cm⁻¹ avec une résolution de quelques kHz. Celle-ci a permis d'étudier la structure hyperfine quadripolaire du cyanosilane. L'interaction d'un champ électrique (Effet Stark) sur cette structure quadripolaire, nous a permis également de déterminer le moment dipolaire du cyanosilane.

II. Molécules étudiées :

II.1. Le cyanosilane SiH₃CN :

Notre étude s'est portée sur la molécule de cyanosilane. Il s'agit d'une molécule symétrique appartenant au groupe C_{3v}. Elle s'inscrit dans le cadre d'une étude des liaisons atomiques comportant un atome de silicium (SiH₃Br, SiH₃F, SiHF₃,...). Cette molécule présente un mouvement de vibration de grande amplitude et s'inscrit également dans le cadre de molécules flexibles. Enfin l'étude a été entreprise pour déterminer des constantes de rotation et de distorsion précise afin d'analyser prochainement son spectre infrarouge.



Spectromètre micro-onde à jet supersonique en transformée de Fourier d'Aix la Chapelle

Figure II-1 Diagramme synoptique.

II.1.1. Détails expérimentaux :

Le cyanosilane a été préparé par le groupe du Prof. Bürger par condensation de SiH_3I [BUR82] dans un excès à 10% de AgCN . Nous avons également utilisé un échantillon enrichi en deutérium pour l'étude des espèces isotopiques SiH_2DCN , SiHD_2CN et SiD_3CN .

Cette molécule est chimiquement réactive et pour augmenter l'intensité des transitions de l'état fondamental de vibration, les spectres millimétriques ont été enregistrés dans une cellule refroidie à -20°C .

II.1.2. Analyse du spectre :

Le spectre de rotation est très dense ce qui s'explique par la présence d'états de vibration très bas en énergie ($v_8=1,2$) et suffisamment peuplés pour être observés. Le spectre des espèces isotopiques est assez intense pour être observé en abondance naturelle ($^{28}\text{SiH}_3\text{CN}$: 91%, $^{29}\text{SiH}_3\text{CN}$: 4,5%, $^{30}\text{SiH}_3\text{CN}$: 3%, $^{28}\text{SiH}_3^{13}\text{CN}$: 1%, $^{28}\text{SiH}_3\text{C}^{15}\text{N}$: 0,3%). Cependant les spectres de ces différentes espèces isotopiques ont été identifiés de façon fiable mise à part pour l'espèce $\text{SiH}_3\text{C}^{15}\text{N}$, où l'identification est plus problématique (Transitions faibles en intensité et mélangées avec des transitions plus intenses).

L'identification a été facilitée par les études réalisées précédemment en particulier celles de Careless and Kroto en 1975 [CAR75] mais aussi par la caractéristique du spectre (approximativement la même allure de spectre pour chaque espèce isotopique dans l'état fondamental de vibration).

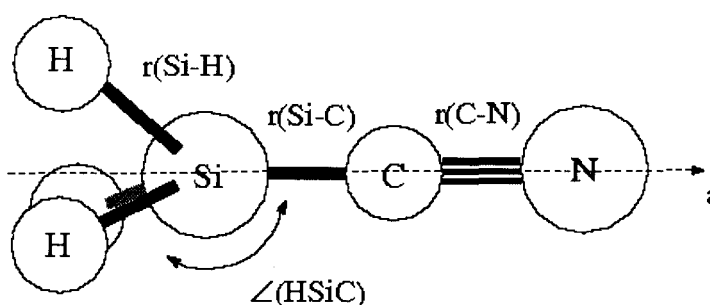
Le spectre des formes asymétriques (SiH_2DCN et SiHD_2CN) a été analysé à l'aide du Hamiltonien de Watson en réduction A et représentation I' [GOR84]. Les transitions mesurées sont principalement les transitions de type μ_a , les transitions de type μ_b ne pouvant être identifiées de façon sûre (intensités trop faibles), ce qui rend impossible la détermination simultanée des constantes de rotation A et de distorsion centrifuge Δ_K , ces constantes étant fortement corrélées. Aussi les constantes Δ_K et δ_K ont été fixées aux valeurs obtenues par calcul ab initio.

La structure hyperfine due au moment quadripolaire de l'atome ^{14}N a été résolue pour les

faibles valeurs de J . Pour les espèces symétriques, l'identification n'a posé aucun problème mais pour les espèces asymétriques l'identification est compliquée par la structure hyperfine du deutérium.

Nous présentons également les résultats relatifs au moment dipolaire électrique de l'espèce normale SiH_3CN .

II.1.3. Structure expérimentale :



Cyano Silane

Pour la détermination de la structure, les moments d'inertie de toutes les espèces isotopiques sont ajustés aux quatre paramètres $r(\text{Si-H})$, $r(\text{C}\equiv\text{N})$, $r(\text{Si-C})$ et $\angle(\text{HSiC})$.

Dans un premier temps nous présenterons la structure effective r_0 . Celle-ci révélera une forte corrélation entre les deux distances $r_0(\text{C}\equiv\text{N})$ et $r_0(\text{Si-C})$, due au mauvais conditionnement du système. La structure de substitution r_s est en bon accord avec la structure r_0 mais la longueur de liaison $r_s(\text{C}\equiv\text{N})$ apparaît trop courte par rapport à l'estimation faite par les calculs *ab initio*. Enfin nous déterminerons la structure moyenne r_z pour évaluer la précision de la structure ainsi obtenue. Puis à l'aide de la procédure décrite par Kuchitsu [KUC65] une structure à l'équilibre est calculée.

II.2. Le Chloroforme CHCl_3 :

Le Chloroforme, ou trichlorométhane HCCl_3 est une molécule symétrique aplatie appartenant au groupe de symétrie C_{3v} . La détection dans l'atmosphère de ce produit, utilisé comme solvant industriel, peut s'avérer nécessaire. La présence de niveaux de vibration bas en énergie, les constantes de rotation faibles et l'existence de 12 espèces isotopiques fait que le spectre infrarouge à

haute résolution est difficilement analysable. L'objectif de ce travail, dans un premier temps, est de déterminer avec précision les constantes de rotation et de distorsion centrifuge des différentes espèces isotopiques, pour faciliter l'identification du spectre infrarouge en cours d'analyse. Le deuxième objectif sera de déterminer avec précision sa structure et de procéder à une comparaison avec celle obtenue à l'aide des calculs *ab initio*.

II.2.1. Détails expérimentaux :

Pour notre étude, nous avons utilisé trois échantillons commerciaux correspondant à l'espèce naturelle $^{12}\text{CHCl}_3$ et aux deux espèces isotopiques $^{13}\text{CHCl}_3$ et $^{12}\text{CDCl}_3$, enrichis respectivement en ^{13}C et D avec une pureté isotopique meilleure que 99%.

Pour accroître l'intensité des transitions dans l'état fondamental de vibration des différentes espèces isotopiques, la cellule a été refroidie à -25°C .

II.2.2. Analyse du spectre :

Les trois échantillons analysés présentent simultanément 4 espèces isotopiques principales : deux espèces symétriques $^{12}\text{CH}^{35}\text{Cl}_3$ (42,87%) et $^{12}\text{CH}^{37}\text{Cl}_3$ (1,49%) et deux asymétriques $^{12}\text{CH}^{35}\text{Cl}_2^{37}\text{Cl}$ (41,96%) et $^{12}\text{CH}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}_2$ (13,69%).

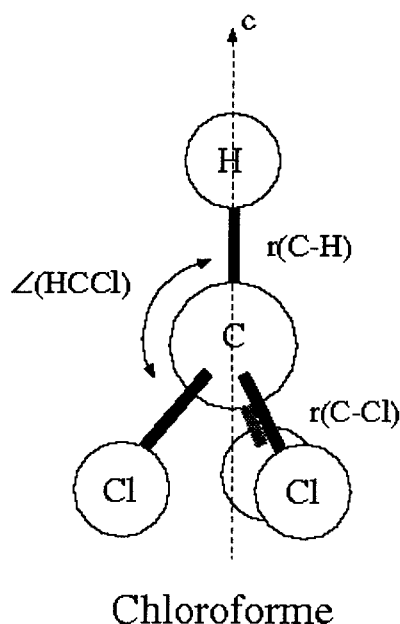
Pour la première catégorie, les transitions observées sont de type μ_c . Les espèces asymétriques possèdent des composantes du moment dipolaire selon les axes a et c, mais seules les transitions de type μ_c ont pu être observées ($\mu_c = 1,04 \pm 0,02$ D). Le moment dipolaire μ_a étant trop faible ($\mu_a \approx 0,002$ D) pour permettre l'observation de ces transitions.

Les spectres ont été analysés pour des valeurs de J comprises entre 21 et 70. La présence du spin 3/2 des atomes de chlore (35 et 37) ne complique pas trop l'analyse. Pour les faibles valeurs de K, il n'y a pas d'influence notable de la structure hyperfine quadripolaire et les transitions ne sont que légèrement déformées. Mais avec l'augmentation du nombre quantique K, les transitions sont dans un premier temps déformées puis des multiplets apparaissent. Nous n'avons pas effectué d'étude de cette structure quadripolaire et seule la valeur moyenne des multiplets a été prise en compte dans l'ajustement, avec un poids inférieur. L'autre difficulté majeure réside dans la densité du

spectre observé. La présence des espèces isotopiques observables en abondance naturelle et de niveaux de vibration très bas en énergie ($\nu_6=261\text{ cm}^{-1}$ et $\nu_3=363\text{ cm}^{-1}$) complique l'interprétation du spectre.

Le Hamiltonien utilisé pour l'interprétation des spectres des espèces est le Hamiltonien de Watson en représentation I' et dans la réduction A [GOR84]. Seule la pondération des données diffère de celle utilisée dans le cas du cyanosilane. Une méthode d'ajustement avec repondération à chaque itération a été employée pour remédier à un problème de mauvais conditionnement du système.

II.2.3. Structure expérimentale :



La structure du chloroforme est complètement déterminée à partir de trois paramètres : les longueurs de liaison $r(\text{C-H})$ et $r(\text{C-Cl})$ et l'angle $\angle(\text{HCCl})$ ou $\angle(\text{ClCCl})$. Pour déterminer sa structure, nous avons à notre disposition les constantes de rotation de 12 espèces isotopiques. De plus tous les atomes ont pu être substitués, ainsi toutes les conditions sont réunies pour obtenir une structure précise.

La structure effective r_0 obtenue fera apparaître des faiblesses dans la détermination de la longueur de liaison $r_0(\text{C-H})$. L'hypothèse faite sur le terme d'interaction rotation vibration ϵ

négligeable est justifiée dans le cas du chloroforme. Pour évaluer son influence, nous avons été amené à calculer la structure r_ϵ^1 [RUD91]. Cette méthode, suppose que le terme ϵ est isotopiquement invariant et ajuste les trois paramètres $r(\text{C-H})$, $r(\text{C-Cl})$ et $\angle(\text{HCCl})$ ainsi que les deux termes d'interaction de vibration-rotation ϵ_B et ϵ_C par une méthode d'analyse par moindres carrés des moments d'inertie. La structure ainsi obtenue est en accord avec la structure r_0 mais la longueur de liaison $r(\text{C-H})$ reste mal déterminée. Nous évaluerons ensuite la structure r_s nécessaire à la détermination de la structure r_m^p . Enfin une structure moyenne r_z permettra d'obtenir une structure à l'équilibre proche de la structure r_0 . Cela conforte l'hypothèse de la faible contribution du terme d'interaction rotation-vibration ϵ .

Bibliographies

- [BUR82] H. Bürger, A. Rahner, P. Schulz, A. Ruoff and J.C. Deroche. *Mol. Phys.* **45**, 721 (1982).
- [CAR75] A.J. Careless and K.H. Kroto, *J. Mol. Spectrosc.* **57**, 198 (1975).
- [GOR84] W. Gordy, R.L. Cook « *Microwave Molecular Spectra* » 3^{ème} Edition, A. Weissberger Ed, New York (1984).
- [KUC65] K. Kuchitsu and Y. Morino, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **38**, 805 (1965).
- [RUD91] H.D. Rudolph, *Struct. Chem.* **2**, 581 (1991).

Partie II, Chapitre C,
Le cyanosilane SiH₃CN

**Analysis of the Rotational Spectra of SiH₃CN and its Isotopomers :
Experimental and *Ab Initio* Determinations of the Dipole Moment
and the Structure.**

D. Priem^{*}, J. Cosléou[¶], J. Demaison[¶], I. Merke^{*}, W. Stahl^{*}, W. Jerzembeck[†] and H.
Bürger[†]

^{*} Institut für Physikalische Chemie, RWTH, Templergraben 59, D-52056 Aachen, Germany

[¶] Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne, URA CNRS 249, Université de Lille 1, Bâtiment P5,
59655 Villeneuve d'Ascq, France

[†] FB9, Anorganische Chemie, Universität-GH Wuppertal, D-42097 Wuppertal, Germany

Number of pages: 24

Number of figures: 3

Number of tables: 17

ABSTRACT

The ground state rotational spectra of SiH₃CN and its ²⁹Si, ³⁰Si, ¹³C, ¹⁵N, d₁, d₂, and d₃ isotopic species have been measured by Fourier transform microwave spectroscopy and by millimeterwave spectroscopy. Accurate rotational, centrifugal distortion, and ¹⁴N and D nuclear quadrupole coupling constants have been derived. The dipole moment of the parent species has also been measured, $\mu = 3.4400$ (42) D.

The structure, force field, dipole moment and nuclear quadrupole coupling constants have been calculated *ab initio* at the SCF, MP2 and B3LYP levels using triple zeta polarized basis sets.

The experimental r_o , r_s and r_z structures have been determined. An approximate equilibrium structure has been obtained by combining the experimental results and the *ab initio* calculations : $r_e(\text{C}\equiv\text{N}) = 1.159 \text{ \AA}$, $r_e(\text{Si}-\text{C}) = 1.848 \text{ \AA}$, $r_e(\text{Si}-\text{H}) = 1.470 \text{ \AA}$ and $\angle(\text{HSiC}) = 107.4^\circ$.

1. INTRODUCTION

The average structure (r_z) of silyl cyanide, SiH₃CN, was determined by Blair *et al.* (1) by combining the results of electron diffraction and microwave spectroscopy. This gas-phase structure was compared to the structures obtained in solution in a nematic liquid crystal by Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy and in the crystalline phase by X-ray crystallography. However, the correlation between isolated SiH stretching frequency and SiH bond length (2) indicates that the experimental $r_z(\text{SiH})$ value is likely to be too large by about 0.015 Å, even taking into account the reassignment of the stretching frequency (3). The inaccuracy of the SiH bond length has been recently confirmed by an *ab initio* study of silyl halides (4). In fact, a careful inspection of the data used by Blair *et al.* (1) leads to the conclusion that the problem probably originates in inaccurate rotational constants. It is indeed well established that, to accurately determine the XH bond length in a C_{3v} H₃XY molecule, it is necessary to use the axial rotational constant, A_o (5). But Blair *et al.* (1) had at their disposal only $A_o(\text{SiHD}_2\text{CN})$ which was derived from the analysis of the perpendicular fundamental SiH stretching band (2) and which was probably inaccurate.

Very few microwave studies have been devoted to SiH₃CN. In the first analysis by Sheridan and Turner ($J = 1 \leftarrow 0$ transitions) (6) and by Muller and Bracken ($J = 2 \leftarrow 1$ and $J = 3 \leftarrow$

2 transitions) (**7**), the rotational constant B_0 and an approximate effective (r_0) structure were derived. The next and last study was undertaken in 1975 by Careless and Kroto (**8**). They observed the spectra of the ground and low-lying excited vibrational states of SiH₃CN and its isotopomers with C_{3v} symmetry between 9 and 40 GHz. The low-resolution infrared spectrum has been analyzed several times, and the harmonic force field has been determined (**1**, **9**). SiH₃CN has been subject of few *ab initio* calculations, most of them neglecting the electron correlation and using modest basis sizes. One of the most recent papers (**10**) reports a HF/6-31G** structure.

The aim of the present work is to extend the knowledge of the rotational spectrum of the vibrational ground state to the submillimeter range in order to obtain accurate rotational and centrifugal distortion constants from which an experimental structure is derived. These parameters will be also used for an ongoing study of high resolution infrared spectra. Moreover frequency measurements of nuclear hyperfine components are followed by the first determination of the dipole moment of SiH₃CN.

2. AB INITIO CALCULATIONS

The structure, the harmonic force field, the electric dipole moment, and the ¹⁴N and D nuclear quadrupole coupling constants of SiH₃CN were first calculated *ab initio*. The calculations were performed using the GAUSSIAN 94 program (**11**). Different basis sets with different levels of polarization functions as given in the GAUSSIAN 94 program were used. The calculations were carried out at the Hartree-Fock self-consistent field (SCF) level of theory (**12**) and at the correlated levels of second-order Møller-Plesset perturbation theory (MP2) (**13**). In the MP2 calculations the frozen core approximation was used. Density functional theory with the hybrid functional B3LYP (Becke's 3 parameter functional employing the Lee, Yang and Parr correlation functional), (**14**) was also used. This latter method was shown to be often in better agreement with experiment than the MP2 method and at a lower cost (**15**). The molecular geometry was optimized within the constraint of C_{3v} symmetry such that the largest internal gradient components were less than 10^{-4} au. The calculated optimized geometry is given in Table 1. Inspection of Table 1 shows that the *ab initio* bond angle $\angle(\text{HSiC})$ is likely to be reliable because its value is sensitive neither to the method (SCF, MP2, B3LYP) nor to the increase of the size of the basis set, the range being only 0.26° for

all the values quoted in Table 1. Hence, an accuracy of 0.2° for the best prediction from MP2/AUG-cc-pVTZ does not seem overoptimistic.

The *ab initio* Si-H bond length in silyl halides has been previously analyzed using the MP2/6-311G(2df,2p) method (4). It has been shown that $r[\text{MP2/6-311G(2df,2p)}] - r[\text{exp.}] = 0.0029$ (18) Å, thus the $r_e(\text{Si-H})$ value in SiH₃CN should be close to 1.468 (2) Å. The C≡N bond length is more difficult to deduce because neither the SCF, nor the MP2, nor the B3LYP method give accurate values. However, the range of variation of the known $r_e(\text{C}\equiv\text{N})$ bond lengths is small (0.007 Å) and it has been shown that a constant offset may be used to correct the *ab initio* values (16). The experimentally known $r_e(\text{C}\equiv\text{N})$ values are collected in Table 2 together with the *ab initio* values. The mean value of the residuals (i. e., the offset), their median, their standard deviation and their range are given at the bottom of Table 2. The residuals are indeed rather large, but almost constant confirming that the assumption of constant offset is justified. It is interesting to note that the B3LYP method gives the smallest offset. The different calculations gathered in Table 2 give the same result : $r_e(\text{C}\equiv\text{N}) = 1.159$ (1) Å. The situation is less favourable for the Si-C bond, because there is not yet any experimental equilibrium value for this bond length (at least for the single bond), so it is not possible to determine the accuracy of the *ab initio* value.

To estimate the quartic centrifugal distortion constants and to calculate the average structure, it is necessary to know the harmonic force field. The experimental harmonic force fields which are available (1, 9) are rather inaccurate because most of the off-diagonal elements had to be fixed at zero. Furthermore, they were determined from the experimental frequencies without anharmonicity correction. Finally, anharmonic resonances may affect it. For these reasons an *ab initio* harmonic force field was evaluated analytically in Cartesian coordinates. The density functional theory with the B3LYP functional was used because it is less demanding in computer memory than the MP2 method and it is often more accurate (17). In order to obtain a meaningful force field, the calculations were performed on a structure optimized using the same theoretical model (B3LYP) and the same basis set [6-311++G(3df, 2pd)]. The symmetry coordinates and the force field are given in Table 3. Quite generally the B3LYP/6-311++G(3df, 2pd) method slightly overestimates the force constants and it should be scaled using either the experimental frequencies or a recommended scaling factor (15, 17). But the scaling factor is very close to 1.0 and, in the

present case, no systematic deviations were found between the experimental and the calculated vibrational frequencies (see discussion in section 4 and Table 11). For these reasons, the force field was not scaled. The experimental and *ab initio* vibrational wavenumbers are compared in Table 4. The agreement is pleasing, except for ν_8 (out-of-plane SiCN bend). A relatively large error is expected for this frequency because it is strongly influenced by basis set and correlation effects. This may be explained by the fact that this low-frequency vibration corresponds to a large amplitude motion. We tried to scale the corresponding force constant only to learn that it has no significant influence on the derived r_z structure (see section 7.3).

An interesting feature of the *ab initio* force field is that the hybrid orbital model is qualitatively obeyed in sign but not in order of magnitude. This model (9) implies that :

$$F_{67}(E) = -F_{68}(E) = -\frac{1}{\sqrt{2}} F_{12}(A) \quad (1)$$

The electric dipole moment was calculated at the equilibrium experimental geometry (last line of Table 16) using different basis sets and methods. The results are gathered in Table 5 and will be discussed and compared with the experimental result in section 6.

The quadrupole coupling constant $eQq(^{14}\text{N})$ (expressed in MHz) may be calculated from the following relation (18) :

$$eQq = \frac{1}{0.4256} Qq \quad (2)$$

where Q is the nuclear quadrupole moment of ^{14}N in 10^{-30} m^2 and q the electric field gradient in au. q is obtained by an *ab initio* calculation using a large basis set, 6-311++G(3df, 2pd) and either the MP2 or B3LYP methods. Q has been determined several times for ^{14}N (18) but, to minimize errors inherent in the model (insufficient correlation, basis set truncation, vibrational effects, ...), Q was calculated from the experimental $eQq(^{14}\text{N})$ of CH_3CN (19) which is a similar molecule. The results are gathered in Table 6. For the deuterium quadrupole coupling constant, a similar method was used (20, 21) but $eQq(\text{D})$ of DC^{15}N (22) was used for the scaling. The best results were obtained with the B3LYP/cc-pVQZ at the experimental equilibrium geometry (in MHz) : $\chi_{zz} = 0.0903$; $\chi_{xx} = -0.0444$; and $\chi_{yy} = -0.0459$. To check the validity of the method, we have also calculated the quadrupole coupling constant in SiD_4 , the result is 0.0910

MHz to be compared with the prediction of Gerber and Huber (21) : 0.0929 MHz. The calculated quadrupole coupling constants will be compared to the experimental results in section 5.

3. EXPERIMENTAL DETAILS

Silyl cyanide was prepared by condensing SiH₃I (23) onto a 10% excess of thoroughly dried AgCN in a glass ampoule containing a small PTFE-coated magnetic bar (24). After warming to ambient temperature with rigorous stirring the volatile products were purified by fractional condensation in a greaseless vacuum system. SiH₃CN was obtained in quantitative yield. Isotopically enriched samples were used for the study of SiH₂DCN, SiHD₂CN and SiD₃CN. These were made from partly and fully deuterated silyl iodide samples which had been obtained by reducing ClC₆H₄SiCl₃ with LiAlH₄/LiAlD₄ mixtures in varying proportions and subsequent cleaving by HI.

Because SiH₃CN is chemically quite reactive and in order to increase the intensity of the ground state lines, millimeter- and submillimeterwave spectra were recorded using a cooled (-20°C) cell. Frequencies between 149 and 314 GHz were measured using harmonics of klystrons or Gunn diodes and superheterodyne detection. A Thomson-CSF backward-wave oscillator as a source and a Helium cooled bolometer as a detector were employed to observe lines at 347 GHz. The accuracy of the measurements was estimated to be 50 kHz.

Fourier transform microwave measurements were performed using a supersonic molecular beam (25). The accuracy was 1 kHz except for SiHD₂CN where it is 5 kHz due to the quadrupole broadening caused by the two deuterium nuclei.

4. SPECTRUM ANALYSIS

Silyl cyanide is a prolate symmetric-top molecule of C_{3v} symmetry. Its rotational spectrum is very dense because it has low-lying vibrational states for which the Boltzmann factor is high enough to enable the observation of their transitions. Furthermore the spectra of several isotopic species are also strong enough to be observed in natural abundance (²⁸SiH₃CN : 91% ; ²⁹SiH₃CN : 4.5% ; ³⁰SiH₃CN : 3% ; ²⁸SiH₃¹³CN : 1% ; ²⁸SiH₃¹⁵N : 0.3%). Despite this, the assignment of the

transitions belonging to the spectra of the different isotopic species was relatively straightforward (except for SiH₃C¹⁵N because of the lower intensity of the lines) thanks to the characteristic pattern of the spectra and the results of Ref. (8). The frequencies of rotational transitions were calculated with the following expression :

$$\begin{aligned} \nu_0 = & 2B_0(J+1) - 4D_{J_0}(J+1)^3 - 2D_{JK_0}(J+1)K^2 \\ & + H_{J_0}(J+1)^3((J+2)^3 - J^3) + 4H_{JK_0}(J+1)^3K^2 + 2H_{KJ_0}(J+1)K^4 \end{aligned} \quad (3)$$

Frequencies of the $J = 4 \leftarrow 3$ transitions of Ref. (8) were also included in the fit.

The spectra of the asymmetric isotopomers have been analyzed with the Hamiltonian of Watson using the I' representation in the A -reduction (26). μ_b -type lines belonging to the spectra of the asymmetrically substituted species could not be assigned with certainty. For this reason, it was not possible to simultaneously determine the rotational constant A and the centrifugal distortion constant Δ_K which are fully correlated. δ_K is also undeterminable. But the values of Δ_K and δ_K have been derived from the force field and, in the final fit, the method of predicate observations was used (27, 28). The *ab initio* estimates of Δ_K and δ_K were included into the system of normal-equations. Their weight was chosen inversely proportional to the square of their uncertainty. The difference between experimental and *ab initio* centrifugal distortion constants is usually only a few % (except for δ_K which is generally less accurate but has no sizable influence on the result of the fit), so as a conservative estimate of the uncertainty, we have chosen 20% of the *ab initio* value.

The hyperfine structure due to the ¹⁴N-nuclear quadrupole coupling was resolved for low J transitions. The rotational and centrifugal distortion constants of the asymmetric species were calculated using unperturbed microwave frequencies. Microwave and millimeterwave frequencies are gathered in Tables 7 to 10 respectively. Molecular parameters derived with a least-squares program are given in Tables 11 and 12. The *ab initio* centrifugal distortion constants are compared to the experimental ones in Tables 11 and 12. The maximum deviation is less than 4.2%. An accurate experimental force field or a scaled *ab initio* force field do not give significantly better results. The calculated force constants reproduce the experimental data very well and justify our choice not to scale them.

5. QUADRUPOLE COUPLING

The rotational transitions of those isotomers of SiH₃CN containing a ¹⁴N nucleus are split due to quadrupole coupling. The low *J* lines of the symmetric species could be completely resolved and are compiled in Table 7. In the case of SiH₂DCN and SiHD₂CN the hyperfine pattern is even more complicated because of additional deuterium quadrupole coupling. The transitions of these species consist of many hyperfine components and splittings in the order of a few kHz at a line width of approx. 1 kHz (HWHM) had to be analyzed. It was not always possible even to resolve completely the most intense lines and we often had to deal with overlapping effects (see for instance figure 1). In such cases it is well known (29) that by simply taking the frequencies from the power spectrum, doublets appear usually too wide. Instead, the free induction decay was simulated by least squares fitting the frequencies and the line widths of the individual component to the sampled data points (29). Even if the line frequencies are more reliable by this method it has to be noticed that this simulation was not perfect because weak components which were predicted to be close to the simulated lines had to be neglected. However, they surely have a small influence on the fitted position of the major line. In the case of SiHD₂CN only the ¹⁴N hyperfine components are given neglecting additional splittings due to two deuteriums. Because of unresolved deuterium coupling the resulting constants are less precise than those of all other isotomers. The transitions of both deuterated species used for the analysis of the quadrupole coupling are given in Table 9.

The fitted quadrupole coupling constants may be compared with those of the non-deuterated isotomers and other molecules. For this purpose it is useful to calculate the coupling constants in coordinates where one of them refers to the respective bond axis. Assuming cylindrical symmetry of the bond, this coordinate will be a principal axis *z* of the coupling tensor. Because of the symmetry in these molecules another principal axis coincides with one of the principal inertia axes. Therefore the transformation of the coupling constant corresponds to a rotation of the coupling tensor around this inertia axis. In the case of SiH₂DCN for the C-N as well as the Si-D bond this axis of rotation is the *c* axis. Therefore χ_{cc} is not affected by the rotation and defined to be χ_{yy} . Since the coupling tensor is traceless, and due to a cylindrical symmetry around the bond axes : $\chi_{xx} = \chi_{yy}$ and one obtains $\chi_{zz} = -2\chi_{xx} = -2\chi_{cc}$ without reference to the structure. The data given in Table 13 yield $\chi_{zz}({}^{14}\text{N}) = -5.0376(56)$ MHz and $\chi_{zz}(\text{D}) = 0.135(13)$ MHz for SiH₂DCN. In the case of

SiHD₂CN an equivalent transformation around the *b* axis yields $\chi_{zz}(^{14}\text{N}) = -2\chi_{bb} = -5.0436(62)$ MHz. The values of $\chi_{zz}(^{14}\text{N})$ from all isotopomers agree within standard errors, showing that isotopic substitution has, as expected, almost no influence on the electronic environment of the nuclei.

Because the coupling constants in the direction of the bond axes were deduced independently of structural information, they may be used to check consistency between the quadrupole coupling and the molecular structure. The rotation angle α between the inertial *a* axis and the bond axes calculated from the quadrupole constants is $\alpha = (1/2) \arccos[(\chi_{aa} - \chi_{bb}) / (\chi_{zz} - \chi_{xx})]$ for SiH₂DCN and, with *bb* and *cc* exchanged for SiHD₂CN. Both values $\alpha(^{14}\text{N})$ and $\alpha(\text{D})$ of SiH₂DCN as well as $\alpha(^{14}\text{N})$ of SiHD₂CN agree within their standard errors with the angles determined from the structure (Table 13). Due to the limited number of clearly resolved deuterium splittings large standard errors of the angle α resulted when determined from the quadrupole coupling constants. Therefore we decided to use the structural information to improve the deuterium coupling constants. In this second fit we fixed the angles α to the values determined by the structure and used only χ_{cc} (or χ_{bb} respectively) as a fit parameter. Assuming a cylindrical bond we then derived $\chi_{aa} = \chi_{cc}(\sin^2\alpha - 2\cos^2\alpha)$ and $\chi_{bb} = \chi_{cc}(\cos^2\alpha - 2\sin^2\alpha)$ for SiH₂DCN and the same equation with *bb* and *cc* exchanged for SiHD₂CN. The results of this fit are also given in Table 13 and marked with ^a). The standard errors of these fits are only slightly larger than in the usual fit. Also the obs-calc values are almost the same as can be seen in Table 9 and agree within the experimental accuracy. We think a combination of structural information achieved by investigation of different isotopomers with the analysis of quadrupole hyperfine splittings may improve the quadrupole coupling constants if only few or badly resolved hyperfine splittings are available. Comparing the ¹⁴N coupling constants of SiH₃CN with CH₃CN (**19**) (Table 6) it can be recognized that the absolute value of the coupling constant is increased by 19.4 %. This indicates that the electronic environment of the nitrogen is less symmetric in SiH₃CN. This implies that the electronic environment of the nitrogen is influenced by the substituents to carbon in the cyanide group. If we compare the ¹⁴N quadrupole coupling constants from SiH₃CN with those of other nitriles (Table 14), they fit in quite well.

Because it is the very first time that a coupling constant of deuterium in a Si-D bond has been determined it is not yet possible to discuss the influence of different substituents. However, it is found that the deuterium coupling constant of the Si-D bond is decreased by 39 % if compared to C-D bonds. Also, if the halides CH₃X and SiH₃X with X = Cl, Br, I are compared (Table 14), a decrease of the quadrupole coupling constant of X is found.

Comparing *ab initio* and experimental quadrupole coupling constants we find an extremely good agreement within the data of ¹⁴N. The largest deviation is less than 2% (and as low as 0.9% for the B3LYP/6-311++G(3df, 2pd) prediction). In the case of deuterium quadrupole coupling the agreement turned out to be much worse. Additionally the *ab initio* calculation yields a quite large off-diagonal element. Its influence on the spectrum is nevertheless very small. For SiH₂DCN the contribution to the analyzed splittings is much less than 1 kHz and therefore far below experimental accuracy. We found an analysis based on first order calculations to be sufficient. However, indirectly we had control over the off-diagonal χ by assuming the coupling tensor to be symmetric around the Si-D bond. The result of these calculations is given in Table 13 and indicated by ^a). The assumption of a symmetric coupling tensor around the bond ($\chi_{xx} = \chi_{yy} = \chi_{zz}$) is justified by the *ab initio* calculation, where from $\chi_{xx} = -0.0444$ MHz and $\chi_{yy} = -0.0459$ MHz an asymmetry of only 3.3% is predicted. Also the angle of rotation, which diagonalises the *ab initio* χ tensor (72.3°) is in very good agreement with that one obtained from the structure (72.5°). If we compare the experimental $\chi_{zz} = 0.1155(91)$ MHz obtained under this constraint with the *ab initio* value of $\chi_{zz} = 0.0903$ MHz a difference of 22% results. This corresponds to 2.8 standard deviations of our fit which is not too bad if we remember that the few lines containing information on deuterium coupling were badly contaminated by lineshape effects. We therefore propose to consider the *ab initio* deuterium coupling constants to be more reliable than the experimental results.

6. DIPOLE MOMENT

In order to determine the dipole moment of SiH₃CN Stark measurements were performed on the $J = 1 \leftarrow 0$ transition of the normal isotopic species. For these measurements the nozzle was

placed above the mirrors in such a way that the propagation of the molecular beam was perpendicular to the axis of the resonator.

Stark plates of 0.5 m * 0.5 m were used. Their effective separation of 0.483 m was determined by calibration with OCS assuming the dipole moment $\mu(\text{OCS}) = 0.715196 \text{ D}$ (**30**). The electric field vector of the Stark field and the electric field component of the microwave radiation were perpendicular to each other, causing the selection rule $\Delta M_F = 1$. An energy level diagram is given in Figure 2. Field strengths up to 104 V/cm were used. The effect of different electric fields on the $J = 1 \leftarrow 0, F = 1 \leftarrow 1$ transition is shown in Figure 3.

The dipole moment of SiH₃CN was found to be $\mu = 3.4400 (42) \text{ D}$. The calculations (**31**) were carried out in a coupled basis by diagonalisation of the Hamiltonian matrix and least-squares fitting with the molecular constants fixed at the values given in Table 11. All the frequencies used in the fit are compiled in Table 15. It is interesting to note that $\mu(\text{SiH}_3\text{CN})$ is about 0.5 D smaller than $\mu(\text{CH}_3\text{CN}) = 3.913 (2) \text{ D}$ (**32**) as is found in general for the other methyl halides (**33**). Comparing the experimental values with the *ab initio* values gathered in Table 5 shows that the SCF values are too large by about 0.3 D, the MP2 values slightly too low, but in very good agreement with the experimental value if the diffuse functions are included in the triple zeta basis set. The B3LYP values are the most accurate, the difference being only 0.03 D with the cc-pVTZ basis set, but with larger basis sets, the calculated value is slightly too large.

7. EXPERIMENTAL STRUCTURES

7.1. Effective structure (r_0)

This is the simplest method but it is often rather inaccurate. The experimental moments of inertia of all isotopomers are fitted to the 4 structural parameters of SiH₃CN. This method has two main weak points :

i) it completely neglects the rotation-vibration interaction constants, $\varepsilon = I_0 - I_e$, i. e. the ground state moments of inertia are treated the same way as the equilibrium ones. In a light molecule containing hydrogen atoms, this assumption can lead to important errors, particularly for the SiH bond length.

ii) in the least-squares fit, the system of normal equations is often ill-conditioned, in other words, the derived parameters are very sensitive to the input data and their weighting (34). As usual, the weights are chosen proportional to the square of the inverse of the uncertainty. For the *B* rotational constants of the symmetric species, the used uncertainty is 0.12 MHz, for the *B* and *C* constants of the asymmetric species, it is 2 MHz, and, finally, for the *A* rotational constants, it is 50 MHz. The derived structure is reported in Table 16. It seems well determined, but, in fact, the two distances $r_o(\text{C}\equiv\text{N})$ and $r_o(\text{Si-C})$ are highly correlated (correlation coefficient: 0.9988). This is furthermore evident from the relatively high value of the condition number, $\kappa = 227$.

7.2. Substitution structure (r_s)

The substitution coordinates of all atoms have been calculated with Kraitchman's equations (33, 35). To estimate the hydrogen coordinates, it is also possible to use Chutjian's equations (33, 36), but this requires the knowledge of the axial rotational constant for SiH₃CN and SiD₃CN. The *A* rotational constant has only been determined for the two asymmetric substituted isotopic species SiH₂DCN and SiHD₂CN. It allows us to estimate the values of the rotational constants for the two symmetric species. For that goal different approximate methods may be used (37), but the most accurate is probably that devised by Halonen and Mills (38). They first calculate according to the relation:

$$I_a^z(\text{SiD}_3 -) = (I_a^z + I_b^z - I_c^z)(\text{SiHD}_2 -) \quad (4)$$

Then they correct I_a^z for the harmonic contribution and obtain I_a^0 . A similar equation may be used for SiH₃CN. The results are: $A_o(\text{SiH}_3\text{CN}) = 84740.5$ MHz and $A_o(\text{SiD}_3\text{CN}) = 42449.3$ MHz. The estimated accuracy of these constants is about 50 MHz.

The Cartesian coordinates are given in Table 17 and the derived structure in Table 16. To estimate the error for the coordinates, we have used the empirical rule proposed by Costain (39):

$$\delta_z = \frac{K}{|z|} \quad (5)$$

where z is the Cartesian coordinate of the substituted atom in the principal axis system of the parent species and K is an empirical constant which has been estimated by Van Eijck (40) from a statistical analysis of the structures available: $K = 0.003 \text{ \AA}^2$ for H and 0.0012 \AA^2 for the other atoms. This rule does not give a standard deviation but an estimate of the difference $r_e - r_s$. This is the reason

why the errors given in Table 16 are rather large compared to the standard deviations of the r_0 structure. In fact, there is no small coordinate, thus, the derived structure should be rather reliable. The r_s structure is indeed in good agreement with the r_0 structure, but the $r_s(\text{C}\equiv\text{N})$ bond length seems to be a little bit too short, particularly if we compare it with the *ab initio* value. But such large differences are not uncommon (see for instance Table XI of Ref. (41)). It is interesting to note that the Chutjian method gives Cartesian coordinates which are rather different from those obtained by Kraitchman's equations, the first-moment equation is also better obeyed. Although the derived angle is in better agreement with the *ab initio* value, the $r(\text{Si-H})$ bond length is still too long. This is not surprising because the method assumes that the rovibrational contribution $\varepsilon (= I_0 - I_e)$ remains constant upon isotopic substitution. This is certainly not valid for the substitution $\text{SiH}_3 \rightarrow \text{SiD}_3$ because the axial rotational constant I_a doubles its value and ε_a is expected to vary accordingly. In this case, a better approximation of y is (4, 37) :

$$y_H = \frac{\sqrt{I_a(\text{SiD}_3\text{CN})} - \sqrt{I_a(\text{SiH}_3\text{CN})}}{\sqrt{3m_D} - \sqrt{3m_H}} \quad (6)$$

To derive this expression, it is assumed that ε_a varies roughly with $I_a^{1/2}$. As expected, it gives a Si-H bond length which is in slightly better agreement with the *ab initio* value (see Table 16).

7.3. Average structure (r_z)

All the preceding structures, although in good agreement with each other, are purely empirical and it is difficult to estimate their accuracy. This is the reason why we have calculated the average structure r_z following the standard method as described in Ref. (42). The average structure has indeed several advantages: first it has a clear physical meaning, then the average bond angles are quite generally almost identical to the equilibrium values, and finally, it is possible to extrapolate the r_z distances to the equilibrium values if we make the reasonable assumption that the bond stretching anharmonicity is the dominating term (34).

The first step is to correct the ground state rotational constants for the harmonic contributions to the vibration-rotation coupling constants α_i . For this purpose the *ab initio* force field of Table 3 was used. When the structure is obtained from the rotational constants of several

isotopic species, it is important to take into account the isotopic changes in bond lengths upon isotopic substitution. They are estimated from Kuchitsu's formula (43, 44):

$$r_z = r_e + \frac{3}{2}au^2 - K \quad (7)$$

hence

$$\delta r_z = \frac{3}{2}a\delta(u^2) - \delta K \quad (8)$$

u^2 is the mean square amplitude for the bond concerned, and K the mean square perpendicular amplitude correction, both calculated from the harmonic force field, while a is the Morse anharmonicity parameter. The a parameter is often assumed to be equal to that of the corresponding diatomic molecule. Most of them have been tabulated by Kuchitsu and Morino (45, 46). The parameter a of the Si-C bond is not listed in these tables but may be easily calculated from the known molecular constants of the SiC radical (47). The result is $a = 1.734 \text{ \AA}^{-1}$. Of course, the SiC bonding in the SiC radical is rather different from that in SiH₃CN. It is a non-negligible source of error in the r_e geometry. To estimate this error, we have assumed that a is known with an accuracy of 30%.

The r_z structure is obtained from a weighted least-squares fit of the structural parameters to the zero-point moments of inertia I_g^z ($g = a, b, c$). Generally, one of the main sources of uncertainty is the vibrational correction. But, here, this correction is rather small, at least for the B rotational constants (about 3 MHz) which determine all the coordinates, except those of the hydrogens. The residuals indicate an uncertainty smaller than 0.05 MHz on the B rotational constants, which is satisfactory. But, the system of normal equations is not well conditioned, the condition number being $\kappa=217$. The results of the final fit are given in Table 16. The derived bond angle is in good agreement with the *ab initio* value.

To calculate the equilibrium bond lengths r_e , Eq. (7) was used. The Si-H bond length is in fair agreement with the estimated *ab initio* value. The accuracy of this result may be furthermore checked by using the relation between the isolated $\nu(\text{Si-H})$ stretching frequency and the $r_e(\text{Si-H})$ bond length (2). The original relation was established with r_0 distances, but, in fact, it works at least as well with r_e distances. $\nu^{\text{is}}(\text{Si-H}) = 2217.4 \text{ cm}^{-1}$ (3) gives $r_e(\text{Si-H}) = 1.468 \text{ \AA}$, indeed in perfect agreement with the *ab initio* prediction.

On the other hand, $r_e(\text{C}\equiv\text{N})$ is clearly too large whereas $r_e(\text{Si-C})$ seems to be too small. This might be due to the inadequacy of Eq. (7) which is only an approximation. Furthermore, in the particular case of the $\text{C}\equiv\text{N}$ bond, $r_z - r_e$ derived from Eq. (7) is the difference of two large positive terms, thus the result may not be precise. But the discrepancy might also be due to the fact that $r_z(\text{C}\equiv\text{N})$ and $r_z(\text{Si-C})$ are highly correlated in the least-squares fit (as for the r_o parameters). To check that point, we have repeated the r_z fit including as predicate observations the *ab initio* angle and Si-H and $\text{C}\equiv\text{N}$ distances (transformed into r_z values with the help of Eq. (7)). Only the $\text{C}\equiv\text{N}$ distance has a significant influence on the fit: without worsening it, the derived $\text{C}\equiv\text{N}$ distance is decreased by 0.0019 Å and the Si-C distance is increased by 0.0014 Å. Thus, it seems that the problem is mainly due to the high correlation between the parameters $r(\text{C}\equiv\text{N})$ and $r(\text{Si-C})$. When the correlation is eliminated, the r_z parameters are accurately determined and the main source of uncertainty in the r_e distances now comes from the correction $r_z - r_e$ which is only approximately given by Eq. (7). If we assume that the uncertainty is about 30% of the correction, all the r_e distances are determined with an uncertainty smaller than 0.002 Å.

8. DISCUSSION

The $r(\text{SiH})$ bond length and the $\angle(\text{HSiH})$ bond angle have almost the same values as in the other silyl halides (4). The CN bond is rather long and $|eQq(^{14}\text{N})|$ is rather large, for the molecules studied so far, there is an inverse relationship between bond length and quadrupole coupling constants, i. e. a long CN bond corresponds to a small $|eQq(^{14}\text{N})|$ (37). The equilibrium $r_e(\text{C}\equiv\text{N})$ value is larger than the corresponding average value, $r_z(\text{C}\equiv\text{N})$. This is typical for the CN bond because the perpendicular mean amplitude K is very large. The *ab initio* calculations are quite useful to reduce dependencies (correlations) in the structure determination. They also accurately predict the values of the electric dipole moment and of the quadrupole coupling constants.

ACKNOWLEDGMENTS

We thank the German/French Procope program for financial support.

REFERENCES

1. P. D. Blair, A. J. Blake, R. W. Cockman, S. Cradock, E. A. V. Ebsworth, and D. W. H. Rankin, *J. Mol. Struct.* **193**, 279-294 (1982).
2. J. L. Duncan, J. L. Harvie, D. C. McKean, and S. Cradock, *J. Mol. Struct.* **145**, 225-242 (1986).
3. D. C. McKean, *Spectrochim. Acta* **48A**, 1335-1345 (1992).
4. J. Demaison, J. Cosléou, H. Bürger, and E. B. Mkadmi, *J. Mol. Spectrosc.* **185**, 384-391 (1997).
5. J. L. Duncan, *J. Mol. Struct.* **22**, 225-235 (1974).
6. J. Sheridan and A. C. Turner, *Proc. Chem. Soc.* **21**, (1960).
7. N. Muller and R. C. Bracken, *J. Chem. Phys.* **32**, 1577-1578 (1960).
8. A. J. Careless and H. W. Kroto, *J. Mol. Spectrosc.* **57**, 198-214 (1975).
9. J. L. Duncan, *Spectrochim. Acta* **20**, 1807-1814 (1964).
10. L. Olsson, C.-H. Ottosson, and D. Cremer, *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 7460-7479 (1995).
11. Gaussian 94, Revision E.2, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1995.
12. C. C. J. Roothan, *Rev. Mod. Phys.* **23**, 69-89 (1951).
13. C. Møller and M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **46**, 618-622 (1934).
14. A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 5648-5652 (1993).
15. J. B. Foresman and A. E. Frisch, "Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods", Chap. 6, Gaussian Inc., Pittsburgh, 1996.
16. J. Demaison, J. Cosléou, R. Bocquet, and A. G. Lesarri, *J. Mol. Spectrosc.* **167**, 400-418 (1994).

17. M. W. Wong, *Chem. Phys. Lett.* **256**, 391-399 (1996).
18. S. Gerber and H. Huber, *Chem. Phys.* **134**, 279-285 (1989).
19. S. G. Kukolich, *J. Chem. Phys.* **76**, 97-101 (1982).
20. H. Huber, *J. Chem. Phys.* **83**, 4591-4598 (1985).
21. S. Gerber and H. Huber, *J. Mol. Spectrosc.* **134**, 168-175 (1989).
22. G. Cazzoli and L. Dore, *J. Mol. Spectrosc.* **143**, 231-236 (1990).
23. H. Bürger, A. Rahner, P. Schulz, A. Ruoff, and J. C. Deroche, *Mol. Phys.* **45**, 721-731 (1982).
24. B.J. Aylett and I.A. Ellis, *J. Chem. Soc. (London)* 3415- 3416 (1960).
25. U. Andresen, H. Dreizler, J.-U. Grabow, and W. Stahl, *Rev. Sci. Instrum.* **61**, 3694-3699 (1990).
26. J. K. G. Watson, in "Vibrational Spectra and Structure, A Series of Advances" (J. R. Durig, Ed.), Vol. 6, pp. 1-89, Elsevier, New York, 1977.
27. L. S. Bartell, D. J. Romanesko, and T. C. Wong, in "Chemical Society Specialist Periodical Report No. 20: Molecular Structure by Diffraction Methods" (G. A. Sim and L. E. Sutton, Eds.), Vol. 3, p. 72, The Chemical Society, London, 1975.
28. J. Demaison, M. Le Guennec, G. Wlodarczak, and B. P. Van Eijck, *J. Mol. Spectrosc.* **159**, 357-362 (1993).
29. I. Merke and H. Dreizler, *Z. Naturforsch.* **43a**, 196-202 (1988).
30. K. Tanaka, H. Ito, K. Harada, and T. Tanaka, *J. Chem. Phys.* **80**, 5893-5905 (1984).
31. B. Kleibömer, Program L.FOR, Institute of Physical Chemistry, University of Kiel.
32. J. Gadhi, A. Lahrouni, J. Legrand, and J. Demaison, *J. Chim. Phys.* **92**, 1984-1992 (1995).
33. W. Gordy and R. L. Cook, "Microwave Molecular Spectra", Wiley, New York, 1984.
34. J. Demaison, G. Wlodarczak, and H. D. Rudolph, in "Advances in Molecular Structure Research" (I. Hargittai and M. Hargittai, Eds.), Vol. 3, p. 1, JAI Press, Greenwich, 1997.
35. J. Kraitchman, *Amer. J. Phys.* **21**, 17-24 (1953).
36. A. Chutjian, *J. Mol. Spectrosc.* **14**, 361-370 (1964).
37. M. Le Guennec, G. Wlodarczak, J. Burie, and J. Demaison, *J. Mol. Spectrosc.* **154**, 305-323 (1992).

38. L. Halonen and I. M. Mills, *J. Mol. Spectrosc.* **73**, 494-502 (1978).
39. C. C. Costain, *Trans. Am. Crystallogr. Assoc.* **2**, 157-164 (1966).
40. B. P. Van Eijck, *J. Mol. Spectrosc.* **91**, 348-362 (1982).
41. J. Demaison, G. Wlodarczak, J. Burie, and H. Bürger, *J. Mol. Spectrosc.* **140**, 322-339 (1990).
42. K. Kuchitsu, M. Nakata, and S. Yamamoto, in "Stereochemical Applications of Gas-Phase Electron Diffraction" (I. Hargittai and M. Hargittai, Eds), p. 227, VCH Publishers, New York, 1988.
43. K. Kuchitsu, *J. Chem. Phys.* **49**, 4456-4462 (1968).
44. K. Kuchitsu, T. Fukuyama, and Y. Morino, *J. Mol. Struct.* **4**, 41-50 (1969).
45. K. Kuchitsu and Y. Morino, *Bull. Chem. Soc. Japan* **38**, 805-813 (1965).
46. K. Kuchitsu, M. Nakata, and S. Yamamoto, in "Stereochemical Applications of Gas-Phase Electron Diffraction" (I. Hargittai and M. Hargittai, Eds.), p. 227, VCH, Weinheim, 1988.
47. R. Mallaaghababa, C. A. Gottlieb, J. M. Vrtilik, and P. Thaddeus, *Astrophys. J. Lett.* **352**, 21-23 (1990).
48. S. Carter, I. M. Mills, and N. Handy, *J. Chem. Phys.* **97**, 1606-1607 (1992).
49. C. Degli Esposti, P. G. Favero, S. Serenellini, and G. Cazzoli, *J. Mol. Struct.* **82**, 221-236 (1982).
50. P. Botschwina and J. Flügge, *Chem. Phys. Lett.* **180**, 589-593 (1991).
51. P. Botschwina, M. Horn, S. Seeger, and J. Flügge, *Mol. Phys.* **78**, 191-198 (1993).
52. G. Cazzoli, P. G. Favero, and C. Degli Esposti, *Chem. Phys. Lett.* **50**, 336-338 (1977).
53. C. Degli Esposti, F. Tamassia, C. Puzzarini, R. Tarroni, and Z. Zelinger, *Mol. Phys.* **88**, 1603-1620 (1996).
54. J. M. L. J. Reinartz, W. L. Meerts, and A. Dymanus, *Chem. Phys.* **45**, 387-392 (1980).
55. W. L. Ebenstein and J. S. Muentner, *J. Chem. Phys.* **80**, 3989-3991 (1984).
56. W. Kasten, H. Dreizler, B. E. Job, and J. Sheridan, *Z. Naturforsch.* **38a**, 1015-1021 (1983).
57. I. Merke, W. Stahl, and H. Dreizler, *Z. Naturforsch.* **49a**, 490-496 (1994).
58. G. Wlodarczak, D. Boucher, R. Bocquet, and J. Demaison, *J. Mol. Spectrosc.* **116**, 251-255 (1986).

59. D. Barrett and J. H. Carpenter, *J. Mol. Spectrosc.* **107**, 153-159 (1984).
60. B. D. Osipov and M. N. Grabois, *Opt. Spektrosc.* **58**, 702-704 (1985).
61. K. F. Dössel and D. H. Sutter, *Z. Naturforsch.* **34a**, 469-481 (1979).
62. B. D. Osipov and M. N. Grabois, *J. Mol. Spectrosc.* **111**, 344-351 (1985).
63. J. Nakagawa and M. Hayashi, *J. Mol. Spectrosc.* **93**, 441-444 (1982).

FIGURE CAPTIONS

Figure 1 : Power spectrum of the transition $J_{K_a K_c} = 1_{01} \leftarrow 0_{00}$ of SiH₂DCN showing the deuterium hyperfine structure on one nitrogen hyperfine component. The most intense line consist of two unresolved components. The large splitting is due to the Doppler effect.

1% SiH₂DCN in He. 40 ns sample interval, 8 k data points, 1400 experiment cycles, 9629.200 MHz polarizing frequency, 5 mW MW-power, 1 μs MW-pulse width, 70 kPa stagnation pressure.

Figure 2 : Energy level diagram of the $J = 0$ and $J = 1$ rotational levels of SiH₃CN. ¹⁴N-quadrupole hyperfine structure and Stark shifts at a field strength of 64 V/cm are shown. Possible transitions and measured lines are also displayed.

Figure 3 : Effect of different electric field strengths on the $J = 1 \leftarrow 0, F = 1 \leftarrow 1$ transition.

LIST OF TABLES

Table 1. *Ab Initio* Structures of Silyl Cyanide (distances in Å and angles in degrees).

Table 2. Equilibrium C≡N Bond lengths (in Å).

Table 3. Symmetry Coordinates and *Ab Initio* Force Constants F_{if} of SiH₃CN^a.

Table 4. Comparison of Experimental^a and *Ab Initio* Vibrational Frequencies (cm⁻¹) of Silyl Cyanide.

Table 5. *Ab Initio* and Experimental Electric Dipole Moment of Silyl Cyanide (in D).

Table 6. *Ab Initio* Electric Field Gradient q (au) at Nitrogen and ¹⁴N Nuclear Quadrupole Coupling Constant eQq (MHz) in CH₃CN and SiH₃CN.

Tables 7. Microwave Frequencies for the Symmetric Species of Silyl Cyanide.

Table 8. Millimeterwave Frequencies for the Symmetric Species of Silyl Cyanide.

Table 9. Transitions of SiH₃CN, ²⁹SiH₃CN, ³⁰SiH₃CN, and SiH₃¹³CN used for determination of nitrogen quadrupole coupling constants.

Table 10. Millimeterwave Frequencies for SiH₂DCN and SiHD₂CN.

Table 11. Molecular Parameters for the Symmetric Species of Silyl Cyanide.

Table 12. Molecular Parameters for SiH₂DCN and SiHD₂CN.

Table 13. Nuclear Quadrupole Coupling Constants of SiH₃CN.

Table 14. ¹⁴N Quadrupole Coupling Constants [MHz] of Nitriles and Deuterium Quadrupole Coupling Constants of Selected Molecules.

Table 16. Structure of Silyl Cyanide (distances in Å and angles in degrees).

Table 17. Substitution Coordinates^a of Silyl Cyanide (in Å).

Table 1. *Ab Initio* Structures of Silyl Cyanide (distances in Å and angles in degrees).

Method	Basis set	$r(\text{C}\equiv\text{N})$	$r(\text{Si}-\text{C})$	$r(\text{Si}-\text{H})$	$\angle(\text{HSiC})$	$\angle(\text{HSiH})$
SCF	6-31G**	1.1379	1.8673	1.4671	107.51	111.36
MP2	6-31G*	1.1842	1.8544	1.4777	107.74	111.15
	6-31G**	1.1841	1.8539	1.4683	107.77	111.12
	6-311G(d,p)	1.1781	1.8535	1.4693	107.66	111.22
	6-311+G(d,p)	1.1787	1.8564	1.4692	107.53	111.34
	6-311G(2d,p)	1.1733	1.8574	1.4667	107.76	111.13
	6-311+G(2d,p)	1.1732	1.8596	1.4666	107.63	111.25
	6-311G(2df,2p)	1.1724	1.8494	1.4707	107.64	111.24
	6-311++G(3df,2pd)	1.1731	1.8511	1.4681	107.55	111.32
	cc-pVTZ	1.1742	1.8558	1.4718	107.62	111.25
	AUG-cc-pVTZ	1.1744	1.8569	1.4723	107.52	111.35
B3LYP	6-311++G(3df,2pd)	1.1520	1.8525	1.4738	107.58	111.29

Table 2. Equilibrium C≡N Bond lengths (in Å)

	Exp.	MP2 6-311G (d,p)	MP2 6-311+G (d,p)	MP2 6-311++G (3df,2pd)	MP2 cc-pVTZ	B3LYP 6-311++G (3df,2pd)	Ref.
HC≡N	1.153	1.171	1.171	1.166	1.167	1.146	48
FC≡N	1.157	1.174	1.175	1.170	1.171	1.150	49
N≡CC≡N	1.158	1.180	1.180	1.174	1.176	1.152	50
HC≡CC≡N	1.161	1.181	1.181	1.176	1.177	1.155	51
CNC≡N	1.158	1.177	1.178	1.173	1.174	1.154	50
CH ₃ C≡N	1.156	1.173	1.173	1.168	1.169	1.149	37
ClC≡N	1.161	1.178	1.179	1.174	1.175	1.153	52
BrC≡N	1.160	1.179	1.180	1.174		1.153	53
SiH ₃ C≡N	1.159	1.178	1.179	1.173	1.174	1.152	d
mean ^a		-0.019(2)	-0.019(2)	-0.013(1)	-0.015(2)	0.006(1)	
median ^b		-0.018	-0.019	-0.013	-0.014	0.007	
range ^c		0.005	0.005	0.003	0.004	0.003	

a) Mean value of exp. - calc. standard deviation in parentheses.

b) Median of exp. - calc.

c) Range of exp. - calc.

d) This work, not included for the calculation of the mean, median and range.

Table 3. Symmetry Coordinates and *Ab Initio* Force Constants F_{if} of SiH₃CN^a
A₁ symmetry coordinates^b

$$S_1 = (\delta r_1 + \delta r_2 + \delta r_3)/\sqrt{3}$$

$$S_2 = 0.39254(\delta\alpha_1 + \delta\alpha_2 + \delta\alpha_3) - 0.39254(\delta\beta_1 + \delta\beta_2 + \delta\beta_3)$$

$$S_3 = \delta R_{SiC}$$

$$S_4 = \delta R_{CN}$$

E symmetry coordinates^b

$$S_{5a} = (2\delta r_1 - \delta r_2 - \delta r_3)/\sqrt{6}$$

$$S_{5b} = (\delta r_2 - \delta r_3)/\sqrt{2}$$

$$S_{6a} = (2\delta\alpha_1 - \delta\alpha_2 - \delta\alpha_3)/\sqrt{6}$$

$$S_{6b} = (\delta\alpha_2 - \delta\alpha_3)/\sqrt{2}$$

$$S_{7a} = (2\delta\beta_1 - \delta\beta_2 - \delta\beta_3)/\sqrt{6}$$

$$S_{7b} = (\delta\beta_2 - \delta\beta_3)/\sqrt{2}$$

$$S_{8a} = \delta\theta$$

$$S_{8b} = \delta\theta'$$

 Symmetry species A₁

1	3.019840			
2	0.034053	0.555400		
3	0.088108	-0.179689	3.104292	
4	-0.013496	-0.017757	-0.008743	19.361757

Symmetry species E

5	2.939608			
6	-0.062600	0.441214		
7	0.047796	-0.052600	0.518537	
8	-0.005399	-0.002000	-0.062291	0.217096

a) Units are consistent with aJ for energy, Å for distances, and radian for angles.

b) $r = \text{SiH}$, $\alpha = \angle(\text{HSiH})$, $\beta = \angle(\text{HSiC})$, $\theta = \angle(\text{SiCN})$ in-plane of H₁SiC,

$\theta' = \angle(\text{SiCN}) \perp$ to this plane.

Table 4. Comparison of Experimental^a and *Ab Initio* Vibrational Frequencies (cm⁻¹) of Silyl Cyanide.

	²⁸ SiH ₃ CN			²⁸ SiD ₃ CN		
	<i>v</i> _{exp.}	<i>v</i> _{calc.}	e - c (%)	<i>v</i> _{exp.}	<i>v</i> _{calc.}	e - c (%)
<i>v</i> ₁	2212	2312	-4.52	2212	2311	-4.48
<i>v</i> ₂	2205	2264	-2.68	1588	1610	-1.39
<i>v</i> ₃	920	928	-0.87	701	698	0.43
<i>v</i> ₄	608	595	2.14	592	572	3.38
<i>v</i> ₅	2227	2276	-2.20	1624	1646	-1.35
<i>v</i> ₆	941	951	-1.06	675	683	-1.19
<i>v</i> ₇	682	686	-0.59	542	543	-0.18
<i>v</i> ₈	235	262	-11.49	220	243	-10.45

a) Ref. (9).

Table 5. *Ab Initio* and Experimental Electric Dipole Moment of Silyl Cyanide (in D).

Method	Basis set	μ
SCF	6-31G**	3.70
	6-311++G(3df, 2pd)	3.74
	cc-pVTZ	3.68
MP2	cc-pVTZ	3.36
	AUG-cc-pVTZ	3.48
B3LYP	cc-pVTZ	3.47
	AUG-cc-pVTZ	3.57
	cc-pVQZ	3.54
Experimental	----	3.4400 (42)

Table 6. *Ab Initio* Electric Field Gradient *q* (au) at Nitrogen and ¹⁴N Nuclear Quadrupole Coupling Constant *eQq* (MHz) in CH₃CN and SiH₃CN.

	<i>q</i>		<i>eQq</i> ^a
	CH ₃ CN	SiH ₃ CN	SiH ₃ CN
B3LYP/6-311++G(3df, 2pd)	0.9636	1.1612	-5.090
MP2/6-311++G(3df, 2pd)	1.0410	1.2667	-5.140
MP2/cc-pVTZ	1.0506	1.2790	-5.143

a) Calculated with *eQq*(CH₃CN) = -4.224 MHz, see text.

Table 7. Microwave Frequencies for the Symmetric Species of Silyl Cyanide.

J	K	F''	F'	Obs. ^{a)}	O-C ^{b)}	Unc ^{c)}	J	K	F''	F'	Obs. ^{a)}	O-C ^{b)}	Unc ^{c)}
²⁸SiH₃CN							1	0	0	1	19441.515	-1	3
		1	1	19445.298	-1	3			1	1	19442.776	-1	3
0	0	1	2	19443.785	-1	3			2	1	19441.263	-1	3
		1	0						2	2	19442.884	-1	3
1	0	0	1	19890.713	-3	3			2	3	19444.427	2	3
		1	1	19892.983	-3	3	1	1	0	1	19442.535	2	3
		2	1	19892.082	-3	3			1	1	19441.274	2	3
1	1	0	1	19893.613	-1	10			1	2	19443.292	2	3
		1	1	19891.721	-1	3			2	1	19442.031	3	3
		1	2	19890.459	-2	10			2	2	19442.841	2	3
		2	1	19892.478	-1	3			2	3	29163.828	-2	3
		2	2	19891.216	-2	3	2	0	1	2	29166.350	-3	3
		2	3	19892.027	-1	3			2	2	29164.080	-3	3
2	0	3	4	29837.940	1	3			2	3	29164.729	-2	3
		2	3	29837.880	1	3			3	2	29162.459	-2	3
		1	2	29837.628	1	3			3	3	29164.140	-3	3
		2	2	29840.150	1	3			3	4	29163.844	2	3
		3	2	29838.529	2	3	2	1	1	2	29165.106	2	3
		3	3	29836.258	0	3			2	2	29163.403	2	3
2	1	2	3	29837.184	3	3			2	3	29164.295	2	3
		2	2	29838.887	3	3			3	2	29162.592	2	3
		3	2	29838.076	3	3			3	3	29163.853	2	3
		3	3	29836.373	2	3			3	4			
2	2	3	4	29836.719	9	10							
		2	3	29835.097	8	10							
		1	2	29837.619	8	10							
²⁸SiH₃¹³CN							0	0	1	1	9891.186	1	3
									1	2	9892.700	1	3
									1	0	9894.971	1	3
0	0	1	1	9829.099	1	3	1	0	0	1	19783.601	3	20
		1	2	9830.613	1	3			1	1	19787.386	3	20
		1	0	9832.884	1	3			1	2	19784.863	4	20
1	0	0	1	19659.425	1	3			2	1	19785.872	3	20
		1	1	19663.210	1	3			2	2	19783.349	4	20
		1	2	19660.686	0	3			2	3	19784.971	4	20
		2	1	19661.696	1	3	1	1	0	1	19786.487	-15	20
		2	2	19659.172	0	3			1	1	19784.594	-15	20
		2	3	19660.794	0	3			1	2	19783.332	-15	20
1	1	0	1	19662.330	1	3			2	1	19785.351	-15	20
		1	1	19660.438	1	3			2	2	19784.089	-15	20
		1	2	19659.176	1	3			2	3	19784.901	-14	20
		2	1	19661.195	1	3	2	0	1	2	29676.957	7	20
		2	2	19659.933	1	3			2	2	29679.477	3	20
		2	3	19660.744	1	3			2	3	29677.208	5	20
2	0	1	2	29490.690	-1	3			3	2	29677.864	12	20
		2	2	29493.214	-1	3			3	3	29675.583	2	20
		2	3	29490.943	-1	3			3	4	29677.269	6	20
		3	2	29491.592	-1	3	2	1	1	2	29676.938	-16	20
		3	3	29489.321	-1	3			2	2	29678.200	-16	20
		3	4	29491.003	-1	3			2	3	29676.521	9	20
2	1	1	2	29490.695	-1	3			3	2	29677.389	-16	20
		2	2	29491.957	-1	3			3	3	29675.685	-16	20
		2	3	29490.254	0	3			3	4	29676.947	-16	20
		3	2	29491.146	-1	3							
		3	3	29489.443	0	3							
		3	4	29490.704	-1	3							
2	2	1	2	29490.710	0	3	0	0			9610.915	0	3
		2	3	29488.187	0	3	1	0			19221.798	0	3
		3	4	29489.809	0	3	1	1			19221.558	1	3
							2	0			28832.617	0	3
							2	1			28832.257	1	3
							2	2			28831.173	-2	3
³⁰SiH₃CN													
0	0	1	1	9720.144	0	3							
		1	2	9721.657	0	3							
		1	0	9723.927	0	3							

^{a)} in MHz ; ^{b)} Difference between observed and calculated values in kHz ; ^{c)} Uncertainty in kHz

Table 8. Millimeterwave Frequencies for The Symmetric Species of Silyl Cyanide.

J	K	Obs. ^{a)}	O-C ^{b)}	Unc ^{c)}	J	K	Obs. ^{a)}	O-C ^{b)}	Unc ^{c)}
²⁸ SiH ₃ CN					22	13	228197.047	110	50
					22	14	228118.712	-43	50
					22	15	228034.841	-34	50
14	0	149170.735	2	50	22	16	227945.351	34	50
14	1	149168.831	5	50	22	17	227850.117	16	50
14	2	149163.120	16	50	22	18	227749.284	34	50
14	3	149153.547	-24	50	34	0	347863.462	5	50
14	4	149140.240	13	50	34	1	347859.044	-3	50
14	5	149123.059	-16	50	34	2	347845.828	11	50
14	6	149102.137	16	50	34	3	347823.790	19	50
14	7	149077.361	-7	50	34	4	347792.939	26	50
14	8	149048.797	-26	50	34	5	347753.291	39	50
14	9	149016.526	34	50	34	6	347704.774	-23	50
14	10	148980.453	70	50	34	7	347647.565	7	50
14	11	148940.428	-76	50	34	8	347581.548	-2	50
14	12	148896.763	-102	50	34	9	347506.795	7	50
14	13	148849.370	-106	50	34	10	347423.285	-5	50
15	0	159112.498	-93	50	34	11	347331.057	-19	50
15	1	159110.467	-91	50	34	12	347230.128	-40	50
15	2	159104.398	-59	50	34	13	347120.582	-7	50
15	3	159094.299	9	50	34	14	347002.369	4	50
15	4	159080.103	42	50	34	15	346875.541	15	50
15	5	159061.773	2	50	34	16	346740.114	13	50
15	6	159039.371	-55	50	34	17	346596.134	12	50
15	7	159013.010	-20	50	34	18	346443.627	4	50
15	8	158982.617	26	50	34	19	346282.661	19	50
15	9	158948.152	38	50	34	20	346113.212	-5	50
15	10	158909.566	-42	50	34	21	345935.355	-34	50
15	11	158867.150	67	50					
15	12	158820.502	-45	50					
²⁹ SiH ₃ CN									
19	0	198874.136	-16	50	19	0	196562.215	25	50
19	1	198871.592	-21	50	19	1	196559.725	19	50
19	2	198863.980	-17	50	19	2	196552.259	5	50
19	3	198851.286	-19	50	19	3	196539.843	7	50
19	4	198833.512	-29	50	19	4	196522.455	1	50
19	5	198810.692	-16	50	19	5	196500.127	14	50
19	6	198782.803	-10	50	19	6	196472.819	2	50
19	7	198749.864	3	50	19	7	196440.568	-5	50
19	8	198711.847	-13	50	19	8	196403.361	-26	50
19	9	198668.803	-17	50	19	9	196361.276	9	50
19	10	198620.736	-14	50	19	10	196314.238	15	50
19	11	198567.652	-10	50	19	11	196262.272	6	50
19	12	198509.573	5	50	19	12	196205.419	13	50
19	13	198446.502	20	50	19	13	196143.635	-22	50
19	14	198378.434	15	50	22	0	226029.755	-30	50
22	0	228688.149	-37	50	22	1	226026.890	-42	50
22	1	228685.280	11	50	22	2	226018.340	-32	50
22	2	228676.529	8	50	22	3	226004.118	10	50
22	3	228661.940	-2	50	22	4	225984.170	28	50
22	4	228641.487	-50	50	22	5	225958.429	-50	50
22	5	228615.329	19	50	22	6	225927.182	57	50
22	6	228583.214	-54	50	22	7	225890.023	-63	50
22	7	228545.403	-14	50	22	8	225847.410	39	50
22	8	228501.806	39	50	22	9	225798.974	-15	50
22	9	228452.332	4	50	22	10	225744.913	-38	50
22	10	228397.086	-26	50	22	11	225685.273	4	50
22	11	228336.126	-5	50	22	12	225619.978	22	50
22	12	228269.447	46	50					

a) in MHz ; b) Difference between observed and calculated values in kHz ; c) Uncertainty in kHz

					SiH ₂ DCN			SiHD ₂ CN				
J' K _a K _c ←	J K _a K _c	F' l' ←	F l ^{a)}	Obs. ^{b)}	O.-C. ^{c)}	O.-C. ^{d)}	F' ←	F	Obs. ^{a)}	O.-C. ^{b)}	O.-C. ^{c)}	
1 0 1	0 0 0			9628.886 ^{e)}	0				9338.168 ^{e)}	1		
		1 2	2 2	9631.4056	-2.0	-2.2	0	1	9340.6879	-2.6	-2.6	
		3 2	2 2	9629.1435	3.4	2.6	2	2	9338.4229	3.1	3.1	
		2 1	1 1	9629.1338	-0.5	1.8	1	1	9336.9054	-0.6	-0.6	
		1 0	2 2	9627.6287	-0.8	-2.5						
		2 2	2 2	9627.6257	0.0	0.4						
2 0 2	1 0 1			19257.639 ^{e)}	1				18676.175 ^{e)}	1		
		2 0	2 2	19260.1614	-0.1	-0.5	1	1	18678.6975	-0.5	-0.5	
		4 2	3 2	19257.7501	2.2	2.3	3	2	18676.2857	2.5	2.5	
		3 2	2 2	19257.6399	-1.0	-1.4	2	1	18676.1772	2.1	2.1	
		2 0	1 2	19256.3782	-1.3	-1.2	1	0	18674.9107	-2.9	-2.9	
		3 2	3 2	19256.1265	0.1	0.8	2	2	18674.6600	-1.3	-1.3	
2 1 1	1 1 0			19346.660 ^{e)}	1				18585.590 ^{e)}	3		
		4 2	3 2	19346.9708	2.7	1.7	1	0	18587.4812	-1.7	-1.9	
		3 1	2 1	19346.9581	1.3	3.7	3	2	18585.9018	5.1	5.1	
		2 0	2 2	19346.6615	-2.3	-0.5	1	1	18585.5878	-2.0	-1.8	
		3 2	3 2	19346.1531	-0.6	-2.7	2	2	18585.0861	-0.1	-0.2	
		3 2	2 2	19345.4006	-2.5	-2.6	2	1	18584.3277	-1.2	-1.2	
		2 2	1 0	19345.3787	1.5	0.4						
2 1 2	1 1 1			19168.357 ^{e)}	1				18766.598 ^{e)}	1		
		4 2	3 2	19168.6637	0.4	-0.2	1	0	18768.4901	-0.3	-0.2	
		2 0	2 2	19168.3507	-1.5	-3.2	3	2	18766.9065	1.7	1.7	
		3 2	3 2	19167.8565	0.5	1.5	1	1	18766.5981	-0.9	-1.2	
		2 2	1 0	19167.1180	2.1	3.2	2	2	18766.0938	0.3	0.5	
		3 2	2 2	19167.0905	-1.4	-1.3	2	1	18765.3362	-0.7	-0.8	

^{a)} quantum numbers according to the coupling scheme ((I₁, I₂)I, J) F ; ^{b)} in MHz ; ^{c)} in kHz ;

^{d)} in kHz, χ_{zz} fitted under geometry constraint, see text ; ^{e)} unperturbed frequency in MHz, fitted with millimeter measurements.

J	K _a	K _c	←J	k _a	K _c	Obs. ^{a)}	O-C ^{b)}	Unc. ^{c)}	J	K _a	K _c	←J	k _a	K _c	Obs. ^{a)}	O-C ^{b)}	Unc. ^{c)}
SiHD ₂ CN									34	15	19	33	15	18	316505.917	199	500
16	0	16	15	0	15	149301.211	-41	50	SiH ₂ DCN								
16	1	16	15	1	15	148643.474	8	50	16	0	16	15	0	15	153972.300	-4	50
16	1	15	15	1	14	150089.796	5	50	16	1	16	15	1	15	153309.180	2	50
16	2	15	15	2	14	149369.255	-37	50	16	1	15	15	1	14	154734.047	-1	50
16	2	14	15	2	13	149458.410	84	50	16	2	15	15	2	14	154021.928	35	50
16	3	13	15	3	12	149387.301	-2	50	16	2	14	15	2	13	154089.833	-1	50
16	3	14	15	3	13	149386.294	9	50	16	3	13	15	3	12	154032.639	-25	50
16	4	12	15	4	11	149369.698	-19	50	16	3	14	15	3	13	154032.070	7	50
16	5	11	15	5	10	149352.221	-30	50	16	4	12	15	4	11	154015.390	61	50
16	6	10	15	6	9	149332.512	37	50	16	5	11	15	5	10	153996.799	-48	50
16	7	10	15	7	9	149309.749	-50	50	16	6	10	15	6	9	153975.420	-33	50
16	8	8	15	8	7	149283.987	-5	50	16	7	10	15	7	9	153950.712	12	50
16	9	7	15	9	6	149254.964	18	50	16	8	8	15	8	7	153922.390	-20	50
16	10	6	15	10	5	149222.677	70	50	16	9	7	15	9	6	153890.495	-7	50
16	11	5	15	11	4	149186.913	-30	50	16	10	6	15	10	5	153854.923	-11	50
16	12	4	15	12	3	149147.930	-8	50	16	11	5	15	11	4	153815.709	26	50
16	13	3	15	13	2	149105.566	-14	50	16	12	4	15	12	3	153772.735	1	50
16	14	2	15	14	1	149059.849	-13	50	24	1	23	23	1	22	232025.101	1	50
16	15	2	15	15	1	149010.835	57	50									
25	1	25	24	1	24	232163.836	64	50									
25	0	25	24	0	24	233041.432	31	50									
25	10	15	24	10	14	233117.411	-38	50									
25	9	16	24	9	15	233168.260	-30	50									
25	8	17	24	8	16	233214.159	-41	50									
25	7	18	24	7	17	233255.359	-30	50									
25	6	19	24	6	18	233292.267	2	50									
25	2	24	24	2	23	233310.235	10	50									
25	5	20	24	5	19	233325.717	5	50									
25	4	21	24	4	20	233357.993	-36	50									
25	3	23	24	3	22	233391.716	44	50									
25	3	22	24	3	21	233401.243	5	50									
25	2	23	24	2	22	233644.956	55	50									
25	1	24	24	1	23	234414.080	14	50									
33	1	32	32	1	31	309252.108	-34	50									
33	2	31	32	2	30	308579.143	152	500									
34	0	34	33	0	33	316495.886	167	500									
34	1	34	33	1	33	315570.923	-19	50									
34	1	33	33	1	32	318596.905	40	50									
34	2	33	33	2	32	317146.922	-114	300									
34	2	32	33	2	31	317951.681	-19	50									
34	3	32	33	3	31	317357.460	52	50									
34	3	31	33	3	30	317401.916	186	500									
34	4	31	33	4	30	317303.395	9	50									
34	4	30	33	4	29	317304.276	-21	50									
34	5	29	33	5	28	317250.131	-70	50									
34	6	28	33	6	27	317199.829	106	50									
34	7	27	33	7	26	317146.922	178	300									
34	8	26	33	8	25	317088.976	-60	50									
34	9	25	33	9	24	317025.496	-74	50									
34	10	24	33	10	23	316955.770	-51	50									
34	11	23	33	11	22	316879.489	-3	50									
34	12	22	33	12	21	316796.504	95	50									
34	13	21	33	13	20	316706.486	23	50									
34	14	20	33	14	19	316609.570	-12	50									

^{a)} in MHz ; ^{b)} Difference between observed and calculated values in kHz ; ^{c)} Uncertainty in kHz

	²⁸ SiH ₃ CN	²⁹ SiH ₃ CN	³⁰ SiH ₃ CN	²⁸ SiH ₃ ¹³ CN	²⁸ SiH ₃ C ¹⁵ N	²⁸ SiD ₃ CN
<i>B</i> (MHz)	4973.005714 (91)	4915.182672 (57)	4860.705323 (74)	4946.22625 (39)	4805.46009 (23)	4534.97285 (69)
<i>D_J</i> (kHz)						
experimental	1.439902 (88)	1.40991 (16)	1.38262 (29)	1.43244 (48)	1.3320 (15)	1.14855 (59)
calculated ^{a)}	1.4177	1.3894	1.3629	1.4145	1.3125	1.1282
e. - c. (%)	1.54	1.45	1.42	1.25	1.46	1.78
<i>D_{JK}</i> (kHz)						
experimental	63.7021 (20)	62.325 (13)	61.060 (13)	62.545 (21)	60.078 (41)	47.340 (14)
calculated ^{a)}	61.2924	59.9949	58.7853	60.1629	57.968	45.3942
e. - c. (%)	3.78	3.74	3.73	3.81	3.51	4.11
<i>H_{JK}</i> (Hz)	0.2845 (10)	0.276 (11)	0.266 (13)	0.309 (15)	-	0.256 (12)
<i>H_{KJ}</i> (Hz)	1.2412 (62)	1.136 (46)	1.186 (68)	2.04 (20)	-	0.424 (60)
<i>eQq</i> (MHz)	- 5.0440 (20)	- 5.0469 (12)	- 5.0442 (15)	- 5.0471 (37)	-	-
<i>A</i> ^{b)} (MHz)	84740.5	-	-	-	-	42449.3
<i>D_K</i> ^{a)} (kHz)	711.5	712.8	714.0	712.6	714.9	147.3
<i>ρ_{max}</i>	(<i>H_{JK}</i> , <i>H_{KJ}</i>) = - 0.59	(<i>D_{JK}</i> , <i>H_{JK}</i>) = 0.87	(<i>D_{JK}</i> , <i>H_{JK}</i>) = 0.69	(<i>B</i> , <i>D_J</i>) = 0.75	(<i>D_J</i> , <i>D_{JK}</i>) = 0.64	(<i>B</i> , <i>D_J</i>) = 0.94
<i>σ</i> (kHz)	5	2	3	8	4	29
<i>J_{min}</i> / <i>J_{max}</i>	0 / 34	0 / 23	0 / 23	0 / 23	0 / 15	16 / 25
Number of lines	126	69	56	59	14	25

^{a)} *ab initio* value ; the estimated accuracy is about 5 %

^{b)} derived from the rotational constants of the asymmetric species, see text

		SiHD ₂ CN		SiH ₂ DCN	
		Experimental	<i>ab initio</i>	Experimental	<i>ab initio</i>
<i>A</i>	(MHz)	51341.4 (32)		64260. (22)	
<i>B</i>	(MHz)	4714.3740 (25)		4859.0443 (28)	
<i>C</i>	(MHz)	4623.7998 (25)		4769.8475 (28)	
Δ_J	(kHz)	1.25060 (55)	1.2289	1.34406 (87)	1.3229
Δ_{JK}	(kHz)	52.9177 (52)	50.8807	58.2057 (67)	56.1519
Δ_K	(kHz)	285. ^{a)}	285.	527. ^{a)}	527.
δ_J	(kHz)	0.02185 (32)	0.02162	0.02954 (90)	0.02806
δ_K	(kHz)	17. ^{a)}	17.15	11. ^{a)}	10.9
Φ_{JK}	(Hz)	0.2588 (27)		-	
eQq_{aa} (¹⁴ N)	(MHz)	- 5.0460 (24)		- 5.0419 (24)	
eQq_{bb} (¹⁴ N)	(MHz)	2.5247 (12)		2.5191 (12)	
eQq_{aa} (D)	(MHz)			- 0.0398 (32)	
eQq_{bb} (D)	(MHz)			0.0976 (77)	
eQq (¹⁴ N) ^{b)}	(MHz)	- 5.0494 (23)		- 5.0457 (24)	
eQq (D) ^{b)}	(MHz)			0.1155 (91)	
σ	(kHz)	10		2	
Number of lines		59		21	

^{a)} Predicate Observation, see text

^{b)} Quadrupole coupling constant in the bond axis system

Table 13. Nuclear Quadrupole Coupling Constants of SiH₃CN

Isotopomer	nucleus	χ_{aa}	χ_{bb}	χ_{zz}	$\alpha(\text{NQ})$	$\alpha(\text{Str})$
SiH ₃ CN	¹⁴ N	-5.0440(20)	<i>2.5220(10)</i>	-5.0440(20)		
²⁹ SiH ₃ CN	¹⁴ N	-5.0469(12)	<i>2.5235(6)</i>	-5.0469(12)		
³⁰ SiH ₃ CN	¹⁴ N	-5.0442(15)	<i>2.5221(8)</i>	-5.0442(15)		
SiH ₃ ¹³ CN	¹⁴ N	-5.0471(37)	<i>2.5234(19)</i>	-5.0471(37)		
SiHD ₂ CN	¹⁴ N	-5.0460(24)	2.5218(31)	<i>-5.0436(62)</i>	0.0(15)	1.21
	¹⁴ N	<i>-5.0460(24)</i>	<i>2.5247(12)</i>	-5.0494(23) ^{a)}	1.21 ^{a)}	1.21
SiH ₂ DCN	¹⁴ N	-5.0417(21)	2.5229(28)	<i>-5.0376(56)</i>	0.0(12)	1.28
	¹⁴ N	<i>-5.0419(24)</i>	<i>2.5191(12)</i>	-5.0457(24) ^{a)}	1.28 ^{a)}	1.28
SiH ₂ DCN	D	-0.0260(66)	0.0936(68)	<i>0.135(13)</i>	63.1(52)	71.23
	D	<i>-0.0398(32)</i>	<i>0.0976(77)</i>	0.1155(91) ^{a)}	71.23 ^{a)}	71.23

Coupling constants in MHz, angles in degrees, standard deviations in parentheses. Derived parameter under assumption of a coupling tensor with cylindric symmetry in italics. α : angle between inertia a axis and the bond axis of the coupling nucleus. $\alpha(\text{NQ})$: α determined from coupling constants, $\alpha(\text{Str})$: α determined from structure.

^{a)} χ_{zz} fitted under geometry constraint, $\alpha(\text{NQ})$ fixed to $\alpha(\text{Str})$ (see text).

Table 14. ¹⁴N Quadrupole Coupling Constants [MHz] of Nitriles and Deuterium Quadrupole Coupling Constants of Selected Molecules

Molecule	$eqQ(\text{N})$	Ref.	Molecule	X	$eqQ(\text{X})$	Ref.
³⁵ Cl-CN	-3.62277(90)	54	D-C ¹⁵ N	D	0.2006(5)	22
H-CN	-4.70783(6)	55	CH ₂ D-CN	D	0.191(11)	57
CF ₃ -CN	-4.656(15)	56	SiH ₂ D-CN	D	0.1155(91)	this work
CH ₃ -CN	-4.224(4)	19	CH ₃ ³⁵ Cl	³⁵ Cl	-74.7514(11)	58
SiH ₃ -CN	-5.0430(29)	this work	SiH ₃ ³⁵ Cl	³⁵ Cl	-39.70(7)	59
			CH ₃ ⁷⁹ Br	⁷⁹ Br	577.1300(18)	60
			SiH ₃ ⁷⁹ Br	⁷⁹ Br	334.981(8)	61
			CH ₃ I	I	-1934.13022(39)	62
			SiH ₃ I	I	-1244.73(20)	63

Table 15. Stark Measurements on the $J = 1 \leftarrow 0$ Transition of $^{28}\text{SiH}_3\text{CN}$.

$F' \leftarrow F$	$M_{F'} \leftarrow M_F$	$U_{\text{stark}} \text{ (V)}$	$E \text{ (V.cm}^{-1}\text{)}$	Obs. (MHz)	O.- C. (kHz)
0 - 1	0 - 1	0	0	9948.527	1
	0 - 1	1002	20.74	9948.582	- 10
	0 - 1	2001	41.43	9948.700	4
	0 - 1	3007	62.25	9948.922	9
	0 - 1	4007	82.96	9949.247	17
	0 - 1	5005	103.62	9949.692	22
1 - 1	0 - 1, 1 - 0	0	0	9944.742	2
	0 - 1	1002	20.74	9944.770	5
	1 - 0			9944.807	- 12
	0 - 1	2001	41.43	9944.870	- 3
	1 - 0			9944.940	0
	0 - 1	3007	62.25	9945.016	2
	1 - 0			9945.170	5
	0 - 1	4007	82.96	9945.225	6
	1 - 0			9945.475	7
	0 - 1	5005	103.62	9945.492	11
1 - 0			9945.841	7	
2 - 1	0 - 1, 1 - 0, 2 - 1	0	0	9946.259	- 1
	2 - 1	1002	20.74	9946.275	13
	1 - 0			9946.305	3
	0 - 1			9946.326	- 12
	2 - 1	1502	31.10	9946.339	- 13
	1 - 0			9946.379	- 8
	0 - 1			9946.397	- 13
	2 - 1	2001	41.43	9946.388	- 9
	1 - 0			9946.469	- 7
	0 - 1			9946.493	- 13
	2 - 1	3007	62.25	9946.536	- 4
	1 - 0			9946.731	- 3
	0 - 1			9946.764	- 10
	2 - 1	3506	72.59	9946.637	- 7
	1 - 0			9946.914	- 8
	0 - 1			9946.940	- 15
	2 - 1	4007	82.96	9946.744	0
	1 - 0			9947.122	- 4
	0 - 1			9947.122	- 3
	2 - 1	5005	103.62	9947.020	- 4
0 - 1			9947.576	- 4	
1 - 0			9947.662	- 15	

Table 16. Structure of Silyl Cyanide (distances in Å and angles in degrees).

Method	$r(\text{C}\equiv\text{N})$	$r(\text{Si}-\text{C})$	$r(\text{Si}-\text{H})$	$\angle(\text{HSiC})$	$\angle(\text{HSiH})$
r_o	1.1566 (9)	1.8495 (7)	1.4716 (7)	107.41 (3)	
r_s (Kraitchman)	1.1545 (17)	1.8502 (19)	1.4691 (31)	107.18 (64)	
r_s (Chutjian)	---	---	1.4709	107.49	
r_s^a	---	---	1.4699	107.50	
$r_z(1)^b$	1.1572 (8)	1.8497 (6)	1.4740 (1)	107.43 (1)	111.43
$r_z(2)^c$	1.1553 (10)	1.8511 (10)	1.4739 (10)	107.43 (1)	
r_e (from $r_z(1)$)	1.1606	1.8461	1.4697	107.43	111.43
r_e (<i>ab initio</i>) ^d	1.159 (1)		1.468 (2)	107.52 (20)	111.35
r_e (from $r_z(2)$)	1.1588	1.8475	1.4696	107.43	

a) from Eq. (6).

b) from rotational constants only.

c) from rotational and *ab initio* data.

d) with offset correction, see text.

Table 17. Substitution Coordinates^a of Silyl Cyanide (in Å).

	Isotope					
	²⁹ Si	¹³ C	¹⁵ N	d_1^b	d_3^c	d_3^d
z^e	1.1032	-0.7470	-1.9016	1.5370	1.5452	
y				1.4036	1.4029	1.4081
$-m_i z_i$				-0.0807	-0.0562	

a) parent species: ²⁸SiH₃¹²C¹⁴N.

b) from Kraitchman's equations.

c) from Chutjian's equations.

d) from Eq. (6).

e) symmetry axis.

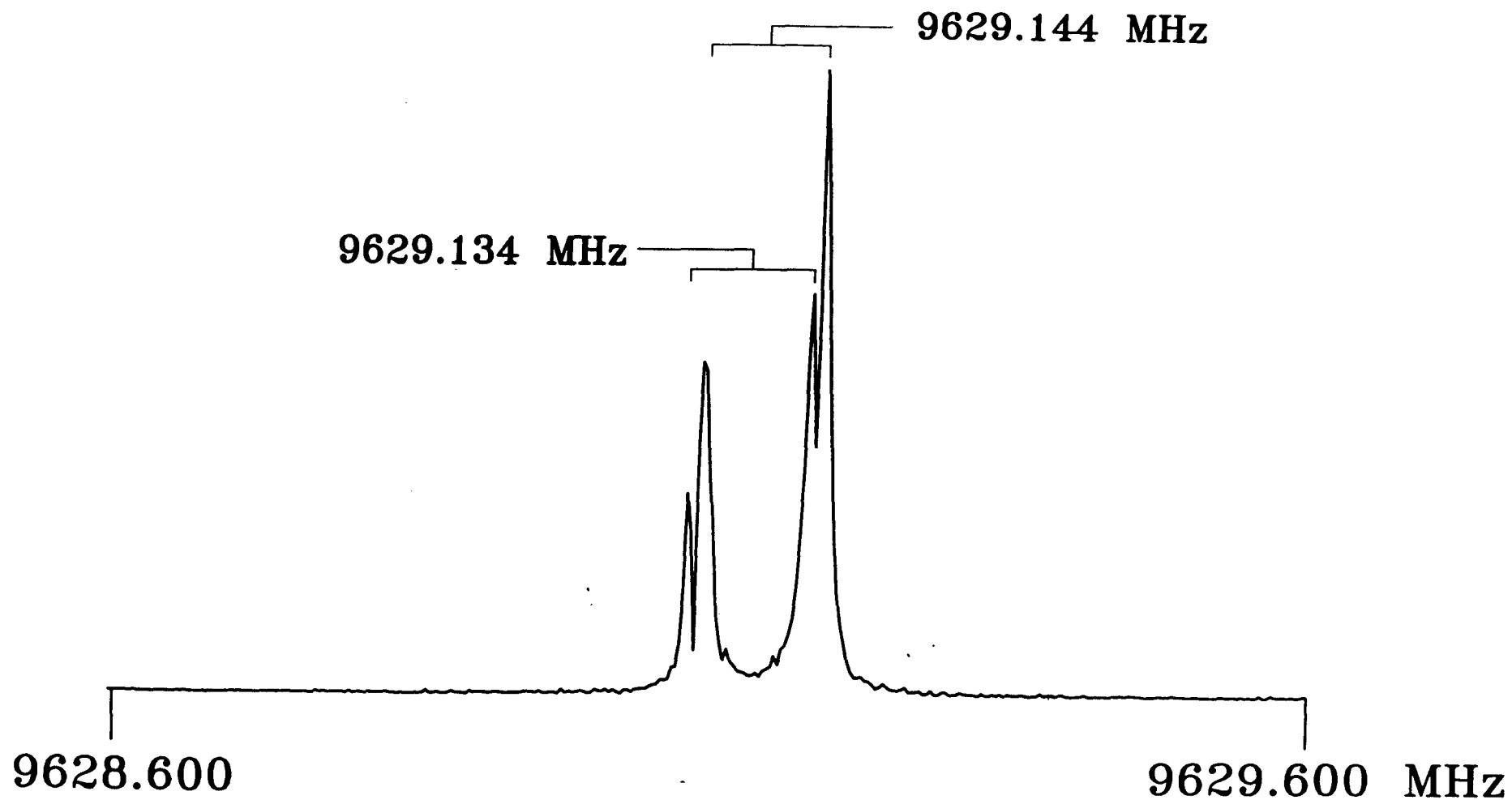


Figure 1 : Power spectrum of the transition $J_{K_a K_c} = 1_{01} \leftarrow 0_{00}$ of SiH_2DCN showing the deuterium hyperfine structure on one nitrogen hyperfine component. The most intense line consist of two unresolved components. The large splitting is due to the Doppler effect. 1% SiH_2DCN in He. 40 ns sample interval, 8 k data points, 1400 experiment cycles, 9629.200 MHz polarizing frequency, 5 mW MW-power, 1 μs MW-pulse width, 70 kPa stagnation pressure.

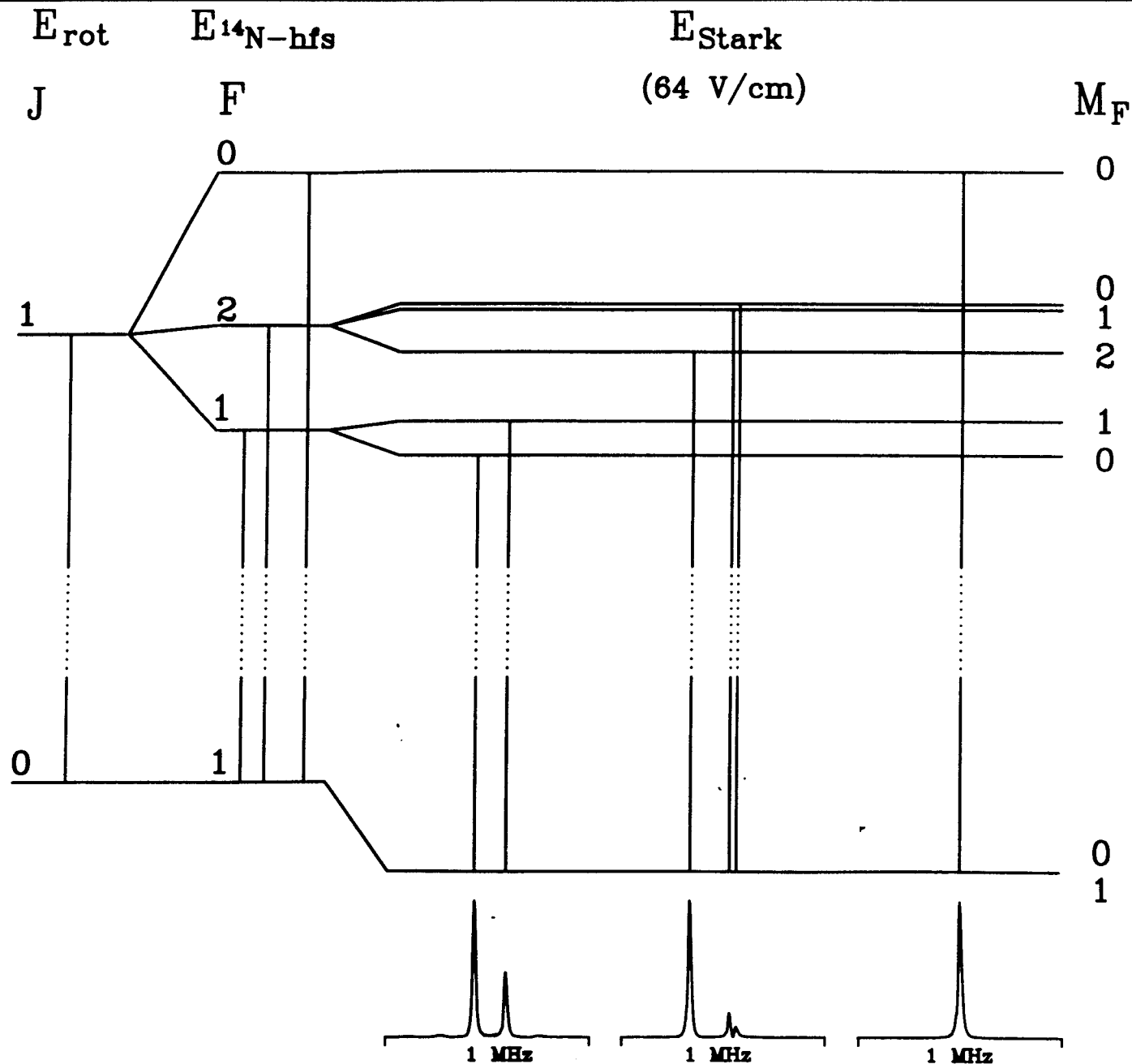


Figure 2 : Energy level diagram of the $J = 0$ and $J = 1$ rotational levels of SiH_3CN . ^{14}N -quadrupole hyperfine structure and Stark shifts at a field strength of 64 V/cm are shown. Possible transitions and measured lines are also displayed.

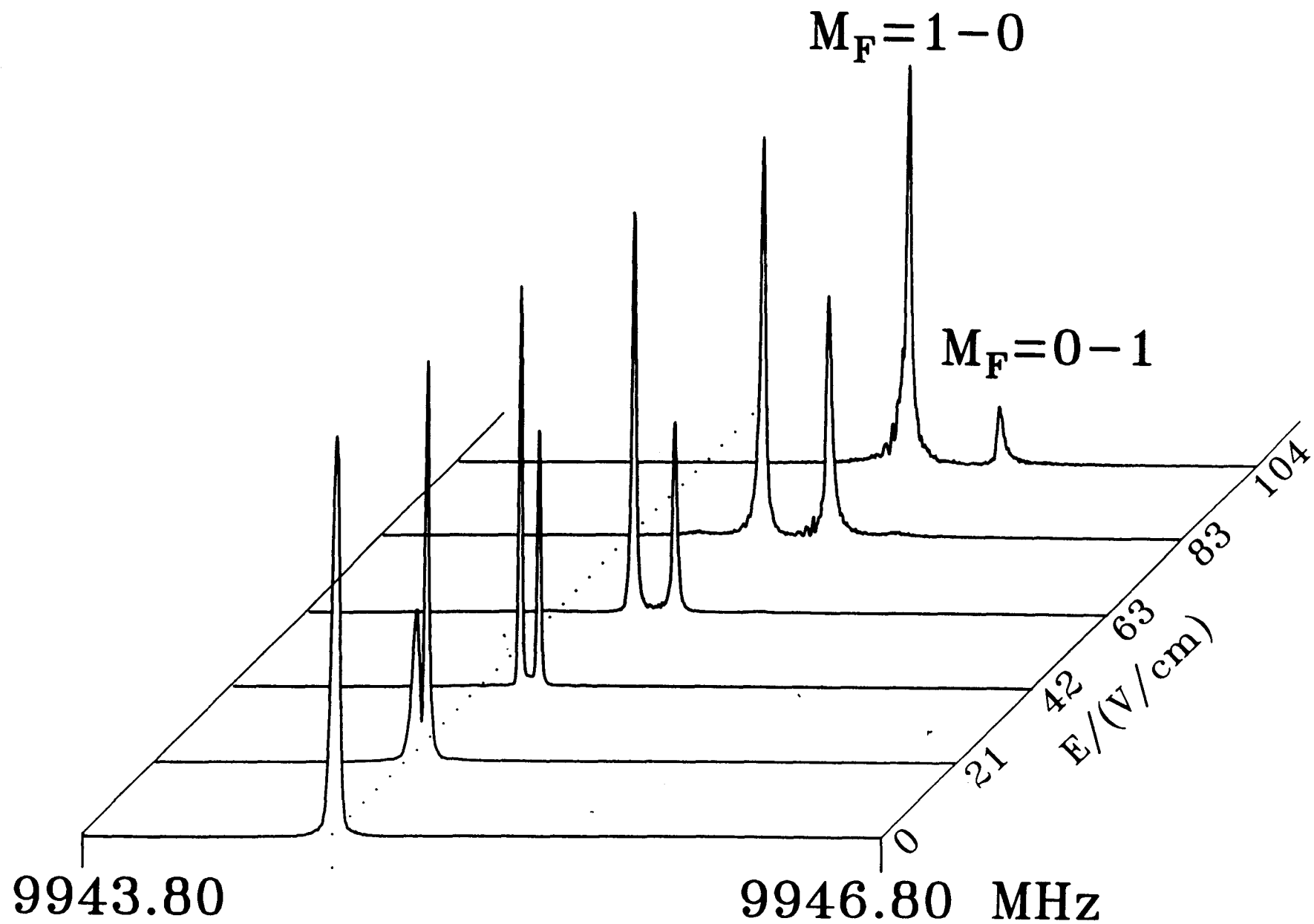


Figure 3 : Effect of different electric field strengths on the $J=1 \leftarrow 0, F=1 \leftarrow 1$ transition.

Partie II, Chapitre D,
Le chloroforme CHCl_3 .

Rotational Spectra of the Isotopic Species of Chloroform : Experimental and *Ab Initio* Structures

J.-M. Colmont¹, D. Priem¹, P. Dréan¹, J. Demaison¹, and James E. Boggs²

¹Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne, URA CNRS 249, Université de Lille I, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

²Department of Chemistry, University of Texas, Austin, Texas, 78712, U.S.A.

ABSTRACT

The millimeter-wave spectra of three different samples of chloroform (CHCl₃, CDCl₃ and ¹³CHCl₃) have been measured between 145 and 450 GHz which corresponds to *J* values between 22 and 70. We report accurate rotational and centrifugal distortion constants for the ground vibrational states of 11 isotopic species.

The experimental r_0 , r_s , r_{IE} , r_m^p , r_z and r_e structures have been determined using the determined rotational constants.

The structure has also been calculated *ab initio* at the SCF, MP2, MP4, RQCISD levels using triple ζ polarized basis sets. The experimental results are found in excellent agreement with the *ab initio* predictions.

INTRODUCTION

Chloroform, or trichloromethan, HCCl₃, a solvent of industrial interest, has been the subject of numerous spectroscopic investigations in the past, mainly in the centimeter and millimeter-waves regions.

The earliest studies which appeared in the late forties-beginning fifties, were devoted to the ground state rotational spectra of the symmetric isotopomers X¹²C^yCl₃, where X={H, D} atoms and y= {35, 37}, (1-4). An approximate effective structure was also determined. In the sixties, these measurements were extended by Long (5), and Jen and Lide (6), while Favero and Mirri (7) analysed the rotational spectrum of ¹²CH³⁵Cl₃ up to 185 GHz. McLay and Winnewisser (8)

measured the millimeter-wave spectrum of deuteriochloroform $^{12}\text{CD}^{35}\text{Cl}_3$, and determined the rotational parameters up to the quartic terms. There are only two papers on the rotational spectra in excited states : after an early attempt of identification by Goertz (9), Carpenter *et al.* (10) have recently measured the millimeter-wave spectra of some *A*- and *E*-type excited vibrational states. The last study reported on the rotational structure is due to Cazzoli *et al.* (11) and concerns the chlorine symmetric species of $^{12}\text{CH}^{35}\text{Cl}_3$ in the millimeter and submillimeter-waves regions where the splitting of the $K=3$ lines was resolved.

Wolfe (12) determined the rotational constants of the asymmetric species $^{12}\text{CH}^{35}\text{Cl}_2^{37}\text{Cl}$ from the study of the $J = 3 \leftarrow 2$ transitions and analysed the quadrupole hyperfine structure of these transitions in the main symmetric species. Later, Wolf *et al.* (13) developed a general theory for the hyperfine structure in the rotational spectrum of symmetric-top molecules containing three identical quadrupolar nuclei and, applying it to the chloroform case, they determined the bond axis quadrupole coupling constant $\chi_{\text{C-Cl}} = -77.9$ (5) MHz, value recently confirmed by Carpenter *et al.* (10).

After several works providing contradictory results (which have been gathered by McClellan (14)), Reinhart *et al.* (15) analysed the Stark effect in the $J = 3 \leftarrow 2$ transitions and deduced the value 1.04 ± 0.02 D for the dipole moment of the main symmetric species.

With numerous low-lying excited states, small rotational constants, and four isotopomers simultaneously present, natural chloroform is not an ideal molecule for high-resolution infrared measurements. If we except the recent high-resolution study of the infrared band ν_2 for monoisotopic $^{12}\text{CH}^{35}\text{Cl}_3$, performed by Paso *et al.* (16), only contours of the bands have been observed (17-18). The Raman band contours of the *e*-species fundamentals were analysed to yield Coriolis constants (19). The harmonic force field has been calculated several times (17, 19, 20). The overtone spectra of the C-H chromophore have also been measured and analyzed (21, 22). Many *ab initio* calculations have already been devoted to chloroform, but most of them were made at the Hartree-Fock level using small basis sets. A recent paper reports the structure and the vibrational frequencies at the UHF/6-31G** level (23). The dipole moment (24) and its derivatives (25) have also been recently calculated using the density functional approach.

The objectives of this paper are twice: *i*) to determine accurately the geometrical structure of the molecule, *ii*) to compare experimental and *ab-initio* geometries. For this purpose, measurements of the rotational spectra of chlorine isotopic species in the H, D, and ¹³C isotopomers of chloroform have been undertaken.

EXPERIMENTAL DETAILS

Three commercial samples were used, corresponding to the main natural species ¹²CHCl₃, and the ¹³CHCl₃ and ¹²CDCl₃ isotopic species enriched in ¹³C and D, respectively, the isotopic purity of the samples being better than 99%.

Rotational spectra observed at pressures of 20-30 mTorr, have been measured with a millimeter-wave spectrometer using superheterodyne detection for frequencies in the range 150-300 GHz (26). The second, third or fourth harmonics of klystrons were used to generate the required millimeter-waves. A source modulated spectrometer using phase-stabilized submillimeter BWOs (Thomson-CSF) as a source and a He-cooled InSb bolometer as a detector has been used for frequencies in the range 340-450 GHz. For most of the lines, the detected signal was processed by a computer which calculated the central frequency after digital averaging. Accuracy of such measurements is better than 50 kHz. Some parts of the spectra were plotted as a function of frequency on a $x(t)$ recorder together with marks on a linear frequency scale. The lines frequencies obtained by interpolation between two marks have an uncertainty which is better than 250 kHz.

Chloroform is a stable molecule at room temperature but, in order to increase the absorption signals, the used 2m-cell was cooled to about -25 °C.

ASSIGNMENTS and RESULTS

Chlorine atom has two natural isotopic species ³⁵Cl and ³⁷Cl in abundances 75.5% and 24.5% respectively. Four different isotopomers are simultaneously present with the following percentages: ¹²CH³⁵Cl₃ (42.87%); ¹²CH³⁷Cl₃ (1.49%); ¹²CH³⁵Cl₂³⁷Cl (41.96%); ¹²CH³⁵Cl³⁷Cl₂

(13.69%). The first two species are C_{3v} symmetric top molecules for which the dipole moment is lying along the molecular c -axis. The last two isotopomers are oblate asymmetric tops of the symmetry group C_s , and have two dipole moment components μ_a and μ_c along the molecular axes a and c respectively, but only μ_c -lines could be observed, because μ_a is very small (less than 0.002 D).

In the frequency ranges investigated, the spectra correspond to transitions with J values higher than 21. Lines of low K_c values are not affected by the nuclear quadrupolar hyperfine structure due to the spin 3/2 of the chlorine nuclei, and the lines are not split. It is no more true for the highest K_c values. In such cases, the transition appears as a symmetric multiplet containing two or four lines. These split lines have not been used for the molecular parameters determination, and no analysis of the quadrupole hyperfine structure has been made. But the hyperfine structure of the $J = 1 \leftarrow 0$ and $2 \leftarrow 1$ transitions has been recently resolved with a pulsed nozzle Fourier transform microwave spectrometer and its analysis is under way (27).

The spectra observed are particularly dense, not only because all the chlorine isotopomers are simultaneously present, but also because chloroform has several low lying excited states. For instance, the two lowest vibrational states of the main species are: $\nu_6(E) = 261 \text{ cm}^{-1}$ and $\nu_3(A) = 363 \text{ cm}^{-1}$. Five excited states of the main symmetric species or of the asymmetric isotopomers have line intensities greater than those of the $^{12}\text{CH}^{37}\text{Cl}_3$ ground state. Thus, special care is required in making assignments.

Our results on $^{12}\text{CH}^{35}\text{Cl}_3$ and $^{12}\text{CH}^{37}\text{Cl}_3$ are in good agreement with the previous investigations of Cazzoli *et al.* (11) and Carpenter *et al.* (10), and do not significantly improve them. No new molecular constants are given for these forms. For the symmetric tops, the usual expression of the frequency ν of a ground state rotational transition $J + 1, K \leftarrow J, K$ has been used, including the three sextic centrifugal distortion constants:

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

The spectra of the asymmetric isotopomers have been analysed with the Hamiltonian of Watson using the I' representation in the A -reduction (28), because it has already been pointed out

(29) that in these conditions the molecular parameters are less correlated, that is to say better determined. Indeed, we also tried the III' representation. Although it allows us to marginally determine D_K (which happens to be in good agreement with the force field prediction), the convergence of the Hamiltonian is worse (more sextic constants have to be freed) and the derived parameters are highly correlated, as expected. The S -reduction does not bring any improvement because the investigated isotopomers are far enough from the symmetric top limit (asymmetry parameter $\kappa < 0.9$).

Isotopomers assignments were based on predicted spectra. The rotational constants of the unknown isotopomers have been estimated from the r_{IE} procedure developed by Rudolph (30). These constants are determined from a molecular structure itself derived from a least-squares fit to the experimental moments of inertia which are at our disposal (8-12). Centrifugal distortion constants calculated from the experimental harmonic force field (19) have been also used at the beginning of the analysis.

Molecular parameters of all the isotopomers have been obtained by least-squares analysis of the observed spectra. In the fitting procedure the assigned line frequencies have first been provided with weights equal to the inverse of the square of their experimental uncertainties. During the analysis, we noticed that the C rotational constant of the asymmetric species was quite sensitive to the input data and their weighting, in particular its derived standard deviation seemed much too low. This may be explained by the fact that the molecules are near-symmetric tops. In this case, it is well established that it is difficult to obtain the axial rotational constant with accuracy because it is often determined by only a few lines. Furthermore some lines are broadened by unresolved quadrupole hyperfine structure and/or degraded by instrumental difficulties. To circumvent this problem, we used the iteratively reweighted least-squares method (31-32). The aim of this technique is to find suitable weights which are iteratively calculated from the residuals of a preceding fit. The operation is repeated until there is a negligible change from one iteration to the next. Tukey's biweight estimator was used for this purpose : the residuals e_i are first scaled by the median of the absolute values of nonzero residuals : $r_i = e_i / (1.4826 * \text{median})$. If $r_i > 4.685$, the corresponding datum is excluded from the fit (which did not happen here), otherwise the weight is calculated using the following formula :

$$w_i = [1 - (r_i/4.685)^2]^2 \quad (2)$$

Different procedures and diagnostics as described in Ref. (33) have been used in order to check that the data are compatible among themselves and that there are no influential data. In addition to the common correlation matrix, the variance-decomposition proportions, as proposed by Belsley (34), has been employed to estimate the independence of the determined parameters.

The resulting spectroscopic constants of each isotopomer are given in Table 1, together with their standard deviations, the correlation coefficients, and the number of lines included in the fit. The quartic constant Δ_K is fixed in all cases at the force field value. Table 2 reports the values of the quartic centrifugal distortion constants calculated from the force field. The agreement with the experimental values is better than 4%. Table 3 reports for the symmetric tops the measured frequencies (freq.) for the lines unperturbed by hyperfine structure, the differences between experimental and calculated frequencies (e-c), and the estimated measurement uncertainties (unc.). Table 4 reports the same informations for the asymmetric molecules where the uncertainties have been calculated with the iteratively reweighted least-squares method (see Eq. (2)). Some frequencies, noted by an asterisk (*), with large values of (e-c) compared to the standard deviation of the fit, have been omitted from the fits.

Estimation of the axial rotational constant of the symmetric forms of chloroform

The axial rotational constant of a C_{3v} top is not directly determinable from the analysis of its rotational spectrum (unless forbidden transitions with $\Delta K = 0$ can be observed). But, it is possible to estimate its value by using the changes in the moments of inertia of the asymmetric substituted isotopic species :

$$I_c^0(\text{HC}^x\text{Cl}_3) = [I_a^0 + I_b^0 - I_c^0](\text{HC}^x\text{Cl}_2^y\text{Cl}) \text{ where } x, y = 35, 37 \quad (3)$$

This equation may be directly applied to the D and ^{13}C isotopic species. This relation may be improved using the zero-point moments of inertia :

$$I_g^z = I_g^0 - \varepsilon_g(\text{harm}) \text{ where } g = a, b, c \quad (4)$$

where the harmonic part of the rovibration contribution is calculated from the harmonic force field. First the I_c^z of the symmetric species are calculated using the following equation :

$$I_c^z(\text{HC}^x\text{Cl}_3) = [I_c^z + I_b^z - I_a^z](\text{HC}^x\text{Cl}_2^y\text{Cl}) \text{ where } x, y = 35, 37 \quad (5)$$

Then, these I_c^z values are corrected for the harmonic contribution $\varepsilon(\text{harm})$ to the rovibration interaction using Eq. (4). Table 5 gives the C_0 values of the symmetric isotopomers calculated using these two methods. There is a good agreement between the two methods and, taking into account the uncertainty on the constants used in Eqs. (3, 5), the accuracy of the C_0 constants may be estimated from the residuals of the structural fits (see next section), it is about 300 kHz.

EXPERIMENTAL STRUCTURE

Chloroform is a molecule of C_{3v} symmetry, hence its geometrical structure is completely determined by 3 parameters: the $r(\text{C-H})$ and $r(\text{C-Cl})$ distances and a valence angle, either $\angle(\text{HCCl})$ or $\angle(\text{ClCCl})$. To determine these parameters, we have at our disposal the rotational constants of 13 different isotopic species. Furthermore, the C -rotational constant could be determined for several isotopic species, which should be very useful for an accurate determination of the location of the Cl atoms. Finally each atom was substituted. These conditions are, at first sight, favourable to calculate a reliable structure.

Effective structure

First, the effective (r_0) structure was calculated. This is the simplest method although it is often rather inaccurate. The experimental moments of inertia are fitted to the 3 structural parameters. This method has two main weaknesses:

i) it completely neglects the rotation-vibration interaction constants, $\varepsilon = I_o - I_e$, i. e. it assumes that the ground state moments of inertia are identical to the equilibrium ones. In the case of chloroform, this assumption is rather good because it is a heavy molecule with small rotational constants, hence the rovibrational contributions ε are expected to be small (35).

ii) in the least-squares fit, the system of normal equations is often ill-conditioned, in other words, the derived parameters are very sensitive to the input data and their weighting (36).

For this reason different weighting schemes were tried and, for the final fit, the iteratively reweighted least-squares method was used (31-32), see Eq. (2). It is worth noting that only the $r(\text{C-H})$ distance is sensitive to the weighting scheme and that the scaled condition number of the system

of normal equations is rather low, $\kappa = 42$, indicating that the system is rather well conditioned (36). In conclusion the r_o structure given in Table 6 is rather precise, except for the $r(\text{C-H})$ distance. It is possible to check the influence of the first assumption ($\varepsilon = 0$) by calculating the r_{ie} structure.

r_{ie} structure

This method assumes that the rovibrational contributions ε are isotopically invariant (30). The three structural parameters and the two ε_B (assuming furthermore that $\varepsilon_A = \varepsilon_B$) and ε_C were simultaneously determined by least-squares fit. The results are also given in Table 6. The derived $r(\text{C-Cl})$ distance and the valence angle are in rather good agreement with the r_o values. The $r(\text{C-H})$ distance is still worse than the r_o one, as we shall see later. Although the r_{ie} structure is often more reliable than the r_o method, it is probably not true in the particular case of chloroform:

- i) the condition number of the system of normal equations is much larger, $\kappa = 562$ (instead of 42)
- ii) it was assumed that $\varepsilon_A = \varepsilon_B$ which is dubious for the asymmetric forms (indeed, in the r_o -fit $I_{\text{exp}} - I_{\text{calc.}}$ is negative for I_a and positive for I_b indicating that ε_A and ε_B could be very different. This behaviour was also found for all the XH_3Y ($\text{X} = \text{C, Si, Ge}$; $\text{Y} = \text{F, Cl, Br, CN}$) investigated so far (37).
- iii) it is well established that ε does not stay constant upon deuteration

r_s structure

The r_{ie} method is quite generally more reliable than the r_s structure (30). Nevertheless it is useful to attempt to determine a r_s structure because it will allow us to calculate a r_m^p structure which is believed to be a good approximation of the equilibrium structure. In principle, different substitution structures may be calculated. We first used Kraitchman's equations (38) with $\text{CH}^{35}\text{Cl}_3$ and $\text{CH}^{37}\text{Cl}_3$ as parent species. The substitution coordinates are listed in Table 7. It may be noted that $z_s(^{35}\text{Cl})$ is quite small, thus probably inaccurate (39). We also tried to use the asymmetric species $\text{CH}^{35}\text{Cl}_2^{37}\text{Cl}$ as parent species, but, in this case, all the atoms have at least one small coordinate and the derived structure is unreliable. We also tried to use Chutjian's equations (38) to calculate the chlorine coordinates, $\text{CH}^{35}\text{Cl}_3$ being the parent species, and either $\text{CH}^{37}\text{Cl}_2^{35}\text{Cl}$ (disubstitution) or $\text{CH}^{37}\text{Cl}_3$ (trisubstitution) the isotopic species. In both cases, the z coordinate was imaginary. The results are also given in Table 7. In the case of disubstitution, the coordinates of the

out-of-plane chlorines are obtained. The x_s and y_s coordinates are rather well reproduced. The existence of imaginary coordinates may be easily explained by the fact that, in this particular case, the Chutjian's equation is very sensitive to errors. If we assume that the C_O rotational constants are determined with an accuracy of 100 kHz (which is optimistic, an accuracy of 300 kHz being more likely), the resulting uncertainty on the z_s coordinate is about 0.030 Å. It is worth noting that, although the range of variation of the $r(C-Cl)$ distance is large, the distance from the Cl atom to the center of mass seems well determined. In conclusion, the r_s method cannot give the location of the chlorine atoms with accuracy because the z coordinate is very small. It is one of the numerous cases where the r_{te} method is definitely superior. The $r_s(C-H)$ distance, 1.102 Å is much too large as the $r_{te}(C-H)$ value, 1.100 Å. This behaviour is quite general, and, for instance, in the particular case of CHF₃, $r_s(C-H) = 1.098$ Å whereas $r_e(C-H) = 1.084$ Å (40). It may be easily explained by the large variation of ϵ upon deuteration.

r_m^p structure

Harmony *et al.* (41-43) have proposed an empirical procedure for obtaining near-equilibrium structures using only ground state moments of inertia. First a r_s structure is calculated, then the r_s coordinates are used to calculate the "substitution" moments of inertia of the parent species $I_g^s(1)$ where $g = a, b, c$. The ground state moments of inertia I^o of all isotopic species i (used in the r_s calculation) are then scaled by a factor $2\rho - 1$:

$$I_{m,g}^p(i) = (2\rho_g - 1)I_g^o(i), \quad g = a, b, c \quad (6)$$

where the scaling factors $\rho_g = I_g^s(1)/I_g^o(1)$ are calculated using the data of the parent species, in other words they are assumed to be isotopically invariant, which is a good assumption as demonstrated by Harmony *et al.* (41-43). If the molecule contains hydrogen atoms, Eq. (6) overscales the moments of inertia and, to correct this problem, Harmony advocates to correct the scaled moments of inertia of the deuterated isotopic species by introducing a small elongation (0.0028 Å) of the C-D bond length. Nevertheless the derived C-H bond lengths remain significantly less accurate than the other parameters. Furthermore, this correction has been shown (44) to remain often restricted to the resulting C-H bond length (the corrected C-H bond length is longer by approximately 0.0056 Å), hardly affecting the rest of the parameters. For this reason, this

correction was not taken into account. The scaled moments of inertia are finally submitted to a r_0 -type least-squares fit giving the r_m^p structure which is listed in Table 6. This structure is nearly identical to the r_s structure which was expected because the scaling factors are very near 1, $\rho_b = 0.9989$ and $\rho_c = 0.9990$. This indicates that the derived structure is likely to be reliable, except for the $r(\text{C-H})$ bond length.

average structure (r_z)

All the preceding structures, although in good agreement with each other, are purely empirical and it is difficult to estimate their accuracy. It is the reason why we have calculated the average structure r_z following the standard method as described in Ref. (45). The average structure has indeed several advantages: first it has a clear physical meaning, then the average bond angles are quite generally almost identical to the equilibrium values, and finally, it is possible to extrapolate the r_z distances to the equilibrium values if we make the reasonable assumption that the bond stretching anharmonicity is the dominating term (36).

The first step is to correct the ground state rotational constants for the harmonic contributions to the vibration-rotation coupling constants α_i . For this purpose the experimental force field of Ref. (19) was used. The quality of this force field was checked by calculating the centrifugal distortion constants (see Table 2). When the structure is obtained from the rotational constants of several isotopic species, it is important to take into account the isotopic changes in bond lengths upon isotopic substitution. They are estimated from Kuchitsu's formula (46, 47):

$$r_z = r_e + \frac{3}{2} a u^2 - K \quad (7)$$

hence

$$\delta r_z = \frac{3}{2} a \delta(u^2) - \delta K \quad (8)$$

u^2 is the mean square amplitude for the bond concerned, and K the mean square perpendicular amplitude correction, both calculated from the harmonic force field, while a is the Morse anharmonicity parameter. The a parameter is often assumed to be equal to that of the corresponding diatomic molecule. Most of them have been tabulated by Kuchitsu and Morino (48, 49).

The r_z structure is obtained from a weighted least-squares fit of the structural parameters to the zero-point moments of inertia I_g^z ($g = a, b, c$). Generally, one of the main sources of uncertainty is the vibrational correction. But, here, this correction is rather small (about 0.7 MHz for C_z and 5 MHz for B_z). Here again the iteratively reweighted least-squares method was used. The residuals of the final fit indicate an error of about 0.15 MHz on the rotational constants, which is satisfactory. Furthermore, the system of normal equations is rather well conditioned, the condition number being $\kappa = 40$.

The results of the final fit are given in Table 6. To calculate the equilibrium bond lengths r_e , Eq. (7) was used. There is a pleasing agreement between the r_0 and experimental r_e structures, except for the $r(\text{C-H})$ bond length. But, before discussing the results, the accuracy of the r_e structure will be furthermore confirmed by the *initio* calculations.

AB INITIO STRUCTURE

Although *ab initio* calculations are accurate enough to predict with chemical accuracy the geometry of only very small molecules, they are nevertheless useful for larger molecules like chloroform because the errors are partly systematic and their order of magnitude may be rather easily estimated. The quantum chemical calculations were performed using the GAUSSIAN 94 program (50). Different basis set with different levels of polarization functions as given in the GAUSSIAN 94 program were used. Most calculations were made at the correlated levels of second-order Møller-Plesset perturbation theory (MP2) (51). In all calculations the frozen core approximation was used. The molecular geometry was optimized within the constraint of C_{3v} symmetry such that the largest internal gradient components were less than 10^{-4} au. In order to compare the geometry of CHCl_3 with that of similar molecules, the structures of the series of molecules $\text{CH}_n\text{Cl}_{4-n}$ were also optimized.

Structure of the $\text{CH}_n\text{Cl}_{4-n}$ molecules

Table 8 gathers the MP2/cc-pVTZ structures of the series $\text{CH}_n\text{Cl}_{4-n}$, $n = 0, 4$. It is interesting to note that the range of variation of the $\angle(\text{HCCl})$ angle is small (0.7°). Both the C-Cl and C-H bond lengths decrease as the number of chlorine atoms increases. The behaviour of the C-

Cl bond is similar to that of the C-F bond for which the length also decreases with increasing substitution (**52**). The *ab initio* value for the $r(\text{C-H})$ bond length is slightly smaller than the experimental one (less than 0.001 Å, if we do not take into account CH₂Cl₂ for which the experimental accuracy is quite low). On the other hand, for the $r(\text{C-Cl})$ bond length, it is the experimental value which is smaller, by 0.001 Å for CH₃Cl and 0.004 Å for CH₂Cl₂ (but here again, the accuracy of the experimental value might be worse than stated).

Angles in chloroform

If the basis set is large enough and if the electron correlation is taken into account at least at the MP2 level, the *ab initio* angles are generally in good agreement with the equilibrium values (**33**, **36**, **53**). However to obtain the MP2 basis set limit, it is sometimes necessary to include a large number of *s*, *p*, *d*, *f* and, maybe, *g* basis functions (**54**). To investigate that point, we have carried out a large number of calculations using many different basis sets. This is important because the θ_z value is significantly different from the other experimental values ($\theta_z - \theta_0 = 0.49(4)^\circ$) although r_0 angles are generally believed to be a good approximation of the equilibrium angles (**55**). The results of the calculations are gathered in Table 9. The range of variation is rather small (about 0.4°) and, even the very cheap HF/6-31G* gives the right order of magnitude. However, it is not easy to obtain the basis set limit and it is obvious that the effect of the *f* basis sets functions is not negligible: 0.15° from 6-311+G(2d, p) to 6-311+G(2df, p). For this reason, we do not think that a mean accuracy better than 0.2° can be expected for the MP2/cc-pVTZ method. We also investigated whether the MP2 method is accurate enough to calculate a bond angle. There is already a lot of evidence that, in most cases, the MP2 method is not significantly worse than much more expensive methods like CCSD(T) for instance (**56**). Furthermore the good agreement between MP2/6-31G** and HF/6-31G** is a good indication that taking into account the electron correlation is not important (at least in the particular case of chloroform). Nevertheless, to be sure, we also optimized the structure with two other methods: the QCISD (Quadratic Configuration Interaction including the effects of Single and Double substitutions) method (**57**) and the density functional method with the hybrid functional B3LYP (Becke's 3 parameter functional employing the Lee, Yang and Parr correlation functional), (**58**). This latter method was shown to be often better than the MP2 method without increase in cost (**59**). For B3LYP, a relatively small and a very

large basis sets were used. The results are also gathered in Table 9. They confirm that the theoretical bond angles are not sensitive to the choice of the correlation treatment.

r(C-H) distance

Here again, the *ab initio* results are extremely useful because the experimental values of $r(\text{C-H})$ are rather imprecise. On the other hand, even a modest basis set gives reliable results. For instance, the MP2/6-31G** method gives C-H distances which are very close to the experimental equilibrium values (40). Larger basis sets require a small offset correction, at least at the MP2 level, but the corrected values are in good agreement with the equilibrium structure (33). Taking into account this offset correction, the best value for the $r(\text{C-H})$ bond length is 1.081 (2) Å. It may already be noticed that this value, although compatible with the experimental one; is slightly larger. This point will be discussed later.

r(C-Cl) distance

The problem is rather different for the $r(\text{C-Cl})$ bond length because the experimental values are likely to be accurate whereas the *ab initio* results are affected by several errors (basis set deficiency, improper taking into account of the electron correlation at the MP2 level, neglect of the core-valence correlation, ...) whose correction is difficult. Nevertheless, it was possible to obtain an approximate offset: $r(\text{exp.}) - r[\text{MP2/6-311+G(2d,p)}] = 0.017 \text{ \AA}$ (60). It gives, for chloroform, $r(\text{C-Cl}) = 1.757 (3) \text{ \AA}$. This value is not very accurate but it is in reasonable agreement with the experimental value, although slightly smaller.

DISCUSSION

The experimental and *ab initio* equilibrium structures are in satisfactory agreement but neither one nor the other are precise. It is possible to improve the situation by combining the results of the two methods in a least-squares fit. But, before doing that, it is useful to estimate the value of the C-H bond length by a third independent method. It is indeed known that there is a relationship between the $r(\text{C-H})$ bond length and the isolated stretching frequency $\nu_{\text{CH}}^{\text{is}}$ (61). It was shown to allow one to estimate a bond length with an accuracy of 0.002 Å (40). $\nu_{\text{CH}}^{\text{is}}$ being 3030 cm⁻¹ in

chloroform (62), the estimated C-H bond length is: 1.083 (2) Å. But it is known that there is a Fermi resonance between the $\nu_s = 1$ CH stretching and the $\nu_b = 2$ degenerate bending vibration. If this interaction is taken into account, the corrected wavenumber is 3094 cm⁻¹ (62) and the derived C-H bond length only 1.079(2) Å. This result and the *ab initio* data were converted to r_z values using Eq. (7) and used as input data (with appropriate weights, see Ref. (36)) in a combined least-squares fit together with the I^z moments of inertia. The goal of this combined least-squares fit is double: *i*) improve, if possible, the accuracy of the derived structure, *ii*) check whether the different input data are compatible between themselves (36). The second point is particularly important because it allows one to unravel eventual systematic errors and, thus, to estimate the real accuracy of the derived structure. The derived structure is also reported in Table 6.

REFERENCES

1. W. V. Smith and R. R. Unterberger, *J. Chem. Phys.* **17**, 1348L (1949).
2. R. R. Unterberger, R. Trambarulo, and W. V. Smith, *J. Chem. Phys.* **18**, 565-566 (1950).
3. S. N. Ghosh, R. Trambarulo, and W. Gordy, *J. Chem. Phys.* **20**, 605-607 (1952).
4. M. W. Long, Q. Williams, and T. L. Weatherly, *J. Chem. Phys.* **33**, 508-516 (1960)
5. M. W. Long, *J. Chem. Phys.* **32**, 948-949 (1960).
6. M. Jen and D. R. Lide, *J. Chem. Phys.* **36**, 2525-2526 (1962).
7. P. G. Favero and A. M. Mirri, *Nuovo Cim.* **30**, 502- 506 (1963).
8. D. B. McLay and G. Winnewisser, *J. Mol. Spectrosc.* **44**, 32-36 (1972).
9. A. Goertz, *Z. Naturforsch.* **24a**, 688-689 (1969).
10. J. H. Carpenter, P. J. Seo, and D. H. Whiffen, *J. Mol. Spectrosc.* **170**, 215-227 (1995).
11. G. Cazzoli, G. Cotti, and L. Dore, *Chem. Phys. Lett.* **203**, 227-231 (1993).
12. P. N. Wolfe, *J. Chem. Phys.* **25**, 976-981 (1956).
13. A. A. Wolf, Q. Williams, and T. L. Weatherly, *J. Chem. Phys.* **47**, 5101-5109 (1967).
14. A. L. McClellan, in "Tables of Experimental Dipole Moments", p.37, Freeman, San Francisco, 1974.
15. P. B. Reinhart, Q. Williams, and T. L. Weatherly, *J. Chem. Phys.* **53**, 1418-1421 (1970).
16. R. Paso, V.-M. Horneman, J. Pietilä, and R. Anttila, *Chem. Phys. Lett.* **247**, 277-282 (1995).
17. A. Ruoff and H. Bürger, *Spectrochim. Acta A* **26**, 989-997 (1970).
18. K. H. Schmidt and A. Müller, *J. Mol. Struct.* **18**, 135-151 (1973).
19. R. J. H. Clark, O. H. Ellestad, and R. Escibano, *Mol. Phys.* **31**, 65-81 (1976).
20. K. H. Schmidt and A. Müller, *J. Mol. Spectrosc.* **50**, 115-125 (1974).
21. H.-R. Dübal, T.-K. Ha, M. Leverenz, and M. Quack, *J. Chem. Phys.* **91**, 6698-6713 (1989).
22. K. Beckmann, M. Gerhards, E. Kleist, and H. Bettermann, *J. Chem. Phys.* **103**, 2974-2982 (1995).
23. M.-T. Rayez, J.-C. Rayez, and J.-P. Sawerysyn, *J. Phys. Chem.* **98**, 11342-11352 (1994).
24. D. P. Chong, *Chem. Phys. Lett.* **217**, 539-543 (1994).

25. D. Papousek, Z. Papoušková, and D. P. Chong, *J. Phys. Chem.* **99**, 15387-15395 (1995).
26. J. Burie, D. Boucher, J. Demaison, and A. Dubrulle, *J. Phys. (Paris)* **43**, 1319-1325 (1982).
27. D. Petitprez and G. Włodarczak, private communication (November 1997).
28. J.K.G. Watson, in "Vibrational Spectra and Structure, A Series of Advances" (J.R. Durig, Ed.), Vol. 6, pp 1-89, Elsevier, New York, 1977.
29. G. Włodarczak, L. Martinache, J. Demaison, and B. P. Van Eijck, *J. Mol. Spectrosc.* **127**, 200-208 (1988).
30. H.D. Rudolph, *Struct. Chem.* **2**, 581-588 (1991).
31. L. C. Hamilton, "Regression with Graphics", Duxbury Press, Belmont (California), 1992.
32. R. L. Branham, "Scientific Data Analysis", Springer, New York, 1990.
33. J. Demaison, J. Cosléou, R. Bocquet, and A. G. Lesarri, *J. Mol. Spectrosc.* **167**, 400-418 (1994).
34. D. A. Belsley, "Conditioning Diagnostics", Wiley, New York, 1991.
35. J. Demaison and L. Nemes, *J. Mol. Struct.* **55**, 295-299 (1979).
36. J. Demaison, G. Włodarczak, and H. D. Rudolph, in "Advances in Molecular Structure Research" (I. Hargittai and M. Hargittai, Eds.), Vol. 3, p. 1, JAI Press, Greenwich, 1997.
37. M. Le Guennec, G. Włodarczak, J. Burie, and J. Demaison, *J. Mol. Spectrosc.* **154**, 305-323 (1992).
38. W. Gordy and R. L. Cook, "Microwave Molecular Spectra," Chap. XI, Wiley, New York, 1984.
39. C. C. Costain, *Trans. Am. Crystallogr. Assoc.* **2**, 157-164 (1966).
40. J. Demaison and G. Włodarczak, *Struct. Chem.* **5**, 57-66 (1994).
41. M. D. Harmony and W. H. Taylor, *J. Mol. Spectrosc.* **118**, 163-173 (1986).
42. R. J. Berry and M. D. Harmony, *Struct. Chem.* **1**, 49-59 (1990).
43. H. S. Tam, J.-I. Choe, and M. D. Harmony, *J. Phys. Chem.* **95**, 9267-9272 (1991).
44. K. J. Epple and H. D. Rudolph, *J. Mol. Spectrosc.* **152**, 355-376 (1992).
45. K. Kuchitsu, M. Nakata and S. Yamamoto, in "Stereochemical Applications of Gas-Phase Electron Diffraction" (I. Hargittai and M. Hargittai, Eds), p. 227, VCH Publishers, New York, 1988.

46. K. Kuchitsu, *J. Chem. Phys.* **49**, 4456-4462 (1968).
47. K. Kuchitsu, T. Fukuyama, and Y. Morino, *J. Mol. Struct.* **4**, 41-50 (1969).
48. K. Kuchitsu and Y. Morino, *Bull. Chem. Soc. Japan* **38**, 805-813 (1965).
49. K. Kuchitsu, M. Nakata, and S. Yamamoto, in "Stereochemical Applications of Gas-Phase Electron Diffraction" (I. Hargittai and M. Hargittai, Eds.), p. 227, VCH, Weinheim, 1988.
50. Gaussian 94, Revision E.2, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1995.
51. C. Møller and M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **46**, 618-622 (1934).
52. R. M. Villamañan, W. D. Chen, G. Włodarczak, J. Demaison, A. G. Lesarri, J. C. López, and J. L. Alonso, *J. Mol. Spectrosc.* **171**, 223-247 (1995).
53. J. E. Boggs, in "Accurate Molecular Structures" (A. Domenicano and I. Hargittai, Eds.), p. 322, Oxford University Press, Oxford, 1992.
54. R. D. Amos, J. F. Gaw, N. C. Handy, and S. Carter, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **84**, 1247-1261 (1988).
55. A. Domenicano in "Accurate Molecular Structures. Their Determination and Importance" (A. Domenicano and I. Hargittai, Eds), p. 437, Oxford University Press, Oxford, 1992.
56. P. Dréan, M. Paplewski, J. Demaison, J. Breidung, W. Thiel, H. Beckers, and H. Bürger, *Inorg. Chem.* **35**, 7671-7678 (1996).
57. J. A. Pople, M. Head-Gordon, and K. Raghavachari, *J. Chem. Phys.* **87**, 5968-5975 (1987).
58. A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 5648-5652 (1993).
59. J. B. Foresman and AE. Frisch, "Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods", Chap. 6, Gaussian Inc., Pittsburgh, 1996.
60. I. Merke, L. Poteau, G. Włodarczak, A. Bouddou, and J. Demaison, *J. Mol. Spectrosc.* **177**, 232-239 (1996).

61. D. C. McKean, *Chem. Soc. Rev.* **7**, 399-422 (1978); *Int. J. Chem. Kinet.* **21**, 445-464 (1989).
62. M. Leverenz and M. Quack, *Chem. Phys. Lett.* **123**, 197-202 (1986).
63. D. L. Gray and A. G. Robiette, *Mol. Phys.* **37**, 1901-1920 (1979).
64. Y. Morino, Y. Nakagawa, and T. Iijima, *J. Chem. Phys.* **32**, 643-@ (1960).
65. M. M. Law, J. L. Duncan, and I. M. Mills, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **260**, 323-331 (1992).
66. E. Hirota, *J. Mol. Spectrosc.* **71**, 145-179 (1978).
67. Y. Kawashima and A. P. Cox, *J. Mol. Spectrosc.* **72**, 423-429 (1978).
68. S. Brodersen, *J. Mol. Spectrosc.* **145**, 331-351 (1991).

Tables captions

Table 1. Molecular parameters of various isotopomers of chloroform, and correlation coefficients. In parentheses are given standard deviations in unit of the last quoted digit.

Table 2. Values of the quartic centrifugal distortion constants calculated from the force field, in units kHz.

Table 3. Observed transition frequencies (MHz) of various symmetric isotopomers of chloroform in the ground vibrational state (e-c in MHz; unc. in kHz).

Table 4. Observed transition frequencies (MHz) of various asymmetric isotopomers of chloroform in the ground vibrational state (e-c in MHz; w in kHz).

Table 5. Values of the C_0 axial rotational constant of the symmetric isotopomers (MHz):

(a) calculated from the I_0 experimental values.

(b) calculated from the zero-point I_z experimental values.

(c) C_z value corrected for the harmonic contribution of the vibration-rotation coupling constants.

D¹²C ³⁵Cl₃

B	MHz	3250.2983	(3)	1.00				
D_J	kHz	1.41377	(3)	0.97	1.00			
D_{JK}	kHz	-2.3304	(20)	0.74	0.65	1.00		
H_{JK}	Hz	-0.00450	(19)	0.70	0.74	0.80	1.00	
H_{KJ}	Hz	0.00912	(36)	0.22	0.05	0.52	-0.07	1.00

Number of lines: 75 Fixed parameter: **H_J** = 0.00135 Hz;

D¹²C ³⁷Cl₃

B	MHz	3082.80203	(53)	1.00					
D_J	kHz	1.25577	(28)	0.94	1.00				
D_{JK}	kHz	-2.1189	(21)	0.04	-0.21	1.00			
H_J	Hz	-0.006222	(28)	0.91	0.99	-0.24	1.00		
H_{JK}	Hz	-0.00172	(18)	-0.04	-0.23	0.51	-0.30	1.00	
H_{KJ}	Hz	-0.0396	(45)	0.09	-0.01	0.59	0.03	-0.36	1.00

Number of lines: 45

H¹³C ³⁵Cl₃

B	MHz	3297.50705	(44)	1.00					
D_J	kHz	1.49973	(15)	0.80	1.00				
D_{JK}	kHz	-2.4972	(10)	-0.04	-0.42	1.00			
H_J	Hz	0.001216	(16)	0.63	0.97	-0.52	1.00		
H_{JK}	Hz	-0.00499	(10)	-0.05	-0.42	0.96	-0.53	1.00	
H_{KJ}	Hz	0.00620	(12)	0.03	-0.01	0.24	0.01	-0.01	1.00

Number of lines: 93

H¹³C ³⁷Cl₃

B	MHz	3125.4579	(12)	1.00				
D_J	kHz	1.35348	(48)	0.96	1.00			
D_{JK}	kHz	-2.2484	(28)	0.01	-0.18	1.00		

Number of lines: 36 Fixed parameter: **H_J** = 0.00126 Hz;

D¹³C ³⁵Cl₃

B	MHz	3245.413	(1)	1.00				
D_{JK}	kHz	-2.298	(13)	0.73	1.00			

Number of lines: 14 Fixed parameter: **D_J** = 1.408 kHz.

Table 1. Molecular parameters of various isotopomers of chloroform, and correlation coefficients. In parentheses are given standard deviations in unit of the last quoted digit.

H¹²C ³⁵Cl₂ ³⁷Cl

A	MHz	3301.8581	(6)	1.00									
B	MHz	3187.1341	(6)	0.76	1.00								
C	MHz	1682.572	(31)	-0.54	0.68	1.00							
Δ_J	kHz	0.77587	(21)	-0.17	0.48	0.56	1.00						
Δ_{JK}	kHz	-0.35898	(30)	0.62	-0.53	-0.29	-0.56	1.00					
δ_j	kHz	0.31408	(20)	-0.02	-0.18	-0.70	-0.76	0.08	1.00				
δ_k	kHz	0.61178	(43)	-0.35	0.49	0.90	0.45	-0.18	-0.70	1.00			
Φ_J	Hz	0.000457	(23)	0.35	0.06	0.37	0.54	0.37	-0.77	0.33	1.00		
ϕ_j	Hz	0.000242	(25)	0.32	0.09	-0.40	-0.42	-0.44	0.83	-0.40	-0.93	1.00	
ϕ_k	Hz	0.004377	(89)	0.09	0.10	0.57	0.05	0.51	-0.57	0.72	0.58	-0.68	1.00

Number of lines: 171 Fixed parameter(Hz): $\Delta_K = 1090$ **H¹²C ³⁵Cl ³⁷Cl₂**

A	MHz	3244.2198	(9)	1.00									
B	MHz	3129.7958	(8)	-0.54	1.00								
C	MHz	1651.131	(31)	-0.76	0.77	1.00							
Δ_J	kHz	0.74262	(59)	-0.51	0.81	0.73	1.00						
Δ_{JK}	kHz	-0.35213	(98)	0.76	-0.70	-0.78	-0.92	1.00					
δ_j	kHz	0.31008	(30)	0.67	-0.61	-0.81	-0.89	0.96	1.00				
δ_k	kHz	0.56333	(91)	-0.66	0.63	0.85	0.80	-0.88	-0.93	1.00			
Φ_J	Hz	0.000623	(37)	0.38	0.49	0.03	0.39	-0.02	0.02	-0.02	1.00		
ϕ_k	Hz	0.00333	(18)	0.10	-0.11	0.05	-0.26	0.22	0.11	0.20	-0.17	1.00	

Number of lines: 177 Fixed parameter(Hz): $\Delta_K = 1081$ **D¹²C ³⁵Cl₂ ³⁷Cl**

A	MHz	3250.0013	(5)	1.00									
B	MHz	3138.7504	(6)	-0.12	1.00								
C	MHz	1682.032	(17)	-0.43	0.43	1.00							
Δ_J	kHz	0.7315	(34)	0.23	0.56	-0.03	1.00						
Δ_{JK}	kHz	-0.33904	(32)	0.36	-0.38	-0.15	-0.76	1.00					
δ_j	kHz	0.2907	(13)	0.05	-0.07	-0.36	-0.59	0.72	1.00				
δ_k	kHz	0.5621	(54)	-0.10	0.06	0.79	-0.29	0.19	-0.31	1.00			
Φ_J	Hz	0.000576	(34)	0.56	0.58	-0.15	0.77	-0.22	-0.07	-0.29	1.00		
ϕ_k	Hz	0.00321	1(6)	0.03	-0.06	0.55	-0.53	0.55	0.06	0.87	-0.35	1.00	

Number of lines: 150 Fixed parameter(Hz): $\Delta_K = 1016$

D¹²C ³⁵Cl ³⁷Cl₂

A	MHz	3194.0303	(7)	1.00									
B	MHz	3083.0832	(5)	-0.47	1.00								
C	MHz	1651.738	(22)	-0.35	0.48	1.00							
Δ_J	kHz	0.70753	(22)	-0.05	0.01	0.73	1.00						
Δ_{JK}	kHz	-0.34136	(39)	0.52	0.03	-0.59	-0.79	1.00					
δ_j	kHz	0.28123	(21)	-0.03	0.16	-0.68	-0.98	0.78	1.00				
δ_k	kHz	0.54291	(48)	-0.04	-0.04	0.75	0.92	-0.75	-0.95	1.00			
Φ_{JK}	Hz	0.001382	(27)	0.61	0.23	-0.16	-0.31	0.80	0.35	-0.34	1.00		
ϕ_k	Hz	0.003826	(56)	-0.07	0.23	-0.17	-0.60	0.45	0.55	-0.28	0.17	1.00	

Number of lines: 127 Fixed parameter(Hz): $\Delta_K = 1006$ **H¹³C ³⁵Cl₂ ³⁷Cl**

A	MHz	3297.249	(9)	1.00									
B	MHz	3182.865	(7)	-0.97	1.00								
C	MHz	1682.645	(115)	-0.95	0.96	1.00							
Δ_J	kHz	0.7711	(15)	-0.68	0.78	0.83	1.00						
Δ_{JK}	kHz	-0.3647	(51)	0.97	-0.97	-0.98	-0.83	1.00					
δ_j	kHz	0.31529	(98)	-0.79	0.77	0.61	0.23	-0.63	1.00				
δ_k	kHz	0.5985	(16)	0.06	-0.02	0.19	0.50	-0.15	-0.63	1.00			
Φ_J	Hz	0.0004	(15)	0.59	-0.42	-0.49	-0.05	0.52	-0.44	0.13	1.00		
ϕ_k	Hz	0.00311	(61)	0.17	-0.11	-0.14	-0.06	0.21	-0.07	0.16	0.58	1.00	

Number of lines: 77 Fixed parameter(Hz): $\Delta_K = 1081$ **H¹³C ³⁵Cl ³⁷Cl₂**

A	MHz	3239.730	(14)	1.00									
B	MHz	3125.683	(11)	-0.98	1.00								
C	MHz	1651.744	(172)	-0.95	0.96	1.00							
Δ_J	kHz	0.7433	(20)	-0.82	0.88	0.91	1.00						
Δ_{JK}	kHz	-0.3702	(71)	0.98	-0.98	-0.97	-0.91	1.00					
δ_j	kHz	0.3058	(14)	-0.86	0.84	0.69	0.49	-0.77	1.00				
δ_k	kHz	0.5678	(18)	0.09	-0.06	0.18	0.32	-0.05	-0.54	1.00			

Number of lines: 58 Fixed parameter(Hz): $\Delta_K = 1074$

Table 2. Values of the quartic centrifugal distortion constants (kHz) calculated from the force field (%D=(Exp.-Calc.)/Exp. En %).**ASYMMETRIC FORMS**

	Δ_J		Δ_{JK}		δ_J		δ_K	
	Calculated	%D	Calculated	%D	Calculated	%D	Calculated	%D
$^{12}\text{CH}^{35}\text{Cl}_2\ ^{37}\text{Cl}$	0.7719	0.5	-0.3565	0.7	0.3156	-0.5	0.5945	2.8
$^{12}\text{CH}^{35}\text{Cl}\ ^{37}\text{Cl}_2$	0.7481	-0.7	-0.3674	-4.3	0.3062	1.2	0.5673	-0.7
$^{12}\text{CD}^{35}\text{Cl}_2\ ^{37}\text{Cl}$	0.7291	0.3	-0.3351	1.1	0.2941	-1.1	0.5532	1.6
$^{12}\text{CD}^{35}\text{Cl}\ ^{37}\text{Cl}_2$	0.7068	0.1	-0.3434	-0.6	0.2856	-1.6	0.5292	2.5
$^{13}\text{CH}^{35}\text{Cl}_2\ ^{37}\text{Cl}$	0.7666	0.6	-0.3533	3.1	0.3129	0.8	0.5905	1.3
$^{13}\text{CH}^{35}\text{Cl}\ ^{37}\text{Cl}_2$	0.7432	0.0	-0.3661	1.1	0.3037	0.7	0.5628	0.9

SYMMETRIC FORMS

	D_J		D_{JK}	
	Calculated	%D	Calculated	%D
$^{13}\text{CH}^{35}\text{Cl}_3$	1.4954	0.3	-2.4804	0.6
$^{13}\text{CH}^{37}\text{Cl}_3$	1.3501	0.3	-2.2409	0.4
$^{12}\text{CD}^{35}\text{Cl}_3$	1.4112	0.2	-2.3249	0.2
$^{12}\text{CD}^{37}\text{Cl}_3$	1.2775	-0.2	-2.1069	0.6
$^{13}\text{CD}^{35}\text{Cl}_3$	1.4080	(a)	-2.3305	-1.4

(a): experimental value not determined.

%D = (Exp-Calculated)/Exp.

J	K	freq.	e-c	unc.	J	K	freq.	e-c	unc.	J	K	freq.	e-c	unc.
D ¹²C ³⁵Cl₃														
35	12	233782.130	-0.045	250	57	8	375953.683	0.063	50	70	7	459548.888	0.034	50
35	13	233786.400	0.047	250	57	9	375958.152	-0.007	50	70	8	459553.716	-0.007	50
35	14	233790.880	0.013	250	57	10	375963.226	-0.006	50	70	9	459559.268	0.026	50
35	15	233795.850	0.133	250	57	11	375968.840	0.000	50	70	10	459565.445	0.033	50
35	16	233800.870	-0.032	250	59	2	388821.766	0.071	50	71	2	465949.207	0.017	50
55	2	363045.720	-0.054	50	59	4	388825.098	0.094	50	71	4	465953.107	-0.030	50
55	4	363048.878	0.009	50	59	5	388827.508	0.021	50	71	5	465956.094	-0.003	50
55	5	363051.157	-0.033	50	59	6	388830.545	0.024	50	71	6	465959.716	0.001	50
55	6	363053.986	-0.041	50	59	7	388834.100	-0.007	50	71	7	465963.970	-0.022	50
55	7	363057.347	-0.033	50	59	8	388838.282	0.037	50	71	8	465968.886	-0.041	50
55	8	363061.232	-0.017	50	59	9	388842.984	0.048	50	71	9	465974.517	-0.004	50
55	9	363065.629	-0.006	50	59	10	388848.214	0.035	50	71	10	465980.765	-0.009	50
55	10	363070.513	-0.024	50	59	11	388853.986	0.011	50	71	11	465987.686	0.000	50
55	11	363075.925	-0.032	50	59	12	388860.371	0.047	50	71	12	465995.263	0.006	50
55	12	363081.788	-0.105	50	59	13	388867.264	0.038	50	71	13	466003.486	-0.003	50
55	13	363088.312	-0.035	50	59	14	388874.726	0.043	50	71	14	466012.378	-0.003	50
55	14	363095.283	-0.036	50	59	15	388882.732	0.039	50	71	15	466021.927	-0.007	50
55	15	363102.771	-0.038	50	59	16	388891.292	0.034	50	71	16	466032.140	-0.009	50
55	16	363110.783	-0.034	50	59	17	388900.434	0.056	50	71	17	466043.015	-0.010	50
55	17	363119.300	-0.045	50	59	18	388910.073	0.020	50	71	18	466054.566	0.003	50
57	2	375937.552	-0.055	50	59	19	388920.293	0.010	50	71	19	466066.744	-0.020	50
57	4	375940.777	-0.032	50	70	2	459534.332	0.083	50	72	2	472361.690	-0.058	50
57	5	375943.214	0.003	50	70	4	459538.147	0.004	50	72	4	472365.757	0.010	50
57	6	375946.140	-0.007	50	70	5	459541.077	0.013	50	72	5	472368.700	-0.047	50
57	7	375949.626	0.009	50	70	6	459544.653	0.019	50	72	6	472372.353	-0.060	50
D ¹²C ³⁷Cl₃														
24	1	154061.334	-0.023	50	36	5	227874.222	-0.013	50	74	5	460220.159	-0.302	200
24	2	154061.700	0.026	50	36	6	227875.964	0.010	50	74	6	460223.702	-0.220	200
24	3	154062.203	0.000	50	36	7	227878.018	0.033	50	74	7	460227.984	-0.025	50
24	4	154062.954	0.010	50	36	8	227880.343	0.016	50	74	8	460232.727	0.004	50
24	5	154063.895	-0.001	50	36	9	227883.000	0.021	50	74	9	460238.048	-0.014	50
24	6	154065.046	-0.012	50	36	10	227885.944	0.002	50	74	10	460244.086	0.060	50
24	7	154066.430	-0.002	50	36	11	227889.208	-0.006	50	74	11	460250.612	0.000	50
24	8	154068.035	0.019	50	36	12	227892.796	0.002	50	74	12	460257.789	-0.030	50
24	9	154069.816	0.005	50	36	13	227896.675	-0.008	50	74	13	460265.611	-0.035	50
24	10	154071.800	-0.015	50	36	14	227900.872	-0.006	50	74	14	460274.101	0.010	50
24	11	154074.021	-0.007	50	36	15	227905.349	-0.030	50	74	15	460283.162	0.011	50
36	0	227870.387	0.061	50	36	16	227910.157	-0.029	50	74	16	460292.873	0.047	50
36	2	227870.874	-0.078	50	36	17	227915.344	0.048	50	74	17	460303.095	-0.017	50
36	3	227871.718	-0.016	50	74	2	460213.863	0.012	50	74	18	460313.988	-0.019	50
36	4	227872.821	-0.007	50	74	4	460217.638	0.009	50	74	19	460325.512	0.003	50
H ¹³C ³⁵Cl₃														
22	3	151613.401	-0.013	50	22	12	151629.040	0.146	250	34	9	230582.990	0.225	250
22	4	151614.178	-0.038	50	22	13	151631.920	0.158	250	34	10	230586.270	0.199	250
22	5	151615.212	-0.036	50	22	14	151635.070	0.210	250	34	11	230589.860	0.134	250
22	6	151616.454	-0.055	50	34	3	230570.410	0.172	250	34	12	230593.910	0.180	250
22		7151617.954	-0.046	50	34	4	230571.618	0.162	250	34	13	230598.340	0.258	250
22	8	151619.860	0.141	250	34	5	230573.168	0.147	250	34	14	230602.960	0.178	250
22	9	151621.642	-0.027	50	34	6	230575.090	0.155	250	34	15	230608.020	0.188	250
22	10	151624.090	0.242	250	34	7	230577.320	0.123	250	34	16	230613.436	0.205	250
22	11	151626.340	0.084	250	34	8	230579.970	0.163	250	34	17	230619.080	0.101	250

Table 3

Observed transition frequencies (MHz) of various symmetric isotopomers of chloroform in the ground vibrational state (e-c in MHz; unc. in kHz).

J	K	freq.	e-c	unc.	J	K	freq.	e-c	unc.	J	K	freq.	e-c	unc.
34	18	230625.166	0.090	250	35	14	237176.250	0.113	250	65	27	433791.919	-0.025	50
34	19	230631.680	0.157	250	35	15	237181.380	0.050	250	65	30	433847.511	-0.045	50
34	20	230638.425	0.105	250	35	16	237186.915	0.034	250	65	33	433909.075	-0.003	50
34	21	230645.425	-0.042	250	35	17	237192.855	0.063	250	65	36	433976.497	-0.029	50
34	22	230653.039	0.075	250	35	18	237199.200	0.139	250	65	39	434049.862	-0.056	50
34	23	230661.160	0.349	250	35	19	237205.950	0.259	250	65	42	434129.380	0.105	50
34	24	230669.177	0.168	250	35	20	237212.970	0.290	250	65	45	434214.640	0.022	50
34	25	230677.722	0.164	250	65	4	433560.582	0.001	50	65	48	434305.898	-0.071	50
34	26	230686.560	0.102	250	65	5	433563.479	-0.017	50	70	5	466120.809	0.042	50
35	1	237141.150	-0.091	250	65	6	433567.044	-0.015	50	70	6	466124.680	0.090	50
35	2	237141.960	0.182	250	65	7	433571.296	0.025	50	70	7	466129.165	0.057	50
35	3	237142.770	0.098	250	65	8	433576.181	0.051	50	70	8	466134.353	0.032	50
35	4	237143.985	0.061	250	65	9	433581.704	0.066	50	70	9	466140.218	-0.012	50
35	5	237145.740	0.206	250	65	10	433587.845	0.050	50	70	10	466146.799	-0.035	50
35	6	237147.765	0.263	250	65	11	433594.630	0.030	50	70	11	466154.056	-0.079	50
35	7	237149.925	0.097	250	65	12	433602.024	-0.031	50	70	12	466162.001	-0.130	50
35	8	237152.625	0.113	250	65	13	433610.135	-0.023	50	70	13	466170.807	-0.017	50
35	9	237155.730	0.177	250	65	14	433618.989	0.078	100	70	14	466180.311	0.097	50
35	10	237159.105	0.152	250	65	15	433628.239	-0.075	50	70	15	466190.339	0.038	50
35	11	237162.885	0.173	250	65	18	433660.396	-0.027	50	70	16	466201.055	-0.030	50
35	12	237166.935	0.107	250	65	21	433698.367	-0.023	50	70	17	466212.452	-0.115	50
35	13	237171.390	0.087	250	65	24	433742.205	-0.022	50	70	21	466265.394	-0.083	50

H ¹³C ³⁷Cl₃

24	1	156188.480	-0.006	250	36	4	231012.661	-0.160	250	36	16	231052.799	0.045	250
24	2	156188.890	0.066	250	36	5	231014.156	-0.163	250	36	17	231058.189	-0.056	250
24	3	156189.430	0.044	250	36	6	231015.995	-0.154	250	36	18	231064.095	0.027	250
24	4	156190.240	0.067	250	36	7	231018.229	-0.083	250	37	1	237238.620	0.143	250
24	5	156191.140	-0.045	250	36	8	231020.877	0.069	250	37	2	237239.025	0.036	250
24	6	156192.400	-0.021	250	36	9	231023.635	-0.002	250	37	3	237239.970	0.126	250
24	7	156193.930	0.047	250	36	10	231026.650	-0.148	250	37	4	237241.185	0.145	250
24	8	156195.550	-0.019	250	36	11	231030.360	0.068	250	37	5	237242.535	-0.043	250
24	9	156197.440	-0.040	250	36	12	231034.185	0.066	250	37	7	237246.855	0.176	250
36	0	231010.163	0.004	250	36	13	231038.384	0.106	250	37	8	237249.420	0.178	250
36	2	231010.683	-0.142	250	36	14	231042.813	0.042	250	37	10	237255.360	-0.034	250
36	3	231011.550	-0.107	250	36	15	231047.490	-0.106	250	37	11	237258.870	-0.113	250

D ¹³C ³⁵Cl₃

34	0	226937.580	0.135	250	34	5	226941.520	0.053	250	34	10	226953.240	-0.293	250
34	1	226937.580	-0.026	250	34	6	226943.200	-0.037	250	34	11	226956.910	-0.001	250
34	2	226938.012	-0.077	250	34	7	226945.626	0.298	250	34	12	226960.584	-0.027	250
34	3	226938.930	0.037	250	34	8	226947.570	-0.171	250	34	13	226964.904	0.271	250
34	4	226940.064	0.045	250	34	9	226950.270	-0.206	250					

Table 3

Observed transition frequencies (MHz) of various symmetric isotopomers of chloroform in the ground vibrational state (e-c in MHz; unc. in kHz).

J	Ka	Kc	J	Ka	Kc	Exp.	e-c	w.	J	Ka	Kc	J	Ka	Kc	Exp.	e-c	w.
$\text{H } ^{12}\text{C } ^{35}\text{Cl}_2 \text{ } ^{37}\text{Cl}$																	
23	23	1	22	22	1	151381.180	-0.032	64	30	26	5	29	25	5	194232.773	-0.041	66
23	22	1	22	21	1	150504.659	-0.034	64	30	25	6	29	24	6	193904.450	-0.042	65
23	22	2	22	21	2	150517.545	0.067	70	30	24	7	29	23	7	193908.522	-0.053	67
23	21	3	22	20	3	149685.130	-0.068	72	30	22	8	29	21	8	194009.495	-0.036	64
23	20	4	22	19	4	149048.918	-0.066	72	30	23	8	29	22	8	194024.727	0.019	63
23	19	5	22	18	5	148784.083	-0.092	81	35	31	5	34	30	5	226973.017	0.002	62
23	18	5	22	17	5	148334.965	0.066	72	35	30	6	34	29	6	226322.291	0.009	62
23	17	6	22	16	6	148734.189	0.054	68	35	28	7	34	27	7	225390.249	-0.034	64
23	18	6	22	17	6	148800.969	-0.012	62	35	29	7	34	28	7	226060.024	0.022	63
23	16	7	22	15	7	148880.143	-0.027	63	35	27	8	34	26	8	225984.213	-0.048	66
23	17	7	22	16	7	148885.528	-0.074	72	35	28	8	34	27	8	226111.891	0.138	124
23	15	8	22	14	8	148952.236	-0.049	66	35	26	9	34	25	9	226239.202	0.040	65
23	16	8	22	15	8	148952.520	-0.058	68	35	27	9	34	26	9	226253.407	0.053	67
23	14	9	22	13	9	148999.122	0.018	63	35	25	10	34	24	10	226373.358	0.114	95
23	13	10	22	12	10	149032.595	-0.024	63	35	26	10	34	25	10	226374.408	0.044	66
23	12	11	22	11	11	149057.892	-0.022	63	35	24	11	34	23	11	226464.159	0.030	64
23	11	12	22	10	12	149077.793	-0.013	63	35	23	12	34	22	12	226531.936	-0.037	64
23	10	13	22	9	13	149093.906	-0.108	89	35	22	13	34	21	13	226584.954	-0.023	63
23	9	14	22	8	14	149107.637	-0.001	62	35	21	14	34	20	14	226627.825	0.073	73
23	8	15	22	7	15	149119.319	-0.096	82	35	20	15	34	19	15	226663.193	-0.026	63
23	7	16	22	6	16	149129.845	-0.009	62	35	19	16	34	18	16	226693.500	0.173	286
23	6	17	22	5	17	149139.320	0.005	62	35	18	17	34	17	17	226719.560	0.129	111
23	5	18	22	4	18	149148.038	-0.024	63	35	17	18	34	16	18	226742.370	-0.129	108
23	4	19	22	3	19	149156.268	-0.020	63	35	16	19	34	15	19	226763.430	0.190	921
23	3	20	22	2	20	149164.201	0.061	68	35	15	20	34	14	20	226782.330	0.144	132
28	27	1	27	26	1	183475.252	0.082	77	35	14	21	34	13	21	226799.880	0.139	123
28	28	1	27	27	1	184341.302	-0.050	82	35	12	23	34	11	23	226832.010	0.152	151
28	26	2	27	25	2	182576.386	0.113	90	35	11	24	34	10	24	226847.130	0.271	*
28	27	2	27	26	2	183476.758	0.026	64	35	10	25	34	9	25	226861.440	0.065	69
28	26	3	27	25	3	182606.305	0.044	65	36	24	12	35	23	12	232969.650	-0.054	67
28	25	4	27	24	4	181784.072	0.054	66	36	23	13	35	22	13	233027.160	-0.229	*
28	23	5	27	22	5	180011.774	0.013	62	36	22	14	35	21	14	233073.870	0.064	70
28	24	5	27	23	5	181198.785	-0.028	64	36	21	15	35	20	15	233112.080	-0.108	88
28	22	6	27	21	6	180575.058	0.091	83	36	20	16	35	19	16	233144.750	0.064	70
28	23	6	27	22	6	180999.191	0.044	65	36	19	17	35	18	17	233172.830	0.043	66
28	22	7	27	21	7	181057.675	-0.009	62	36	18	18	35	17	18	233197.530	-0.022	63
28	21	7	27	20	7	180994.622	0.042	66	36	17	19	35	16	19	233219.540	-0.219	*
28	20	8	27	19	8	181160.557	0.055	68	36	16	20	35	15	20	233239.790	-0.197	*
28	21	8	27	20	8	181166.176	0.097	83	36	15	21	35	14	21	233258.550	-0.128	108
28	19	9	27	18	9	181250.458	0.087	78	36	14	22	35	13	22	233276.100	-0.072	72
28	19	10	27	18	10	181311.436	0.014	63	36	13	23	35	12	23	233292.705	-0.032	64
28	18	11	27	17	11	181356.315	-0.108	88	53	46	8	52	45	8	342499.753	0.139	132
28	17	12	27	16	12	181391.256	0.084	76	53	45	9	52	44	9	341811.712	0.060	69
28	16	13	27	15	13	181419.012	0.048	66	53	44	10	52	43	10	341537.418	0.037	64
28	15	14	27	14	14	181441.725	-0.151	149	53	42	11	52	41	11	341385.026	-0.003	62
29	28	1	28	27	1	190065.223	-0.009	62	53	43	11	52	42	11	341627.330	-0.039	65
29	29	1	28	28	1	190930.473	-0.031	91	53	41	12	52	40	12	341810.175	-0.079	75
29	28	2	28	27	2	190066.231	-0.009	62	53	42	12	52	41	12	341845.328	-0.005	62
29	24	6	28	23	6	187448.455	-0.022	63	53	40	13	52	39	13	342042.468	-0.013	63
29	23	7	28	22	7	187483.719	0.007	62	53	41	13	52	40	13	342046.229	-0.020	63
29	25	5	28	24	5	187710.644	-0.075	74	53	39	15	52	38	15	342329.068	0.033	64
30	27	3	29	26	3	194772.517	-0.080	79	53	38	16	52	37	16	342429.788	0.007	62
30	27	4	29	26	4	194925.951	0.196	*	53	37	17	52	36	17	342513.434	0.024	63

Table 4

Observed transition frequencies (MHz) of various asymmetric isotopomers of chloroform in the ground vibrational state (e-c in MHz; w in kHz).

J	Ka	Kc	J	Ka	Kc	Exp.	e-c	w.	J	Ka	Kc	J	Ka	Kc	Exp.	e-c	w.
53	35	19	52	34	19	342645.680	0.018	63	69	61	8	68	60	8	446230.642	-0.002	65
53	33	20	52	32	20	342699.479	-0.033	64	69	62	8	68	61	8	447184.399	-0.116	95
53	33	21	52	32	21	342747.457	-0.047	66	69	61	9	68	60	9	446246.893	0.015	63
53	31	22	52	30	22	342790.876	0.031	64	69	60	9	68	59	9	445159.649	-0.002	107
53	31	23	52	30	23	342830.461	0.002	62	69	60	10	68	59	10	445284.609	-0.166	168
53	30	24	52	29	24	342867.077	0.007	62	69	59	11	68	58	11	444389.290	-0.064	84
53	29	25	52	28	25	342901.217	-0.033	64	69	58	12	68	57	12	443787.020	-0.049	68
53	27	26	52	26	26	342933.488	0.030	64	69	57	13	68	56	13	443645.139	-0.012	62
53	27	27	52	26	27	342964.026	-0.039	65	69	56	13	68	55	13	442698.867	0.041	264
53	25	28	52	24	28	342993.355	-0.021	63	69	56	14	68	55	14	443839.840	-0.028	64
53	25	29	52	24	29	343021.623	-0.019	63	69	54	15	68	53	15	444092.862	-0.161	223
53	23	30	52	22	30	343049.108	0.037	64	69	55	15	68	54	15	444125.232	0.089	77
53	23	31	52	22	31	343075.747	-0.091	81	69	54	16	68	53	16	444377.822	0.009	62
53	21	32	52	20	32	343102.124	0.033	67	69	53	16	68	52	16	444374.054	0.036	64
56	48	9	55	47	9	361307.843	0.090	80	69	52	18	68	51	18	444746.329	-0.051	67
56	47	10	55	46	10	360806.473	0.091	79	69	51	19	68	50	19	444883.634	0.063	70
56	46	11	55	45	11	360739.733	-0.008	62	69	50	20	68	49	20	445000.231	0.069	71
56	44	12	55	43	12	360823.846	-0.061	71	69	49	21	68	48	21	445101.126	0.031	64
56	45	12	55	44	12	360930.769	0.039	64	69	48	22	68	47	22	445189.935	0.086	78
56	43	13	55	42	13	361147.810	-0.066	71	69	46	23	68	45	23	445268.917	-0.045	65
56	44	13	55	43	13	361161.452	-0.030	64	69	46	24	68	45	24	445340.241	-0.097	81
56	42	14	55	41	14	361351.614	-0.008	62	69	43	26	68	42	26	445465.384	-0.024	63
56	43	14	55	42	14	361352.967	-0.003	62	69	44	25	68	43	25	445405.441	0.002	62
56	41	16	55	40	16	361623.975	-0.077	73	69	42	27	68	41	27	445521.146	-0.007	62
56	40	17	55	39	17	361723.302	0.011	63	69	42	28	68	41	28	445573.434	0.027	64
69	69	0	68	68	0	453257.368	-0.055	322	69	40	29	68	39	29	445622.779	0.014	63
69	68	2	68	67	2	452409.695	-0.087	124	69	40	30	68	39	30	445669.693	-0.024	63
69	67	3	68	66	3	451559.550	-0.029	109	69	38	31	68	37	31	445714.694	0.024	63
69	66	4	68	65	4	450705.377	0.051	110	69	38	32	68	37	32	445758.048	0.081	74
69	65	5	68	64	5	449844.992	0.125	99	69	36	33	68	35	33	445799.873	-0.020	63
69	64	6	68	63	6	448975.044	0.049	105	69	35	34	68	34	34	445840.646	-0.046	67
69	62	7	68	61	7	447182.750	-0.182	382	69	34	35	68	33	35	445880.613	0.039	86
69	63	7	68	62	7	448090.730	-0.035	93									

H ¹²C ³⁵Cl ³⁷Cl₂

24	24	0	23	23	0	155214.367	-0.069	68	29	24	5	28	23	5	183068.122	0.069	68
24	23	1	23	22	1	154350.313	-0.295	*	29	25	5	28	24	5	184392.984	0.083	69
24	23	2	23	22	2	154358.315	-0.156	88	29	23	6	28	22	6	183536.821	0.036	65
24	22	3	23	21	3	153518.679	-0.106	73	29	24	6	28	23	6	184119.860	0.045	66
24	20	4	23	19	4	151576.827	0.050	66	29	23	7	28	22	7	184148.908	0.017	64
24	21	4	23	20	4	152831.645	-0.048	66	29	21	8	28	20	8	184251.982	0.093	71
24	19	5	23	18	5	151890.536	-0.055	66	29	22	8	28	21	8	184262.137	0.029	65
24	20	5	23	19	5	152495.390	-0.024	65	30	29	1	29	28	1	193213.211	0.219	137
24	18	6	23	17	6	152369.613	-0.012	64	30	30	1	29	29	1	194068.618	0.043	65
24	19	6	23	18	6	152478.706	-0.029	65	30	28	2	29	27	2	192336.552	-0.037	65
24	17	7	23	16	7	152556.015	-0.018	64	30	28	3	29	27	3	192349.306	-0.073	68
24	18	7	23	17	7	152566.150	-0.021	64	30	25	5	29	24	5	189376.877	0.091	71
24	16	8	23	15	8	152641.838	0.041	65	30	26	5	29	25	5	190802.737	0.010	64
24	17	8	23	16	8	152642.333	-0.080	69	30	25	6	29	24	6	190463.239	0.032	65
24	15	9	23	14	9	152695.906	-0.014	64	30	24	6	29	23	6	189725.276	0.059	67
24	14	10	23	13	10	152734.344	0.014	64	30	23	7	29	22	7	190308.087	0.172	96
24	13	11	23	12	11	152763.154	0.002	64	30	24	7	29	23	7	190459.531	0.019	64
29	28	1	28	27	1	186739.057	0.064	67	30	23	8	29	22	8	190574.599	0.090	70
29	29	1	28	28	1	187595.370	0.020	64	30	22	8	29	21	8	190557.899	0.040	65
29	27	2	28	26	2	185857.303	-0.070	68	30	21	9	29	20	9	190677.607	0.064	67

Table 4

Observed transition frequencies (MHz) of various asymmetric isotopomers of chloroform in the ground vibrational state (e-c in MHz; w in kHz).

J	Ka	Kc	J	Ka	Kc	Exp.	e-c	w.	J	Ka	Kc	J	Ka	Kc	Exp.	e-c	w.
30	22	9	29	21	9	190678.723	-0.060	67	37	27	10	36	26	10	234960.262	-0.125	78
30	21	10	29	20	10	190754.823	-0.045	66	37	26	11	36	25	11	235072.398	0.049	66
30	20	11	29	19	11	190810.910	0.020	64	37	24	13	36	23	13	235217.304	-0.187	105
31	30	1	30	29	1	199685.960	0.125	77	37	23	14	36	22	14	235268.082	-0.110	74
31	29	2	30	28	2	198813.348	-0.101	72	37	22	15	36	21	15	235309.923	-0.015	64
31	29	3	30	28	3	198822.063	0.011	64	37	21	16	36	20	16	235345.226	0.094	71
31	26	5	30	25	5	195720.475	0.122	77	37	20	17	36	19	17	235375.395	-0.037	65
31	27	5	30	26	5	197222.313	0.019	64	37	19	18	36	18	18	235402.059	0.046	66
31	25	6	30	24	6	195912.280	0.025	65	37	18	19	36	17	19	235425.594	-0.143	83
31	26	6	30	25	6	196814.942	-0.005	64	37	17	20	36	16	20	235447.301	0.056	66
31	24	7	30	23	7	196552.462	-0.023	64	37	16	21	36	15	21	235467.073	0.051	66
31	25	7	30	24	7	196770.414	0.012	64	37	15	22	36	14	22	235485.390	-0.054	66
31	23	8	30	22	8	196856.689	0.045	66	37	14	23	36	13	23	235502.836	0.029	65
31	24	8	30	23	8	196883.193	0.012	64	37	13	24	36	12	24	235519.399	0.057	67
31	22	9	30	21	9	196994.751	0.012	64	37	12	25	36	11	25	235535.235	0.000	64
31	23	9	30	22	9	196996.861	-0.029	65	37	11	26	36	10	26	235550.648	0.009	64
31	21	10	30	20	10	197081.153	0.075	68	37	10	27	36	9	27	235565.708	0.032	65
36	35	1	35	34	1	232032.241	0.005	64	37	9	28	36	8	28	235580.501	0.054	66
36	34	2	35	33	2	231170.731	0.106	73	37	8	29	36	7	29	235595.060	0.023	64
36	34	3	35	33	3	231171.816	0.112	74	37	7	30	36	6	30	235609.551	0.036	65
36	33	3	35	32	3	230279.359	0.095	71	37	6	31	36	5	31	235623.982	0.040	65
36	32	4	35	31	4	229264.842	-0.038	65	48	45	3	47	44	3	307812.941	0.089	70
36	31	6	35	30	6	228725.119	-0.010	64	48	44	4	47	43	4	306934.063	-0.085	70
36	30	6	35	29	6	227135.431	-0.083	69	48	44	5	47	43	5	306936.315	-0.085	70
36	30	7	35	29	7	228379.513	0.014	64	48	43	5	47	42	5	306010.648	-0.020	64
36	29	7	35	28	7	227506.063	-0.090	70	48	43	6	47	42	6	306037.590	-0.007	64
36	29	8	35	28	8	228386.360	-0.097	72	48	39	10	47	38	10	304063.912	0.030	65
36	27	9	35	26	9	228502.709	-0.065	67	48	38	11	47	37	11	304252.271	0.016	64
36	28	9	35	27	9	228527.476	-0.054	66	48	37	11	47	36	11	304206.298	0.038	65
36	26	10	35	25	10	228657.654	-0.033	65	48	36	12	47	35	12	304434.388	-0.032	65
36	27	10	35	26	10	228659.720	-0.111	74	48	37	12	47	36	12	304439.468	0.113	75
36	25	11	35	24	11	228759.294	0.108	74	48	35	13	47	34	13	304586.340	0.120	76
36	24	12	35	23	12	228834.140	0.002	64	48	34	14	47	33	14	304700.890	0.021	64
36	23	13	35	22	13	228892.370	0.005	64	48	33	15	47	32	15	304791.948	-0.054	66
36	22	14	35	21	14	228939.131	-0.013	64	48	32	16	47	31	16	304866.675	-0.020	64
36	21	15	35	20	15	228977.695	-0.067	67	48	31	17	47	30	17	304929.386	0.007	64
36	20	16	35	19	16	229010.375	-0.027	65	48	30	18	47	29	18	304983.055	0.006	64
36	19	17	35	18	17	229038.532	-0.040	65	48	29	19	47	28	19	305029.847	0.036	65
36	18	18	35	17	18	229063.174	-0.176	98	48	28	20	47	27	20	305071.197	-0.003	64
36	17	19	35	16	19	229085.470	-0.052	66	48	27	21	47	26	21	305108.405	0.046	66
36	16	20	35	15	20	229105.662	-0.012	64	53	37	16	52	36	16	336354.271	0.013	64
36	15	21	35	14	21	229124.160	-0.095	71	53	36	17	52	35	17	336438.683	0.023	64
36	14	22	35	13	22	229141.792	0.184	103	53	35	18	52	34	18	336510.168	0.026	65
37	36	2	36	35	2	238497.945	0.135	80	53	34	19	52	33	19	336571.857	0.042	65
37	34	3	36	33	3	236751.700	-0.089	70	53	33	20	52	32	20	336625.909	0.012	64
37	34	4	36	33	4	236763.782	-0.125	77	53	32	21	52	31	21	336674.031	0.016	64
37	33	4	36	32	4	235766.428	-0.045	66	53	31	22	52	30	22	336717.410	0.015	64
37	33	5	36	32	5	235890.637	-0.071	68	53	30	23	52	29	23	336757.010	0.034	65
37	32	5	36	31	5	234494.872	0.068	68	53	29	24	52	28	24	336793.480	-0.012	64
37	31	7	36	30	7	234722.494	-0.030	65	53	28	25	52	27	25	336827.520	-0.003	64
37	30	7	36	29	7	233672.175	-0.068	68	53	27	26	52	26	26	336859.565	0.032	65
37	30	8	36	29	8	234684.876	-0.109	74	53	26	27	52	25	27	336889.911	0.012	64
37	29	8	36	28	8	234406.555	-0.044	66	53	25	28	52	24	28	336918.818	-0.111	74
37	29	9	36	28	9	234822.033	0.167	93	53	24	29	52	23	29	336946.844	-0.033	65
37	28	9	36	27	9	234783.710	-0.030	65	53	23	30	52	22	30	336973.902	-0.053	66
37	28	10	36	27	10	234963.783	-0.159	89	57	52	5	56	51	5	364048.910	-0.085	70

Table 4

Observed transition frequencies (MHz) of various asymmetric isotopomers of chloroform in the ground vibrational state (e-c in MHz; w in kHz).

J	Ka	Kc	J	Ka	Kc	Exp.	e-c	w.	J	Ka	Kc	J	Ka	Kc	Exp.	e-c	w.
57	53	5	56	52	5	364928.584	-0.088	70	57	42	16	56	41	16	361484.021	0.060	67
57	51	6	56	50	6	363135.297	0.064	67	57	41	17	56	40	17	361590.159	0.072	68
57	51	7	56	50	7	363145.902	0.031	65	57	40	18	56	39	18	361679.171	0.066	67
57	50	7	56	49	7	362127.213	-0.026	65	57	38	19	56	37	19	361755.357	0.078	69
57	47	10	56	46	10	358890.193	-0.057	67	57	38	20	56	37	20	361821.635	0.049	66
57	46	11	56	45	11	359779.805	-0.133	80	57	36	22	56	35	22	361932.711	0.065	67
57	45	12	56	44	12	360577.064	-0.204	119	57	34	23	56	33	23	361980.138	-0.076	68
57	46	12	56	45	12	360749.447	0.100	72	57	33	24	56	32	24	362023.827	0.006	64
57	44	13	56	43	13	360962.081	0.028	65	57	32	25	56	31	25	362064.223	0.015	64
57	45	13	56	44	13	360986.023	0.034	65	57	32	26	56	31	26	362101.936	-0.030	65
57	43	14	56	42	14	361189.325	0.005	64	57	30	27	56	29	27	362137.454	-0.118	76
57	44	14	56	43	14	361191.907	0.035	65	57	29	29	56	28	29	362203.727	-0.090	70
57	43	15	56	42	15	361354.288	-0.087	70									

D ¹²C ³⁵Cl₂ ³⁷Cl

24	24	1	23	23	1	155504.530	-0.169	94	31	25	6	30	24	6	196439.984	-0.110	73
24	23	1	23	22	1	154658.635	-0.038	64	31	24	7	30	23	7	197057.286	0.031	63
24	23	2	23	22	2	154666.892	0.028	63	31	25	7	30	24	7	197256.197	-0.014	63
24	22	2	23	21	2	153731.799	-0.002	62	31	23	8	30	22	8	197343.627	0.018	63
24	22	3	23	21	3	153846.850	-0.016	63	31	22	9	30	21	9	197474.964	0.065	66
24	21	3	23	20	3	152604.949	-0.003	62	31	23	9	30	22	9	197476.747	-0.043	64
24	20	4	23	19	4	151967.595	-0.013	63	31	21	10	30	20	10	197557.601	0.076	67
24	21	4	23	20	4	153181.340	-0.037	63	31	21	11	30	20	11	197617.015	-0.049	64
24	19	5	23	18	5	152291.676	0.036	63	31	20	12	30	19	12	197662.521	0.092	69
24	20	5	23	19	5	152861.993	0.043	64	32	31	1	31	30	1	206562.494	0.085	68
24	18	6	23	17	6	152750.153	-0.021	63	32	32	1	31	31	1	207398.862	-0.091	69
24	19	6	23	18	6	152850.463	0.012	63	32	29	3	31	28	3	204791.913	0.052	65
24	17	7	23	16	7	152926.639	0.060	65	32	30	3	31	29	3	205717.073	0.008	63
24	18	7	23	17	7	152935.744	0.008	63	32	29	4	31	28	4	204869.883	0.032	63
24	16	8	23	15	8	153008.686	0.213	133	32	27	5	31	26	5	202607.290	-0.117	74
24	15	9	23	14	9	153060.411	0.060	65	32	28	5	31	27	5	204116.853	-0.007	63
24	14	10	23	13	10	153097.184	-0.013	63	32	27	6	31	26	6	203665.560	-0.003	62
24	13	11	23	12	11	153124.853	0.001	62	32	25	7	31	24	7	203305.163	-0.055	65
30	29	1	29	28	1	193593.813	0.348	*	32	26	7	31	25	7	203584.658	0.027	63
30	30	1	29	29	1	194431.141	-0.041	64	32	25	8	31	24	8	203689.735	-0.006	63
30	27	3	29	26	3	191770.867	-0.043	64	32	23	9	31	22	9	203804.851	0.015	63
30	28	3	29	27	3	192748.287	0.009	63	32	24	9	31	23	9	203807.999	-0.048	64
30	27	4	29	26	4	191918.380	0.062	65	32	23	10	31	22	10	203897.257	-0.084	68
30	25	5	29	24	5	189867.531	0.011	63	36	36	0	35	35	0	233321.188	-0.096	70
30	26	5	29	25	5	191245.743	0.021	63	36	35	1	35	34	1	232486.500	-0.014	63
30	25	6	29	24	6	190926.034	0.032	63	36	34	2	35	33	2	231642.659	0.043	64
30	23	7	29	22	7	190790.989	-0.043	64	36	34	3	35	33	3	231643.819	0.040	64
30	24	7	29	23	7	190929.133	0.050	64	36	33	3	35	32	3	230768.930	0.313	*
30	23	8	29	22	8	191041.385	-0.146	83	36	33	4	35	32	4	230787.484	-0.026	63
30	21	9	29	20	9	191140.804	0.124	76	36	32	4	35	31	4	229768.620	0.005	62
30	22	9	29	21	9	191141.707	-0.063	66	36	31	5	35	30	5	228496.523	-0.035	63
30	21	10	29	20	10	191214.596	-0.126	77	36	32	5	35	31	5	229945.226	-0.073	67
30	20	11	29	19	11	191268.525	0.080	68	36	30	6	35	29	6	227726.710	-0.082	68
31	30	1	30	29	1	200078.650	0.153	86	36	31	6	35	30	6	229262.733	0.053	65
31	31	1	30	30	1	200915.534	-0.056	65	36	29	7	35	28	7	228124.550	0.002	62
31	29	2	30	28	2	199223.879	-0.016	63	36	30	7	35	29	7	228940.106	0.035	63
31	28	3	30	27	3	198284.770	-0.033	63	36	29	8	35	28	8	228955.748	-0.002	62
31	29	3	30	28	3	199232.928	-0.068	66	36	28	8	35	27	8	228776.350	-0.037	63
31	26	5	30	25	5	196219.803	-0.059	65	36	28	9	35	27	9	229094.036	-0.038	64
31	27	5	30	26	5	197676.926	0.051	64	36	27	9	35	26	9	229072.319	0.121	75

Table 4

Observed transition frequencies (MHz) of various asymmetric isotopomers of chloroform in the ground vibrational state (e-c in MHz; w in kHz).

J	Ka	Kc	J	Ka	Kc	Exp.	e-c	w.	J	Ka	Kc	J	Ka	Kc	Exp.	e-c	w.
36	27	10	35	26	10	229221.191	-0.075	67	48	34	14	47	33	14	305454.837	0.065	66
36	26	10	35	25	10	229219.344	-0.060	65	48	33	15	47	32	15	305542.041	-0.034	63
36	25	11	35	24	11	229316.632	0.139	81	48	32	16	47	31	16	305613.669	-0.002	62
36	24	12	35	23	12	229388.369	0.050	64	48	31	17	47	30	17	305673.806	0.028	63
36	23	13	35	22	13	229444.201	0.048	64	48	30	18	47	29	18	305725.271	0.019	63
36	22	14	35	21	14	229489.066	0.043	64	48	29	19	47	28	19	305770.13	0.027	63
36	21	15	35	20	15	229526.042	-0.028	63	48	28	20	47	27	20	305809.836	0.025	63
36	20	16	35	19	16	229557.372	-0.013	63	57	57	1	56	56	1	369045.891	0.010	63
36	19	17	35	18	17	229584.409	-0.004	62	57	56	2	56	55	2	368218.716	0.063	66
36	18	18	35	17	18	229608.220	0.035	63	57	55	3	56	54	3	367388.486	0.069	66
36	17	19	35	16	19	229629.518	0.064	66	57	54	4	56	53	4	366552.533	-0.036	63
36	16	20	35	15	20	229649.007	0.222	146	57	53	5	56	52	5	365707.003	-0.021	63
36	15	21	35	14	21	229666.662	0.055	65	57	52	5	56	51	5	364844.231	-0.047	64
48	48	0	47	47	0	310963.256	-0.153	86	57	52	6	56	51	6	364845.231	-0.037	63
48	47	1	47	46	1	310132.826	-0.044	64	57	51	6	56	50	6	363946.933	-0.073	67
48	46	2	47	45	2	309298.204	0.072	67	57	51	7	56	50	7	363958.837	-0.047	64
48	45	3	47	44	3	308454.783	0.157	88	57	50	7	56	49	7	362951.366	0.012	63
48	44	4	47	43	4	307593.310	0.083	68	57	49	9	56	48	9	362214.596	-0.027	63
48	43	5	47	42	5	306686.079	0.031	63	57	48	9	56	47	9	360192.730	0.037	63
48	44	5	47	43	5	307595.733	0.020	63	57	48	10	56	47	10	361655.647	-0.015	63
48	42	6	47	41	6	305618.886	0.045	64	57	47	11	56	46	11	361523.030	0.019	63
48	43	6	47	42	6	306715.325	-0.066	66	57	46	12	56	45	12	361684.909	0.019	63
48	42	7	47	41	7	305845.467	-0.115	74	57	45	12	56	44	12	361536.507	0.067	66
48	41	7	47	40	7	304217.571	0.004	62	57	45	13	56	44	13	361914.878	0.012	63
48	41	8	47	40	8	305138.043	0.195	113	57	44	13	56	43	13	361894.720	0.005	63
48	40	8	47	39	8	303303.030	-0.065	66	57	44	14	56	43	14	362112.032	-0.020	63
48	40	9	47	39	9	304803.547	0.024	63	57	43	14	56	42	14	362110.021	0.074	67
48	39	9	47	38	9	303736.226	-0.150	85	57	42	15	56	41	15	362267.326	0.108	72
48	38	10	47	37	10	304566.002	-0.057	65	57	42	16	56	41	16	362391.376	0.003	62
48	39	10	47	38	10	304838.596	-0.042	64	57	41	17	56	40	17	362492.999	0.003	62
48	38	11	47	37	11	305024.497	-0.017	63	57	32	25	56	31	25	362947.584	-0.017	63
48	37	11	47	36	11	304985.025	0.299	*	57	32	26	56	31	26	362983.770	-0.047	64
48	37	12	47	36	12	305204.396	-0.050	64	57	30	27	56	29	27	363017.956	-0.012	63
48	36	12	47	35	12	305200.219	-0.042	64	57	27	30	56	26	30	363111.389	-0.050	64
48	35	13	47	34	13	305345.242	0.175	98	57	26	31	56	25	31	363140.449	-0.014	63

D ¹²C ³⁵Cl ³⁷Cl₂

25	25	1	24	24	1	159202.493	-0.031	56	36	34	2	35	33	2	227641.113	0.072	60
25	24	1	24	23	1	158367.475	-0.031	56	36	34	3	35	33	3	227642.111	0.038	56
25	24	2	24	23	2	158372.327	-0.150	83	36	33	3	35	32	3	226777.065	-0.147	81
25	23	3	24	22	3	157549.486	-0.070	59	36	32	5	35	31	5	225957.098	-0.090	63
25	22	4	24	21	4	156841.895	-0.101	65	36	31	6	35	30	6	225269.352	0.007	55
25	21	4	24	20	4	155544.750	-0.273	*	36	30	7	35	29	7	224932.674	0.008	55
25	20	5	24	19	5	155716.397	0.122	71	36	29	7	35	28	7	224082.271	-0.079	61
25	21	5	24	20	5	156451.303	-0.088	62	36	29	8	35	28	8	224938.396	0.022	55
25	20	6	24	19	6	156398.347	0.002	55	36	28	8	35	27	8	224744.248	0.016	55
25	19	6	24	18	6	156239.943	0.041	56	36	28	9	35	27	9	225074.986	0.034	56
25	18	7	24	17	7	156466.037	0.118	70	36	27	9	35	26	9	225050.684	-0.036	56
25	19	7	24	18	7	156482.515	0.011	55	36	27	10	35	26	10	225203.245	-0.034	56
25	17	8	24	16	8	156563.900	0.025	55	36	26	10	35	25	10	225201.167	-0.012	55
25	18	8	24	17	8	156564.984	-0.008	55	36	25	11	35	24	11	225299.711	0.078	61
25	16	9	24	15	9	156623.818	0.061	58	36	24	12	35	23	12	225372.363	0.094	63
25	15	10	24	14	10	156665.879	0.020	55	36	23	13	35	22	13	225428.651	0.008	55
25	14	11	24	13	11	156697.231	-0.054	57	36	22	14	35	21	14	225473.962	0.080	61
36	35	2	35	34	2	228476.373	0.048	57	36	21	15	35	20	15	225511.109	-0.070	59

Table 4

Observed transition frequencies (MHz) of various asymmetric isotopomers of chloroform in the ground vibrational state (e-c in MHz; w in kHz).

J	Ka	Kc	J	Ka	Kc	Exp.	e-c	w.	J	Ka	Kc	J	Ka	Kc	Exp.	e-c	w.
36	20	16	35	19	16	225542.673	0.017	55	71	55	16	70	54	16	442197.629	0.004	55
36	19	17	35	18	17	225569.680	-0.098	64	71	56	16	70	55	16	442208.161	0.154	86
36	18	18	35	17	18	225593.671	0.081	61	71	54	17	70	53	17	442430.485	0.099	64
36	17	19	35	16	19	225614.835	-0.021	55	71	55	17	70	54	17	442431.589	0.080	61
36	16	20	35	15	20	225634.247	0.099	64	71	54	18	70	53	18	442611.790	0.022	55
36	15	21	35	14	21	225651.896	-0.002	55	71	53	19	70	52	19	442760.223	0.052	57
48	47	1	47	46	1	304789.950	0.012	55	71	52	20	70	51	20	442885.269	0.038	56
48	46	2	47	45	2	303963.789	-0.039	56	71	51	21	70	50	21	442992.736	0.025	55
48	45	3	47	44	3	303129.204	0.108	67	71	49	22	70	48	22	443086.612	0.005	55
48	44	4	47	43	4	302277.079	-0.003	55	71	49	23	70	48	23	443169.782	-0.011	55
48	43	5	47	42	5	301382.207	0.145	81	71	47	24	70	46	24	443244.358	-0.045	57
48	44	5	47	43	5	302279.153	-0.080	61	71	47	25	70	46	25	443312.036	-0.027	55
48	42	6	47	41	6	300338.424	-0.167	95	71	45	26	70	44	26	443373.998	-0.039	56
48	43	6	47	42	6	301408.036	0.205	149	71	45	27	70	44	27	443431.260	-0.064	58
48	42	7	47	41	7	300542.572	0.147	81	71	44	28	70	43	28	443484.684	-0.041	56
48	41	7	47	40	7	298959.231	-0.455	*	71	43	29	70	42	29	443534.853	-0.037	56
48	40	9	47	39	9	299469.831	0.160	89	71	41	30	70	40	30	443582.327	-0.028	56
48	38	10	47	37	10	299188.363	-0.308	*	71	40	31	70	39	31	443627.501	-0.059	58
48	39	10	47	38	10	299488.856	-0.084	61	71	40	32	70	39	32	443670.903	0.028	56
48	38	11	47	37	11	299671.131	-0.074	60	71	38	33	70	37	33	443712.582	-0.030	56
48	36	12	47	35	12	299847.713	-0.108	67	71	38	34	70	37	34	443753.006	-0.028	56
48	37	12	47	36	12	299852.695	0.035	56	71	36	35	70	35	35	443792.347	-0.018	55
48	34	14	47	33	14	300106.100	-0.100	65	71	36	36	70	35	36	443830.769	-0.030	56
48	33	15	47	32	15	300194.451	0.009	55	71	34	37	70	33	37	443868.506	0.004	55
48	32	16	47	31	16	300266.729	0.038	56	71	34	38	70	33	38	443905.614	-0.003	55
48	31	17	47	30	17	300327.309	0.055	58	71	32	39	70	31	39	443942.287	0.016	55
48	30	18	47	29	18	300379.105	0.065	59	71	31	40	70	30	40	443978.569	-0.003	55
48	29	19	47	28	19	300424.081	-0.016	55	71	30	41	70	29	41	444014.637	0.021	55
48	28	20	47	27	20	300463.975	0.060	58	71	30	42	70	29	42	444050.408	-0.082	61
58	49	9	57	48	9	360327.675	0.013	55	71	29	43	70	28	43	444086.290	0.023	55
58	47	12	57	46	12	361486.032	0.062	58	71	28	44	70	27	44	444122.028	0.015	55
58	45	13	57	44	13	361682.363	-0.211	168	71	26	45	70	25	45	444157.835	0.046	57
58	46	13	57	45	13	361717.151	-0.123	71	71	26	46	70	25	46	444193.746	0.100	65
58	44	14	57	43	14	361924.292	-0.159	89	71	25	47	70	24	47	444229.662	0.030	56
58	45	14	57	44	14	361928.233	-0.114	68	71	23	48	70	22	48	444265.820	0.030	56
58	43	16	57	42	16	362229.194	-0.077	60	71	22	49	70	21	49	444302.176	0.018	55
58	42	17	57	41	17	362337.926	-0.041	56	71	21	50	70	20	50	444338.750	-0.020	55
58	41	18	57	40	18	362428.793	-0.015	55	71	21	51	70	20	51	444375.677	0.020	55
58	40	19	57	39	19	362506.259	-0.026	55	71	19	52	70	18	52	444412.860	0.011	55
58	38	20	57	37	20	362573.541	0.028	56	71	18	53	70	17	53	444450.419	0.049	57
58	38	21	57	37	21	362632.737	0.003	55	71	17	54	70	16	54	444488.268	0.024	55
58	36	22	57	35	22	362685.623	0.016	55	71	17	55	70	16	55	444526.509	0.016	55
58	36	23	57	35	23	362733.388	-0.002	55	71	16	56	70	15	56	444565.116	-0.020	55
58	35	24	57	34	24	362777.066	0.010	55	71	14	57	70	13	57	444604.125	-0.067	59
70	70	0	69	69	0	444890.147	0.032	56	71	14	58	70	13	58	444643.598	-0.079	61
71	71	0	70	70	0	451197.605	-0.027	56									

H ¹³C ³⁵Cl₂ ³⁷Cl

24	20	5	23	19	5	155038.780	-0.132	74	24	12	12	23	11	12	155332.360	0.031	55
24	19	6	23	18	6	155027.710	0.017	54	24	11	13	23	10	13	155350.450	0.019	54
24	17	7	23	16	7	155106.010	-0.135	76	35	34	2	34	33	2	229264.527	-0.115	68
24	18	7	23	17	7	155115.460	-0.021	54	35	33	2	34	32	2	228394.663	-0.004	54
24	15	9	23	14	9	155243.620	0.027	54	35	33	3	34	32	3	228396.501	-0.010	54
24	14	10	23	13	10	155281.600	0.085	61	35	32	3	34	31	3	227487.324	-0.045	55
24	13	11	23	12	11	155310.040	0.029	54	35	31	4	34	30	4	226421.201	0.044	55

Table 4

Observed transition frequencies (MHz) of various asymmetric isotopomers of chloroform in the ground vibrational state (e-c in MHz; w in kHz).

J	Ka	Kc	J	Ka	Kc	Exp.	e-c	unc.	J	Ka	Kc	J	Ka	Kc	Exp.	e-c	unc.
35	32	4	34	31	4	227515.608	-0.126	72	36	30	6	35	29	6	230942.558	0.067	58
35	31	5	34	30	5	226664.605	0.234	406	36	30	7	35	29	7	232190.811	0.038	55
35	30	5	34	29	5	225119.466	-0.062	57	36	29	7	35	28	7	231355.681	0.003	54
35	30	6	34	29	6	226015.296	0.062	57	36	29	8	35	28	8	232207.969	0.014	54
35	29	6	34	28	6	224540.516	-0.039	55	36	28	8	35	27	8	232024.751	-0.188	121
35	28	7	34	27	7	225084.969	-0.046	56	36	27	9	35	26	9	232328.159	-0.018	54
35	29	7	34	28	7	225753.488	0.039	55	36	28	9	35	27	9	232350.442	-0.007	54
35	27	8	34	26	8	225677.607	-0.027	54	36	26	10	35	25	10	232479.349	0.003	54
35	28	8	34	27	8	225804.942	-0.003	54	36	27	10	35	26	10	232481.188	-0.050	56
35	26	9	34	25	9	225931.913	-0.055	56	36	25	11	35	24	11	232579.353	0.175	104
35	27	9	34	26	9	225946.158	0.011	54	36	24	12	35	23	12	232653.098	-0.003	54
35	25	10	34	24	10	226065.773	0.055	56	36	23	13	35	22	13	232710.649	0.027	54
35	26	10	34	25	10	226066.829	-0.009	54	36	22	14	35	21	14	232756.904	0.006	54
35	24	11	34	23	11	226156.488	0.125	71	36	21	15	35	20	15	232795.313	0.157	88
35	23	12	34	22	12	226224.003	-0.014	54	36	20	16	35	19	16	232827.572	0.030	54
35	22	13	34	21	13	226276.888	0.023	54	36	19	17	35	18	17	232855.310	-0.230	327
35	21	14	34	20	14	226319.508	0.000	54	36	18	18	35	17	18	232880.265	0.057	57
35	20	15	34	19	15	226354.854	-0.003	54	36	17	19	35	16	19	232902.248	-0.073	59
35	19	16	34	18	16	226384.809	-0.050	56	36	16	20	35	15	20	232922.453	-0.004	54
35	18	17	34	17	17	226410.865	0.001	54	36	15	21	35	14	21	232941.017	-0.041	55
35	17	18	34	16	18	226433.840	0.002	54	36	14	22	35	13	22	232958.490	0.028	54
35	16	19	34	15	19	226454.508	0.019	54	36	13	23	35	12	23	232974.950	0.015	54
35	15	20	34	14	20	226473.263	-0.084	60	53	20	33	52	19	33	342662.500	-0.050	56
35	14	21	34	13	21	226490.767	-0.047	56	53	19	34	52	18	34	342688.080	0.090	62
35	13	22	34	12	22	226507.208	0.006	54	53	18	35	52	17	35	342713.150	-0.085	61
36	35	1	35	34	1	235837.187	0.068	58	53	17	36	52	16	36	342738.430	0.066	58
36	35	2	35	34	2	235837.228	0.067	58	53	15	38	52	14	38	342788.560	0.025	54
36	33	3	35	32	3	234068.991	-0.053	56	53	13	40	52	12	40	342838.930	-0.022	54
36	33	4	35	32	4	234088.689	0.019	54	53	12	41	52	11	41	342864.260	-0.102	64
36	32	4	35	31	4	233039.098	-0.002	54	53	10	43	52	9	43	342915.770	0.005	54
36	32	5	35	31	5	233222.234	-0.034	55	53	9	44	52	8	44	342941.870	0.053	56
36	31	6	35	30	6	232521.055	0.051	56									

H ¹³C ³⁵Cl ³⁷Cl₂

24	20	5	23	19	5	152290.630	-0.296	198	36	26	10	35	25	10	228351.979	0.149	97
24	19	6	23	18	6	152274.160	-0.166	101	36	27	10	35	26	10	228354.105	0.139	93
24	18	7	23	17	7	152361.460	-0.028	83	36	25	11	35	24	11	228453.084	0.064	85
24	17	7	23	16	7	152351.470	0.083	87	36	24	12	35	23	12	228527.722	-0.019	83
24	15	9	23	14	9	152490.880	0.070	86	36	23	13	35	22	13	228585.787	0.001	83
24	14	10	23	13	10	152529.310	0.221	123	36	22	14	35	21	14	228632.377	-0.038	84
24	13	11	23	12	11	152557.750	-0.059	85	36	21	15	35	20	15	228670.883	-0.023	83
36	36	1	35	35	1	232566.673	0.031	83	36	20	16	35	19	16	228703.388	-0.047	84
36	34	2	35	33	2	230857.296	-0.049	84	36	19	17	35	18	17	228731.542	0.036	83
36	35	2	35	34	2	231716.617	-0.001	83	36	18	18	35	17	18	228756.061	-0.130	93
36	33	3	35	32	3	229968.451	-0.094	88	36	16	20	35	15	20	228798.290	-0.056	84
36	34	3	35	33	3	230858.474	0.054	84	36	15	21	35	14	21	228817.050	0.205	115
36	33	4	35	32	4	229986.202	-0.014	83	36	14	22	35	13	22	228834.330	0.212	118
36	32	5	35	31	5	229125.276	-0.158	99	37	37	1	36	36	1	239023.100	0.008	83
36	31	6	35	30	6	228419.026	0.012	83	37	36	1	36	35	1	238173.408	-0.034	83
36	30	6	35	29	6	226834.280	-0.010	83	37	34	4	36	33	4	236444.381	0.005	83
36	30	7	35	29	7	228074.509	0.066	85	37	33	5	36	32	5	235573.800	0.071	86
36	29	8	35	28	8	228081.356	-0.047	84	37	32	6	36	31	6	234823.402	-0.020	83
36	28	8	35	27	8	227883.243	-0.085	87	37	31	6	36	30	6	233170.355	0.019	83
36	27	9	35	26	9	228197.355	-0.033	83	37	30	7	36	29	7	233361.898	-0.089	87
36	28	9	35	27	9	228222.130	0.067	85	37	29	8	36	28	8	234094.087	-0.032	83

Table 4

Observed transition frequencies (MHz) of various asymmetric isotopomers of chloroform in the ground vibrational state (e-c in MHz; w in kHz).

J	Ka	Kc	J	Ka	Kc	Exp.	e-c	w.	J	Ka	Kc	J	Ka	Kc	Exp.	e-c	w.
37	31	7	36	30	7	234409.085	0.045	84									
37	30	8	36	29	8	234371.623	-0.012	83									
37	29	9	36	28	9	234508.035	-0.085	87									
37	28	9	36	27	9	234470.164	0.047	84									
37	28	10	36	27	10	234649.852	0.079	86									
37	27	10	36	26	10	234646.283	0.052	84									
37	26	11	36	25	11	234757.925	0.070	86									
37	25	12	36	24	12	234839.512	0.067	85									
37	24	13	36	23	13	234902.473	-0.080	86									
37	23	14	36	22	14	234953.024	-0.071	86									
37	22	15	36	21	15	234994.665	-0.041	84									
37	21	16	36	20	16	235029.710	-0.073	86									
37	20	17	36	19	17	235059.991	0.013	83									
37	18	19	36	17	19	235110.210	0.113	90									
37	17	20	36	16	20	235131.540	0.022	83									
37	11	26	36	10	26	235234.280	-0.128	93									

Table 4

Measured transition frequencies (MHz) of various isotopomers of chloroform (e-c in MHz, w in kHz)

Table 5. Values of the C_0 axial rotational constant of the symmetric isotopomers (MHz):

	C_0 (a)	C_z (b)	C_0 (c)
$H^{12}C^{35}Cl_3$	1714.13	1713.36	1714.04
$H^{13}C^{35}Cl_3$	1714.22	1713.43	1714.11
$D^{12}C^{35}Cl_3$	1713.63	1712.80	1713.48
$H^{12}C^{37}Cl_3$	1620.87	1620.32	1620.95
$H^{13}C^{37}Cl_3$	1621.44	1620.93	1621.55
$D^{13}C^{37}Cl_3$	1621.41	1620.90	1621.53

(a) calculated from the I_0 experimental values.

(b) calculated from the zero-point I_z experimental values.

(c) C_z value corrected for the harmonic contribution of the vibration-rotation coupling constants.

Table 6. Structures of Chloroform (distances in Å, angles in degrees).

	$r(C-H)$	$r(C-Cl)$	$\angle(HCCl)$	$\angle(ClCCl)$
r_0	1.096 (3)	1.7609 (2)	107.81 (2)	111.08 (2)
r_{IE}	1.101 (4)	1.758 (1)	107.61 (14)	111.27 (14)
r_s	1.102	1.759	107.70	111.18
r_m^p	1.105 (7)	1.755 (2)	107.57 (22)	111.30 (20)
r_z	1.081 (2)	1.7658 (2)	108.27 (2)	110.65 (2)
r_e^a	1.078 (3)	1.761 (2)	108.27 (2)	110.65 (2)
r_e^b	1.081 (2)	1.757 (3)	108.02	110.89
r_e^c	1.080 (2)	1.760 (2)	108.23 (2)	110.68 (2)

a) extrapolated from the r_z structure.

b) *ab initio* structure, after offset correction for the distances.

c) combined fit, see text.

Table 7. Substitution Structure of Chloroform (Parent Species : CH³⁵Cl₃, all values in Å).

Method	Isotopomer	Atom	z^a	x^a	y^a	$r(\text{G-Cl})^b$	$r(\text{C-Cl})$
Kraitchman	CD ³⁵ Cl ₃	D	-1.5632				
Kraitchman	¹³ CH ³⁵ Cl ₃	C	-0.4617				
Kraitchman	CH ³⁵ Cl ₂ ³⁷ Cl	Cl _{ip}	0.0731	1.6756		1.6772	1.759
	$\sum m_i z_i = 0^c$	Cl _{ip}	0.0678			1.6772	1.758
Chutjian	CH ³⁷ Cl ₃	Cl _{ip}	d	1.6812		1.6812	1.743
Chutjian	CH ³⁵ Cl ³⁷ Cl ₂	Cl _{oop}	d	0.8468	1.4558	1.6841	1.746

a) z = symmetry axis, x = in-plane (ip) axis, y = out-of-plane (oop) axis

b) G = center of mass

c) first moment equation

d) imaginary value.

Table 8. *Ab Initio* MP2/cc-pVTZ and Experimental Structures of CH_nX_{4-n}, X = F, Cl ; n = 0-4 (distances in Å, angles in degrees).

	MP2/cc-pVTZ				Exp.				Ref.
	r(C-H)	r(C-X)	∠(HCX)	∠(XCX)	r(C-H)	r(C-X)	∠(HCX)	∠(XCX)	
CH ₄	1.0852	---	---	109.47	1.0858	---	---	109.47	63
CH ₃ Cl	1.0833	1.7781	108.63	110.30	1.0842(2)	1.7768(2)	108.72	110.21(3)	36
CH ₂ Cl ₂	1.0818	1.7678	108.19	112.49	1.085 (1)	1.7636(3)	111.96	112.25(3)	42
CHCl ₃	1.0810	1.7640	107.90	111.00	1.080 (2)	1.760 (2)	108.23	110.68(2)	this work
CCl ₄	---	1.7682	---	109.47	---	1.767 (2)	---	109.47	a
CH ₃ F	1.0868	1.3809	109.15	109.79	1.088 (2)	1.382 (1)	108.73		65
CH ₂ F ₂	1.0863	1.3545	108.74	108.75	1.084	1.351 (1)	108.9	108.49(6)	66
CHF ₃	1.0847	1.3333	110.37	108.56	1.085 (2)	1.328 (3)		108.6(3)	40, 67
CF ₄	---	1.3190	---	109.47	---	1.315 (2)	---	109.47	68

a) Extrapolated from the r_g value of Ref. (64).

Table 9. *Ab Initio* Structures of Chloroform (distances in Å, angles in degrees).

Method	Basis set	$r(\text{C-H})$	$r(\text{C-Cl})$	$\angle(\text{HCCl})$	$\angle(\text{ClCCl})$
HF	6-31G**	1.0727	1.7625	107.59	111.29
MP2	6-31G*	1.0860	1.7662	107.66	111.22
	6-31G**	1.0828	1.7654	107.55	111.32
	6-311G(d, p)	1.0840	1.7657	107.47	111.40
	6-311G+(d, p)	1.0846	1.7651	107.58	111.29
	6-311G(2d, p)	1.0826	1.7743	107.73	111.15
	6-311+G(2d, p)	1.0828	1.7741	107.73	111.15
	6-311+G(2df, p)	1.0813	1.7629	107.88	111.01
	6-311++G(3df, 2pd)	1.0829	1.7574	107.84	111.05
	cc-pVDZ	1.0963	1.7764	107.78	111.11
	AUG-cc-pVDZ	1.0939	1.7795	108.01	110.89
	cc-pVTZ	1.0810	1.7640	107.90	111.00
	AUG-cc-pVTZ	1.0819	1.7630	108.02	110.89
	B3LYP	6-31G*	1.0855	1.7878	107.51
6-311++G(3df, 2pd)		1.0806	1.7757	107.65	111.23
cc-pVTZ		1.0786	1.7813	107.68	111.20
QCISD	6-311G(d, p)	1.0840	1.7712	107.51	111.36

Conclusion générale.

Le but de ce travail était double. Il s'agissait d'une part de déterminer les coefficients d'élargissement par pression pour certaines transitions : $J=3\leftarrow 2$ de CO à 345,8 GHz, $J=8\leftarrow 7$ de N₂O à 200,9 GHz, $J=5_{1,4}\leftarrow 4_{2,2}$ de H₂¹⁶O à 325,8 GHz, $J=3_{1,3}\leftarrow 2_{2,0}$ de H₂¹⁸O à 203,4 GHz et $J=34_{2,32}\leftarrow 34_{1,33}$ de O₃ à 500,4 GHz, et ce dans le cadre d'un contrat avec l'Agence Spatiale Européenne (ESA), et d'autre part de procéder à l'étude des spectres millimétriques et submillimétriques des molécules de chloroforme et de cyanosilane, dans le but d'en déduire leurs structures moléculaires.

L'étude que nous avons réalisée pour l'ESA a été menée à son terme et les résultats obtenus satisfont aux critères nécessaires à l'étude future de l'atmosphère terrestre par exploration satellitaire, programmée pour l'an 2000. Les coefficients d'élargissement collisionnel et leur dépendance en température ont été obtenus avec des erreurs absolues suffisantes. L'intercomparaison des valeurs obtenues pour les transitions de CO et de O₃, avec celles issues de la spectroscopie à transformée de Fourier dans le domaine infrarouge (DLR⁽¹⁾), conforte les résultats qui ont fait l'objet d'un rapport auprès de l'ESA et ont permis d'améliorer le calcul des profils de concentration de ces molécules dans l'atmosphère (simulation réalisée par l'Ife⁽²⁾). Les coefficients d'élargissement collisionnel et de dépendance en température sont également en très bon accord avec les valeurs théoriques obtenues par R.R. Gamache et J.P. Bouanich. Lors de cette étude, nous avons été amenés à analyser de plus près la forme des profils d'absorption que nous avons observés. Nous avons procédé à une comparaison du profil expérimental avec différents profils théoriques. Cette analyse a mis en évidence d'une part la limite de certaines approches de la forme de Voigt et d'autre part, un phénomène de rétrécissement de Dicke de la forme de raie pour les transitions de CO, N₂O et O₃. Cependant, l'interprétation des résultats obtenus pour ce dernier n'est pour le moment pas satisfaisante et une étude future du phénomène à l'aide de modèles incluant à la fois l'effet de diffusion et de dépendance en vitesse du taux de relaxation serait nécessaire.

Le spectromètre, mis en œuvre pour cette étude, permet une analyse des profils d'absorption sur une gamme de température assez large ; comprise entre -40°C et +90°C. Sa conception a abouti

(1) Institut für Optoelectronik, Deutsche Forschungsanstalt für Luft- und Raumfahrt (Munich).

(2) Institut of Remote Sensing (Brème).

également un très bon rapport signal sur bruit des profils de raie expérimentaux, ce qui permet l'observation d'effet de rétrécissement du profil de Voigt (transitions de CO, N₂O et O₃). En complément, le programme d'acquisition réalisé sous Labview ainsi que le logiciel d'ajustement des formes de Voigt et de Galatry forment un ensemble d'outils nécessaire aux futurs projets du laboratoire. Ils sont actuellement utilisés pour l'analyse de profils d'absorption de nitriles et d'oxydes d'azote dans les cadres respectifs d'un Programme National de Planétologie (PNP) et de Chimie Atmosphérique (PNCA).

L'analyse des spectres de rotation du chloroforme CHCl₃, du cyanosilane SiH₃CN et de leurs espèces isotopiques, entre 150 GHz et 400 GHz, a permis d'obtenir des constantes rotationnelles et de distorsion centrifuge précises. Ce travail permettra l'identification prochaine des spectres infrarouges de ces deux molécules, en cours d'analyse. Ceux ci sont, dans le cas de SiH₃CN, difficiles à analyser à cause de la présence d'un niveau de vibration bas en énergie ($\nu_8=1$), qui rend les spectres infrarouges assez denses. Dans le cas du chloroforme c'est la faible intensité de la bande ν_5 qui rend son analyse délicate. D'autre part, l'ensemble des résultats expérimentaux, nous a permis de déterminer pour ces deux molécules une structure géométrique à l'équilibre fiable.

