

50-376

N° d'ordre 269

1971

84

50376

1971

84

# THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES  
ET DES TECHNIQUES DE LILLE

*pour obtenir le grade de*

DOCTEUR DE SPÉCIALITÉ  
en OPTIQUE et PHYSIQUE MOLÉCULAIRE

par

**Jacques THIBAUT**



**Double irradiation Infra-Rouge-Hertzien  
appliquée à l'étude de la  
relaxation dans un gaz**



*Soutenu le 9 Juillet 1971, devant la COMMISSION D'EXAMEN*

Jury :	M. SCHILTZ	Président
	M. WERTHEIMER	Rapporteur
	M. MACKE	Examineur
	M. UEBERSFELD	Invité



Mme SCHWARTZ Marie-Hélène	Mathématiques
M. TILLIEU Jacques	Physique Théorique
M. TRIDOT Gabriel	Chimie Minérale Appliquée
M. VAILLAND Jean	Mathématiques
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. VIVIER Emile	Biologie Animale
M. WATERLOT Gérard	Géologie et Minéralogie
M. WERTHEIMER Raymond	Physique Générale

PROFESSEURS A TITRE PERSONNEL

M. DELHAYE Michel	Physiologie Animale
M. FLATRES Pierre	Chimie Physique et Minérale 1er cycle
M. LEBRUN André	Géographie
M. LINDER Robert	Electronique
M. LUCQUIN Michel	Botanique
M. PARREAU Michel	Chimie Physique
M. PRUDHOMME Rémy	Mathématiques
M. SAVART Jean	Sciences Economiques
M. SCHALLER François	Chimie Générale
M. SCHILTZ René	Zoologie
	Physique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. BELLET Jean	Physique
M. BODARD Marcel	Biologie Végétale
M. BOILLET Pierre	Physique
M. DERCOURT Jean-Michel	Géologie
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
Mme MARQUET Simone	Mathématiques
M. PROUVOST Jean	Minéralogie

MAITRES DE CONFERENCES (et chargés des fonctions)

M. ADAM Michel	Economie Politique
M. ANDRE Charles	Mathématiques et Statistiques
M. ANGRAND Jean-Pierre	Géographie
M. AUBIN Thierry	Mathématiques Pures
M. BEGUIN Paul	Mécanique des Fluides
M. BILLARD Jean	Physique
M. BKOUCHE Rudolphe	Mathématiques
M. BOILLY Bénoni	Zoologie
M. BONNEMAIN Jean-Louis	Biologie Végétale
M. BONNOT Ernest	Biologie Végétale
M. BRIDOUX Michel	Chimie
M. BRUYELLE Pierre	Géographie et Aménagement Spatial
M. CAPURON Alfred	Biologie Animale
M. CARREZ Christian	Analyse Numérique
M. CHOQUET Marcel	Biologie Appliquée
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. CORTOIS Jean	Physique

M. COULON Jean-Paul	Electrotechnique
M. DEBRABANT Pierre	Instrumentation Physique
M. ESCAIG Bertrand	Physique
Mme EVA ED Micheline	Chimie
M. FAUDREBE Jacques	Psychophysiologie
M. FONTAINE Jacques	Génie Electrique
M. FROELICH Daniel	Chimie
M. GAMBLIN André	Géographie
M. COPILOT Rémi	Mathématiques
M. GASCHEIN Gabriel	Sociologie
M. GOURMAND Pierre	Chimie
M. GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M. JACQUEMONT	Mathématiques
M. GUILBERT Marie	Physiologie Animale
M. HERMAN Maurice	Physique
M. HUARD DE LA MARRE Pierre	Mathématiques Appliquées
M. JOLY Robert	Biologie (Amiens)
M. JOURNEL Gérard	Physique Appliquée
Mlle KOSMANN Yvette	Mathématiques
M. LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie Générale
M. LACOSTE Louis	Biologie Végétale
M. LANDAIS Jean	Chimie Organique
M. LAURENT François	Automatique
M. LAVAGNE Pierre	Gestion
Mlle LEGRAND Solange	Mathématiques
M. LEHMANN Daniel	Mathématiques
Mme LEHMANN Josiane	Mathématiques
M. LENTACKER Firmin	Géographie et Aménagement Spatial
M. LEROY Jean-Marie	Chimie
M. LEROY Yves	Electronique
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique
M. LOUAGE Francis	Mesures Industrielles
M. LOUCHEUX Claude	Chimie Macromoléculaire
M. MAES Serge	Physique
Mme MAILLET Monique	Sciences Economiques
M. MAIZIERES Christian	Automatique
M. MALAUSSENA Jean-Louis	Sciences Economiques
M. MESSELYN Jean	Physique
M. MIGEON Michel	Instrumentation Chimique
M. MONTEL Marc	Physique
M. MONTUELLE Bernard	Biologie Végétale
M. MUSSCHE Guy	Economie et Sociologie d'Entreprises
M. NICOLE Jacques	Chimie Analytique
M. OUZIAUX Roger	Construction Mécanique
M. PANET Marius	Physique Industrielle
M. PAQUET Jacques	Géotechnique
M. PARSY Fernand	Mathématiques Appliquées
M. PONSOLLE Louis	Chimie (Valenciennes)
M. POVY Jean-Claude	Automatique non linéaire
M. RACZY Ladislas	Physique Industrielle et Radioélectricité
Mme RENVERSEZ Françoise	Sciences Economiques
M. ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M. ROYNETTE Bernard	Mathématiques
M. SALMER Georges	Radio-Electricité et Electronique

M. SEGUIER Guy	Electronique
M. SIMON Michel	Psychologie
M. SMET Pierre	Physique
M. SOMME Jean	Géographie
Mle SPIK Geneviève	Chimie Biologique
M. THOMAS Daniel	Chimie Minérale Appliquée
M. TOULOTTE Jean-Marc	Informatique
M. TREANTON Jean-René	Psychologie
M. VANDORPE Bernard	Chimie Minérale
M. VILETTE Michel	Génie Mécanique
M. WATERLOT Michel	Géologie
Mme ZINN JUSTIN Nicole	Mathématiques

*A mes Parents*

*A ma Femme*

TABLE DES MATIERES

---

<i>INTRODUCTION</i>	1
<i>I – POSITION DU PROBLEME</i>	2
<i>II – DISPOSITIF EXPERIMENTAL</i>	4
A– INSTALLATION INFRA-ROUGE	4
B– LE GUIDE D'ONDE	5
C– INSTALLATION HYPERFREQUENCE	6
<i>III – ETUDES PRELIMINAIRES SUR LE BROMURE DE METHYLE</i>	9
<i>IV– LE MOLECULE DE PROTOXYDE D'AZOTE</i>	11
A– NIVEAUX D'ENERGIE DE LA MOLECULE DE PROTOXYDE D'AZOTE	11
B– ETUDE EXPERIMENTALE EN FONCTION DE LA PRESSION	13
1) Pressions supérieures à 1 Torr	13
2) Pressions inférieures à 1 Torr	13
C– INTERPRETATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX	14
1) Pressions supérieures à 1 Torr	14
2) Pressions inférieures à 1 Torr	20
<i>V– LA MOLECULE DE BROMURE DE METHYLE</i>	25
A– RECHERCHE DES COINCIDENCES	25
B– RESULTATS EXPERIMENTAUX	26
1) Pressions élevées	26
2) Pressions faibles	28
C– INTERPRETATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX	30
<i>CONCLUSION</i>	32
<i>ANNEXE</i>	33

-----

## INTRODUCTION

L'étude des phénomènes liés à l'interaction d'un gaz soumis à deux rayonnements, l'un infra-rouge, l'autre hertzien, correspondant à deux transitions, respectivement de vibration rotation et de rotation pure, de ce gaz, est récente puisque ce n'est qu'en 1967 que A.M. RONN et D.R. LIDE publiaient les premiers travaux sur ce sujet. Ces expériences constituent un prolongement logique aux études de double irradiation dans le domaine hertzien, en particulier dans le cadre d'une meilleure connaissance des mécanismes de relaxation dans les gaz.

Après un paragraphe consacré à l'installation expérimentale propre à ce genre de manipulations, nous décrivons nos observations qui ont portées sur le protoxyde d'azote et le bromure de méthyle. Les sources infra-rouge étant respectivement le laser à protoxyde d'azote et le laser à gaz carbonique.

Le premier cas présente l'avantage de disposer du même gaz dans le laser et dans la cellule d'absorption. Le protoxyde d'azote est alors irradié à la fréquence exacte de ses transitions, mais pour cette molécule qui est une toupie linéaire la valeur de B est voisine de 12,5 GHz, les niveaux de rotation se séparent très fortement quand la valeur de J augmente et les limites de nos possibilités expérimentales en hyperfréquence sont très rapidement atteintes. D'autre part l'émission infra-rouge ayant lieu entre deux états excités de vibration rotation, l'énergie de l'état le plus bas étant supérieure à  $1000 \text{ cm}^{-1}$ , sa population est trop faible pour permettre une étude des transitions de rotation de cet état.

Le deuxième cas pose le problème essentiel de la coïncidence, c'est-à-dire le recouvrement en fréquence de la raie d'absorption étudiée du bromure de méthyle et de la raie d'émission du laser à gaz carbonique.

Bien que ces deux dispositions soient différentes, les signaux détectés présentent une certaine analogie mais nous verrons que les mécanismes qui en sont la cause ne sont pas nécessairement comparables.

Après une description des signaux hyperfréquence enregistrés, nous proposons une explication qualitative pour chacune des dispositions étudiées.

## I - POSITION DU PROBLEME

Par analogie avec les expériences de double irradiation hertzien - hertzien, nous appellerons fréquence de pompe l'émission infra-rouge et fréquence de sonde la fréquence hertzienne.

Pour avoir quelques chances de succès, les études de double irradiation avec observation en ondes hertziennes et pompage en infra-rouge supposent un rayonnement de pompe de faible largeur spectrale associée à une puissance d'émission importante.

Dans le domaine infra-rouge qui est celui de la transition de pompe, les sources classiques, peu nombreuses, ont pour la plupart des spectres très larges, ce qui ramène la puissance disponible par unité spectrale à des valeurs très faibles. Ces rayonnements ont, de part la nature même de ces sources des étendues de faisceaux difficilement compatibles avec une introduction et une propagation convenable dans un guide d'onde hyperfréquence.

Seul un laser évite ces inconvénients et répond aux exigences demandées. En effet, mis à part la faible divergence du faisceau qui facilite son utilisation, l'émission est pratiquement monochromatique à l'intérieur d'un profil de gain (inférieure en largeur à quelques centaines de kHz) et la puissance disponible sur cette faible étendue spectrale peut atteindre plusieurs watts. Le laser à gaz carbonique dont le domaine d'émission est voisin de  $1000 \text{ cm}^{-1}$  présente un dernier avantage qui est lié cette fois à l'étude hyperfréquence. Sans entrer dans le détail du processus d'interaction infra-rouge molécule, et si nous supposons que globalement ce processus fait intervenir le niveau fondamental et un niveau vibrationnellement excité de la molécule, la mise en évidence des modifications de population dans cet état excité situé vers  $1000 \text{ cm}^{-1}$  dans l'échelle des énergies peut, dans certaines conditions, être envisagée par l'étude des transitions de rotation qui ne sont pas trop défavorisées par le facteur de Boltzmann correspondant à la température ordinaire.

Nous venons de résumer les différents avantages offerts par le choix du laser à gaz carbonique en tant que rayonnement de pompe. Il n'en subsiste pas moins une limitation essentielle pour le genre d'études entreprises : Les fréquences d'émission accessibles ne couvrent qu'une partie très réduite du spectre. Les différentes raies de ce laser sont distantes d'environ  $2 \text{ cm}^{-1}$ , ce qui correspond à 60 GHz, alors que la largeur de la courbe de gain n'atteint que quelques dizaines de MHz. Cette remarque conditionne une partie importante des caractéristiques de la molécule étudiée.

Dans le domaine infra-rouge, nous pouvons estimer les largeurs Doppler des raies à 60 MHz pour une molécule de masse moléculaire 10 et 20 MHz pour une masse moléculaire de 100. Fixons-nous 60 MHz ( $2/1000 \text{ cm}^{-1}$ ) comme ordre de grandeur de la distance maximale entre une raie d'émission du laser et une raie d'absorption du gaz nécessaire à l'obtention d'un effet résonant. Cette distance correspond à un recouvrement partiel de ces deux raies. Pour que la lecture des spectres nous donne le renseignement souhaité, il faut que leur précision soit supérieure au  $1/1000 \text{ cm}^{-1}$ . A quelques rares exceptions près, aux environs de  $1000 \text{ cm}^{-1}$  les erreurs de pointé sont en général de l'ordre de  $5/100 \text{ cm}^{-1}$ . La simple confrontation des tables de mesure des raies de certaines molécules avec celles du laser à gaz carbonique ne peut être déterminante pour notre sélection. Une étude expérimentale systématique est indispensable pour affirmer ou non l'existence d'une coïncidence entre une raie d'émission du laser et une raie d'absorption du gaz étudié.

Une dernière condition doit être prise en considération. La coïncidence doit être non seulement la meilleure possible mais aussi la plus favorable, c'est-à-dire relative à une transition entre l'état fondamental et un état excité, qui soit intense. Dans les spectres infra-rouges, pour une branche de raies de rotation-vibration donnée, les transitions les plus importantes, pour les toupies symétriques, correspondent généralement à des valeurs de  $J$  égales ou supérieures à 20. Dans le spectre de rotation pure, ces niveaux sont à des fréquences difficilement accessibles avec le matériel hyperfréquence habituel et l'étude du niveau de départ de la pompe n'est pratiquement pas possible. Nous sommes obligés dans ce cas de limiter l'observation aux différentes relaxations induites par le pompage. Par contre, si la valeur de  $J$  correspondant à un des niveaux de la transition en résonance avec la pompe est plus faible, l'étude de la modification de population d'un de ces niveaux devient directement accessible.

Nous voyons donc que le choix du laser comme source de pompe présente de réels avantages de puissance et de monochromaticité mais qu'il impose dans le cadre d'une étude de double irradiation un certain nombre d'exigences qui ne sont d'ailleurs pas encore toutes résolues.

A toutes ces caractéristiques imposées au gaz et nécessaires à son interaction avec le rayonnement infra-rouge s'ajoutent celles relatives à son interaction avec le rayonnement hyperfréquence. En particulier, la molécule étudiée doit présenter un moment dipolaire suffi-

sant à la mise en évidence des variations d'intensité de raies traduisant les modifications de population de certains niveaux. D'autre part le spectre de la molécule doit permettre l'observation de plusieurs transitions dans le domaine des fréquences qui nous est accessible avec les techniques habituelles du laboratoire.

A.M. RONN et D.R. LIDE [1] ont montré que ces exigences sont partiellement satisfaites pour la transition P 20 du laser à gaz carbonique et la transition  $P_{P_1}$  (9) du bromure de méthyle : le niveau de départ de la transition résonant avec la pompe étant le niveau  $J=9$ ,  $K=1$  de l'état fondamental de la molécule.

## *II – DISPOSITIF EXPERIMENTAL*

---

Dans l'installation complète, nous distinguons essentiellement trois parties :

- L'installation infra-rouge
- Le guide d'onde
- L'installation hyperfréquence

### *A – INSTALLATION INFRA-ROUGE*

---

La source infra-rouge est un laser à gaz carbonique dont la description complète figure dans le rapport de J. HOURIEZ [2]. Rappelons simplement que ce laser émet sur une centaine de raies comprise entre 9 et 11  $\mu$ . La puissance maximale disponible est de quelques dizaines de watts. La même installation permet un effet laser sur le protoxyde d'azote. Le nombre de raies d'émission est alors moins important et leurs intensités notablement plus faibles. Pour sélectionner les différentes raies, l'accord de la cavité est modifié par la rotation, soit d'un réseau, soit d'un miroir placé derrière un prisme de déviation. La fréquence peut être balayée dans les limites du contour d'émission d'une raie par variation de la longueur géométrique de la cavité à l'aide d'une céramique piézoélectrique. La stabilité relative de cette fréquence est voisine de  $2 \cdot 10^{-8}$ . Le rayonnement de pompe est modulé mécaniquement par tout ou rien (six fréquences comprises entre 18,75 et 225 Hz). Dans un premier temps, le modulateur a été installé à proximité de l'entrée du guide d'onde. Le trou de couplage à l'entrée de ce guide n'est pas sous coupure pour le rayonnement hertzien qui est alors

réfléchi sur les pales du disque. La modulation induite par cette réflexion sur le signal de sonde est très importante et ne permet plus la détection des signaux de double irradiation. Le modulateur a donc été installé dans la cavité ce qui a pour effet de diminuer très fortement les temps de commutation de la pompe pour une fréquence de hachage donnée et une même vitesse de rotation du disque ( figure 1 ), mais alors apparaît à la mise en marche un régime transitoire. Le contrôle de l'émission infra-rouge est réalisé à l'aide d'un monochromateur ( HUET M65 ) suivi d'un détecteur ( Ge — Au de la C.S.F. ) refroidi à l'azote liquide.

## B — LE GUIDE D'ONDE

---

La cellule où a lieu l'interaction doit permettre la propagation de deux rayonnements dont les fréquences sont très différentes et les problèmes posés sont doubles. Cette cellule est constituée par un guide d'onde de la bande X ( RG 52 U ). Sa longueur totale est de 11 mètres et pour des questions d'encombrements, elle est composée de trois tronçons rectilignes disposés en forme de U ( figure 2 ). La liaison entre ces tronçons est réalisée par des coudes à pans coupés dorés intérieurement pour réfléchir convenablement le rayonnement infra-rouge. D'autre part, la divergence du faisceau laser est telle que 3 mètres après son introduction, il occupe toute la section du guide. Pour limiter les pertes au niveau des réflexions sur les parois, l'alignement optique et les surfaces intérieures de la cellule ont été particulièrement soignés. Le mélange et la séparation des deux rayonnements s'opère sur des coudes à pans coupés fermés par une fenêtre en chlorure de sodium ( figure 3 ). L'angle d'incidence du rayonnement infra-rouge sur ces fenêtres est de  $45^\circ$  alors que l'angle de Brewster est de  $58^\circ$ . Il en résulte une réflexion partielle de 10 % pour les deux faces. L'onde hyperfréquence introduite dans le coude est par contre réfléchi sur la fenêtre avec une atténuation de 3 db. Nous avons limité cette atténuation à 1,5 db en collant sur le chlorure de sodium une mince lame de cuivre percée d'un trou circulaire de 6 mm de diamètre. Au niveau du coude de sortie, le faisceau infra-rouge occupe toute la section du guide et l'atténuation n'a pas pu être limitée. Ainsi constituée, l'atténuation totale de la cellule pour l'onde hyperfréquence est inférieure à 8 db. Ce mode de couplage adopté aussi bien en mélange qu'en séparation permet un contrôle de la puissance de pompe après traversée de la cellule. Il est à noter qu'aucune modification de sensibilité de l'antenne détectrice causée par une densité importante de rayonnement infra-rouge réfléchi sur la fenêtre de sortie n'a été décelée.

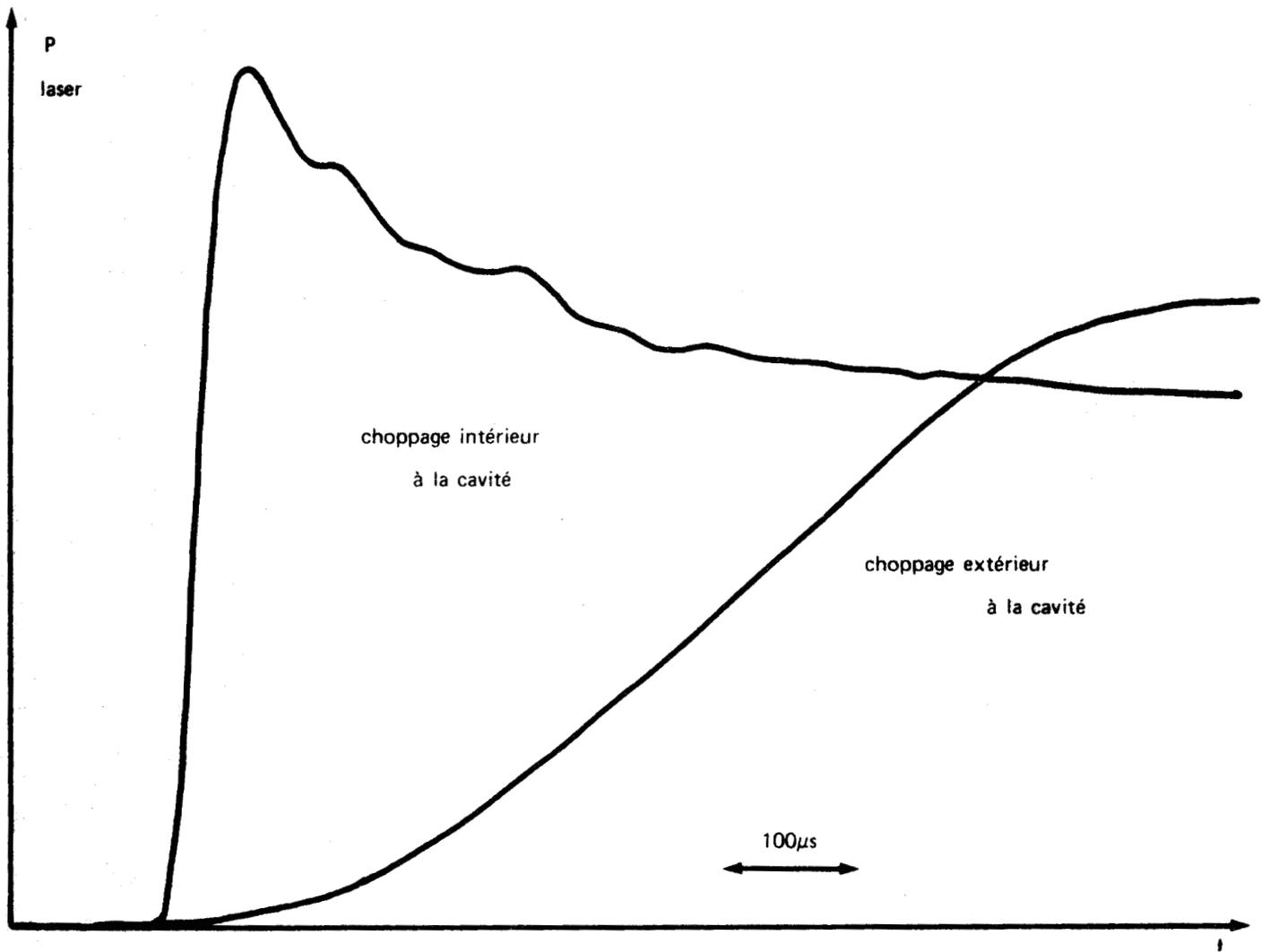
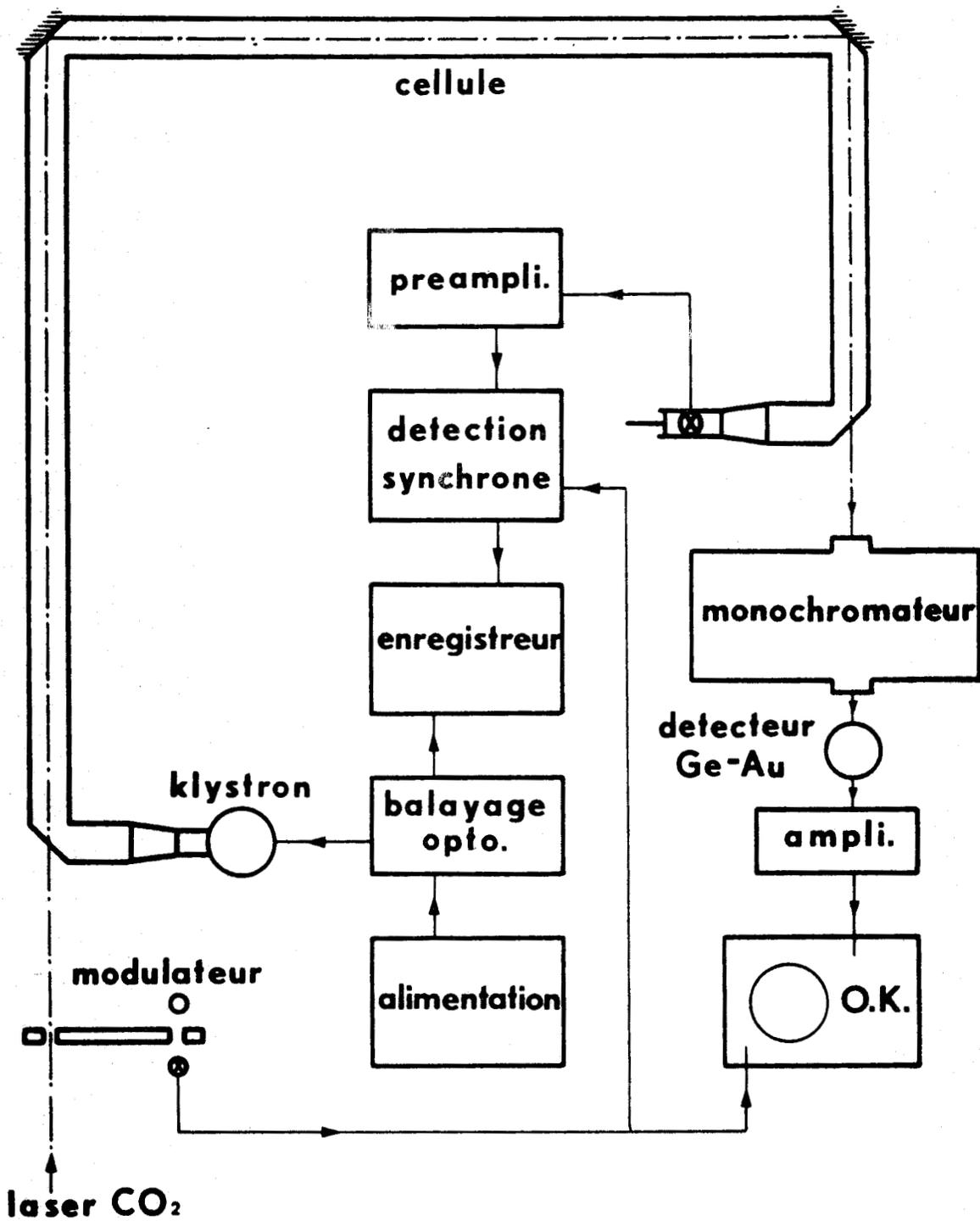
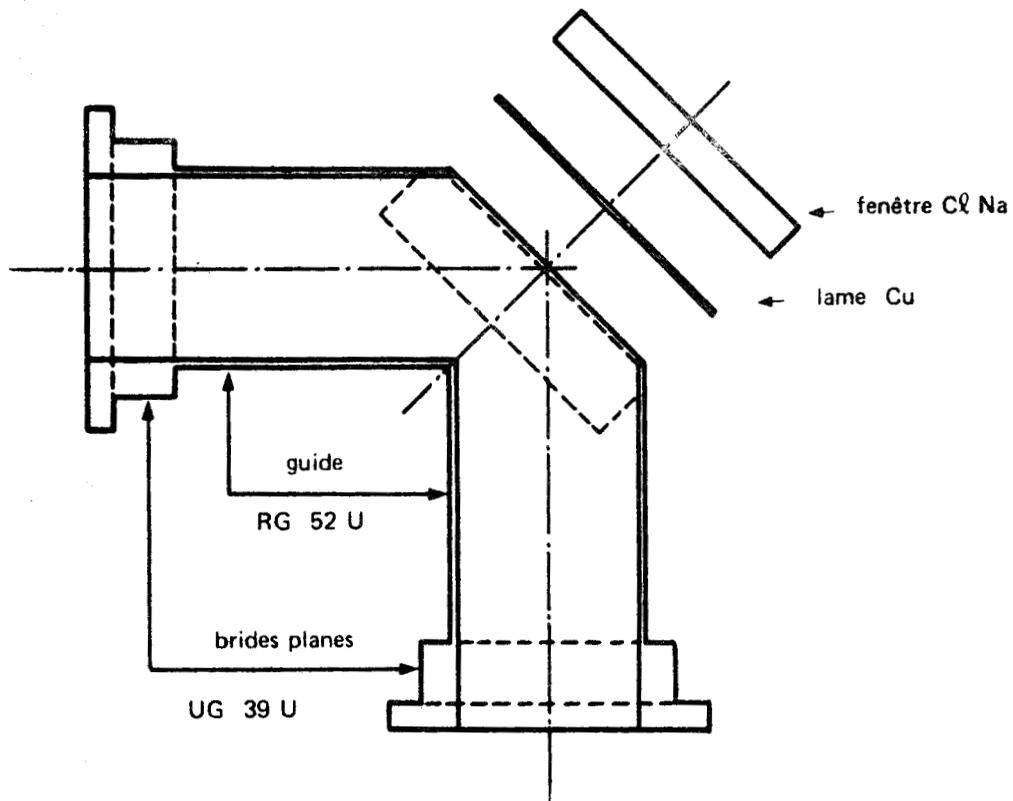


Figure 1: Temps de commutation de la pompe.



**Figure 2:** Disposition de l'installation expérimentale.



**Figure 3** : Coude à pan coupé utilisé pour le mélange des rayonnements infra-rouge et hyperfréquence.

Le gaz étudié est introduit par un sas près du coude d'entrée de la cellule. Le groupe de pompage est disposé à l'autre extrémité. Un robinet pointeau rend possible un écoulement permanent. Dans ces conditions, la pression et les amplitudes des deux rayonnements ont le même sens de variation le long de la cellule.

L'emploi de jauges électriques de type Pirani utilisées pour la mesure de la pression ne s'est pas avéré satisfaisant. Avec les gaz étudiés ( $N_2O$  et  $CH_3 Br$ ), elles ne sont ni justes, ni fidèles, ceci ayant probablement pour origine la pollution du filament. Une jauge de MacLeod leur a été substituée.

### C — INSTALLATION HYPERFREQUENCE

-----

Les premières expériences ont été réalisées avec le montage indiqué par la figure 2. Les transitions de rotation du bromure de méthyle observées correspondent à  $J=2 \rightarrow 3$  et  $J=3 \rightarrow 4$ . Les sources utilisées sont des klystrons Varian (type VC 705) et BVA (type 55). La fréquence de sonde est balayée par l'application d'une tension variable sur le réflecteur du klystron. Cette tension de balayage de quelques volts doit être superposée à la tension de quelques milliers de volts de la cavité et la transmission s'effectue à l'aide d'un dispositif opto-électronique [3] qui présente plusieurs avantages. Sa bande passante s'étend du continu jusque 50 kHz. Il transmet directement les signaux de commande sur le réflecteur du klystron ce qui élimine les bandes latérales dues à l'oscillateur 100 kHz dans le cas d'une transmission par transformateur et supprime la constante de temps dans le cas d'une transmission par condensateur. Il transmet donc avec une très bonne qualité les tensions basses fréquences nécessaires au balayage lent de la source. Ce dispositif expérimental convient pour l'observation directe des spectres de rotation. De plus il nous a permis d'effectuer les premières études qui ont été réalisées dans un domaine de pressions élevées, domaine pour lequel l'instabilité en fréquence des sources est faible devant les largeurs de raies. Aux basses pressions, l'instabilité à moyen et à long terme de ces sources n'est plus négligeable lorsque celles-ci sont libres ou très lentement balayées. Nous les avons donc asservi par une chaîne de stabilisation à deux étages. Un synthétiseur Rhode et Schwarz piloté par le quartz étalon du laboratoire fournit une fréquence  $F_{XUC}$  comprise entre 470 et 1000 MHz par points discrets séparés de 10 MHz. Le premier étage est constitué par un carnotron Varian (bande 4 — 8 GHz). Le battement compris entre 29 et 31 MHz issu d'un multiple de  $F_{XUC}$  et de la fréquence du carnotron est envoyé sur un synchronisateur de phase Hewlett Packard (type 2050 A) qui asservit la phase de ce battement sur celle d'un signal externe ou interne. Le signal de correction est appliqué à la ligne du carnotron.

La difficulté est ici d'adapter les impédances. Le signal de correction est issu dans ce cas d'un circuit haute impédance et il doit être appliqué à basse impédance. L'adaptation a été réalisée suivant le schéma de la figure 4. Le deuxième étage est basé sur le même principe. Le battement voisin de 30 MHz obtenu par mélange de la fréquence du klystron à stabiliser avec un multiple de la fréquence carcinotron est envoyé dans un deuxième synchriminateur de phase (Schomandi FDS 30) qui injecte sur le réflecteur du klystron une tension de correction proportionnelle à l'écart de phase entre le battement externe et une fréquence de comparaison. L'ensemble de cette chaîne de stabilisation est représenté sur la figure 5.

Le balayage du klystron ainsi stabilisé peut donc se faire au niveau, soit du synthétiseur XUC par addition d'un interpolateur vobulable, soit du premier battement (Dymec), soit du second (Schomandi). Les excursions obtenues dépendent des rangs d'harmoniques utilisés. Une valeur moyenne de ces excursions est donnée dans le tableau ci-dessous, pour une variation de 1 kHz de l'oscillateur à fréquence variable.

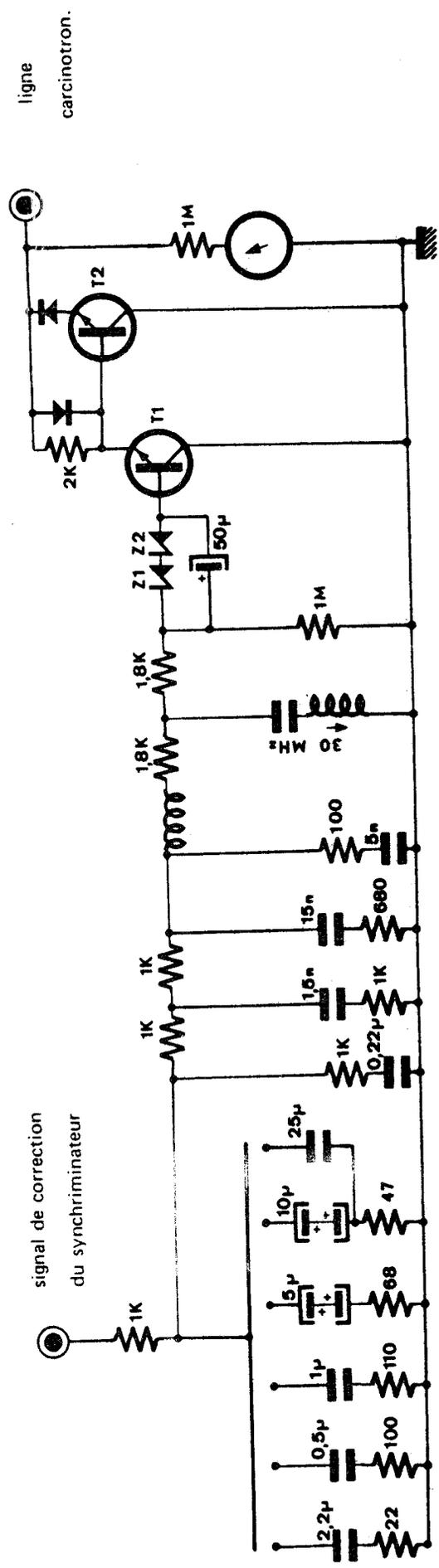
Niveau d'injection de L.O.F.V. à 30 MHz	Synthétiseur XUC	Synchriminateur Dymec	Synchriminateur Schomandi
Excursion possible autour de 57 GHz	75 kHz	9,5 kHz	1 kHz
Excursion possible autour de 76 GHz	100 kHz	12,5 kHz	1 kHz

Toutes les fréquences intervenant dans la chaîne sont synthétisées à l'exception de celle qui permet le balayage. La stabilité relative de l'ensemble est donc d'autant meilleure que la fréquence variable intervient avec un rang d'harmonique plus faible. Dans de telles conditions l'exploration est très réduite, ce qui est bien adapté à une étude fine de forme de raie, mais alors pour que le spectre puisse être couvert dans son entier, il faut ajouter à la fréquence du XUC celle d'un interpolateur

Les résistances sont notées en Ohms  
 et les capacités en Farads

- T 1 : BS X 21
- T 2 : 2N3055
- Z 1 : IN766/3
- Z 2 : IN765/2

Figure 4 : Adaptateur d'impédance



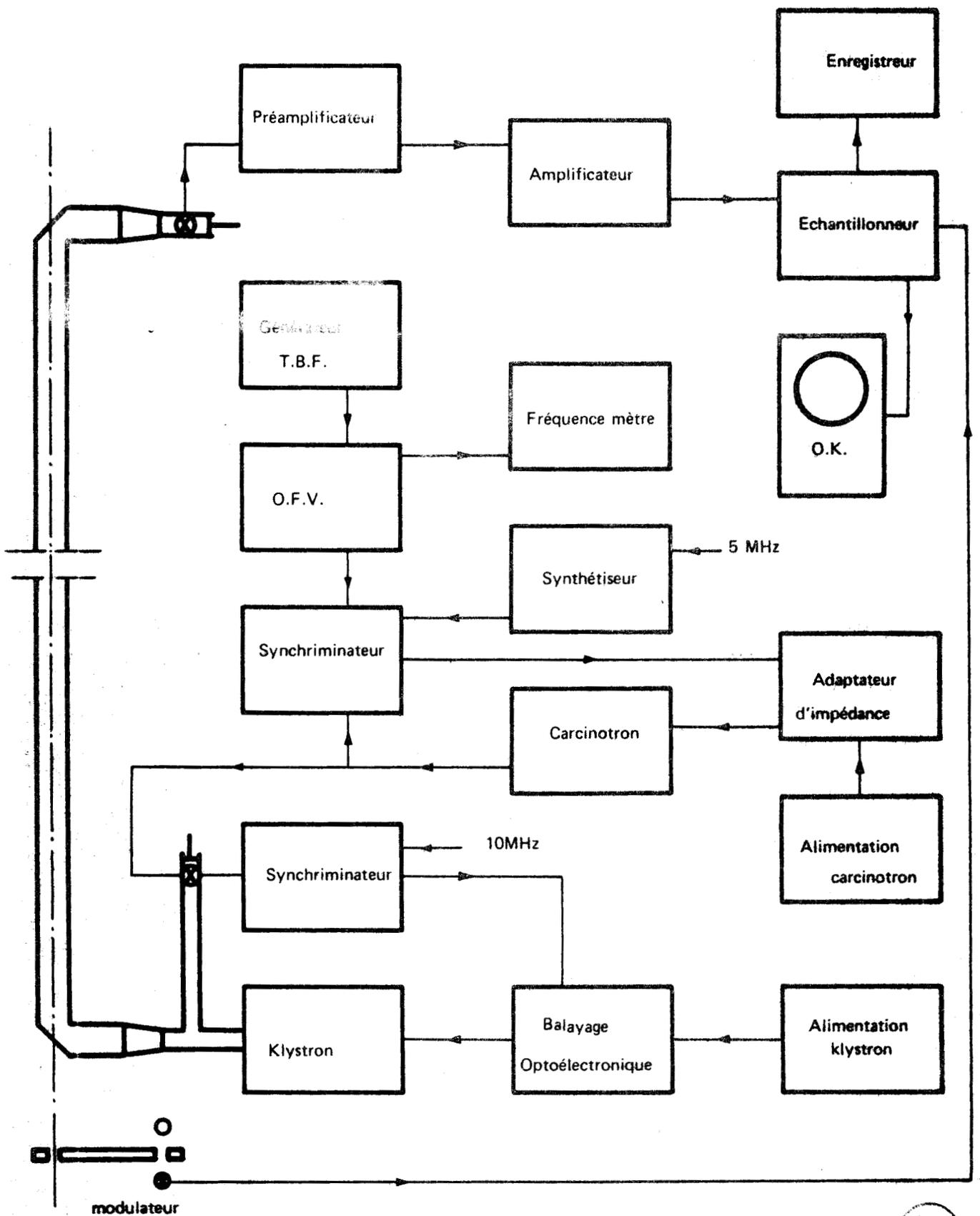


Figure 5 : Installation hyperfréquence. Chaîne de détection et stabilisation en fréquence du klystron.

synthétisé. Une exploration beaucoup plus importante est obtenue lorsque l'oscillateur à fréquence variable attaque la chaîne au niveau du synchronisateur Dymed. C'est cette dernière disposition que nous avons le plus fréquemment utilisé.

Pour contrôler la qualité de la stabilisation du carcinotron, nous avons décrit la bande passante d'un récepteur ( Hammarlund SP 600 ) à l'aide de différents dispositifs.

Pour disposer d'un élément de référence, nous avons effectué un premier battement entre un synthétiseur et un second synthétiseur à la fréquence duquel nous avons ajouté celle d'un oscillateur variable (figure 6 a ). Les synthétiseurs ayant de très bonnes puretés spectrales, l'élargissement de la bande passante ne peut être attribué qu'aux fluctuations rapides de l'oscillateur balayé.

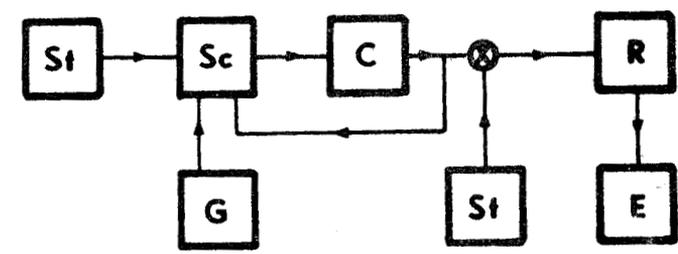
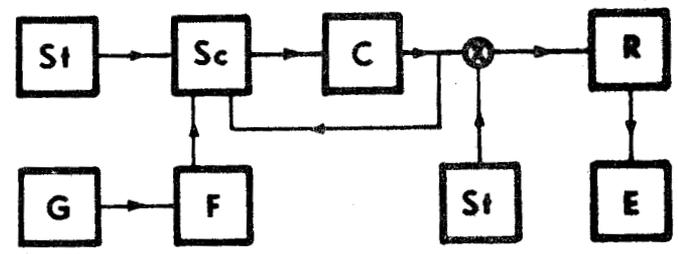
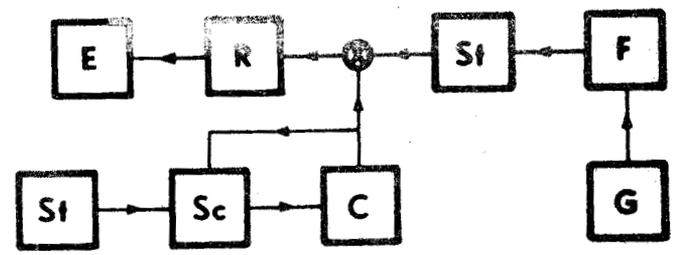
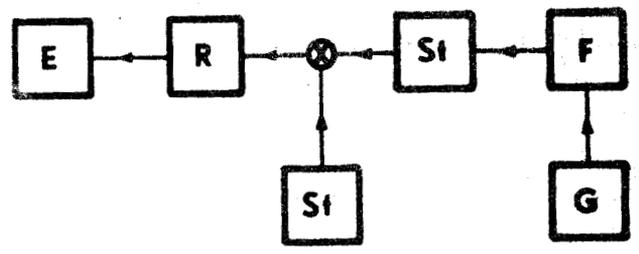
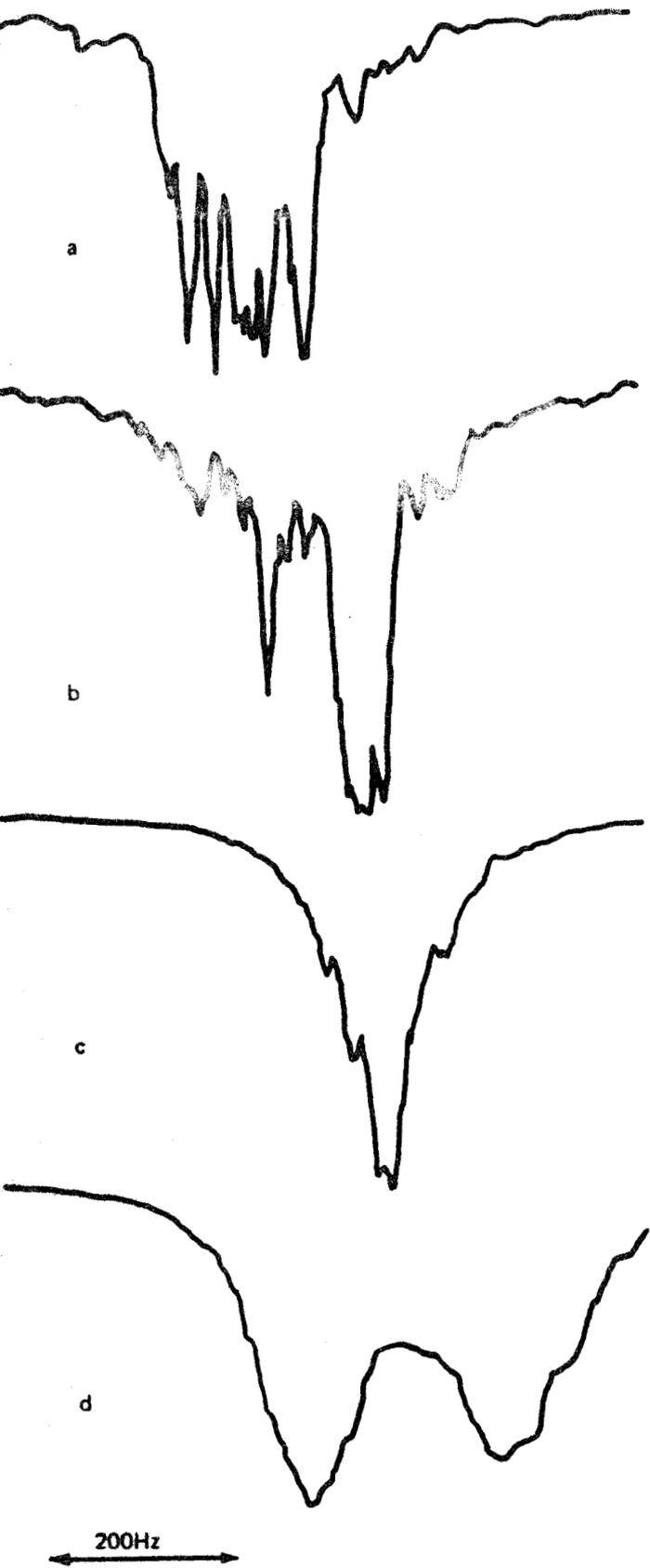
Le deuxième enregistrement (figure 6 b ) concerne cette fois le battement entre l'oscillateur variable ajouté au synthétiseur et le carcinotron stabilisé sur des fréquences synthétisées. Un élargissement important de la bande passante du récepteur est cette fois encore enregistré.

Sur la figure 6 c , l'oscillateur à fréquence variable attaque le synchronisateur et la fréquence du carcinotron ainsi balayée est comparée à celle d'un synthétiseur. La bande passante du récepteur est alors décrite avec un très faible élargissement, ce qui s'explique par l'intégration partielle des fluctuations en fréquence de l'oscillateur variable par les constantes de temps de la boucle de correction.

Dans l'enregistrement suivant ( figure 6 d ) l'oscillateur à fréquence variable externe est remplacé par celui du synchronisateur et fait ainsi apparaître les imperfections de ce dernier.

La pureté spectrale du carcinotron est donc nettement supérieure lorsque le balayage s'effectue au niveau du synchronisateur par une attaque extérieure dans ce cas particulier du balayage lent des sources.

Du côté détection du signal hyperfréquence, le cristal de bout de cellule est suivi d'un amplificateur à large bande passante ( 15 Hz, 10 kHz). Ces signaux de sonde peuvent être traités par détection synchrone ou par une technique d'échantillonnage à la fréquence de modulation de la pompe. La détection synchrone est bien adaptée à la comparaison en amplitude des signaux ou aux enregistrements de spectres lorsque la sonde est balayée. La technique d'échantillonnage présente l'avantage de suivre dans le temps l'évolution du signal de sonde et en particulier de mettre en évidence des régimes transitoires lorsque la sonde est à fréquence fixe. Ces deux traitements sont complémentaires dans les études entreprises.



- C: Carcinotron
- E: Enregistreur
- F: Oscillateur à fréquence variable
- G: Générateur Basse fréquence
- R: Récepteur
- Sc: Synchrimateur
- St: Synthétiseur



Figure 6 : Etude de la pureté spectrale du premier étage de la chaîne de stabilisation.

### III – ETUDES PRELIMINAIRES SUR LE BROMURE DE METHYLE

---

A.M RONN et D.R. LIDE [1], après avoir recherché des coïncidences entre les fréquences d'émission du laser à gaz carbonique et les fréquences d'absorption d'un certain nombre de molécules se sont finalement intéressés au bromure de méthyle qui a été la seule à présenter un effet positif. Nous avons profité de ce travail, préliminaire à toute étude de double irradiation infra-rouge hertzien.

La molécule de bromure de méthyle présente deux isotopes du brome ( $\text{Br}^{79}$  et  $\text{Br}^{81}$ ) en proportion sensiblement égale. Elle est de symétrie  $C_{3v}$  et le spin  $3/2$  du brome donne naissance à une structure quadripolaire. A chaque transition rotationnelle  $J \rightarrow J + 1$  correspond donc à un grand nombre de raies. Les états d'énergie qui nous intéressent sont l'état fondamental et l'état excité doublement dégénéré  $\nu_6$  dont l'énergie est voisine de  $957 \text{ cm}^{-1}$ . Un autre état excité  $\nu_3$  se trouve vers  $610 \text{ cm}^{-1}$ . Les autres états vibrationnellement excités se situent plus haut dans l'échelle des énergies et ne sont pratiquement pas accessibles à une étude hyperfréquence. Nous avons relevé en détail le spectre hertzien de cette molécule mais son interprétation est compliquée par les recouvrements partiels des raies correspondant à des transitions dans les états  $\nu_3$ ,  $\nu_6$  et fondamental. Seul ce dernier a été complètement identifié [4].

Les résultats de double irradiation reportés par RONN et LIDE ont été obtenus à l'aide d'un spectromètre Stark sur les transitions  $J = 1 \rightarrow 2$  et  $J = 0 \rightarrow 1$ . Le laser oscillait en multiraies ( P 18 à P 24 ) et sa puissance de sortie était de 50 watts. Ces résultats sont les suivants :

- L'intensité de la transition  $J = 1 \rightarrow 2$ ,  $K = 1 \rightarrow 1$  décroît en importance sous l'effet du rayonnement infra-rouge. Les transitions  $J = 0 \rightarrow 1$  et  $J = 1 \rightarrow 2$  telles que  $K = 0 \rightarrow 0$  ne présentent aucune modification apparente. Toutes les composantes hyperfines sont affectées de la même manière que les raies principales. La décroissance est la plus importante sur le  $\text{CH}_3 \text{Br}^{81}$  mais elle est également détectée sur la transition correspondante du  $\text{CH}_3 \text{Br}^{79}$ .
- La modification, faible aux basses pressions présente un maximum pour quelques millimètres de mercure.
- La transition de vibration du  $\text{CH}_3 \text{Br}$  identifiée comme la  ${}^P P_1$  (9) est saturée par la pompe ( P 20 ) .

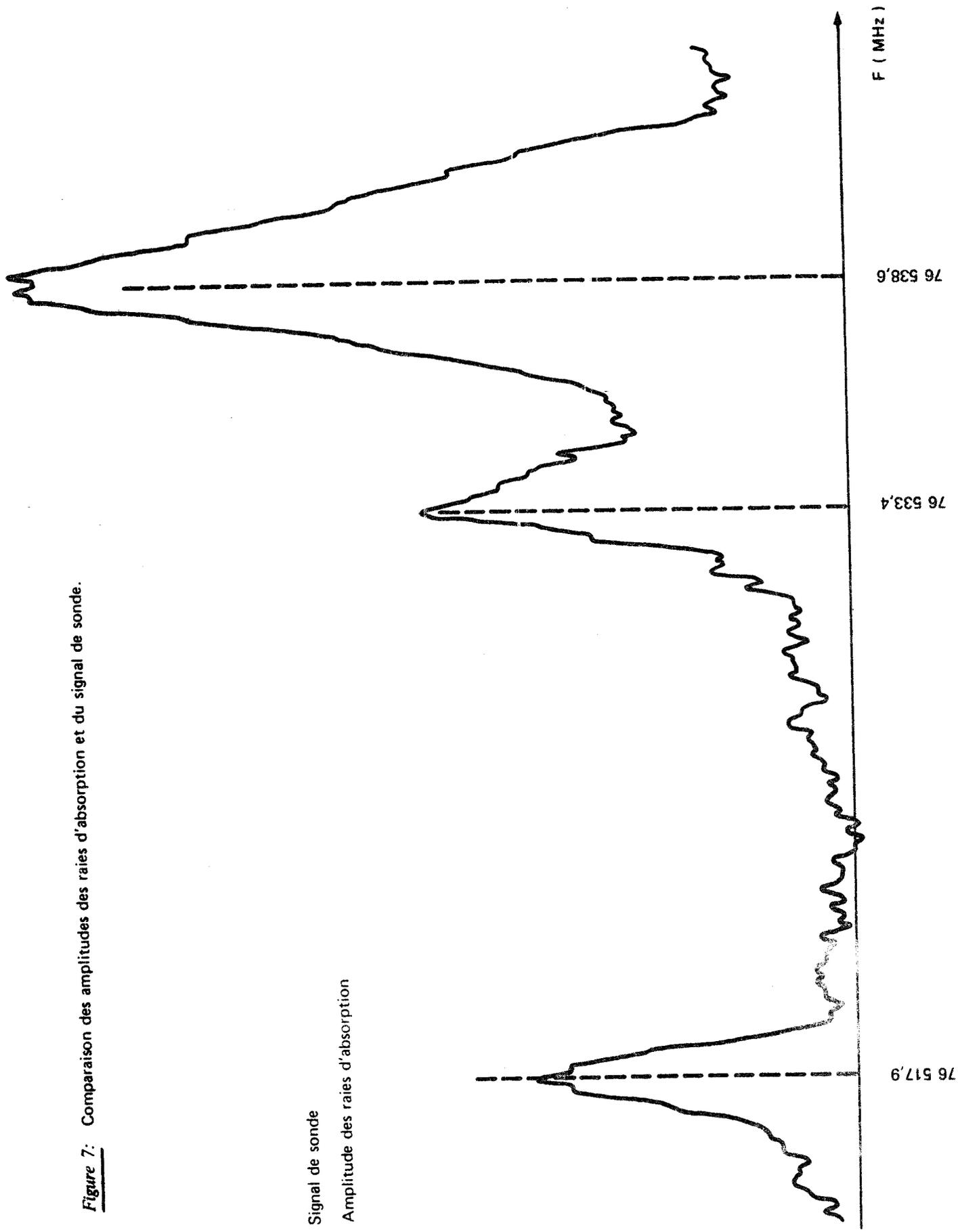
Nos premières observations portent sur la transition  $J = 2 \rightarrow 3$  voisine de 57 GHz alors que l'émission laser est nettement prédominante sur la P 20 : quelques réflexions sur l'intérieur du tube amplificateur et la sélectivité réduite du prisme font que des émissions de moindre importance apparaissent sur les raies voisines. Le signal de sonde est traité après amplification dans une détection synchrone accordée sur la fréquence de modulation de la pompe. Nous ne relevons alors que les modifications d'intensité sur les différentes raies de la transition  $J = 2 \rightarrow 3$ . La fréquence de pompe est fixe alors que la sonde est, soit balayée, soit maintenue à la fréquence d'une transition du gaz. Nous avons obtenu les résultats suivants [ 5 ] :

- Chaque transition  $J = 2 \rightarrow 3$  donne naissance à un signal dont l'amplitude est proportionnelle à l'intensité des raies ( figure 7 ), ceci aussi bien sur le  $\text{CH}_3 \text{Br}^{81}$  que sur le  $\text{CH}_3 \text{Br}^{79}$ .
- Le signal présente toujours un optimum pour des pressions de gaz dans la cellule comprises entre 1 et 2 torrs ( figure 8 ).
- Dans les limites de la puissance de pompe disponible, le signal lui reste proportionnel.

La confrontation des résultats de RONN et LIDE et des nôtres ne laisse apparaître qu'un seul point d'accord : le signal présente un maximum pour une pression supérieure à un torr. Ce résultat suppose une coïncidence médiocre entre la raie P 20 du laser et la transition d'absorption du  $\text{CH}_3 \text{Br}$  concernées. Cette hypothèse est confirmée par la très faible modification détectée aux basses pressions. Aux pressions de travail de l'ordre du torr, les raies sont très larges ( 20 MHz ). Etant donnée la forte densité des raies du spectre hertzien dans la région étudiée ( jusqu'à 4 raies sur 10 MHz ), les différentes transitions se recouvrent, ce qui ne permet pas une interprétation des phénomènes observés. Quant aux deux autres résultats reportés par ces auteurs concernant la sélectivité du pompage et la saturation par la pompe, nous ne les avons à aucun moment mis en évidence et nous n'avons pas pu situer la coïncidence qui correspond à l'émission laser P 20 dans le spectre infra-rouge du  $\text{CH}_3 \text{Br}$ .

Figure 7: Comparaison des amplitudes des raies d'absorption et du signal de sonde.

- Signal de sonde  
... Amplitude des raies d'absorption



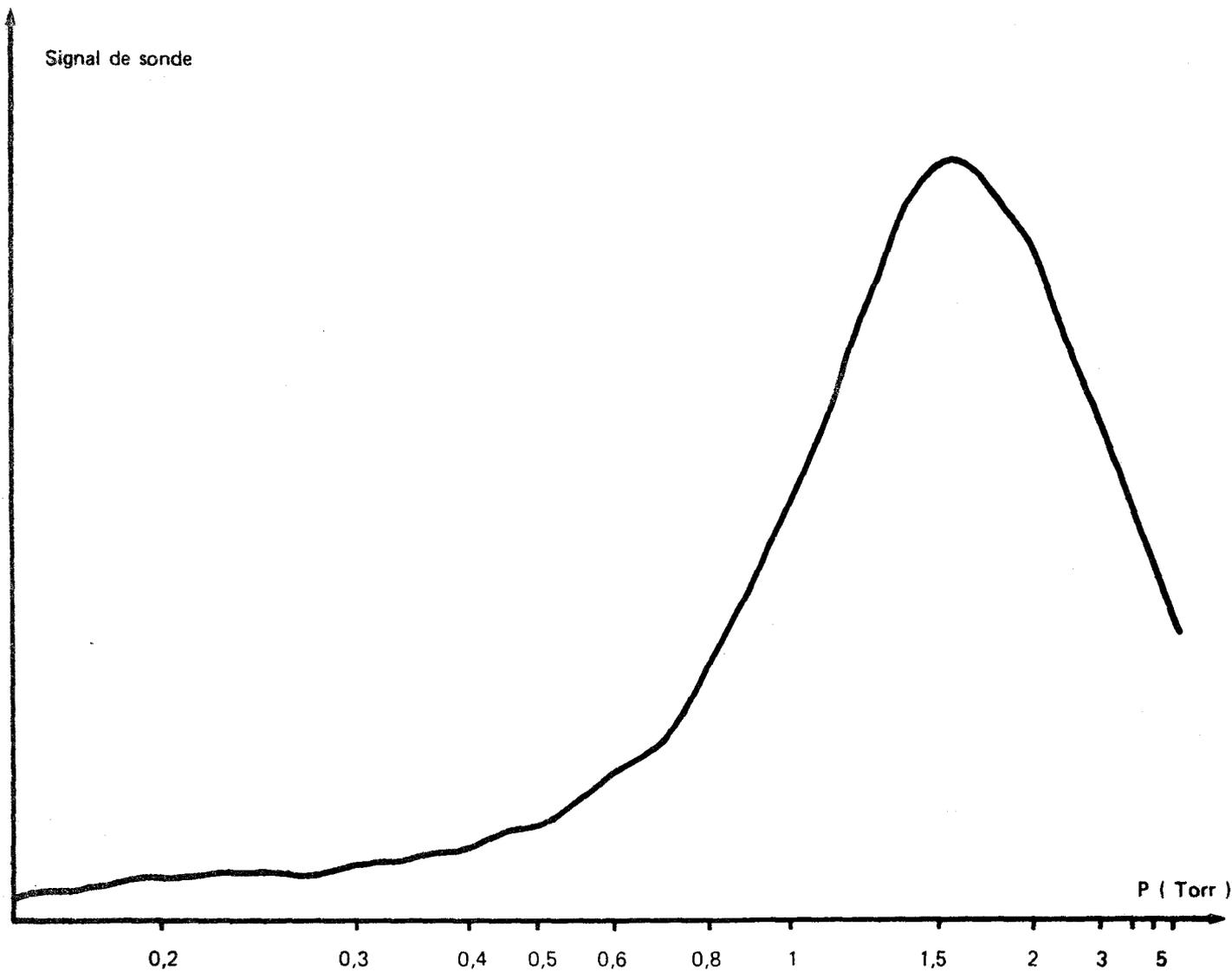


figure 8: Variation de l'amplitude du signal de sonde en fonction de la pression de bromure de méthyle  
( Emission laser P20 )

Ces premiers résultats semblent montrer que tous les niveaux d'énergie de la molécule sont affectés sans distinction. Nous ne pouvons pas cependant être tout à fait affirmatif sur ce sujet puisque les signaux n'ont pu être convenablement observés qu'à des pressions où l'élargissement des transitions provoque de très nombreux recouvrements. Le paramètre pression apparaît donc prédominant dans ces expériences et une étude fine de la relaxation ne peut débuter que lorsque les différentes transitions du gaz sont séparées. Il faut pour cela abaisser la pression mais simultanément le signal observé doit avoir une amplitude suffisante qui permette son traitement. C'est donc le problème de la coïncidence qui se trouve de nouveau posé après ces premières expériences.

#### IV - LA MOLECULE DE PROTOXYDE D'AZOTE

Notre choix s'est porté sur une molécule de structure plus simple et qui élimine le problème de la coïncidence. Le protoxyde d'azote est présent à la fois dans le milieu amplificateur et la cellule. L'émission et l'absorption se produisent simultanément sur les mêmes transitions de la molécule.

##### A - NIVEAUX D'ENERGIE DE LA MOLECULE DE PROTOXYDE D'AZOTE

La molécule de protoxyde d'azote est triatomique, linéaire. Elle possède trois vibrations dont une dégénérée  $\nu_2$ . Les énergies des états excités sont les suivantes :

$$\nu_1 = 1285 \text{ cm}^{-1} \quad \nu_2 = 584 \text{ cm}^{-1} \quad \nu_3 = 2224 \text{ cm}^{-1}$$

La bande d'émission laser la plus importante, située vers  $10,8 \mu$ , correspond aux transitions de rotation-vibration entre les états  $\nu_3$  et  $\nu_1$ . L'inversion de population entre ces états est réalisé à l'aide de l'azote excité. L'hélium favorise également l'émission comme dans le cas du laser à gaz carbonique. Le matériel infra-rouge est utilisable dans son entier et la simple substitution dans le milieu amplificateur du protoxyde d'azote au gaz carbonique permet le passage d'une émission à l'autre. La puissance de sortie est environ dix fois moins importante mais les raies les plus intenses sont encore obtenues pour des transitions dont les  $J$  sont voisins de 20.

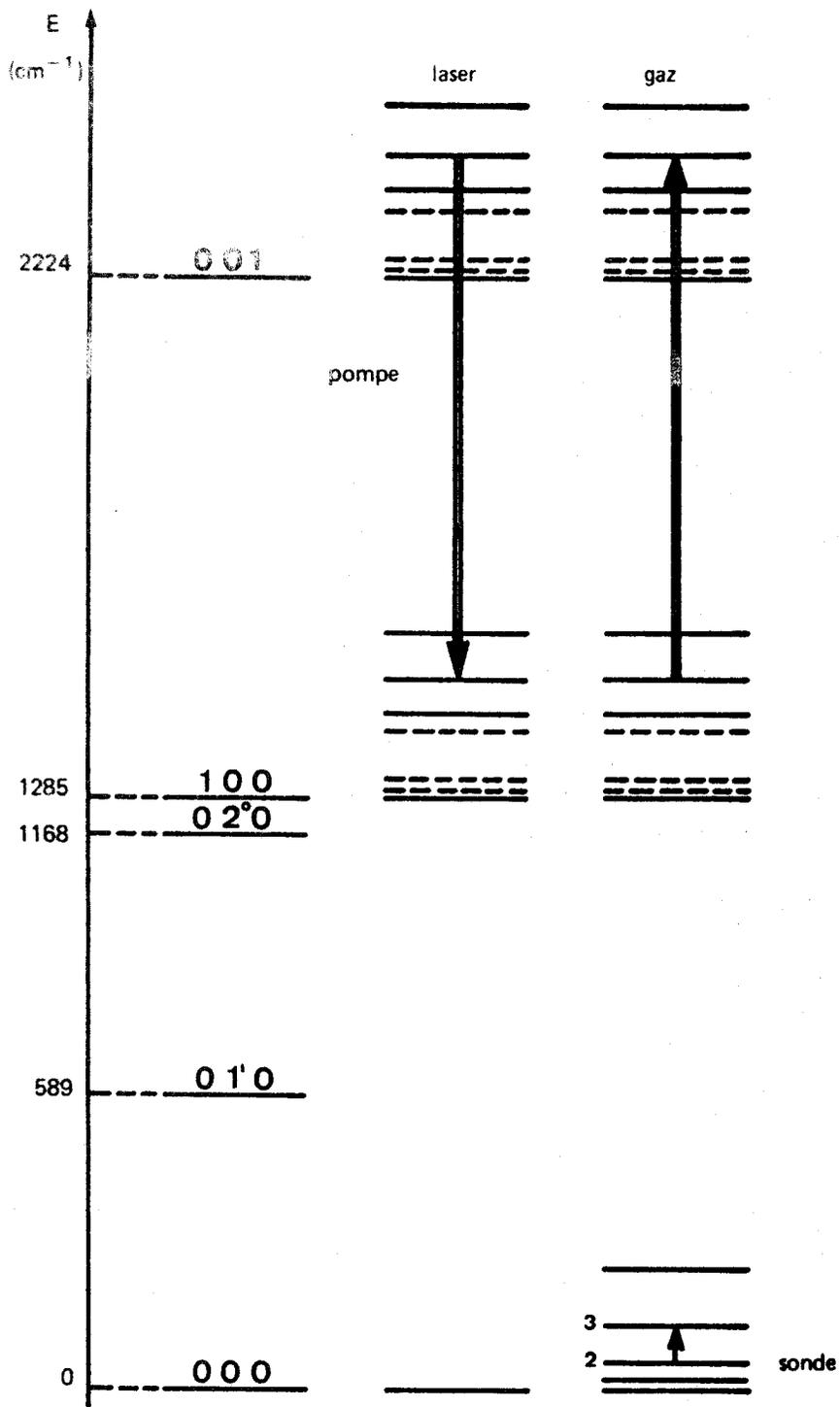
Le spectre hertzien de cette molécule est simple [6]. Pour les transitions  $J = 2 \rightarrow 3$ ,  $J = 5 \rightarrow 6$  et  $J = 8 \rightarrow 9$ , nous avons pointé les raies suivantes (en MHz) :

	$J = 2 \rightarrow 3$	$J = 5 \rightarrow 6$	$J = 8 \rightarrow 9$
Etat fondamental	75 369,25	150 735,05	226 094,04
Etat $\nu_2$ (dégénéré)	75 399,26	150 795,04	226 183,90
	75 541,70	151 079,91	226 611,22
Etat $2\nu_2$ (dégénéré)	75 532,47		
Etat $\nu_1$	75 053,41		

Les états  $2\nu_2$  et  $\nu_1$  dont les énergies sont supérieures à  $1000 \text{ cm}^{-1}$  ont été observés par une technique d'échantillonnage. Les distances séparant les différentes raies sont ici suffisantes pour ne pas engendrer de recouvrements jusqu'à des pressions supérieures à un torr.

Nous avons représenté sur la figure 9 les positions relatives de la pompe et de la sonde. Nos premières investigations ont porté sur la transition  $J = 2 \rightarrow 3$  de l'état fondamental dont l'absorption est importante. Ici encore l'amplitude des signaux de double modulation est directement proportionnelle à la puissance de pompe. Il est à remarquer que la forme des signaux ne dépend pas de la raie d'émission du laser choisie. Nous avons donc émis un maximum de puissance de pompe en retirant l'élément sélectif de la cavité, ce qui conduit à un fonctionnement multiraies ( P 18 à P 22).

Nos observations ont été réalisées à des fréquences de pompe et de sonde fixes. Le signal de sonde est traité par échantillonnage. L'ouverture des portes de l'échantillonneur est commandée par une référence à la fréquence de modulation de la pompe. Deux formes de signaux, caractéristiques, apparaissent pour des domaines de pressions différents.



*Figure 9:* Niveaux d'énergie de la molécule de protoxyde d'azote.

## B — ETUDE EXPERIMENTALE EN FONCTION DE LA PRESSION

---

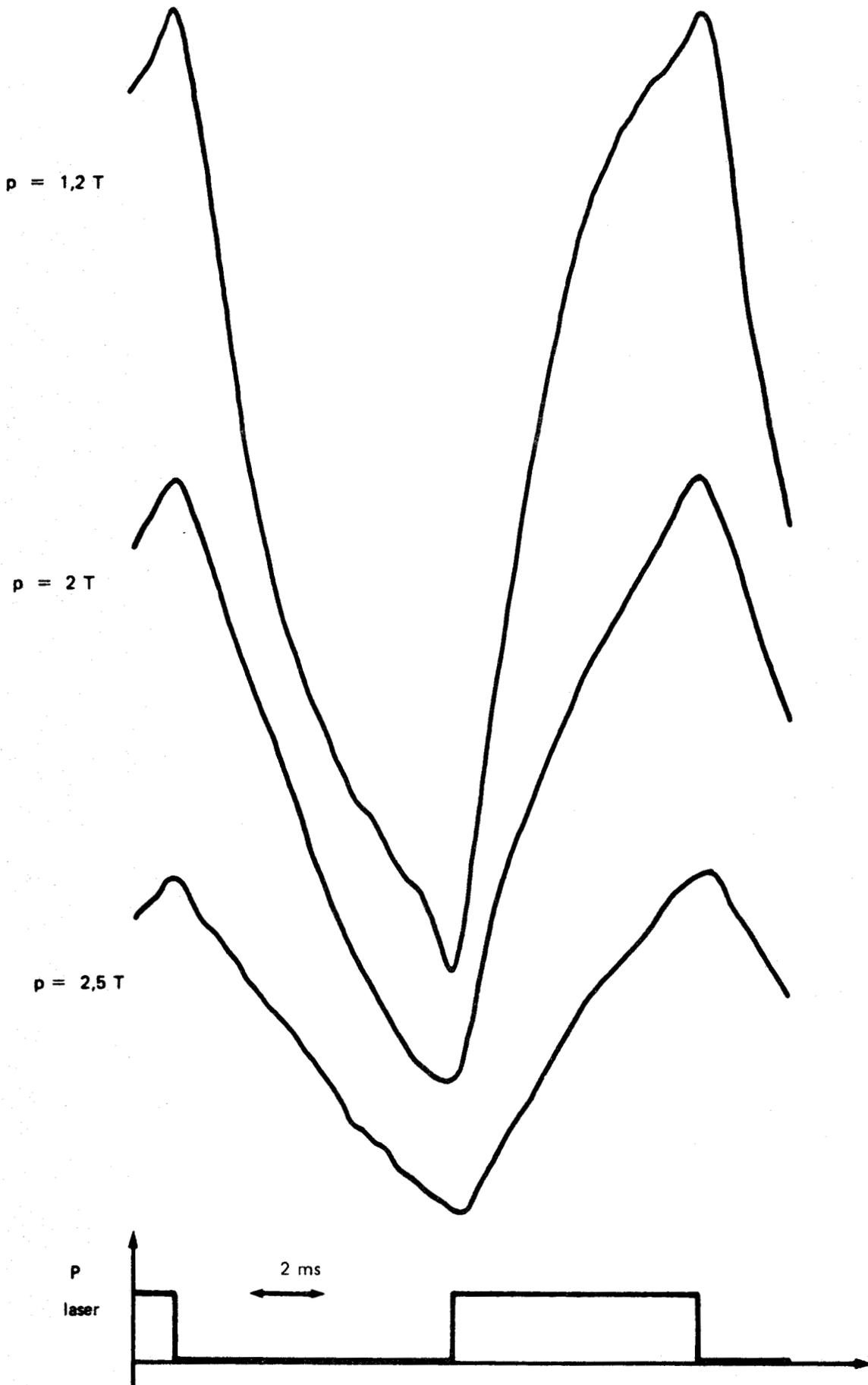
### 1 ) Pressions supérieures à 1 torr

Les observations ont porté sur les transitions  $J = 2 \rightarrow 3$  de l'état fondamental et de l'état dégénéré  $\nu_2$ . La figure 10 représente les signaux enregistrés à diverses pressions. Si  $T$  est la période de modulation de la pompe, qui est appliquée pendant la première demi-période  $[ 0, T/2 ]$  et éteinte dans la seconde  $[ T/2, T ]$ , la puissance hyperfréquence détectée augmente pendant  $[ 0, T/2 ]$  et décroît pendant  $[ T/2, T ]$ . La forme de ces deux signaux est approximativement exponentielle. Le signal positif de la première demi-période traduit une diminution relative de l'absorption et inversement. La constante de temps des exponentielles a le même sens de variation que la pression. L'état d'équilibre vers lequel tendent les populations des divers niveaux d'énergie est d'autant plus vite atteint que la pression est plus faible, toutes conditions égales par ailleurs.

### 2 ) Pressions inférieures à 1 torr

Ces signaux ne concernant que la transition  $J = 2 \rightarrow 3$  de l'état fondamental. Les deux transitions de l'état  $\nu_2$  ayant une intensité 40 fois inférieure à cette dernière, la mauvaise qualité des signaux alors obtenus ne nous a pas permis d'en extraire de renseignements. Les constantes de temps des exponentielles ont toujours le même sens de variation en fonction de la pression mais ces courbes sont maintenant précédées d'un signal plus rapide et de signe contraire, aussi bien à la mise en marche qu'à l'arrêt de la pompe ( figure 11 ). Ce régime transitoire augmente comparativement à la forme exponentielle lorsque la pression décroît. Ces signaux ne sont plus observables pour des pressions inférieures à 200 mT à cause d'un trop mauvais rapport signal sur bruit.

Après ces premiers résultats, nous avons pensé qu'entreprendre une étude plus détaillée sur le protoxyde d'azote ne présentait un intérêt certain que s'il nous était possible de réaliser une double irradiation avec un niveau commun à la pompe et à la sonde. Cette étude n'a pas été menée à son terme et ceci pour différentes raisons. Avec les sources hyperfréquences dont nous disposons la transition la plus haute en énergie accessible sans multiplication correspond à  $J = 2 \rightarrow 3$ . Quatre émissions laser peuvent convenir P2, R2, P3, et R3. Nous n'avons jamais observé les raies P2 et R2. P3 et R3 ont par contre donné



**Figure 10:** Evolution de la forme du signal de sonde pour des pressions de protoxyde d'azote supérieures à 1Torr.



**figure 11:** Evolution de la forme du signal de sonde pour des pressions de protoxyde d'azote inférieures à 1 Torr.

lieu à une émission, mais les conditions de fonctionnement laser alors exigées, en particulier la qualité optique de la cavité, n'ont pas été maintenues plus de quelques heures. D'autre part la puissance infra-rouge disponible était extrêmement faible. Les transitions de rotation plus hautes en énergie nécessitent la multiplication de la fréquence de la source hyperfréquence et nous avons choisi  $J = 5 \rightarrow 6$ . Les raies P5, R5, P6 et R6 restent cependant très faibles en intensité et la transition de rotation correspondante n'est pas visible avec les techniques vidéo habituelles. Des conditions favorables d'observation n'ont donc pas été réunies simultanément et l'étude de double irradiation avec niveau commun n'a pu être réalisée.

### C — INTERPRETATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

---

Nous pouvons cependant tenter une interprétation des résultats obtenus. Nous avons déjà remarqué l'évolution des formes des signaux en fonction de la pression. Il nous semble qu'elles traduisent deux phénomènes distincts qui dans certaines conditions se superposent et que nous expliquons séparément.

#### 1 ) Pressions supérieures à 1 Torr.

Intéressons nous tout d'abord aux exponentielles qui apparaissent aux pressions supérieures à un torr. L'évolution de leur constante de temps et leur présence sur toutes les transitions observées suggèrent une interprétation liée à un phénomène thermique global qui concerne l'ensemble des molécules. Cette hypothèse est concevable puisqu'à de telles pressions les chocs entre molécules sont nettement prédominants.

Nous avons simplifié la mise en équation du bilan thermique en considérant un guide circulaire de même section que le guide rectangulaire utilisé expérimentalement.

Evaluons les échanges thermiques entre un volume cylindre compris entre les distances  $r$  et  $r + dr$  du centre du guide et de longueur  $d\ell$  et les régions extérieures à ce volume. Soit  $\theta(r,t)$  la différence de température du gaz en un point de l'enceinte entre l'instant initial (instant à partir duquel le gaz est irradié) et l'instant  $t$ . L'onde qui provoque l'irradiation se propage parallèlement à l'axe du guide et nous supposons que sa densité de puissance est répartie uniformément sur toute la section de l'enceinte. Nous supposons également que notre système physique présente la symétrie de translation et donc

que l'étude d'une tranche de gaz d'épaisseur  $d\ell$  rend compte du phénomène quel que soit son emplacement le long du guide. Cette hypothèse est conforme aux observations expérimentales selon lesquelles la puissance absorbée est faible devant la puissance transmise.

Les différentes quantités de chaleur échangées entre notre volume élémentaire et le milieu extérieur pendant le temps  $dt$  peuvent s'écrire :

—  $\delta Q_1$  entrant par la face de rayon  $r$

$$\delta Q_1 = \chi \left( \frac{\partial \theta}{\partial r} \right)_r 2\pi r d\ell dt$$

—  $\delta Q_2$  sortant par la face de rayon  $r + dr$

$$\delta Q_2 = \chi \left( \frac{\partial \theta}{\partial r} \right)_{r+dr} 2\pi (r+dr) d\ell dt = \chi \left[ \left( \frac{\partial \theta}{\partial r} \right)_r + \left( \frac{\partial^2 \theta}{\partial r^2} \right)_r dr \right] 2\pi (r+dr) d\ell dt$$

—  $\delta Q_3$  fournie par le rayonnement

$$\delta Q_3 = p 2\pi r d\ell dr dt$$

—  $\delta Q_4$  emmagasinée par le gaz

$$\delta Q_4 = dm c d\theta = c \rho 2\pi r dr d\ell d\theta$$

avec les notations :

$p$  : puissance absorbée par unité de volume

$\chi$  : conductibilité thermique du gaz (sa valeur est prise ici négative)

$\rho$  : masse volumique du gaz

$c$  : capacité calorifique du gaz.

La conservation de l'énergie se traduit par l'équation :

$$\delta Q_1 - \delta Q_2 + \delta Q_3 = \delta Q_4$$

soit encore

$$p = \chi \left( \frac{1}{r} \frac{\partial \theta}{\partial r} + \frac{\partial^2 \theta}{\partial r^2} \right) + c \rho \frac{\partial \theta}{\partial t}$$

L'évolution de la température dans le temps  $\theta(r,t)$  est donc solution de cette équation différentielle. Les conditions aux limites que nous imposons à notre système sont les suivantes :

— Le guide est un thermostat dont la température ne varie pas  $\theta(a,t) = 0$  quel que soit  $t$ , si  $a$  est le rayon du guide.

— A l'instant initial, la température est la même en tout point du gaz :  $\theta(r,0) = 0$  quel que soit  $r$ .

Pour résoudre ce problème, nous recherchons les solutions sous la forme :

$$\theta(r,t) = \frac{\rho r^2}{4\chi} + \Phi(r,t)$$

La solution particulière  $\frac{\rho r^2}{4\chi}$  correspond à l'équilibre thermodynamique  $\Phi(r,t)$

doit alors vérifier l'équation :

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \Phi}{\partial r} = - \frac{c\rho}{\chi} \frac{\partial \Phi}{\partial t}$$

La méthode de séparation des variables conduit, en posant  $\Phi(r,t) = g(r) \cdot f(t)$ , à :

$$\frac{1}{g} \frac{d^2 g}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{1}{g} \frac{dg}{dr} = - \frac{c\rho}{\chi} \frac{1}{f} \frac{df}{dt}$$

soit :

$$\frac{d^2 g}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dg}{dr} + \lambda g = 0$$

$$\frac{c\rho}{\chi} \frac{df}{dt} - \lambda f = 0$$

où  $\lambda$  est une constante arbitraire.

Si nous effectuons le changement de variable  $u = \sqrt{\lambda} r$ , nous voyons que  $g$  vérifie l'équation de Bessel

$$\frac{d^2 g}{du^2} + \frac{1}{u} \frac{dg}{du} + g = 0$$

qui admet la solution générale

$$g(u) = A J_0(u) + B Y_0(u)$$

La solution générale de l'équation différentielle en  $f$  s'écrit :

$$f(t) = D \exp\left(\frac{\chi \lambda t}{\rho c}\right)$$

chaque valeur de  $\lambda$  conduit à une solution particulière du type :

$$\Phi(r,t) = [f_\lambda J_0(\sqrt{\lambda} r) + g_\lambda Y_0(\sqrt{\lambda} r)] \exp\left(\frac{\chi \lambda t}{\rho c}\right)$$

où  $f_\lambda$  et  $g_\lambda$  sont les constantes d'intégration.

Nous pouvons immédiatement remarquer que  $Y_0$  ne peut intervenir physiquement dans notre solution puisque  $Y_0(u)$  n'est pas défini en  $u=0$ .

La solution générale de l'équation en  $\theta(r,t)$  s'écrit donc :

$$\theta(r,t) = \frac{p r^2}{4 \chi} + \sum_n f_n J_0(\sqrt{\lambda_n} r) \exp\left(\frac{\chi \lambda_n t}{\rho c}\right) + \theta_1$$

où  $\theta_1$  est une constante.

En effet  $\lambda$  ne peut prendre qu'une série de valeurs discrètes en raison de la condition  $\theta(a,t) = 0$  qui impose :

$$\frac{p a^2}{4 \chi} + \theta_1 = 0$$

$$J_0(\sqrt{\lambda} a) = 0$$

$$\text{d'où } \theta(r,t) = \frac{p a^2}{4 \chi} \left[ \frac{r^2}{a^2} - 1 + \sum_n h_n J_0\left(\gamma_n \frac{r}{a}\right) \exp\left(\frac{\chi \gamma_n^2 t}{\rho c a^2}\right) \right]$$

Si  $\gamma_n$  est le zéro d'ordre  $n$  de la fonction de Bessel d'ordre zéro  $\tilde{\lambda}$  ne peut prendre que la suite des valeurs  $\frac{\gamma_n^2}{a^2}$ .

La deuxième condition  $\theta(r,0) = 0$  nécessite :

$$\sum_{n=1}^{\infty} h_n J_0 \left( \gamma_n \frac{r}{a} \right) \exp \left( - \frac{\gamma_n^2 \chi t}{\rho c a^2} \right) = 1 - \left( \frac{r}{a} \right)^2$$

La propriété d'orthogonalité des fonctions de Bessel [7]

$$\int_0^{\ell} x J_0 \left( \gamma_i \frac{x}{\ell} \right) J_0 \left( \gamma_j \frac{x}{\ell} \right) dx = 0 \quad i \neq j$$

$$\int_0^{\ell} x J_0^2 \left( \gamma_i \frac{x}{\ell} \right) dx = \frac{1}{2} \ell^2 J_1^2 (\gamma_i)$$

permet de déterminer les constantes  $h_n$

$$h_n = \frac{2}{a^2 J_1^2 (\gamma_n)} \int_0^a r \left[ 1 - \left( \frac{r}{a} \right)^2 \right] J_0 \left( \gamma_n \frac{r}{a} \right) dr = \frac{8}{\gamma_n^3 J_1^2 (\gamma_n)}$$

La solution de notre problème est donc :

$$\theta(r,\chi) = \frac{\rho a^2}{4 \chi} \left[ \left( \frac{r}{a} \right)^2 - 1 + 8 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{J_0 \left( \gamma_n \frac{r}{a} \right)}{\gamma_n^3 J_1^2 (\gamma_n)} \exp \left( - \frac{\gamma_n^2 \chi t}{\rho c a^2} \right) \right]$$

A un instant donné, le signal observé ne peut être représentatif que d'une valeur moyenne  $\theta_m(t)$  sur la section du guide de cette température  $\theta(r,t)$

$$\theta_m(t) \equiv \frac{1}{\pi a^2} \int_0^a \theta(r,t) 2\pi r dr$$

$$\theta_m(t) = - \frac{\rho a^2}{8 \chi} \left[ 1 - 32 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{\gamma_n^4} \exp \left( - \frac{\gamma_n^2 \chi t}{\rho c a^2} \right) \right]$$

Nous pouvons avec une approximation satisfaisante limiter notre développement au premier terme de la de la série. En effet le rapport du premier terme au second est dans les conditions les plus défavorables de  $(\frac{5,520}{2,405})^4$  soit environ 28.

La variation de température engendrée par l'absorption du rayonnement infra-rouge est inférieure à quelques degrés et nous pouvons alors considérer que le signal lui est proportionnel ,

La seule grandeur accessible expérimentalement est la forme exponentielle

$$\exp \left( \frac{\chi \gamma_1^2 t}{\rho c a^2} \right)$$

Le calcul utilise la théorie cinétique des gaz et donne  $\exp \left( -\frac{500 t}{P} \right)$  où P est la pression du gaz exprimée en torrs.

Nous trouvons une exponentielle d'un ordre de grandeur comparable si nous choisissons comme modèle d'enceinte une section de guide constituée de deux plateaux parallèles infinis. La forme exponentielle s'écrit alors :

$$\exp \frac{\pi^2 \chi}{4 \rho c b^2} t = \exp \left( -\frac{610 t}{P} \right)$$

où 2b est la distance entre les plateaux, prise ici égale au petit côté du guide.

Les mesures expérimentales conduisent à des résultats compris entre  $\exp \left( -\frac{600 t}{P} \right)$  et  $\exp \left( -\frac{300 t}{P} \right)$ .

Si nous tenons compte de la différence entre les modèles d'enceinte théoriques et le guide d'onde effectivement utilisé, des limites de validité d'application de la théorie cinétique des gaz, des causes d'erreur expérimentales ( mesures de pressions et qualité des enregistrements) des approximations dans le calcul, les résultats théoriques et expérimentaux sont en bon accord et justifient l'hypothèse proposée.

REMARQUE: Ce calcul rend compte de l'évolution du signal observé lorsque le gaz est soumis au rayonnement de pompe. Des équations analogues régissent la variation de température du gaz pendant la deuxième demie période.  $\theta(r, t)$  est alors solution de l'équation différentielle

$$\chi \left( \frac{1}{r} \frac{\partial \theta}{\partial r} + \frac{\partial^2 \theta}{\partial r^2} \right) + c\rho \frac{\partial \theta}{\partial t} = 0$$

Les conditions aux limites imposées au système sont maintenant:

$$\begin{aligned} \theta(a, t) &= \text{quel que soit } t \\ \theta(r, 0) &= \frac{pa^2}{4\chi} \left[ \left( \frac{r}{a} \right)^2 - 1 \right] \text{ au temps } t = 0 \end{aligned}$$

Avec ces conditions :

$$\theta(r, t) = - \frac{pa^2}{4\chi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{8}{\gamma_n^3 J_1(\gamma_n)} J_0\left(\gamma_n \frac{r}{a}\right) \exp\left(-\frac{\chi \gamma_n^2 t}{\rho c a^2}\right)$$

et

$$\theta_m(t) = - \frac{4pa^2}{\chi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{\gamma_n^4} \exp\left(-\frac{\gamma_n^2 \chi t}{\rho c a^2}\right)$$

La variation de la température moyenne dans le temps suit donc la même loi que précédemment, ce qui est également confirmé par les enregistrements expérimentaux.

## 2) Pressions inférieures à 1 Torr.

L'interprétation des signaux obtenus aux pressions inférieures à un torr n'est plus possible par les seules considérations thermiques. L'absorption de l'onde hyperfréquence par une transition de rotation est proportionnelle à la différence de population entre les deux niveaux de la transition,  $N_2 - N_3$  (si  $N_2$  et  $N_3$  sont les populations des deux niveaux considérés) relation qui peut se mettre sous la forme

$N_2 \left[ 1 - \exp\left(-\frac{h \nu_{23}}{kT}\right) \right]$  avec  $\nu_{23}$  fréquence de la transition si l'état de vibration auquel appartiennent les niveaux de rotations est à l'équilibre thermodynamique de BOLTZMANN à la température T.

L'augmentation de l'absorption observée sur la transition  $J = 2 \rightarrow 3$  de l'état fondamental peut donc avoir deux origines. D'une part l'équilibre de BOLTZMANN est détruit et le niveau  $J = 3$  est dépeuplé plus rapidement que le niveau  $J = 2$ , d'autre part l'équilibre de BOLTZMANN à l'intérieur de l'état fondamental est respecté et c'est le nombre total des molécules de cet état qui est modifié.

Ces deux hypothèses correspondent à des mécanismes de relaxation différents qui sont dans le premier cas rotationnels et dans le second vibrationnels. Aux pressions de travail toujours supérieures à 200 mT, les temps de relaxations rotationnels sont habituellement inférieurs à la microseconde alors que les temps de relaxation vibrationnels sont voisins de la milliseconde, temps qui est en accord avec ceux enregistrés qui sont compris entre 0,5 et 1 ms. Une dernière confirmation qui nous permet de supposer que nous sommes très probablement en présence d'une relaxation vibrationnelle est que la forme des signaux est indépendante de la raie d'émission laser.

Comme les temps de relaxation rotationnels dans les domaines de pression considérés sont très court devant la constante de temps de notre chaîne de détection, dans notre observation nous ne distinguons que des modifications de populations globales des états de vibration et nous pouvons faire l'approximation selon laquelle les trois états de vibrations sont assimilables à trois niveaux d'énergie.

Les relaxations entre les trois états considérés ( $\nu_0, \nu_1, \nu_3$ ) peuvent avoir plusieurs origines [ 8 ] : les chocs molécule-molécule, les chocs molécule-paroi, la désexcitation spontanée et la désexcitation induite entre  $\nu_3$  et  $\nu_1$ . La relaxation par chocs molécule-paroi qui est à l'origine du mécanisme de diffusion est une relaxation lente aux pressions de travail puisqu'elle est à l'origine des signaux obtenus aux pressions supérieures à un torr où nous avons remarqué qu'elle provoquait une diminution de l'absorption en présence de pompage. Nous supposons ici que dans l'interprétation des signaux rapides seules les relaxations par chocs molécule-molécule et par désexcitation radiative sont à considérer.

Si nous notons  $\omega_{ij}$  la probabilité de transition par seconde entre le niveau i et le niveau j ( $\omega_{ij}$  est l'inverse du temps de relaxation) et W la probabilité de transitions par seconde entre le niveau  $\nu_1$  et le niveau  $\nu_3$  provoquée par le champ de pompe, les variations dans le temps des populations des trois états peuvent s'écrire [ 9 ] :

$$\frac{dn_3}{dt} = \omega_{13} n_1 - \omega_{31} n_3 + \omega_{03} n_0 - \omega_{30} n_3 + W (n_1 - n_3)$$

$$\frac{dn_1}{dt} = -\omega_{13} n_1 + \omega_{31} n_3 + \omega_{01} n_0 - \omega_{10} n_1 - W (n_1 - n_3)$$

$$\frac{dn_0}{dt} = -\omega_{01} n_0 + \omega_{10} n_1 - \omega_{03} n_0 + \omega_{30} n_3$$

où  $n_0, n_1$  et  $n_3$  sont les populations des états  $\nu_0, \nu_1$  et  $\nu_3$ .

Dans cette mise en équation, l'hypothèse suivant laquelle nous ne considérons que les relaxations entre les trois états de vibrations est incluse puisque nous avons :

$$\frac{dn_3}{dt} + \frac{dn_1}{dt} + \frac{dn_0}{dt} = 0$$

Le nombre de molécules dans ces trois états est constant.

Si  $n_0^0$ ,  $n_1^0$  et  $n_3^0$  sont les populations des états dans la distribution de BOLTZMANN lorsque le gaz est en équilibre thermique, nous avons les relations:

$$\omega_{01} n_0^0 = \omega_{10} n_1^0$$

$$\omega_{13} n_1^0 = \omega_{31} n_3^0$$

$$\omega_{30} n_3^0 = \omega_{03} n_0^0$$

Supposer que les  $\omega_{ij}$  restent invariables lorsque la pompe est appliquée revient à admettre que la température du gaz n'est pas modifiée. Nous admettons que cette approximation est valable lorsque les processus d'échauffement et de diffusion sont négligeable, c'est-à-dire dans le temps qui suit immédiatement l'application de la pompe.

Seule l'évolution de la population de l'état fondamental nous intéresse puisque c'est sur elle que l'expérience nous donne des informations. Cependant la détermination de  $n_0$  nécessite la résolution complète du système des trois équations différentielles linéaires du premier ordre. Il faut donc dans ce cas déterminer les racines d'une équation du troisième degré. Comme nous ne connaissons que le signe des  $\omega_{ij}$ , positif, nous ne pouvons pas définir le signe des quantités qui imposent la forme des racines.

Les remarques suivantes permettent la simplification de ce système: Si  $\Delta n_i$  est l'écart entre la population de l'état  $i$ , au temps  $t$  ( $n_i$ ) et sa population d'équilibre ( $n_i^0$ ), nous avons  $\Delta n_1$  variation de population du niveau directement pompé supérieur à  $\Delta n_0$  et d'autre part  $\Delta n_1$  est voisin de  $\Delta n_3$ . De plus,  $n_0^0$  très supérieur à  $n_1^0$  lui-même très supérieur à  $n_3^0$ . Alors:

$$\omega_{03} n_0 - \omega_{30} n_3 \approx \omega_{03} n_0^0 - \omega_{30} n_3$$

$$\omega_{01} n_0 - \omega_{10} n_1 \approx \omega_{01} n_0^0 - \omega_{10} n_1$$

En effet:

$$\begin{aligned} \omega_{01} n_0 - \omega_{10} n_1 &= \omega_{01} (n_0^0 + \Delta n_0) - \omega_{10} (n_1^0 + \Delta n_1) \\ &= \omega_{01} \left[ (n_0^0 + \Delta n_0) - \frac{n_0^0}{n_1^0} (n_1^0 + \Delta n_1) \right] \\ &= \frac{\omega_{01}}{n_1^0} (n_1^0 \Delta n_0 - n_0^0 \Delta n_1) \end{aligned}$$

comme  $n_0^0 \gg n_1^0$  et  $|\Delta n_1| > |\Delta n_0|$   $n_0^0 |\Delta n_1| \gg n_1^0 |\Delta n_0|$

$$\begin{aligned} \text{et } \omega_{01} n_0 - \omega_{10} n_1 &\# - \frac{\omega_{01}}{n_1^0} n_0^0 (n_1 - n_1^0) \\ &\# \omega_{01} n_0^0 - \omega_{10} n_1 \end{aligned}$$

Les équations de départ prennent alors la forme :

$$\begin{aligned} \frac{dn_3}{dt} &= -(\omega_{31} + \omega_{30} + W) n_3 + (\omega_{13} + W) n_1 + \omega_{03} n_0^0 \\ \frac{dn_1}{dt} &= (\omega_{31} + W) n_3 - (\omega_{13} + \omega_{10} + W) n_1 + \omega_{01} n_0^0 \\ \frac{dn_0}{dt} &= \omega_{30} n_3 + \omega_{10} n_1 - (\omega_{01} + \omega_{03}) n_0^0 \end{aligned}$$

Avec les conditions initiales  $n_3(t=0) = n_3^0$   $n_1(t=0) = n_1^0$   $n_0(t=0) = n_0^0$

La résolution des deux premières équations est indépendante de la troisième: Après report dans cette dernière des valeurs de  $n_1$  et  $n_3$  ainsi calculées, nous obtenons:

$$n_0 = n_0^0 + \frac{W (n_1^0 - n_3^0) (\omega_{30} - \omega_{10})}{\lambda^+ - \lambda^-} \left[ \frac{1 - e^{\lambda^- t}}{\lambda^-} - \frac{1 - e^{\lambda^+ t}}{\lambda^+} \right]$$

avec

$$\lambda^\pm = - \left( \frac{\omega_{31} + \omega_{30} + \omega_{13} + \omega_{10}}{2} \right) \pm \left[ \left( \frac{\omega_{31} + \omega_{30} - \omega_{13} - \omega_{10}}{2} \right)^2 + (\omega_{13} + W) + (\omega_{31} + W) \right]^{1/2}$$

Les deux valeurs de  $\lambda$  sont réelles négatives avec  $\lambda^+$  supérieure à  $\lambda^-$ .

L'expression entre crochet est toujours positive sauf au temps  $t = 0$  où elle est nulle.  $\Delta n_0 = n_0 - n_0^0$  est donc du signe de  $\omega_{30} - \omega_{10}$

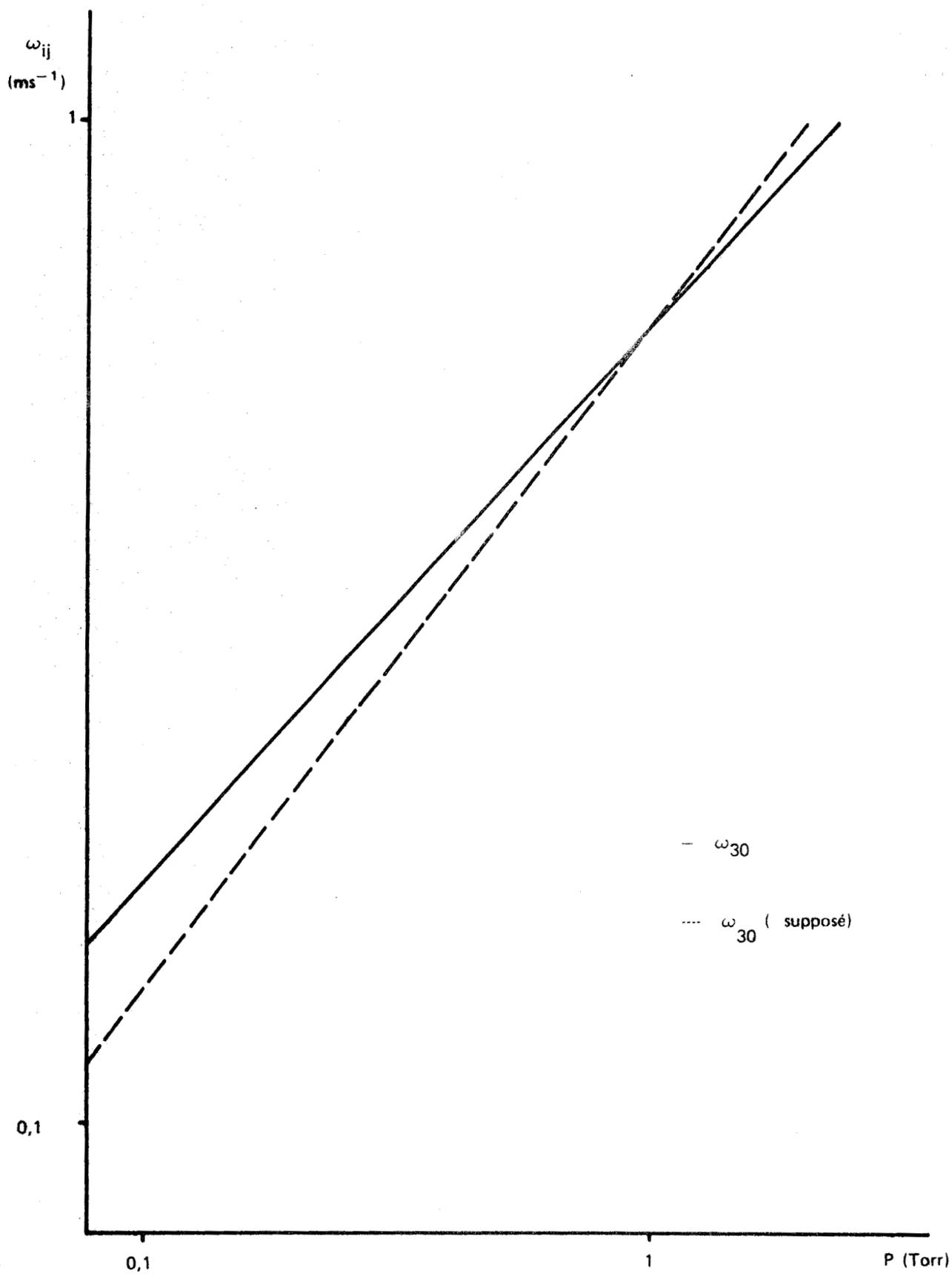
Les signaux rapides au départ de la pompe traduisent une augmentation d'absorption donc une augmentation de la population  $n_0$ .  $\Delta n_0$  est donc positif. Ceci n'est réalisé que si  $\omega_{30}$  est supérieur à  $\omega_{10}$ . En d'autres termes le temps de relaxation du niveau 3 vers le niveau 0 est plus court que celui de 1 vers 0. Si nous considérons simultanément le fait que pour des pressions supérieures à 1 torr le phénomène rapide disparaît, il faut admettre que  $\omega_{30} - \omega_{10}$  change de signe.

L'explication pourrait en être la suivante:  $\omega_{ij}$  est la somme de deux termes, la probabilité de désexcitation spontanée  $A_{ij}$  et la probabilité de désexcitation par chocs molécule-molécule  $\Omega_{ij}$

Nous avons donc:  $\omega_{ij} = A_{ij} + \Omega_{ij}$

Nous négligeons ici l'auto absorption du gaz, qui est effectivement faible à ces pressions puisque l'absorption infrarouge sur toute la longueur de la cellule est toujours inférieure à 10 %, et la désexcitation sur les parois,  $\Omega_{30}$  et  $A_{30}$  ont été mesurés par différents auteurs:  $\Omega_{30} = \frac{P}{1,74} \mu s^{-1}$  [10] avec P exprimé en atmosphères,  $A_{30} = \frac{1}{4,1} m s^{-1}$  [11] ou  $A_{30} = \frac{1}{3,6} m s^{-1}$  [12]. Par contre nous n'avons pas de renseignements sur  $A_{10}$  et  $\Omega_{10}$ . Nous pouvons cependant admettre que la croissance de  $\Omega_{10}$  avec la pression est plus rapide que  $\Omega_{30}$ . Pour que la variation de  $n_0$  calculée précédemment soit conforme aux résultats expérimentaux,  $A_{30}$  doit être supérieur à  $A_{10}$ . Nous avons reporté sur la figure 12 les variations supposées de  $\omega_{30}$  et  $\omega_{10}$  avec la pression:

L'interprétation des signaux rapides observés aux faibles pressions est donc lié selon nos hypothèses à un mécanisme de relaxation par rayonnement spontanée plus rapide entre les niveaux 3 et 0 qu'entre les niveaux 1 et 0. L'absence de renseignements suffisants sur les bandes d'absorption infra-rouge permettant de comparer leurs intensités respectives ne nous permet pas de confirmer ou non ces résultats.



**Figure 12:** Evolution des probabilités de transition par seconde avec la pression



## V – LA MOLECULE DE BROMURE DE METHYLE

---

Au moment où cette étude sur le protoxyde d'azote s'avérait limitée, les recherches entreprises dans certains laboratoires n'avaient pas abouti à la connaissance de gaz présentant de très bonnes coïncidences avec les lasers à gaz carbonique et à protoxyde d'azote.

### A – RECHERCHE DES COINCIDENCES

---

Nous avons noté précédemment que la raie P20 du laser à gaz carbonique était assez voisine d'une raie d'absorption du bromure de méthyle. Cette information donnée par RON N et LIDE n'avait été obtenue qu'avec des possibilités limitées en émission infra-rouge (Les émissions dont ils disposaient allaient de la P18 à la P24 du laser à gaz carbonique). Aussi avons nous entrepris une étude systématique de l'absorption du bromure de méthyle sous l'effet d'une centaine de raies d'émission de ce laser correspondant aux branches P et R des transitions  $00^0_1 - 02^0_0$  et  $00^0_1 - 10^0_0$  centrées respectivement à 9,6 et 10,6 $\mu$ . Seule cette seconde bande très voisine de la bande  $\nu_6$  du bromure de méthyle a donné un certain nombre de résultats. Le principe de la manipulation consiste à mesurer les absorptions relatives des émissions laser pour des pressions de gaz dans la cellule inférieures à un torr.

La figure 13 représente les pourcentages d'absorption d'un certain nombre de raies d'émission laser en fonction de la pression de gaz dans la cellule laser. Les résultats suivants ont été obtenus.

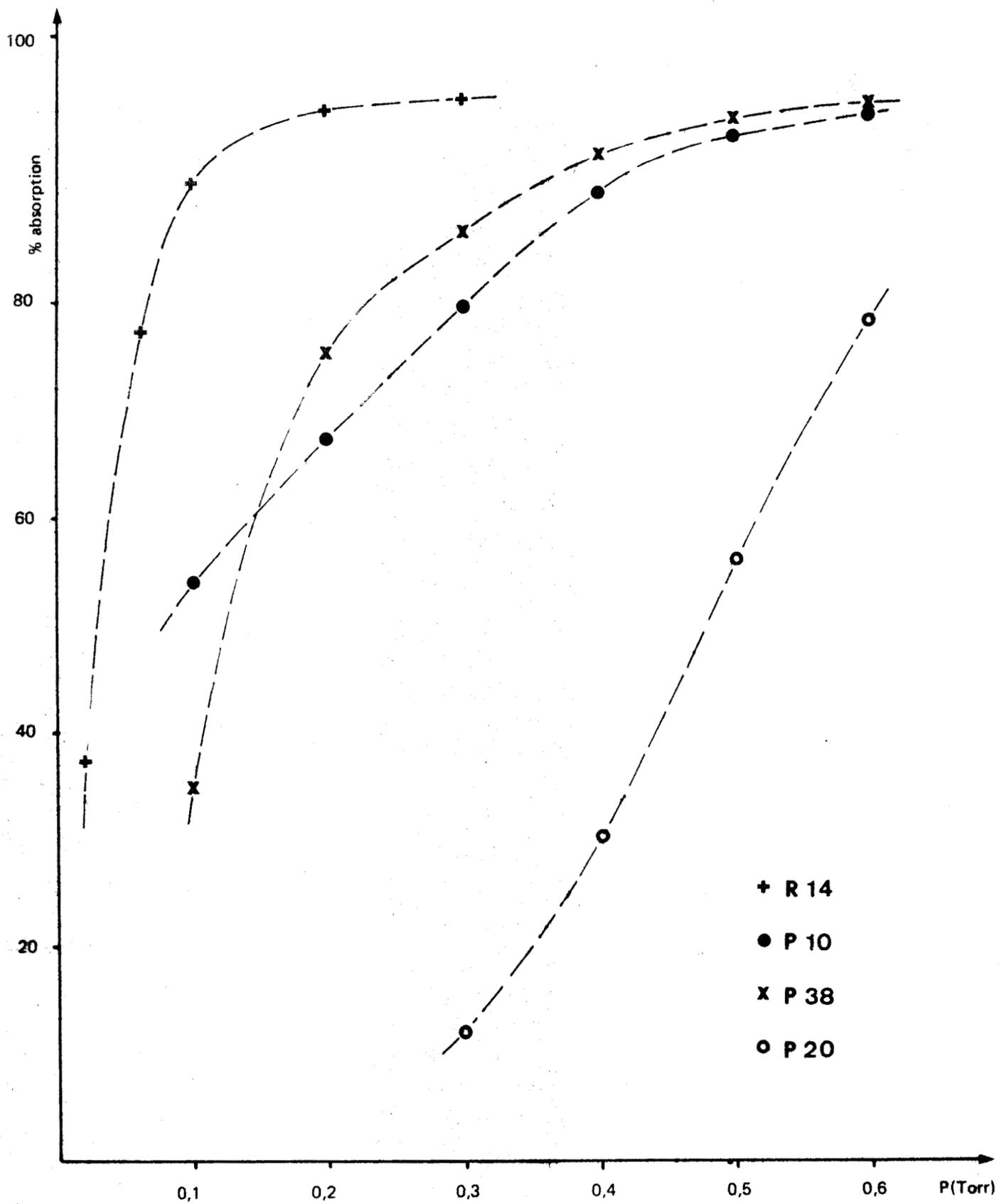
— Pour la branche P.

Les émissions P10 et P38 sont très fortement absorbées. L'absorption est observable directement jusqu'à des pressions de 10 mT alors que ces mêmes conditions ne sont réalisées pour la raie P28 que pour des pressions supérieures à 100 mT et plus importantes encore pour les raies P14, P20 et P22.

— Pour la branche R.

L'émission R14 est de toutes les raies la plus fortement absorbée. Les absorptions des raies R20, R26 et R28 ne sont mesurables qu'au dessus de 100 mT.

Ces absorptions font apparaître un certain nombre de coïncidences plus favorables que la P20.



**Figure 13 :** Pourcentage d'absorption de certaines raies d'émission de la bande  $00^0_1 - 10^0_0$  du laser à gaz par le bromure de méthyle.

Les mesures expérimentales les plus directement utilisables publiées [13] sur la bande d'absorption  $\nu_6$  du bromure de méthyle sont incomplètes. Cependant les auteurs ont donné une équation approchée de cette bande:

$$\nu_{\text{cm}^{-1}} = 957,52 \pm 7,457 K + 0,028 K^2 \pm 0,6352 J - 0,002 J^2$$

Cette équation permet de reconstituer la bande dans son entier avec une précision acceptable jusque des J de 15. Au delà, les coefficients de  $K^2$  et  $J^2$  et la rapide croissance de ces deux termes conduisent à des domaines d'erreur importants (supérieurs à  $1 \text{ cm}^{-1}$ ).

Nous avons résumé dans le tableau I les possibilités de coïncidences pour les transitions du gaz carbonique les plus fortement absorbées. Il est à remarquer que dans les données infrarouges des transitions de vibration du bromure de méthyle, les raies correspondant aux deux isotopes ne sont pas séparées. Le nombre de possibilités de coïncidence doit donc être doublé.

Dans ce tableau, la raie P10 du laser à gaz carbonique apparaît comme particulièrement intéressante. Elle est fortement absorbée et elle est seule à présenter une possibilité de coïncidence unique. De plus dans ce cas, le niveau de départ du bromure de méthyle, dépeuplé par la pompe est de faible énergie, puisqu'il s'agit du niveau  $J = 7 \quad K = 0$  qui est accessible à l'étude hyperfréquence ( les transitions  $J = 6 \rightarrow 7$  et  $J = 7 \rightarrow 8$  se situent respectivement aux environs de 133 et 152 GHz )

## B – RESULTATS EXPERIMENTAUX

Comme dans le cas du protoxyde d'azote, nous repartirons les résultats en fonction des pressions de gaz dans la cellule [ 14 ]. Cependant leur séparation est obtenue dans ce cas pour des pressions nettement inférieures (environ 30 fois plus basses) .

### 1 ) Pressions élevées ( supérieures à 30 mT )

Ces études ont portées essentiellement sur les transitions de rotation  $J = 2 \rightarrow 3$  et  $J = 3 \rightarrow 4$  ( $\Delta K = 0$ ) de l'état fondamental. Les modifications d'amplitude ( fig. 7) de toutes les transitions observées apparaissent comme proportionnelles à l'intensité des raies d'absorption correspondantes, ceci pour toutes les fréquences de pompe fortement absorbées et les transitions de rotation les plus intenses.

TABLEAU I

Raies d'émission laser CD <sub>2</sub>	$\sigma$ cm <sup>-1</sup> (+)	Raies d'absorption CH <sub>3</sub> Br	$\sigma$ cm <sup>-1</sup> [13]
P 10	952,89	P <sub>P<sub>0</sub></sub> (7)	952,98
P 38	927,00	P <sub>P<sub>3</sub></sub> (13)	926,81
		P <sub>P<sub>2</sub></sub> (23)	927,05
		P <sub>P<sub>1</sub></sub> (33)	927,31
		P <sub>P<sub>0</sub></sub> (43)	926,51
P 28	936,81	P <sub>P<sub>2</sub></sub> (9)	936,83
		P <sub>P<sub>1</sub></sub> (20)	936,57
		P <sub>P<sub>0</sub></sub> (30)	936,66
R 14	971,94	R <sub>R<sub>1</sub></sub> (11)	971,75
		R <sub>R<sub>0</sub></sub> (24)	971,61
R 20	975,94	R <sub>R<sub>2</sub></sub> (5)	975,67
		R <sub>R<sub>1</sub></sub> (18)	975,79
		R <sub>R<sub>0</sub></sub> (32)	975,80
R 28	980,91	R <sub>R<sub>2</sub></sub> (14)	981,06
		R <sub>R<sub>1</sub></sub> (27)	980,70
		R <sub>R<sub>0</sub></sub> (42)	980,67

(+). Mesures C.G.E.



L'évolution dans le temps du signal de sonde présente les mêmes caractéristiques que dans le cas du protoxyde d'azote. En particulier la constante de temps de l'exponentielle augmente avec la pression ( fig. 14). La modification du signal est positive lorsque la pompe est appliquée ( diminution d'absorption) sur les transitions de l'état fondamental alors qu'elle est négative dans les mêmes conditions pour les états excités  $\nu_3$  et  $\nu_6$ . Certaines raies de l'état  $\nu_6$  non visibles avec les techniques vidéo habituelles ont ainsi été observées ( fig. 15).

## 2 ) Pressions faibles ( Inférieures à 30 mT )

Nous nous sommes limités dans ce domaine à l'étude des signaux de double irradiation induits par l'absorption de la raie P 10 du laser  $\text{CO}_2$ . La technique employée a été celle de l'échantillonnage qui permet de suivre dans le temps l'évolution du signal de sonde à partir de chaque commutation de la puissance de pompe.

Nous pouvons séparer nos observations en deux parties suivant les transitions rotationnelles explorées.

- Les transitions différentes de  $K = 0 \rightarrow 0$  du  $\text{CH}_3\text{Br}^{81}$
- Les transitions  $K = 0 \rightarrow 0$  du  $\text{CH}_3\text{Br}^{81}$

Dans le premier cas, les exponentielles déjà observées aux pressions supérieures à 30 mT poursuivent leur évolution. Leur constante de temps ainsi que leur amplitude diminuent avec la pression. Le signal disparaît finalement dans le bruit au voisinage de quelques millitorr.

Dans le second cas au contraire, un certain nombre de formes de signaux apparaissent successivement au fur et à mesure que la pression diminue ( fig.16)

Les transitions  $K = 0 \rightarrow 0$   $J \rightarrow J+1$  qui sont d'une part  $F = J + \frac{3}{2} \rightarrow J + \frac{5}{2}$ ,  $F = J + \frac{1}{2} \rightarrow J + \frac{3}{2}$  et d'autre part  $F = J - \frac{1}{2} \rightarrow J + \frac{1}{2}$ ,  $F = J - \frac{3}{2} \rightarrow J - \frac{1}{2}$  ne sont résolues ni pour  $J = 2$  ni pour  $J = 3$  et se présentent dans chacun des spectres  $J \rightarrow J+1$  comme les deux raies les plus intenses. Les observations portant sur ces deux raies n'ont pas laissé apparaître de différence quant à leur évolution en fonction de la pression.

Au-dessous de 30 mT, les signaux exponentiels lents de retour à l'équilibre sont précédés de signaux transitoires rapides aussi bien à l'application qu'à l'extinction de la pompe.

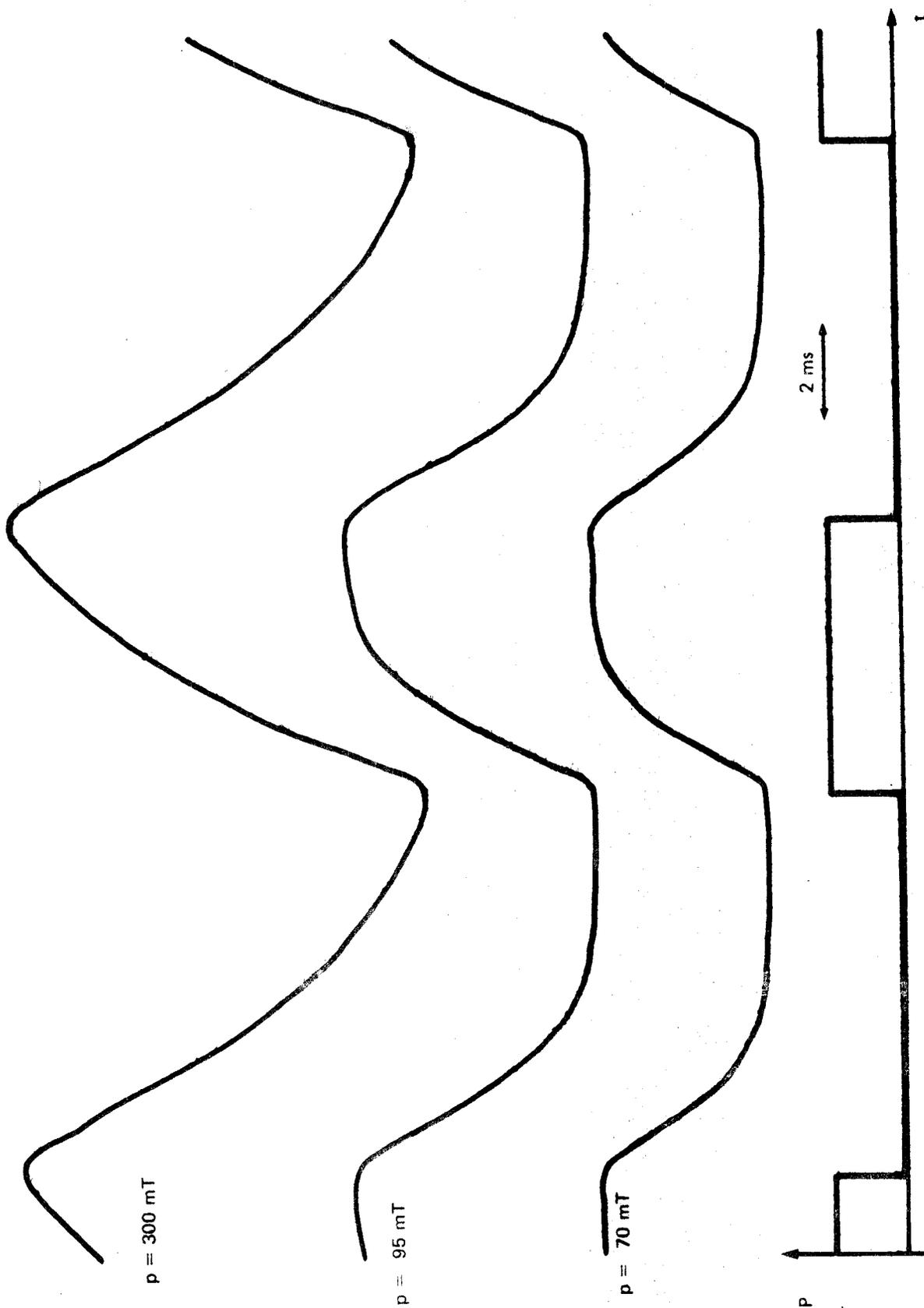
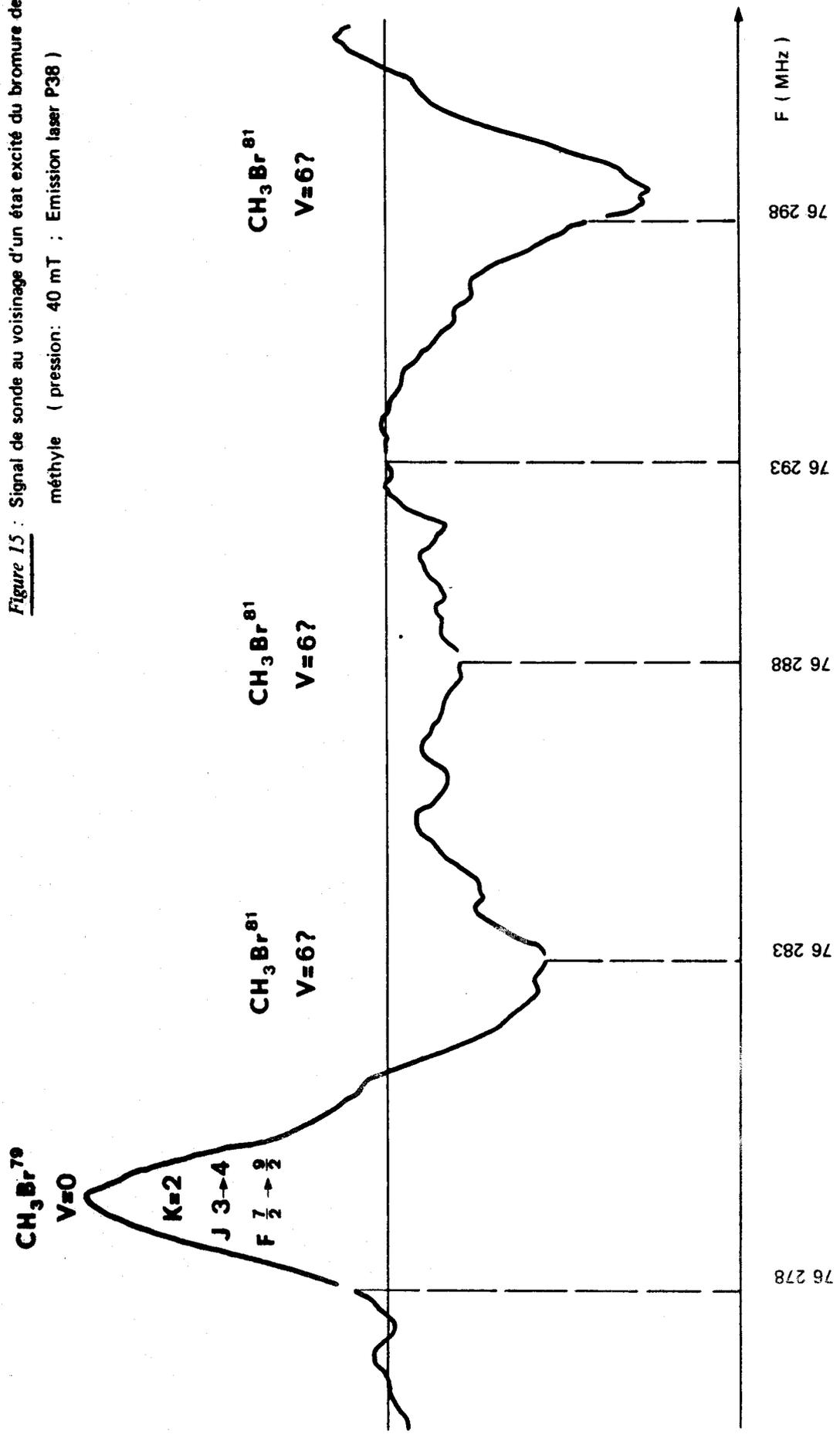


Figure 14 : Evolution de la forme du signal de sonde pour des pressions élevées de bromure de méthyle. ( Emission laser P10 )

**Figure 15 :** Signal de sonde au voisinage d'un état excité du bromure de méthyle ( pression: 40 mT ; Emission laser P38 )



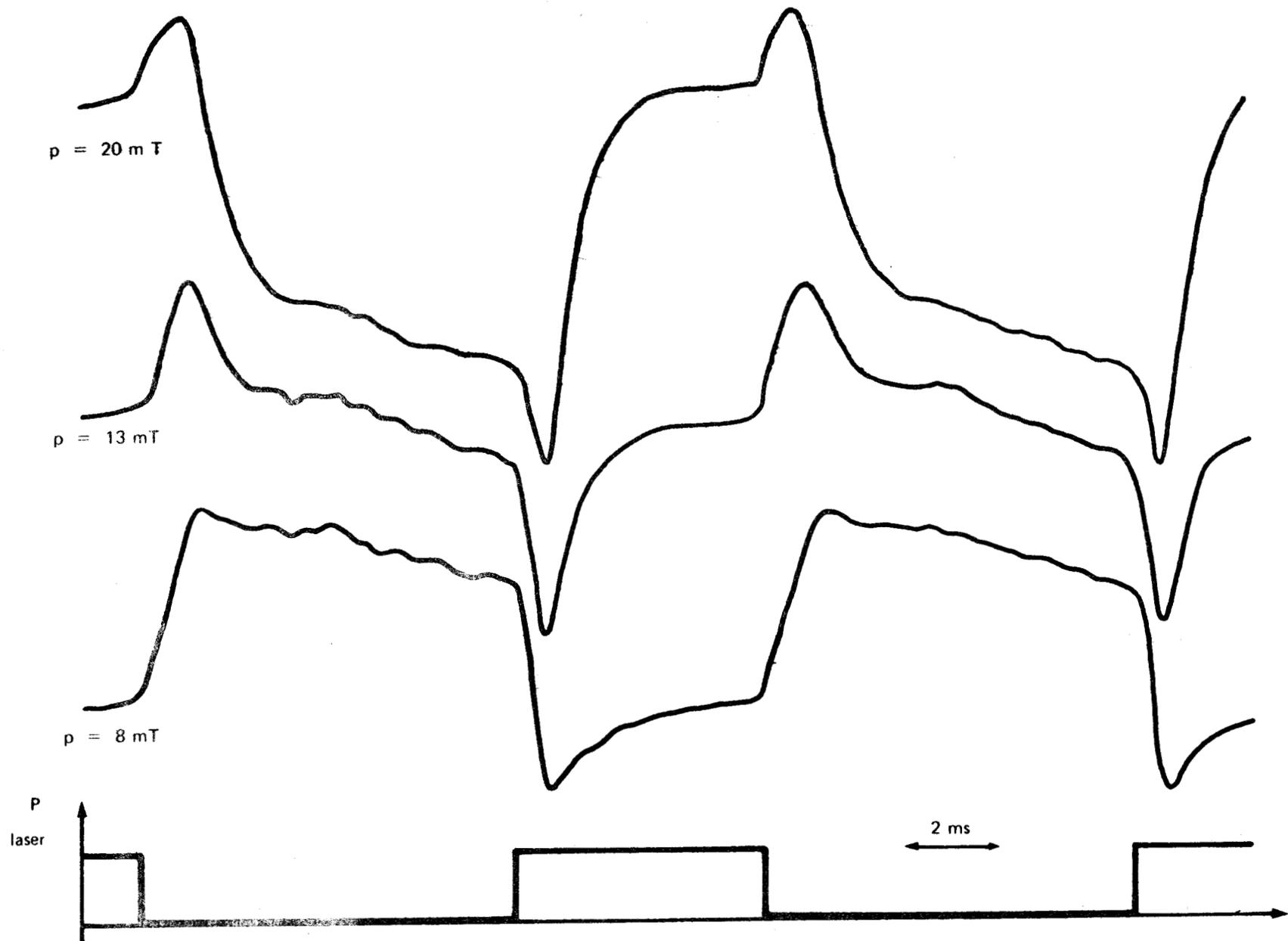


Figure 16 : Evolution de la forme du signal de sonde pour des faibles pression de bromure de méthyle 81 ( Emission laser P10; Raie d'absorption  $K = 0 \quad J = 3 \rightarrow 4 \quad F \quad \frac{9}{2} \rightarrow \frac{11}{2} \quad \text{et} \quad \frac{7}{2} \rightarrow \frac{9}{2} \quad )$



Ces formes de signaux apparaissent comme la composition de deux exponentielles de signes opposés et de constantes de temps nettement différentes. Le signal le plus rapide traduit une augmentation de l'absorption au départ de la pompe et une diminution à sa coupure. Comme il a été décrit précédemment, le signal le plus lent correspond à une diminution de l'absorption en présence de pompage et inversement. L'amplitude des signaux rapides augmente par rapport à celle des signaux lents lorsque la pression diminue. Pour une pression voisine de 10 mT, les amplitudes des signaux lent et rapide sont égales. Les états d'équilibre atteints en présence ou en l'absence de pompe ne reflètent plus de modifications de l'absorption. Pour des pressions inférieures, l'absorption devient plus importante en présence de la pompe qu'en son absence mais les régimes transitoires demeurent. Vers 3 mT, pression au-dessous de laquelle l'information est noyée dans le bruit, le signal se présente approximativement sous la forme d'un créneau, négatif en présence de pompe et positif en son absence.

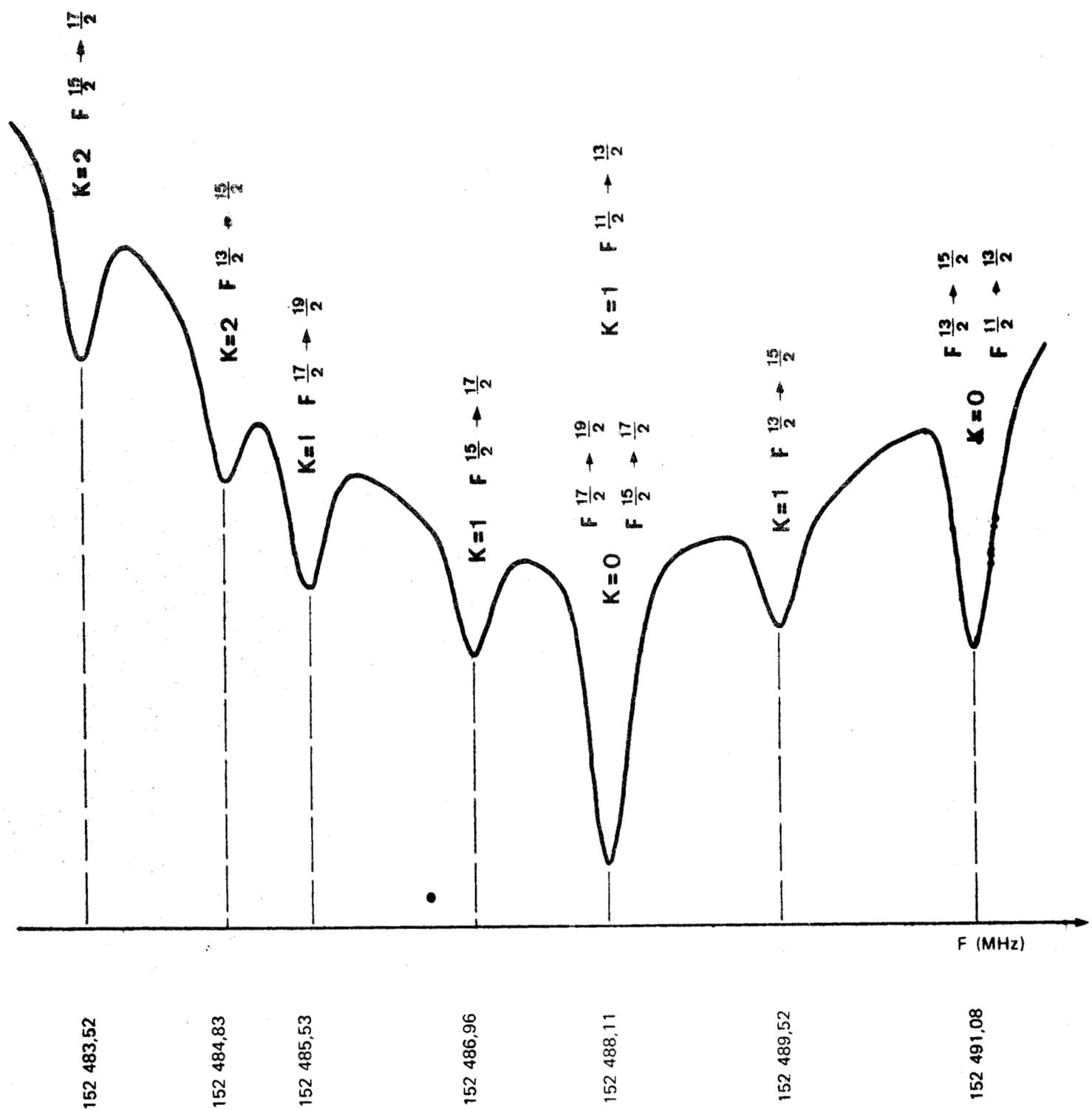
En complément de ces observations sur les transitions  $J = 2 \rightarrow 3$  et  $J = 3 \rightarrow 4$ , nous avons étudié l'évolution du même couple de raies  $\Delta F = +1$   $K = 0 \rightarrow 0$  de la transition  $J = 7 \rightarrow 8$ . Les niveaux de départ de la pompe et de la sonde sont alors confondus avec le niveau  $J = 7, K = 0$  de l'état fondamental de la molécule. La figure 17 représente le spectre dans la région comprise entre 152 483 et 152 492 MHz où sept raies sont observables. Nous avons enregistré les modifications de ces raies en détection synchrone à la fréquence de modulation de la pompe. Pour des pressions supérieures à 5 mT (fig.18), la largeur des raies provoque des recouvrements importants et apparemment toutes les transitions observées sont atteintes. Par contre, en dessous de 3mT (fig.19), seules subsistent des modifications sur deux transitions identifiées comme étant de  $K = 0$  alors que les autres transitions, non modifiées, correspondent à des  $K$  de 1 ou 2. Dans ces conditions, le signal est encore de bonne qualité en dessous de 1mT.

Sur la figure 20, nous avons superposé la modification de l'absorption d'une raie  $K = 0 \rightarrow 0$   $J = 7 \rightarrow 8$  et la puissance d'émission du laser en fonction du balayage en fréquence de ce dernier. Ce balayage est obtenu par une variation de la longueur géométrique de la cavité résonante. Le réseau est translaté par l'application d'une tension continue lentement variable sur une céramique piézoélectrique. Il apparaît très nettement sur ces enregistrements que le maximum de signal de sonde ne correspond pas au maximum de puissance de pompe et que la coïncidence n'a pas lieu au centre de la raie d'émission laser. Les enregistrements reportés sur la figure 13 ne nous permettent pas de déterminer la séparation en fréquence entre l'émission laser et le centre de la raie d'absorption. La méthode généralement utilisée [15] [16] s'appuie sur une forme de raie de Lorentz, ce qui n'est pas le cas dans les domaines de pressions que nous avons considérés.

De tous ces résultats, nous retiendrons essentiellement :

— Pour des pressions supérieures à 30 mT, toutes les transitions de rotation de l'état fondamental du bromure de méthyle sont perturbées de façon analogue en présence du pompage de la raie P10 du laser à gaz carbonique, et ceci quel que soit leur valeur de  $K$  et quel que soit l'isotope du brome.

Figure 17 : Raies d'absorption les plus importantes de la transition  
 $J = 7 \rightarrow 8$  du  $\text{CH}_3\text{Br}^{81}$



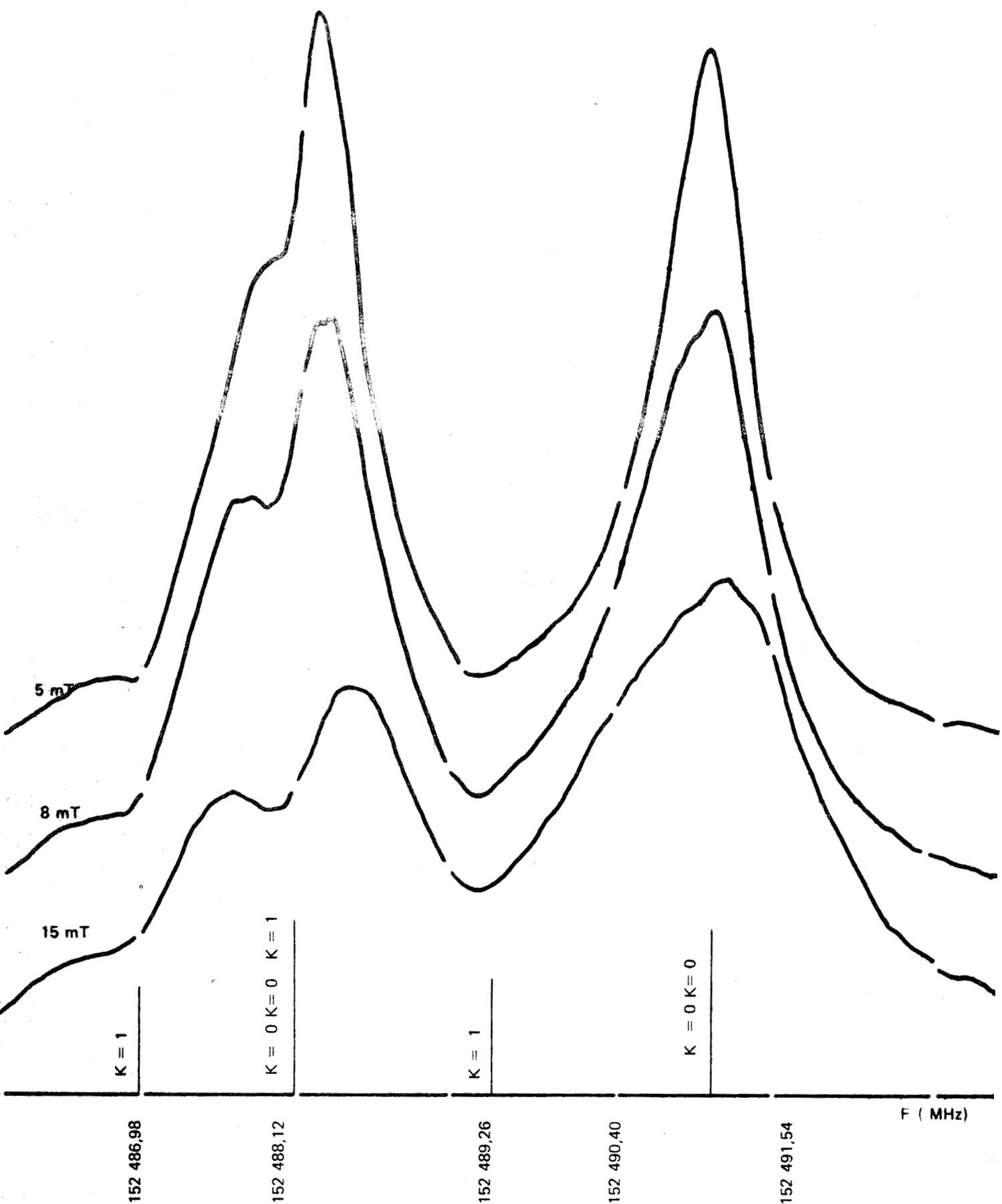


Figure 18 : Modification de la variation d'absorption de la transition  $J = 7 \rightarrow 8$  du  $\text{CH}_3 \text{Br}^{81}$

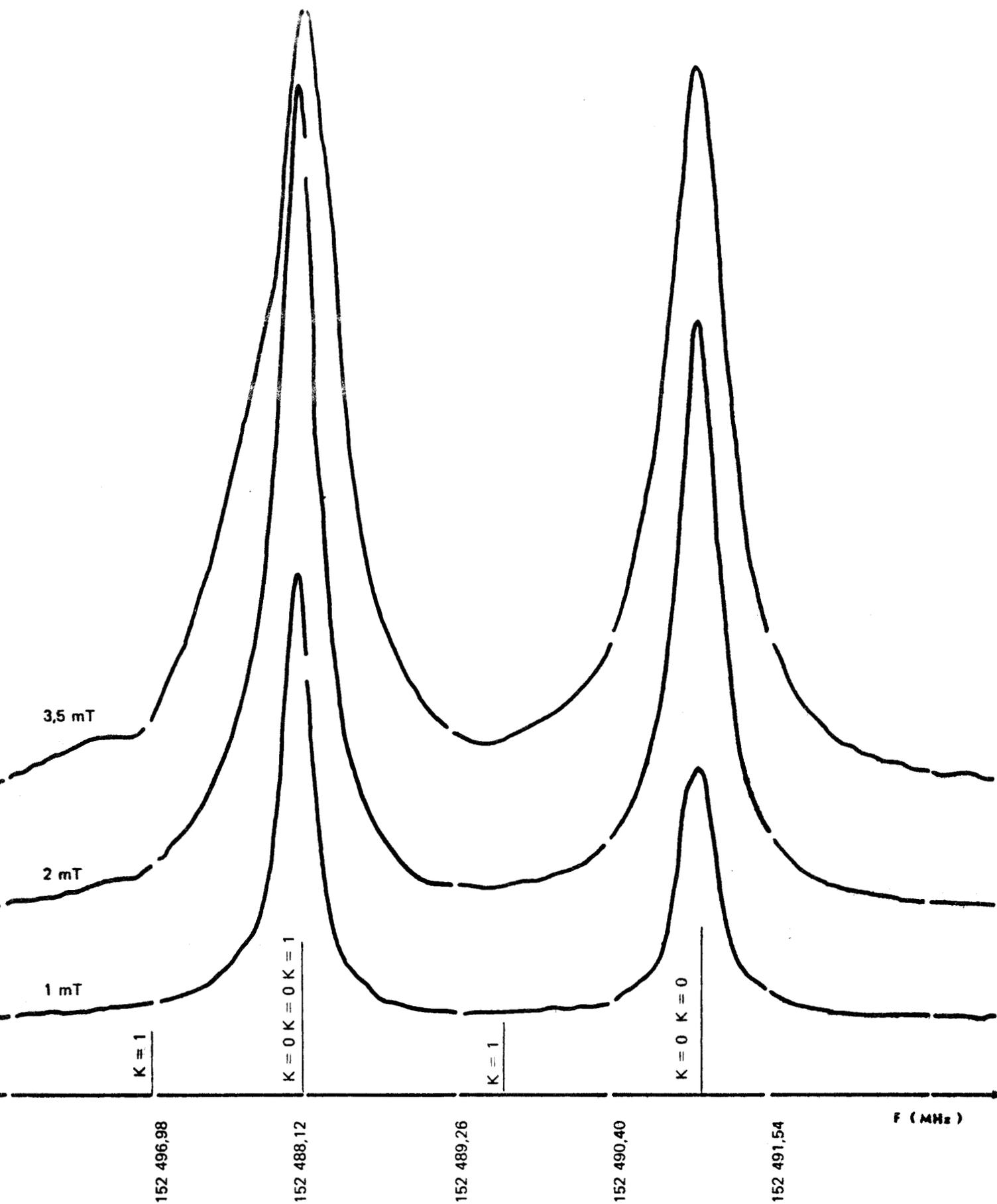
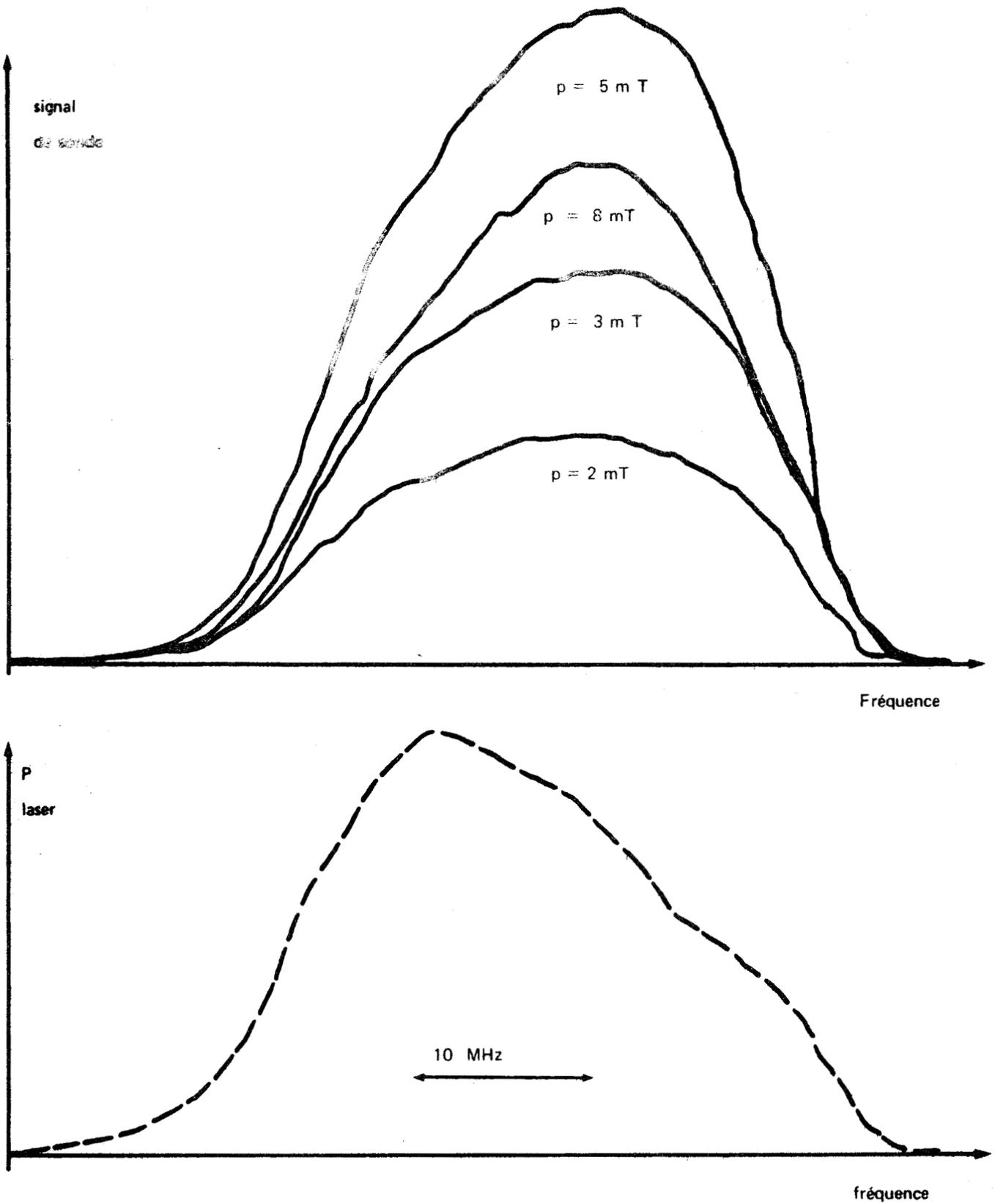


Figure 19 : Mise en évidence de la sélectivité du pompage sur les transitions  $K = 0 \quad J = 7 \rightarrow 8$  du  $\text{CH}_3 \text{Br}^{81}$





**Figure 20 :** Emplacements en fréquence des maximums de l'émission laser ( P10) et du signal de sonde  
 (  $K = 0 J = 7 \rightarrow 8 \quad F = \frac{13}{2} \rightarrow \frac{15}{2}$  et  $F = \frac{11}{2} \rightarrow \frac{13}{2}$  )



- Pour des pressions inférieures à 30 mT, la perturbation induite par le pompage sur les transitions de même K que le niveau pompé présente des particularités bien précises.

Notons de plus que l'ensemble des observations rapportées ici sur le bromure de méthyle sont comparables dans leurs grandes lignes à celles relevées par d'autres auteurs sur l'ammoniac [17]. Comme dans le cas des observations effectuées sur le protoxyde d'azote, des formes de signaux caractéristiques apparaissent dans les domaines de pression différents, la limite étant présentement nettement plus basse. Nous supposons ici encore que deux mécanismes de relaxation distincts sont à l'origine des signaux enregistrés.

### C — INTERPRÉTATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

Tout d'abord aux fortes pressions, nous avons mentionné que toutes les transitions de rotation du spectre sont affectées sans distinction. Ceci nous permet de supposer, comme dans le cas du protoxyde d'azote que nous sommes en présence d'un phénomène thermique global régi par les mêmes équations. Les données nécessaires à l'évaluation de la constante figurant dans l'exponentielle

$\exp\left(-\frac{\chi\gamma_1^2 t}{\rho c a^2}\right)$  portant sur le bromure de méthyle sont incomplètes et de ce fait la bonne concordance entre le calcul et les mesures expérimentales n'a pas été vérifiée. Cette hypothèse confirme cependant les observations suivantes;

- L'augmentation du signal de sonde avec la puissance de pompe
- Le sens de variation des constantes de temps des exponentielles avec la pression
- Pour chaque transition de rotation, l'apparente proportionnalité entre l'amplitude des signaux de sonde et l'amplitude correspondante des raies d'absorption.
- La présence d'un signal de signe contraire sur les transitions de l'état  $\nu_6$

Aux faibles pressions, l'analogie avec le protoxyde d'azote disparaît et les mécanismes qui entrent en jeu ne sont plus comparables. En effet, dans le cas présent, le niveau de départ de la pompe appartient au même état de vibration que la transition observée. D'autre part, la rapidité du signal qui suit la commutation de la pompe est supérieure aux temps de relaxation vibrationnel dans ce domaine de pression. Nous sommes donc probablement en présence d'un phénomène de relaxation rotationnel qui peut s'expliquer comme suit. Le niveau de départ de la pompe est le niveau  $K = 0$   $J = 7$ . Il est fortement dépeuplé par la présence du rayonnement infra-rouge, ce qui provoque un déséquilibre important dans la distribution des populations. Ce dépeuplement induit sur les niveaux qui lui sont directement couplés et plus particulièrement dans le cas qui nous intéresse sur le niveau  $K = 0$   $J = 6$  une perturbation. La modification de population de ce dernier niveau s'effectuant dans un temps qui est le temps de relaxation entre ces deux niveaux de rotation.

Le processus se répercute sur les niveaux suivants qui sont atteints d'autant moins vite qu'ils sont plus éloignés du niveau  $J = 7 \quad K = 0$  puisque le nombre de relaxations indispensables augmente en raison même de l'existence des règles de sélection pour les transitions par chocs. Par un tel processus, lors de l'application de la pompe par exemple, le niveau  $K = 0 \quad J = 4$  est plus vite atteint que le niveau  $K = 0 \quad J = 3$ , ce qui provoque une augmentation temporaire de la différence de population entre ces niveaux et par suite une augmentation de l'absorption. Le signal lent qui est lié à la désexcitation de l'état  $v_6$  et aux chocs molécule-paroi n'apparaît que plus tardivement.

Le signal rapide n'apparaît que sur des transitions telle que  $K$  soit égal à zéro c'est-à-dire le même  $K$  que celui du niveau pompé. Ces relaxations respectent donc les règles de sélection du type dipolaires électrique. Ces résultats sont en parfait accord avec ceux publiés par T.OKA [18] également dans le cadre d'une étude de double irradiation.

### CONCLUSION

Ces résultats expérimentaux ne constituent qu'une première approche du phénomène de double irradiation infra-rouge hertzien. Nous pouvons séparer les effets obtenus comme étant de deux types. Un effet non sélectif aux pressions les plus élevées qui affecte indifféremment tous les niveaux d'énergie du gaz par la modification de sa température globale. Un effet sélectif aux faibles pressions qui n'est visible que sur les niveaux d'énergie couplés par les règles de sélection avec les niveaux atteints par le rayonnement de la pompe. Des mesures quantitatives comparables à celles réalisées par d'autres auteurs [19] et des investigations plus nombreuses sur les niveaux de rotation doivent nous permettre une connaissance plus détaillée des relaxations dans les gaz. Cependant, aussi bien le bromure de méthyle que le protoxyde d'azote ne présentent pas les caractéristiques les plus favorables pour ces études de double - irradiation.

Dernièrement, le problème de la coïncidence et par suite le choix du gaz s'est trouvé profondément modifié à la suite de certains travaux infra-rouges. La précision des mesures des raies s'est considérablement améliorée: T.Y. CHANG [20] donne les raies d'émission du laser à gaz carbonique avec une erreur inférieure au millième de  $\text{cm}^{-1}$ . F. SHIMIZU [21] par spectroscopie Stark évalue la distance séparant les raies d'émission des lasers à gaz carbonique et à protoxyde d'azote avec les raies d'absorption de l'ammoniac à mieux que 25 MHz ( $30\text{MHz} = 1/1000 \text{ cm}^{-1}$ ). La spectroscopie d'absorption saturée [22] présente dans notre cas plus d'intérêts que ces deux techniques puisqu'elle solutionne directement le problème de la coïncidence. Par ailleurs la mise au point des lasers hautes pressions qui élargissent fortement les profils de gain étendent les possibilités de recouvrements.

La construction d'une cellule d'absorption hyperfréquence de dimensions inférieures augmentera la densité de puissance infra-rouge et par conséquent l'importance du signal puisque nous n'avons jusqu'alors jamais constaté de saturation et elle déterminera d'autre part, par comparaison l'importance des parois dans les relaxations.

## ANNEXE

Raies d'absorption du bromure de méthyle [ 4 ]

J <sub>1</sub>	J <sub>2</sub>	K	2F <sub>1</sub>	2F <sub>2</sub>	Fréquence des raies ( MHz )	
					CH <sub>3</sub> Br <sup>79</sup>	CH <sub>3</sub> Br <sup>81</sup>
2	3	0	7	9	57 401,28	57 184,23
		0	5	7	57 401,28	57 184,23
		0	3	5	57 436,79	57 213,94
		0	1	3	57 436,79	57 213,94
		1	7	9	57 391,96	57 176,30
		1	5	7	57 427,84	57 206,31
		1	3	5	57 428,91	57 207,18
		1	1	3	57 392,67	57 176,99
		2	7	9	57 363,87	57 152,49
		2	5	7	57 508,37	57 273,10
		2	3	5	57 405,29	57 187,11
		2	1	3	57 261,08	57 066,54
		3	4	0	9	11
0	7			9	76 538,65	76 248,49
0	5			7	76 555,35	76 262,52
0	3			5	76 555,35	76 262,52
1	9			11	76 533,52	76 244,01
1	7			9	76 547,84	76 256,05
1	5			7	76 555,35	76 262,05
1	3			5	76 540,89	76 250,10
2	9			11	76 517,98	76 230,48
2	7			9	76 575,58	76 278,69
2	5			7	76 555,49	76 261,77
2	3			5	76 497,52	76 213,52
3	9			11	76 492,01	76 208,03
3	7			9	76 622,02	76 316,68
3	5			7	76 555,49	76 261,00
3	3	5	76 425,78	76 152,68		

J <sub>1</sub>	J <sub>2</sub>	K	2F <sub>1</sub>	2F <sub>2</sub>	Fréquence des raies ( MHz )	
					CH <sub>3</sub> Br <sup>79</sup>	CH <sub>3</sub> Br <sup>81</sup>
7	8	0	17	19	153 069,61	152 488,14
		0	15	17	153 069,61	152 488,14
		0	13	15	153 073,09	152 491,10
		0	11	13	153 073,09	152 491,10
		1	17	19	153 066,92	152 485,61
		1	15	17	153 068,60	152 487,03
		1	13	15	153 071,60	152 489,56
		1	11	13		152 488,14
		2	17	19	153 058,75	152 477,87
		2	15	17	153 065,61	152 483,60
		2	13	15		152 484,89
		2	11	13		152 479,20
		7	8	3	17	19
3	15			17	153 060,67	152 477,87
3	13			15	153 059,73	152 477,06
3	11			13	153 044,21	
4	17			19	153 026,32	152 446,88
4	15			17	153 053,70	152 469,84
4	13			15	153 049,30	152 466,19
4	11			13	153 021,82	152 443,13
5	17			19	153 001,93	
5	15			17		152 459,44
5	13			15	153 035,98	152 452,02
	5	11	13	152 992,98		


 A circular stamp with the text "BUS LILLE" inside.

## BIBLIOGRAPHIE

- [ 1 ] A.M. RONN D.R. LIDE J. Chem. Phys., vol.47 (1967) p 3669
- [ 2 ] J. HOURIEZ Thèse de Spécialité LILLE 1971
- [ 3 ] A. DUBRULLE Thèse de 3e cycle LILLE 1966
- [ 4 ] B. MAILLARD Diplôme d'Études Approfondies LILLE 1969
- [ 5 ] J. LEMAIRE, J. HOURIEZ, J. BELLET, J. THIBAUT  
Comptes Rendus 268 (1969) p.922
- [ 6 ] W.J.LAFFERTY and D.R. LIDE J. Mol. Spect. 14 (1964) p.407  
C.A. BURRUS and W. CORDY Physical Review 101 (1956) p. 599
- [ 7 ] N.S. KOSHLYAKOV, M.M. SHIRNOV, E.B. GLINER  
Differential Equations of Mathematical Physics p.168
- [ 8 ] L. DOYENNETTE Ann. Phys. 1969 t.4 p.253
- [ 9 ] N. BLOENBERGEN Physical Review 104 (1956) p.324
- [ 10 ] J.T. YARDLEY J. Chem. Phys. vol. 49 (1968) p. 2816
- [ 11 ] T.F. HUNTER J. Chem. Soc. 374 (1967)
- [ 12 ] N. DJEU T.KAN G. WOLGA I.E.E. E. Journal of Quantum Electronics vol QE4 (1968) p.783
- [ 13 ] E.W. JONES R.J.L. POPPLEWELL H.W. THOMPSON Spectrométrie Acta Vol 22 (1966)p.647
- [ 14 ] J. LEMAIRE, J. HOURIEZ, J. THIBAUT, B. MAILLARD Journal de Physique 32 (1971) p. 35
- [ 15 ] G. DUXBURY W.J. BURROUGHS J. Phys.B: Molec. Phys. vol.3 (1970) p.98
- [ 16 ] C. BORDE L. HENRY I.E.E.E. Journal of Quantum Electronics vol QE4 (1968) p. 874
- [ 17 ] M. FOURRIER M. REDON A. VAN LEBERGHE C. BORDE  
Comptes rendus 270 ( 1970 ) p. 537
- [ 18 ] R.M. LEES T. OKA J. Chem. Phys. vol. 51 (1969) p. 3027
- [ 19 ] T. SHIMIZU T. OKA J. Chem. Phys. vol. 53 (1970) p. 2536  
L. FRENKEL H. HARANTZ T. SULLIVAN  
Physical Review vol. 3 n. 5 (1971) p. 1640
- [ 20 ] T.Y. CHANG Optics communications vol. 2 ( 1970 ) p.77
- [ 21 ] F. SHIMIZU J. Chem. Phys. vol. 52 ( 1970 ) p. 3572
- [ 22 ] C. BORDE Comptes Rendus 271 ( 1970 ) p. 371

*Ce travail a été effectué dans le laboratoire de Spectroscopie Hertzienne de l'U.E.R. de Physique Fondamentale de l'Université de LILLE I sous la direction de Monsieur le Professeur WERTHEIMER à qui je tiens à exprimer ma plus profonde gratitude.*

*Mes remerciements vont à Monsieur le Professeur SCHILTZ qui a bien voulu me faire l'honneur de présider le jury et à Monsieur le Docteur MACKE qui a accepté d'en être membre.*

*Je remercie également Monsieur le Professeur UEBERSFELD qui m'a fait l'honneur de se joindre au jury pour juger mon travail*

*Toute ma reconnaissance est acquise aux membres de l'équipe Jean LEMAIRE, Jean HOURIEZ et Hervé BOLVIN pour leur étroite et sympathique collaboration. Je remercie plus particulièrement Jean LEMAIRE pour son aide constante tout au long de ce travail.*

*J'adresse également toute ma sympathie au personnel technique des ateliers d'électronique et de mécanique ainsi qu'à tous ceux qui ont contribué à la confection matérielle du présent mémoire*

-----