

UNIVERSITE DES SCIENCES  
ET TECHNIQUES DE LILLE

CENTRE DE 3<sup>e</sup> CYCLE D'ELECTRONIQUE

## THESE DE 3<sup>e</sup> CYCLE

"SUR L'ABSORPTION DIPOLAIRE PRESENTEE PAR  
L'OXYSULFURE DE CARBONE EN PHASE GAZEUSE  
DANS LE DOMAINE DES PRESSIONS  
ATMOSPHERIQUES POUR DES FREQUENCES  
S'ETENDANT DE L'HERTZIEN A  
L'INFRA-ROUGE LOINTAIN"



Membres du Jury : M. MORIAMEZ, Président  
M. CONSTANT, Rapporteur  
M. ABBAR, Examineur

Présentée à Lille, le 29 Février 1972

par

Bruno CANTEGRIT

DOYENS HONORAIRES

MM. H. LEFEBVRE, PARREAU

PROFESSEURS HONORAIRES

M. ARNOULT, Mme BEAUJEU, MM. BEGHIN, BROCHARD, CAU, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, DEHEUVELS, DEHORNE, DEHORS, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LELONG, Mme LELONG, MM. LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, NORMANT, PARISELLE, PASCAL, FAUTHENIER, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUBINE, ROUELLE, WIEMAN, ZAMANSKY.

PROFESSEURS TITULAIRES

M. ANGRAND Jean Pierre	Géographie et Aménagement Spatial
M. BACCHUS Pierre	Astronomie et Calcul Numérique
M. BEAUFILS Jean Pierre	Chimie Générale
M. BECART Maurice	I.U.T. Lille
M. BLOCH Vincent	Psychophysiologie
M. BIAYS Pierre	Géographie et aménagement Spatial
M. BONNEMAN Pierre	Chimie Industrielle
M. BONTE Antoine	Géologie Appliquée
M. BOUGHON Pierre	Mathématiques
M. BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M. CAPET Marcel-Francis	Institut de Préparation aux Affaires
M. CELET Paul	Géologie Générale
M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. CORSIN Pierre	Paléobotanique
M. DECUYPER Marcel	Mathématiques
M. DEDECKER Paul	Mathématiques
M. DEFRETIN René	Biologie Animale - Directeur de l'Institut de Biologie Maritime de Wimereux
M. DELATTRE Charles	Géologie Générale

M. DURCHON Maurice	Biologie Animale
M. FLATRES Pierre	Géographie et Aménagement Spatial
M. FOURET René	Physique
M. CABILLARD Robert	Electronique
M. GEHU Jean Marie	Institut Agricole
M. GLACET Charles	Chimie Organique
M. GONTIER Gérard	Mécanique des Fluides
M. GUILLAUME Jean	Biologie Végétale
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
Mme LENOBLE Jacqueline	Physique
M. MONTREUIL Jean	Chimie Biologique
M. POUZET Pierre	I.U.T. Lille
Mme SCHWARTZ Marie Hélène	Mathématiques
M. TILLIEU Jacques	Physique
M. TRIDOT Gabriel	Chimie Minérale Appliquée
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. VIVIER Emile	Biologie Animale
M. WATERLOT Gérard	Géologie et Minéralogie
M. WERTHEIMER Raymond	Physique

PROFESSEURS A TITRE PERSONNEL

M. BOUISSET Simon	Physiologie Animale
M. DELHAYE Michel	Chimie Physique et Minérale 1er Cycle
M. LEBRUN André	Electronique
M. LINDER Robert	Biologie Végétale
M. LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M. PARREAU Michel	Mathématiques
M. PRUDHOMME Rémy	Sciences Economiques et Sociales
M. SAVARD Jean	Chimie Générale
M. SCHALLER François	Biologie Animale
M. SCHILTZ René	Physique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. BELLET Jean	Physique
M. BODARD Marcel	Biologie Végétale
M. BOILLET Pierre	Physique
M. DERCOURT Jean Michel	Géologie et Minéralogie
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M. LOMBARD Jacques	Sciences Economiques et Sociales
Mlle MARQUET Simone	Mathématiques
M. MONTARIOL Frédéric	Chimie Minérale Appliquée
M. PROUVOST Jean	Géologie et Minéralogie
M. VAILLANT Jean	Mathématiques

MAITRES DE CONFERENCES (et chargés des fonctions)

M. ADAM Michel	Sciences Economiques et Sociales
M. ANDRE Charles	Sciences Economiques et Sociales
M. AUBIN Thierry	Mathématiques Pures
M. BEGUIN Paul	Mécanique des Fluides
M. BILLARD Jean	Physique
M. BKOUCHE Rudolphe	Mathématiques
M. BOILLY Bénoni	Biologie Animale
M. BONNEMAIN Jean Louis	Biologie Végétale
M. BONNOT Ernest	Biologie Végétale
M. BRIDOUX Michel	I.U.T. Bethune
M. BRUYELLE Pierre	Géographie et Aménagement Spatial
M. CAPURON Alfred	Biologie Animale
M. CARREZ Christian	Calcul Numérique
M. CHOQUET Marcel	I.U.T. Lille
M. CORDONNIER Vincent	Calcul Numérique
M. CORTOIS Jean	Physique
M. COULON Jean Paul	Electrotechnique
M. DEBRABANT Pierre	Sciences Appliquées
M. ESCAIG Bertrand	Physique
Mme EVRARD Micheline	I.U.T. Lille
M. FAIDHERBE Jacques	Biologie Animale
M. FONTAINE Jacques	I.U.T. Lille

M. FROELICH Daniel	Sciences Appliquées
M. GAMBLIN André	Géographie et Aménagement Spatial
M. GOBLOT Rémi	Mathématiques
M. GOSSELIN Gabriel	Sciences Economiques et Sociales
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GRANELLE	Sciences Economiques et Sociales
M. GRUSON Laurent	Mathématiques
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie Animale
M. HERMAN Maurice	Physique
M. HUARD DE LA MARRE Pierre	Calcul Numérique
M. JOLY Robert	Biologie (Amiens)
M. JOURNEL Gérard	Sciences Appliquées
M <sup>le</sup> 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	Sciences Economiques et Sociales
M <sup>le</sup> LEGRAND Solange	Mathématiques
M. LEHMANN Daniel	Mathématiques
M <sup>me</sup> LEHMANN Josiane	Mathématiques
M. LENTACKER Firmin	Géographie et Aménagement Spatial
M. LEROY Jean Marie	E.N.S.C.L.
M. LEROY Yves	I.U.T. Lille
M. LHENAFF René	Géographie et Aménagement Spatial
M. LOCQUENEUX Robert	Physique
M. LOUAGE Francis	Sciences Appliquées
M. LOUCHEUX Claude	Chimie Physique
M. MAES Serge	Physique
M <sup>me</sup> MAILLET Monique	Sciences Economiques et Sociales
M. MAIZIERES Christian	Automatique
M. MALAUSSENA Jean Louis	Sciences Economiques et Sociales
M. MESSELYN Jean	Physique
M. MIGEON Michel	Sciences Appliquées
M. MONTEL Marc	Physique
M. MONTUELLE Bernard	I.U.T. Lille
M. MUSSCHE Guy	Sciences Economiques et Sociales

M. NICOLE Jacques	E.N.S.C.L.
M. OUZIAUX Roger	Sciences Appliquées
M. PANET Marius	Electrotechnique
M. PAQUET Jacques	Sciences Appliquées
M. PARSY Fernand	Mécanique des Fluides
M. PONSOLLE Louis	Chimie (Valenciennes)
M. POVY Jean Claude	Sciences Appliquées
M. RACZY Ladislas	Radioélectricité
Mme RENVERSEZ Françoise	Sciences Economiques et Sociales
M. ROUSSEAU Jean Paul	Physiologie Animale
M. ROYNETTE Bernard	Mathématiques
M. SALMER Georges	Electronique
M. SEGUIER Guy	I.U.T. Bethune
M. SIMON Michel	Sciences Economiques et Sociales
M. SMET Pierre	Physique
M. SOMME Jean	Géographie et Aménagement Spatial
M. THOMAS Daniel	Chimie Minérale Appliquée
M. TOULOTTE Jean Marc	Sciences Appliquées
M. TREANTON Jean René	Sciences Economiques et Sociales
M. VANDORPE Bernard	Sciences Appliquées
M. VILETTE Michel	I.U.T. Bethune
M. WATERLOT Michel	Géologie Générale
Mme ZINN JUSTIN Nicole	Mathématiques.

*à mes parents,*

*à ma femme,*

*à mes amis,*

*Ce travail a été effectué au Centre de Recherches sur les Propriétés Hyperfréquences des Milieux condensés de l'Université des Sciences et Techniques de Lille.*

*Je remercie très vivement Monsieur le Professeur Constant de m'avoir suivi, encouragé et conseillé tout au long de ce travail.*

*Je prie Monsieur Moriametz d'accepter l'expression de ma gratitude pour l'honneur qu'il me fait de juger ce mémoire et de présider mon Jury.*

*Je suis très sensible à la présence de Monsieur Abbar, qui me fait le plaisir de participer également à mon Jury.*

*Toute cette étude a été faite en collaboration avec Monsieur Bliot. Je le remercie pour l'aide constante et efficace qu'il m'a apportée.*

*Je remercie également tous les chercheurs du Laboratoire, et en particulier Messieurs Boittiaux, Desplanques et Fauquembergue pour leur sympathique collaboration.*

*Enfin, je prie tout le personnel technique et administratif, et spécialement Madame Franquenk, d'accepter mes profonds remerciements.*

# S O M M A I R E

-----

## CHAPITRE I - APPAREILLAGE ET TECHNIQUE

### I.1. Méthodes de mesures et description des différents bancs de mesure.

#### I.1.1. Banc 3 cm (8 à 12 GHz)

##### III.1. Montage interférométrique

##### III.2. Cavité résonante

#### I.1.2. Banc 1,25 cm (18 à 26 GHz)

##### I.1.2.1. Méthode générale de détermination du coefficient $\alpha$

##### I.1.2.2. Description du banc de mesure

#### I.1.3. Banc 2 mm (170 GHz)

#### I.1.4. Banc 1 mm (300 GHz)

#### I.1.5. Infra-rouge lointain

##### I.1.5.1. Mesures au spectromètre Caméca

##### I.1.5.2. Mesures au spectromètre à transformée de Fourier

### I.2. Cellules de mesure. Procédure de remplissage

#### I.2.1. Banc de pression utilisé pour toutes les mesures

#### I.2.2. Etudes et schémas des différentes cellules utilisées.

##### I.2.2.1. Gamme 8 - 12 GHz

##### I.2.2.2. Gamme 18 - 26 GHz

##### I.2.2.3. Diode à avalanche

##### I.2.2.4. Gamme 290 - 330 GHz

##### I.2.2.5. Spectromètre à réseau Caméca

##### I.2.2.6. Spectromètre à transformée de Fourier

## CHAPITRE II - RESULTATS EXPERIMENTAUX

### II.1. Caractéristique de l'oxysulfure de carbone

### II.2. Mesures effectuées

#### II.2.1. Raies de rotation

#### II.2.2. Spectre complet

#### II.2.3. Tableau récapitulatif des mesures effectuées

### II.3. Descriptions des résultats expérimentaux obtenus

#### II.3.1. Gamme 300 GHz, raies de rotation

- II.3.1.1. Corps pur à 25°C
- II.3.1.2. Perturbation par des matrices inertes
- II.3.1.3. Intérêt de cette étude
- II.3.2. Spectre complet de l'OCS à 25°C
  - II.3.2.1. Corps pur
  - II.3.2.2. Mélanges
- II.3.3. Conclusion

### CHAPITRE III - INTERPRETATION

#### III.1. Introduction

#### III.2. Définition de la fonction de corrélation - Propriétés générales

- III.2.1. Définition
- III.2.2. Propriétés des fonctions de corrélation

#### III.3. Schéma quantique

##### III.3.1. Théorie élémentaire - Rotation libre perturbée

- III.3.1.1. Introduction
- III.3.1.2. Théorie de Van Vleck
- III.3.1.3. Théorie d'Anderson

##### III.3.2. Fonction mémoire

##### III.3.3. Applications aux spectres expérimentaux

- III.3.3.1. Application dans la bande 300 GHz
  - III.3.3.1.1. Théorie de Van Vleck
    - a) Corps pur
    - b) Mélanges
  - III.3.3.1.2. Théorie d'Anderson
- III.3.3.2. Application aux spectres complets
  - III.3.3.2.1. Théorie de Van Vleck
    - a) Corps pur
    - b) Mélanges
  - III.3.3.2.2. Théorie d'Anderson
    - a) Corps pur
    - b) Mélanges

##### III.3.4. Conclusion

#### III.4. Schéma classique

##### III.4.1. Calcul de la fonction de corrélation rotation libre

##### III.4.2. Recherche de fonctions de corrélation pour une rotation interrompue par des chocs

- III.4.2.1. Chocs forts
- III.4.2.2. Chocs faibles
- III.4.2.3. Conclusion

## I N T R O D U C T I O N

Notre Laboratoire étudie, depuis plusieurs années, l'absorption dipolaire présentée, en phase liquide, par des molécules linéaires et toupies symétriques. Plus récemment, afin d'approfondir et de compléter nos interprétations, nous avons entrepris l'étude des mêmes molécules polaires en phase gazeuse très condensée.

Beaucoup de travaux ont été effectués dans ce domaine pour des molécules diatomiques<sup>(1)(2)(3)</sup>. Mais, au cours de ces études, même pour des pressions élevées, le caractère discontinu des spectres de rotation subsiste et il est nécessaire d'utiliser la mécanique quantique pour interpréter ces spectres. Il nous a alors semblé intéressant d'aborder l'étude d'une molécule linéaire plus complexe et de moment d'inertie plus important. Avec une telle molécule, il doit être possible de supprimer rapidement les effets quantiques et de pouvoir utiliser dans les interprétations une théorie classique. Ces considérations nous ont amenés à étudier plus particulièrement le spectre de rotation en fonction de la fréquence ( $0,3 - 200 \text{ cm}^{-1}$ ) ou ( $10 \text{ GHz} - 6 \text{ 000 GHz}$ ), et de la pression ( $40 \text{ mmHg} - 80 \text{ bars}$ ), d'une molécule polaire triatomique linéaire : l'oxysulfure de carbone (OCS). En effet, de par son moment d'inertie, l'OCS semble être intéressant à étudier, la constante de rotation  $B$  voisine de  $6 \text{ GHz}$  est cinquante fois plus faible que celle d'une molécule diatomique comme l'acide chlorhydrique. De plus, la dissymétrie de la molécule implique un moment dipolaire permanent assez élevé ( $\mu = 0,71 \text{ D}$ ) et l'absorption dipolaire observée doit être suffisamment intense.

De très nombreux travaux ont déjà été faits sur l'OCS à l'état gazeux<sup>(4)</sup>, et il paraît intéressant de les résumer rapidement, afin de situer notre travail. La plupart de ces travaux ont été effectués dans la bande de fréquences allant de  $18 \text{ GHz}$  à  $26 \text{ GHz}$ , où se trouve la deuxième raie de rotation de ce gaz, pour des pressions qui ont toujours été très faibles<sup>(5)(6)(7)</sup>. Certains chercheurs ont déterminé les moments dipolaires de l'OCS<sup>(8)</sup> pour différents isotopes, ou étudié son moment quadripolaire<sup>(9)</sup>.

D'autres études portent sur l'élargissement des raies de rotation en fonction de la pression, soit d'OCS, soit de gaz perturbateur inerte<sup>(10)(11)</sup>, mais toujours pour des pressions faibles (inférieures au mmHg). Quelques travaux, peu nombreux, ont été faits sur une plus grande partie du spectre de l'OCS, jusqu'à la dixième<sup>(12)</sup> ou la quinzième<sup>(13)</sup> raie de rotation. Ils portent sur la mesure de demi-largeurs de raie à mi-puissance en fonction de la transition, de la température et du perturbateur. Mais les pressions mises en jeu sont toujours très faibles. Très récemment, BROU<sup>(14)</sup> a étudié des spectres d'absorption de l'OCS, dans une gamme de fréquences allant de  $15 \text{ cm}^{-1}$  à  $200 \text{ cm}^{-1}$  à l'état gazeux, sous fortes pressions, ou à l'état liquide et solide pour différentes températures, mais cette étude est limitée au domaine de l'infra-rouge lointain et aux fortes pressions. Nous voyons donc que l'étude complète du spectre de rotation de l'OCS, dans une gamme de pressions allant de quelques mmHg à quelques bars, reste encore à faire.

Nous exposons, dans une première partie, les différentes méthodes de mesures et décrivons les appareils utilisés dans chaque bande de fréquences.

Dans une seconde partie, nous donnons les résultats expérimentaux obtenus, dont une grande partie est originale.

Enfin, dans une dernière partie, nous interprétons ces résultats expérimentaux à partir de deux théories différentes. La première est basée sur l'additivité des absorptions de chacune des raies de rotation, et utilise la mécanique quantique. La deuxième repose sur le calcul en mécanique classique de la fonction de corrélation globale du système étudié.

## CHAPITRE I

### APPAREILLAGE ET TECHNIQUE

#### I.1. METHODES DE MESURES ET DESCRIPTION DES DIFFERENTS BANCS DE MESURE.

Nous nous proposons dans ce chapitre de décrire les différentes méthodes utilisées pour mesurer l'absorption de l'OCS en phase gazeuse pour des pressions allant de 60 mmHg à 10 bars dans le cas du corps pur et de 1 à 100 bars dans le cas des mélanges avec des matrices inertes ( $N_2$ , Ar, He).

La gamme des fréquences utilisées s'étend de l'hertzien (depuis 10 GHz ou  $0,33 \text{ cm}^{-1}$ ) jusqu'à l'infrarouge lointain (6 000 GHz ou  $200 \text{ cm}^{-1}$ ). Suivant la fréquence de travail, différentes techniques ont été envisagées. Dans le domaine hertzien sauf en bande X ( $\lambda = 3 \text{ cm}$ ), nous avons eu recours à des structures réalisées en guide surdimensionné (propagation quasi-libre).

Ainsi, nous avons pu éliminer en grande partie les pertes dans les parois et mesurer les faibles absorptions présentées par le gaz étudié. Par ailleurs, il nous a été facile d'insérer des fenêtres épaisses, nécessitées par les hautes pressions, sans apporter de perturbations importantes à la propagation.

Dans le domaine de l'infrarouge lointain nous avons utilisé systématiquement deux méthodes et nous avons pu ainsi augmenter la précision et la sûreté de nos mesures :

- . un spectromètre à réseau Caméca
- . un spectromètre à transformée de Fourier Beckmann

Suivant les fréquences de travail, ces différentes techniques permettent d'accéder

- soit à la permittivité complexe du corps étudié

$$\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$$

- soit à son coefficient d'absorption

$$\alpha = \frac{\epsilon''\omega}{n c}$$

### 1.1.1. Banc 3 cm (8 à 12 GHz)

Dans cette bande de fréquence nous avons utilisé deux méthodes<sup>(15)</sup> dont les schémas sont représentés fig. 1 et 2.

#### 1.1.1.1. Montage interférométrique (fig. 1)

Nous employons ici un interféromètre bande X dont l'une des branches peut contenir le gaz à étudier. La détermination du coefficient d'absorption nécessite deux mesures :

. dans un premier temps, nous réalisons l'équilibre à vide ; l'onde hyperfréquence en provenance de la source S (klystron 2K 25) se divise également dans les deux bras de l'interféromètre ; si les longueurs électriques sont rendues égales (en déplaçant la sonde du mesureur) et si les pertes sont identiques, le signal détecté en A est nul.

. dans un deuxième temps, l'un des bras est rempli avec le gaz à mesurer, il suffit alors de rechercher la nouvelle position de la sonde donnant un minimum du signal détecté et de régler l'atténuateur B pour retrouver un signal nul.

L'absorption du gaz contenu dans le guide est alors égale à l'atténuation introduite.

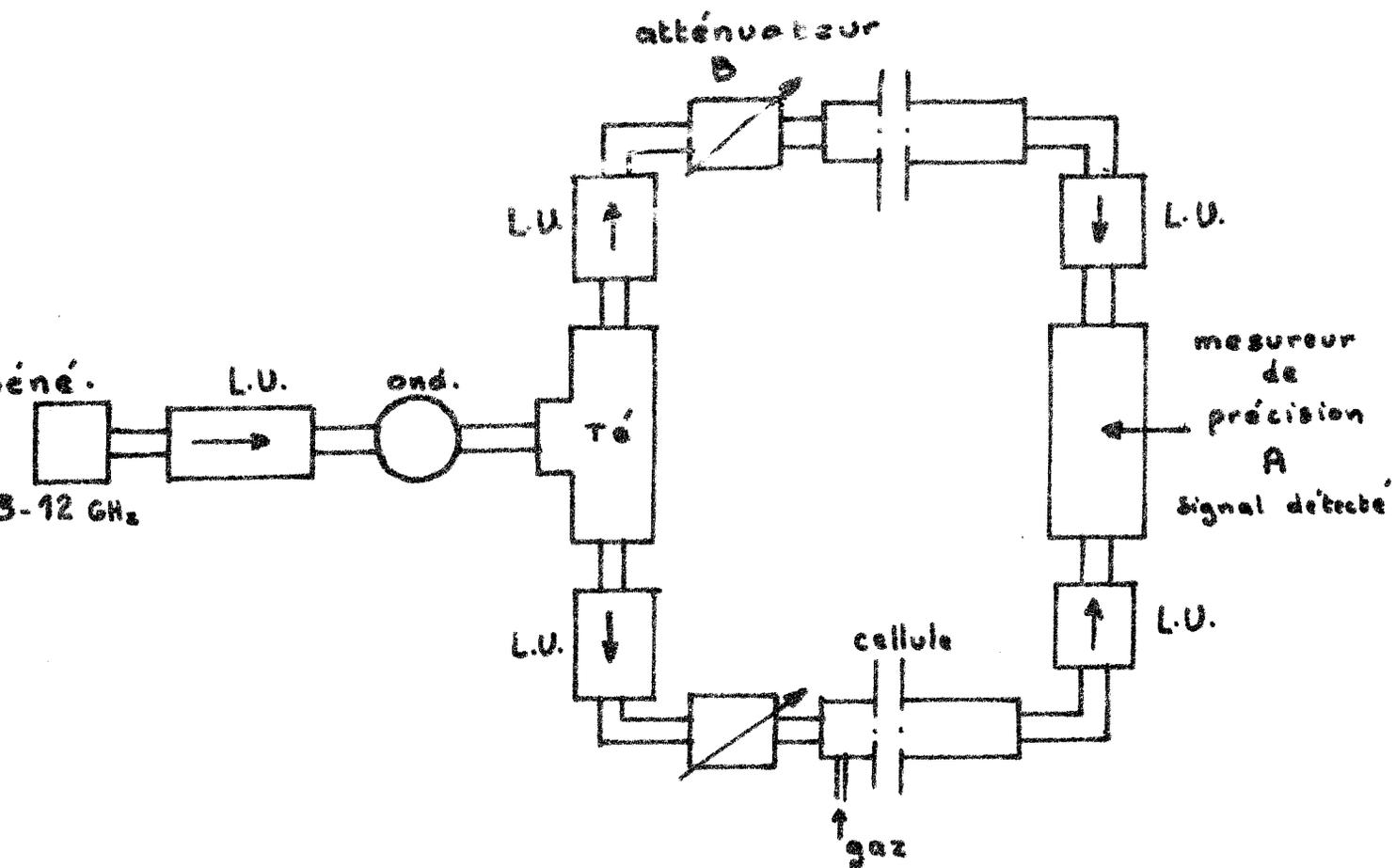
Bien que séduisante à priori, cette méthode n'a pas donné les résultats escomptés pour diverses raisons.

D'une part l'ordre de grandeur du coefficient d'absorption  $\alpha$  du gaz étudié (OCS) dans cette gamme de fréquences, varie de  $10^{-5}$  à  $10^{-4}$  Np/cm (valeurs difficilement décelables).

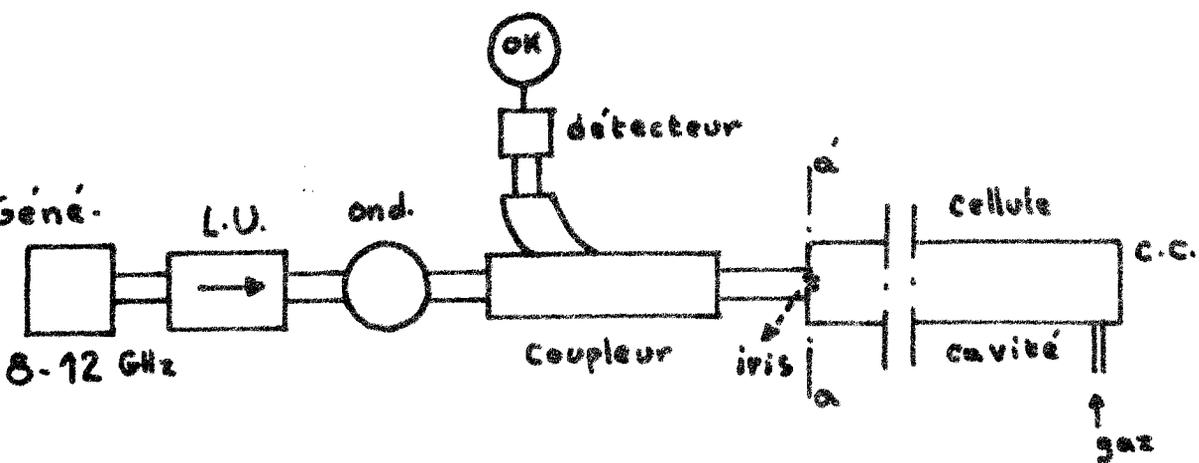
D'autre part le déphasage introduit par les atténuateurs est fonction de :

- . la fréquence du signal incident
- . l'atténuation affichée.

De ce fait la précision et la reproductibilité des mesures n'ont pas permis d'atteindre la valeur du coefficient  $\alpha$  de façon satisfaisante.



- FIGURE 1 -



- FIGURE 2 -

### 1.1.1.2. Cavité résonante (fig. 2)

Cette méthode nous permet à la fois de mesurer le déphasage (détermination de  $\epsilon'$ ) et l'atténuation (détermination de  $\alpha$ ) introduits par le gaz.

La cellule de mesure est constituée par un guide standard de deux mètres de longueur. Celle-ci est couplée à la source (générateur H.P. 8690 A wobulé en fréquence dans la bande 8 - 12 GHz) par un iris dont la dimension fixe la valeur du coefficient de couplage. Les dimensions de la cavité sont fixes et nous avons effectué toutes les mesures à fréquence variable.

Les valeurs de la fréquence de résonance mesurées à vide et en charge permettent le calcul de la partie réelle de la permittivité  $\epsilon'_g$  du gaz. On a (16) :

$$\sqrt{\epsilon'_g} = \frac{F}{F'} = \frac{\epsilon' - d}{1 - d}$$
$$d = \left(\frac{F_c}{F'}\right)^2 = \left(\frac{\lambda'}{\lambda_c}\right)^2$$

F : fréquence de résonance à vide

F' : fréquence de résonance en charge

F<sub>c</sub> : fréquence de coupure.

Cette résonance est déterminée à partir du relevé des minimums du coefficient de réflexion présenté par la cavité.

Les valeurs de la conductance correspondante g nous donne l'absorption. Il nous suffit de relever g quand la cavité est vide et g' quand elle est pleine de gaz et nous avons :

$$g = \alpha_{cu} l b^2$$

l : longueur de cellule

b<sup>2</sup> : terme de couplage

$\alpha_{cu}$  : représente les pertes du guide à vide. Ces pertes sont mesurées expérimentalement en fonction de la fréquence à partir des mesures du

T.O.S. avec au bout de la ligne de mesure soit un court circuit, soit la cellule vide (\*)

De même nous avons :

$$g' = (\alpha_{cu} + \alpha'_f) l b^2$$

$\alpha'_f$  est l'absorption correspondant au gaz. On en déduit :

$$\alpha'_f = \alpha_{cu} \frac{g'}{g} - \alpha_{cu}$$

Pour déterminer  $\alpha'$  il faut introduire la correction due à la propagation guidée. On a :

$$\alpha' = \alpha'_f (1 - d)$$

Cette méthode ne permet de faire des mesures qu'à des fréquences discrètes correspondant aux différentes résonances de la cavité. Mais par contre elle permet de mesurer des pertes très faibles lorsque le coefficient de qualité de la cellule est suffisamment important (or ici il est de l'ordre de quelques milliers).

### I.1.2. Bande 1,25 cm (18 à 26 GHz)

#### I.1.2.1. Méthode générale de détermination du coefficient $\alpha$ .

Nous pensons qu'il est intéressant, avant de poursuivre, d'exposer la méthode de dépouillement commune à, pratiquement, tous les bancs de mesures et d'étudier dans quelles conditions les mesures sont les plus précises.

Si nous appelons  $p_0$  la puissance du signal à la sortie de la cellule vide et  $P$  celui correspondant à la même cellule mais pleine de gaz dont le coefficient d'absorption en puissance est  $\alpha$ , nous avons toujours (en négligeant les réflexions d'entrée et de sortie de la cellule)

---

(\*) Les valeurs trouvées sont de l'ordre de 1,8 fois plus grandes que les valeurs théoriques.

$$\frac{P}{P_0} = e^{-\alpha h} \quad (\text{Loi de Lambert})$$

$$\text{et } \alpha h_{\text{en Np}} = \text{Log} \frac{P_0}{P}$$

h est la longueur de la cellule.

Afin de choisir convenablement la hauteur de la cellule utilisée, il paraît intéressant de calculer la valeur optimum du rapport  $P/P_0$  permettant de commettre la plus faible erreur sur la détermination de  $\alpha$ . Par la suite, nous avons ~~essayé d'opérer~~ dans ces conditions optimales chaque fois que cela était possible.

Un calcul d'erreur sur  $\alpha h$ , compte tenu du fait que les erreurs absolues sur P et  $P_0$  sont constantes et égales (ce qui est pratiquement toujours le cas) nous conduit aux résultats suivants :

L'erreur sur la mesure est minimum lorsque  $\alpha h$  est de l'ordre de 1 Np et dans ce cas nous avons :

$$\frac{d(\alpha h)}{\alpha h} = 3,6 \%$$

lorsque nous prenons une erreur de lecture de 1 %.

#### 1.1.2.2. Description du banc de mesure

Dans ce domaine de fréquence (18 - 26 GHz) nous travaillons en guide surdimensionné afin de diminuer les pertes dans les parois qui deviennent alors négligeables et d'éviter de devoir introduire les corrections dues à la propagation guidée ( $\epsilon'_f$  et  $\epsilon''_f$ ) :

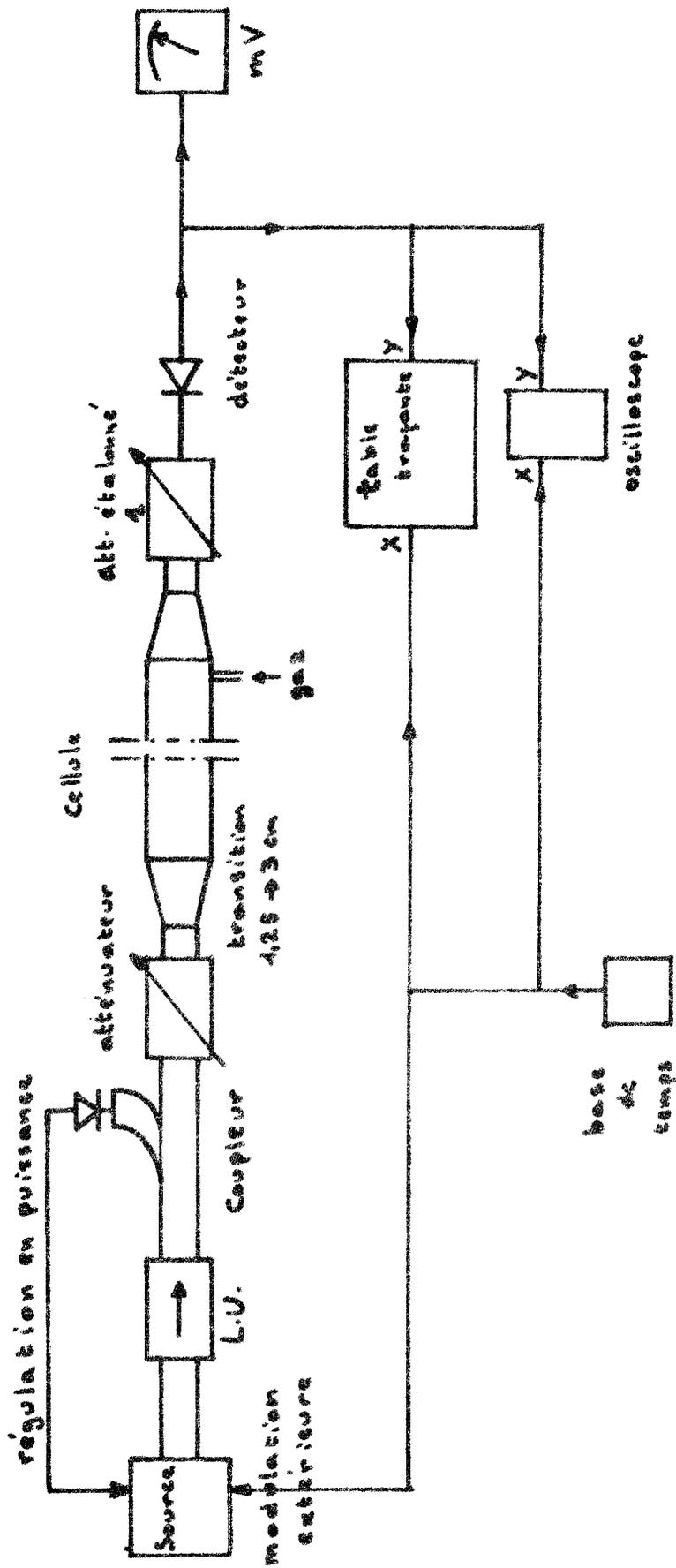
Le guide surdimensionné étant un guide 3 cm nous avons :

$$\lambda_g = \frac{\lambda}{\sqrt{1-d}} \quad \text{avec} \quad d = \left(\frac{\lambda}{\lambda_c}\right)^2 = \left(\frac{1,25}{4,57}\right)^2 = 0,075$$

$$\Rightarrow \lambda_g = \frac{\lambda}{0,96} = 1,04 \lambda$$

donc :  $\lambda = \lambda_g$  à 4 % près.

et nous sommes donc pratiquement en propagation libre.



- Banc 1,25 cm -

- FIGURE 3 -



Les mesures se font en transmission. Le montage, dont le schéma est donné fig. 3 est simple.

La source est un générateur wobulable Hewlett Packard. Dans une bande de fréquences donnée : l'onde incidente, régulée en puissance, traverse la cellule et est détectée. Nous enregistrons le niveau de sortie sur une table traçante (en y par exemple). Une base de temps synchronise à la fois l'excursion de fréquence de la source (par exemple 100 MHz autour de 24 GHz) et le déplacement en X de la table traçante.

Un étalonnage préalable réalisé à partir de l'atténuateur 1 permet de graduer en db la feuille placée sur la table d'enregistrement (la cellule étant vide).

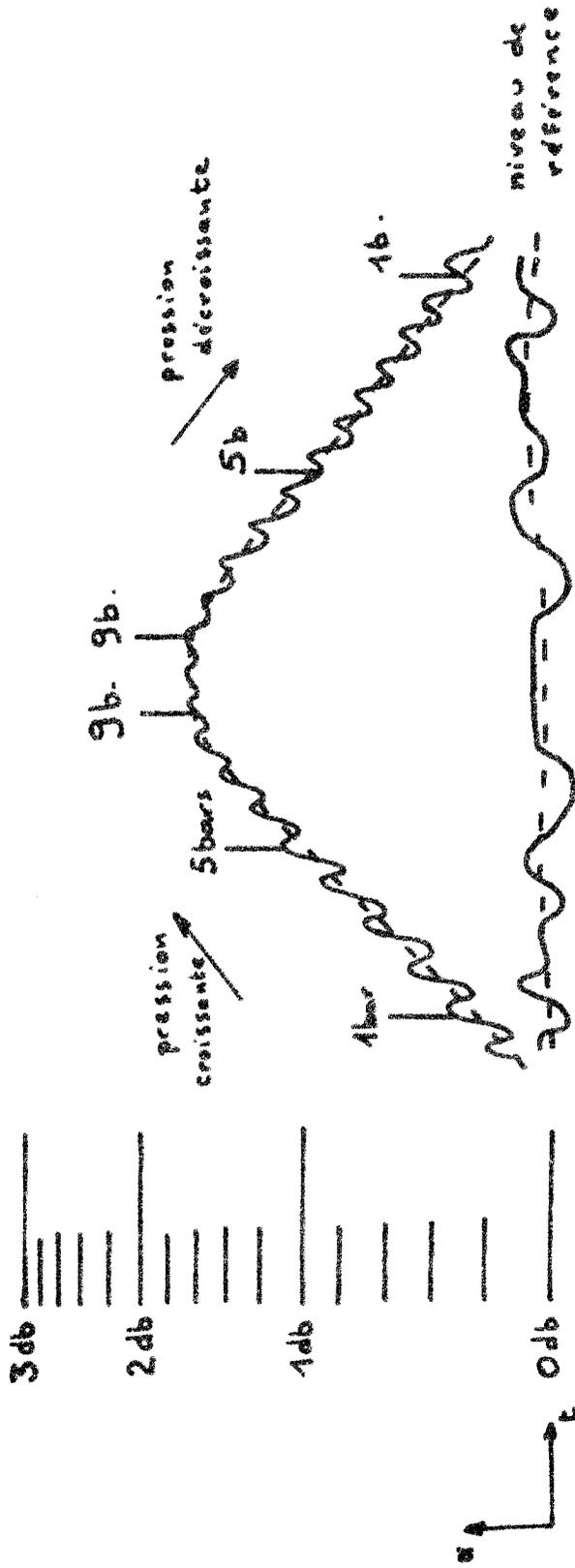
La manipulation consiste ensuite à faire varier la pression du gaz à étudier de 0 à 10 bars et à déterminer les variations correspondantes de l'atténuation. Il suffit alors de pointer sur la feuille d'enregistrement les différentes pressions et en se référant à l'étalonnage effectué à vide, on détermine les absorptions correspondantes.

La difficulté de cette méthode réside dans le fait qu'il y a des réflexions parasites sur les pastilles de téflon placées aux deux extrémités de la cellule. L'effet dû à ces réflexions multiples dépend de l'indice du gaz donc de la pression et de la longueur électrique. Dans ces conditions, à la diminution du signal, lié à l'augmentation de la pression, se superposent des variations périodiques.

Afin de minimiser ces effets nous avons placé à une extrémité de la cellule un matériau absorbant convenablement taillé de façon à éviter les réflexions. L'atténuation apportée par celui-ci sur le signal incident est compensée par l'étalonnage à vide. Par contre il permet d'absorber dans une large mesure les signaux dus à des réflexions parasites multiples sur les fenêtres.

Remarquons par ailleurs, que l'importance de ces réflexions peut rapidement être déterminée expérimentalement en relevant le signal obtenu lorsque l'on introduit une pression croissante de gaz non polaire c'est à dire non absorbant.

pointillés : valeur moyenne  
de ah (ocs)



- Feuille de manipulation au banc 1,25 cm -

. FIGURE 4 .



Nous donnons fig. 4 un exemple de feuille de manipulation.

Signalons enfin que quelques essais ont été faits avec des guides 1,25cm (propagation guidée). Nous avons utilisé la méthode de la cavité résonnante décrite précédemment.

Malheureusement, cette méthode ne nous a pas donné de résultats satisfaisants étant donné les pertes prohibitives des guides d'onde dans cette bande de fréquences.

### I.1.3. Banc 2 mm (170 GHz) (fig. 5)

A partir de cette gamme de fréquence, les pertes présentées par l'O.C.S. deviennent notablement plus importantes ce qui permet de simplifier les méthodes de mesures.

Les effets dus soit aux résonances parasites au niveau des fenêtres soit à des trajets multiples dans la cellule deviennent négligeables et une mesure directe du coefficient d'absorption devient possible.

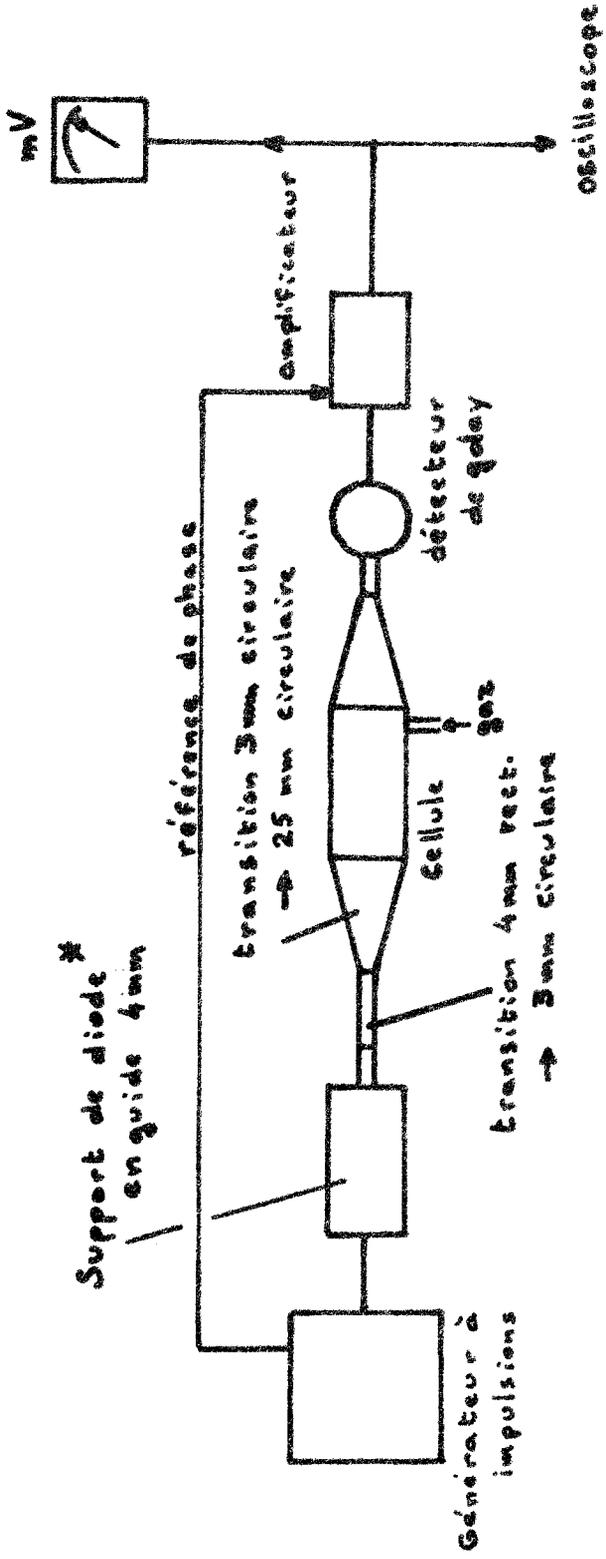
La mesure se fait en transmission. Sa grande originalité réside dans le fait que la source est constituée par une diode polarisée en régime d'avalanche et alimentée par un générateur à impulsions. Ce générateur envoie des impulsions d'une largeur de l'ordre de 200 ns à une fréquence de 1 à 5 KHz.

Le signal est détecté par une cellule de Golay et envoyé sur un amplificateur synchrone dont la tension de référence est fournie par le générateur d'impulsions.

Pour effectuer les mesures la fréquence d'oscillations de la diode a été fixée à 166 GHz ce qui correspond à une longueur d'onde de 1,8 mm.

### I.1.4. Banc 1 mm

La bande de fréquences explorée s'étend de 290 GHz à 330 GHz. Il est ainsi possible, compte tenu des coefficients d'atténuation plus élevés à ces fréquences, d'étudier plus particulièrement deux raies de rotation de l'O.C.S.



\* J.M. THERIOT - DES - Juin 1966

La diode utilisée (BS11, venant du LEP) est polarisée en avalanche ; 40V; 0,65mA; les impulsions sont de 20A crête -

- Banc 2 mm -

- FIGURE 5 -



La cellule contenant le gaz à mesurer est réalisée avec un guide circulaire surdimensionné. Il est intéressant de noter que sa longueur peut varier de quelques cm à 1 m ce qui nous permet d'opérer dans une gamme de pressions étendue (quelques mm de Hg à une dizaine de bars).

Les mesures se font en transmission selon le schéma de la fig. 6, car les absorptions sont de l'ordre de 0,01 à 1 Np/cm et la mesure directe peut s'effectuer avec une bonne précision.

Le signal à la sortie de la cellule est détecté à partir d'une cellule de Golay et afin d'améliorer le rapport signal sur bruit, l'onde est découplée mécaniquement et la détection synchrone.

La source est un carcinotron C.S.F. type C.O.E. 10 dont la fréquence d'oscillations est pratiquement proportionnelle à la tension ligne.

Ceci est d'un grand intérêt, car cette tension peut varier discrètement (de 1 500 à 5 000 V par bonds de 1 V) ou continuellement à partir d'un signal de modulation extérieure.

La variation de fréquence est de l'ordre de 17 MHz par volt, et la tension ligne étant réglée à  $10^{-5}$  la fluctuation de fréquence est de 0,68 MHz.

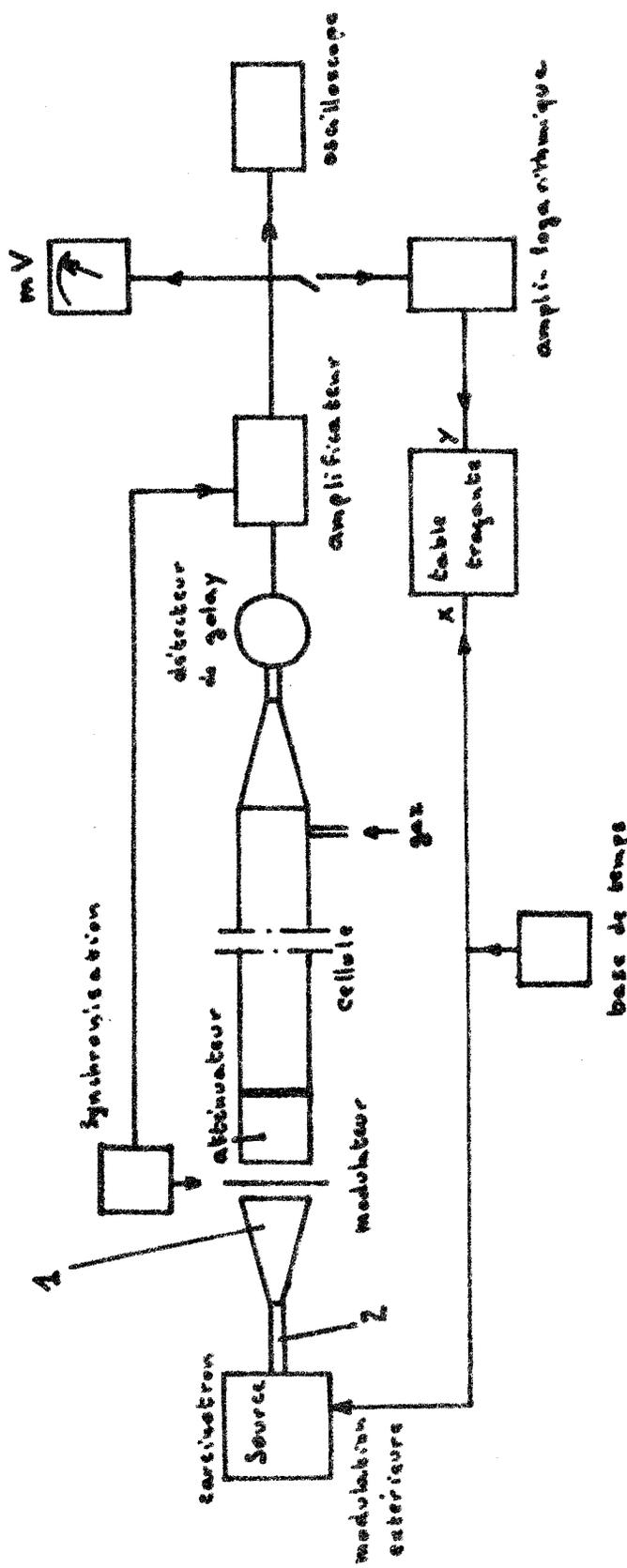
Nous avons donc une stabilité et une précision qui nous ont permis de mettre en évidence et de mesurer effectivement des raies d'absorption relativement fines (de largeur supérieure ou égale à 10 MHz).

La méthode de mesure s'est révélée très fidèle et précise. Sur plusieurs milliers de points de mesures le pourcentage des points n'étant pas sur les courbes, est inférieur à 0,5 %.

Afin d'obtenir le maximum d'informations possibles nous avons utilisé les deux procédés suivants :

#### I.1.4.1. La variation de fréquence se fait de façon discrète

On peut alors soit pour une pression donnée du gaz faire varier la fréquence, soit, la fréquence étant fixe modifier la pression (pour



1.- transition 2mm reseau gulaire  
 → 2mm circulaire

2.- transition 2mm circulaire  
 → 25mm circulaire

- FIGURE 6 -

- Bone 1mm -



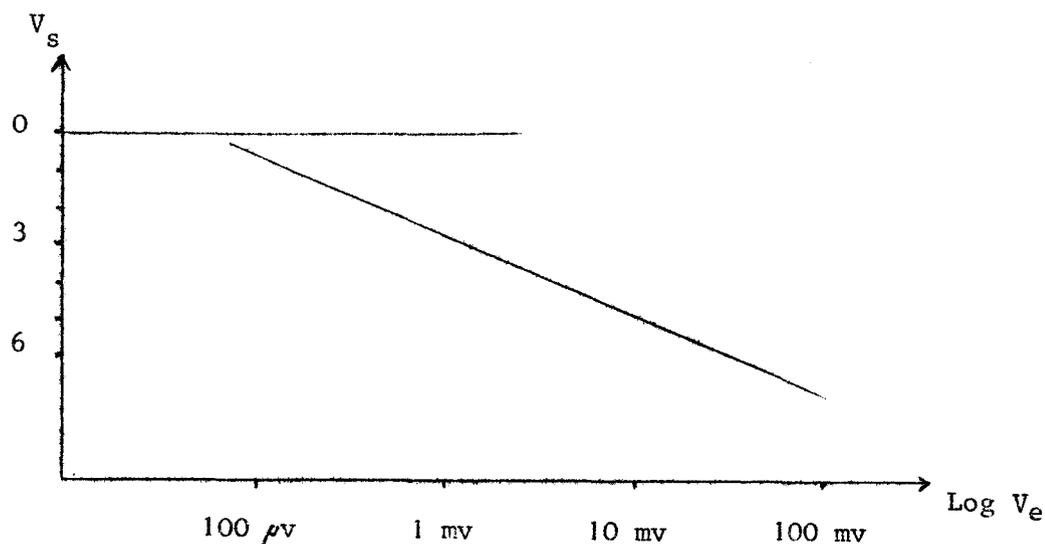
une série de fréquences judicieusement choisies). Ces méthodes sont rapides mais présentent un inconvénient.

Il est très difficile de repérer le sommet de chaque raie de rotation. C'est cette raison qui nous a incité à utiliser également une deuxième méthode.

I.1.4.2. La fréquence de l'oscillateur est modulée électroniquement.

On relève directement en fonction de la fréquence le niveau de sortie sur une table traçante XY. L'utilisation d'un amplificateur logarithmique et une mesure préalable lorsque la cellule est vide permettent de lire directement sur les courbes d'enregistrement la valeur de l'atténuation  $\alpha$  en Nepers.

L'ampli logarithmique étant à 3 décades, nous permet de mesurer des tensions d'entrée allant de 100  $\mu$ v à 100 mv (rapport 1000) ce qui correspond à une valeur de  $\alpha$  pouvant aller jusqu'à 6 Np. Cet ampli a été réalisé à l'atelier d'Electronique par M. Vanbremeersch. Nous présentons la courbe donnant la tension de sortie de l'amplificateur logarithmique en fonction du logarithme de la tension d'entrée :



Nous donnons fig. 7 un type d'enregistrement.

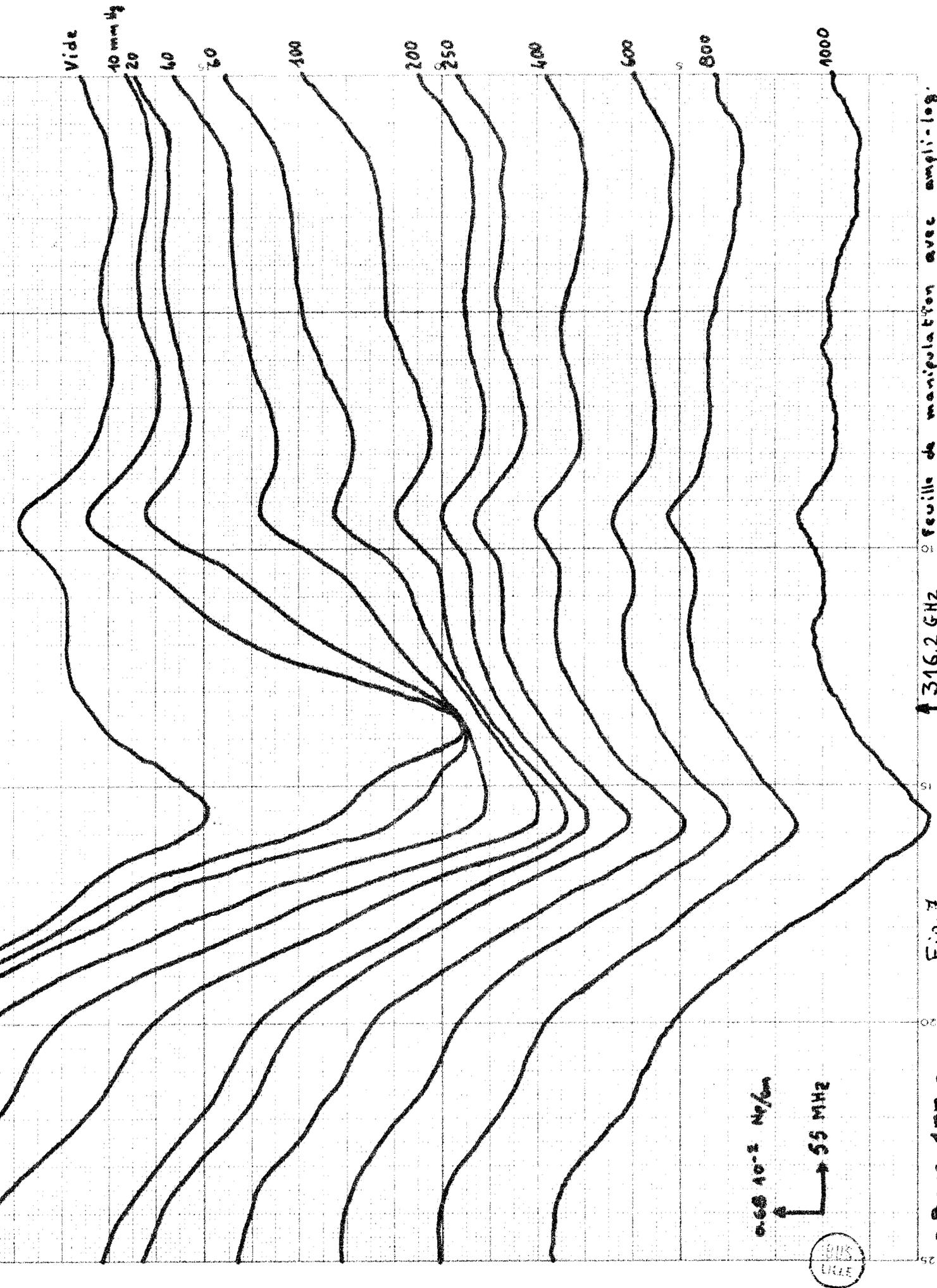


Fig. 7

feuille de manipulation avec ampli-log.

### 1.1.5. Infrarouge lointain

Dans cette partie du spectre nous avons tout d'abord utilisé un spectromètre à réseau Caméca et nous avons complété nos mesures sur un spectromètre à transformée de Fourier Beckman.

#### 1.1.5.1. Mesures au spectromètre Caméca (19)

Le spectromètre utilisé est du type SI 36 Leconte et Hadni. Il a été conçu pour travailler sous vide et se présente sous la forme d'un seul élément étanche. L'emplacement pour l'échantillon à étudier est assez réduit.

Ce spectromètre permet la détermination du paramètre d'absorption dans la gamme de fréquences allant de 500 à 6000 GHz. Les mesures sont assez longues. Il est en effet nécessaire pour explorer tout un spectre de changer cinq fois de "gamme" en remplaçant différents miroirs sur les indications du constructeur.

Les modes opératoires sont les suivants :

- . les mesures se font à fréquence fixe (arrêt du balayage de réseau) en faisant varier la pression
- . les mesures se font à fréquence variable et la pression dans la cellule reste fixe.

En pratique, pour obtenir le maximum de précision nous opérons à fréquence fixe. A résolution identique, cette méthode autorise l'utilisation de constante de temps beaucoup plus importante. Ce qui permet de diminuer notablement le rapport signal sur bruit.

Nous pouvons ainsi mesurer des  $\alpha$  allant jusqu'à 0,05 Neper. Le mode de dépouillement est le même que précédemment.

#### 1.1.5.2. Mesures au spectromètre à transformée de Fourier

Cet appareil nous permet de faire des mesures d'absorption entre  $5 \text{ cm}^{-1}$  et  $200 \text{ cm}^{-1}$ .

Il s'agit d'un interféromètre de Michelson dont nous rappelons le schéma de principe fig. 8.

Le faisceau, issu d'une source polychromatique, arrive sur la séparatrice et se divise en deux parties :

- . l'une va se réfléchir sur un miroir fixe  $M_1$
- . l'autre sur un miroir mobile  $M_2$

La cellule de mesure est située entre le détecteur et l'interféromètre. Nous disposons ici de 100 mm pour placer la cellule alors que la longueur maximum disponible du spectromètre Caméca n'est que de 19 mm.

A la sortie de la cellule ces ondes sont détectées par une cellule de Golay et donnent lieu à un interférogramme.

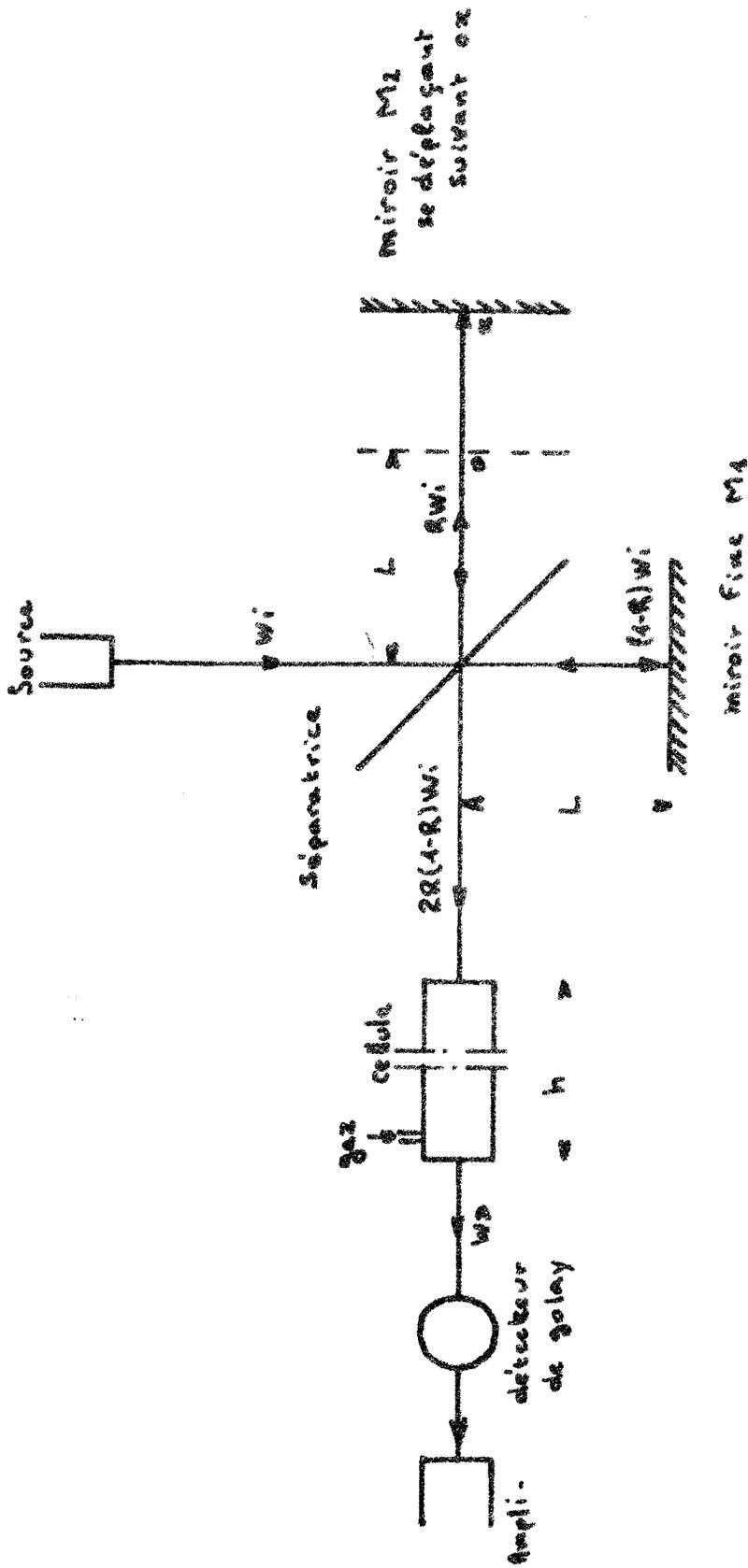
On peut montrer <sup>(18)</sup> que cet interférogramme est la transformée de Fourier de l'intensité spectrale  $B(\sigma)$  de la source compte tenu de l'absorption de la cellule et des propriétés spectrales de la séparatrice (pour un rayonnement de nombre d'onde  $\sigma$ ).

Pour accéder à  $B(\sigma)$ , il faut alors calculer la transformée de Fourier inverse.

Ainsi une mesure "cellule vide" nous donne  $B_1(\sigma)$  et une mesure "cellule pleine" nous permet de trouver :

$$B_2(\sigma) = B_1(\sigma) e^{-\alpha(\sigma) \cdot h}$$

Nous avons ainsi un moyen simple d'obtenir  $\alpha(\sigma)$  rapidement dans toute la bande d'émission de la source. En fait, pour couvrir toute la gamme infrarouge lointain, il est quand même nécessaire d'utiliser des séparatrices d'épaisseur différentes. A chacune d'elles correspond un spectre dont le maximum d'intensité se trouve dans des domaines de fréquences différents. Par exemple, pour l'étude précise du spectre d'absorption de l'O.C.S. il faut utiliser deux séparatrices. Le problème majeur présenté par cet appareil est le calcul de la transformée de Fourier de l'interférogramme. Nous l'avons fait de deux façons différentes :



- Schéma de principe de l'interféromètre de Michelson -

- FIGURE 8 -

a) Nous enregistrons l'interférogramme sur bandes perforées, qui sont ensuite traitées sur ordinateur.

Le programme <sup>(\*)</sup> est conçu de telle façon qu'à partir des bandes correspondant respectivement à la cellule vide et à la cellule remplie de gaz, il est possible d'obtenir directement l'absorption dans tout le spectre d'émission de la lampe (compte tenu de la séparatrice). L'inconvénient de ce système est que le temps d'utilisation de l'ordinateur est assez grand (10 à 15 mn par bande).

b) La deuxième méthode est analogique. Quatre cents points de l'interférogramme, à peu près symétriques par rapport à son maximum, sont mis en mémoire (circuits logiques intégrés, MOS). Et il est possible à l'aide d'un convertisseur <sup>(\*\*)</sup> de restituer rapidement l'interférogramme obtenu et d'en faire une analyse harmonique à des fréquences suffisamment élevées pour que la précision soit assez grande.

Le signal à la sortie de l'analyseur est relevé sur une table traçante. Seules les fréquences multiples de la fréquence de répétition de l'interférogramme peuvent être obtenues.

La comparaison des amplitudes relevées, pour les interférogrammes correspondant à la cellule vide et à la cellule pleine, permet d'obtenir l'absorption du gaz.

Nous donnons à titre d'exemple une feuille d'enregistrement (fig. 9).

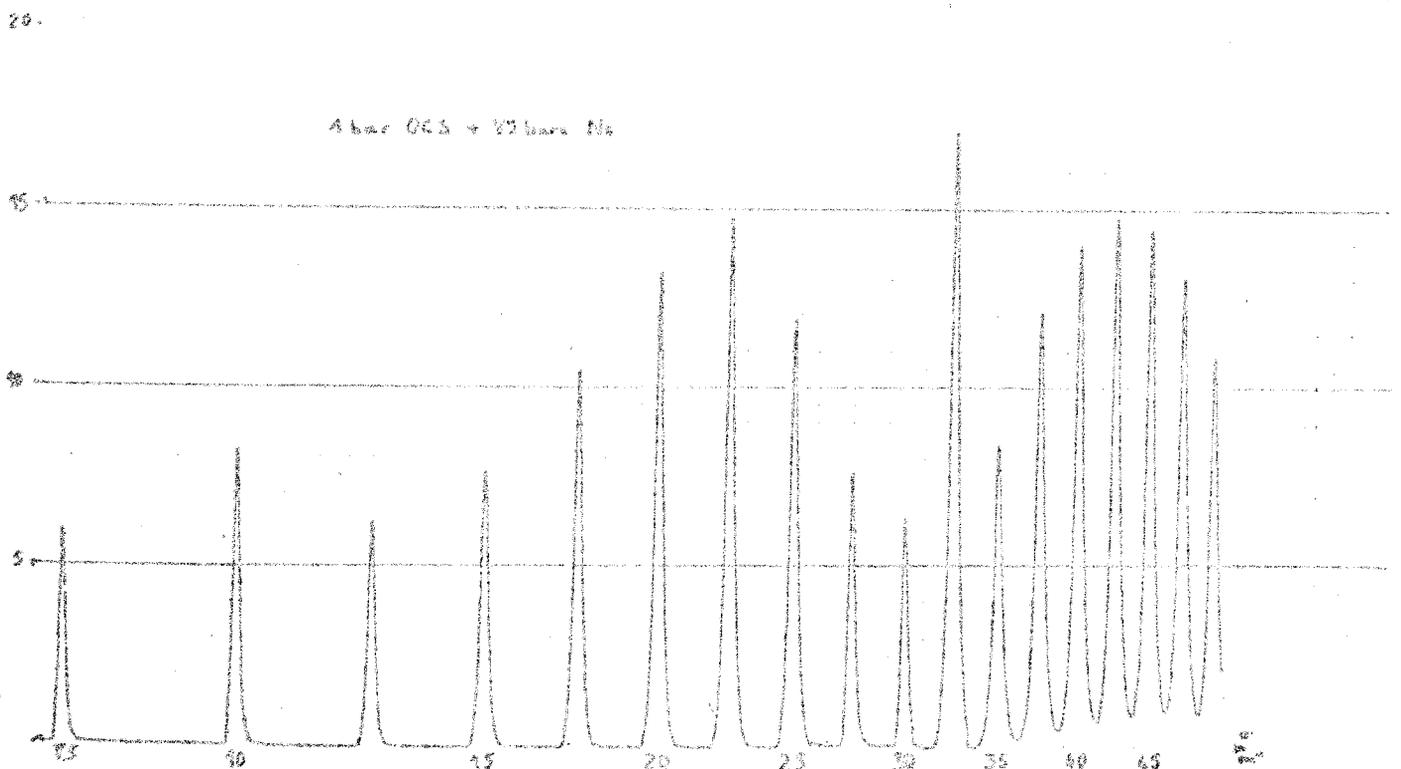
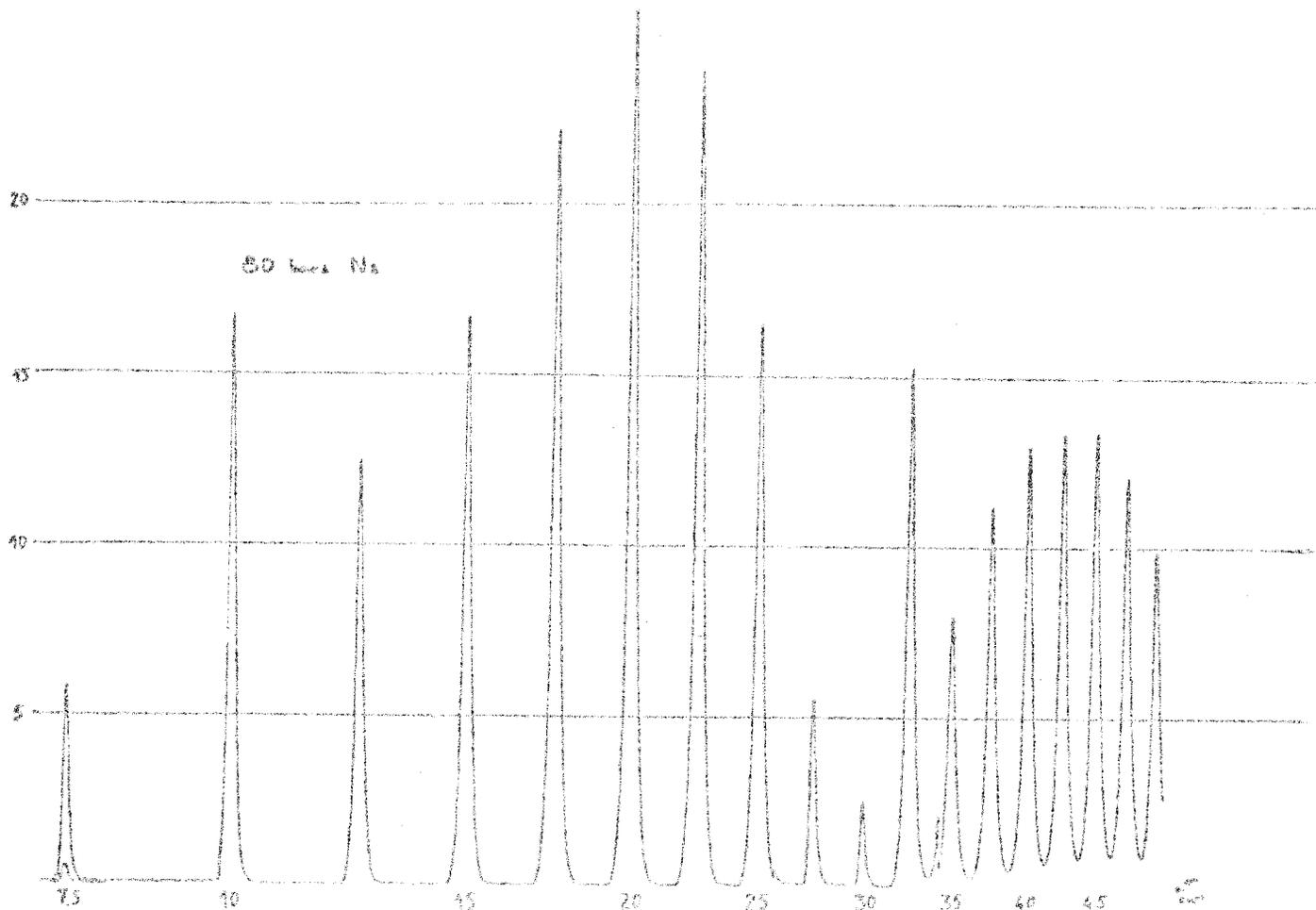
Le nombre de valeurs de l'absorption, mesurées en fonction de la fréquence, dépend du nombre de points pris pour l'interférogramme et du pas utilisé pour le défilement du miroir  $M_2$ .

La détermination de  $\alpha$  n'est bonne que lorsque le signal relevé à vide est d'intensité suffisante. Suivant les fréquences explorées, il faut donc choisir convenablement la séparatrice.

---

<sup>(\*)</sup> La mise au point du programme et exploitation des bandes a été réalisée au Centre de Calcul de la Faculté des Sciences. Nous remercions ici MM. STRUYVE et DELAISSE pour ce travail.

<sup>(\*\*)</sup> Nous remercions M. Vanbremeersch qui a réalisé tout cet appareillage.



- Figure 9 -

Feuille de manipulation au  
Spectromètre à transformée de Fourier.  
Analyse harmonique de l'interférogramme.

Signalons par ailleurs que la méthode analogique ne permet pas d'obtenir une très grande résolution en fréquence. Dans le cas considéré ici, l'inconvénient n'est pas grand, le massif d'absorption présenté par l'OCS étant très large ; en effet la structure quantique disparaît pour  $P > 1$  bar. Il est intéressant de noter que toutes les mesures ont été faites à pression fixe.

## 1.2. CELLULES DE MESURE. PROCEDURES DE REMPLISSAGE

### 1.2.1. Banc de pression utilisé pour toutes les mesures

Nous présentons fig. 10 un schéma simplifié du banc de pression : les manomètres utilisés proviennent des établissements Bourdon et sont en acier inox.

Le manomètre 0 - 1300 mmHg a pour sigle MDA 6 ; il indique la pression absolue sans tenir compte de la pression atmosphérique. Son diamètre extérieur est de 150 mm et sa précision de l'ordre de 1 %.

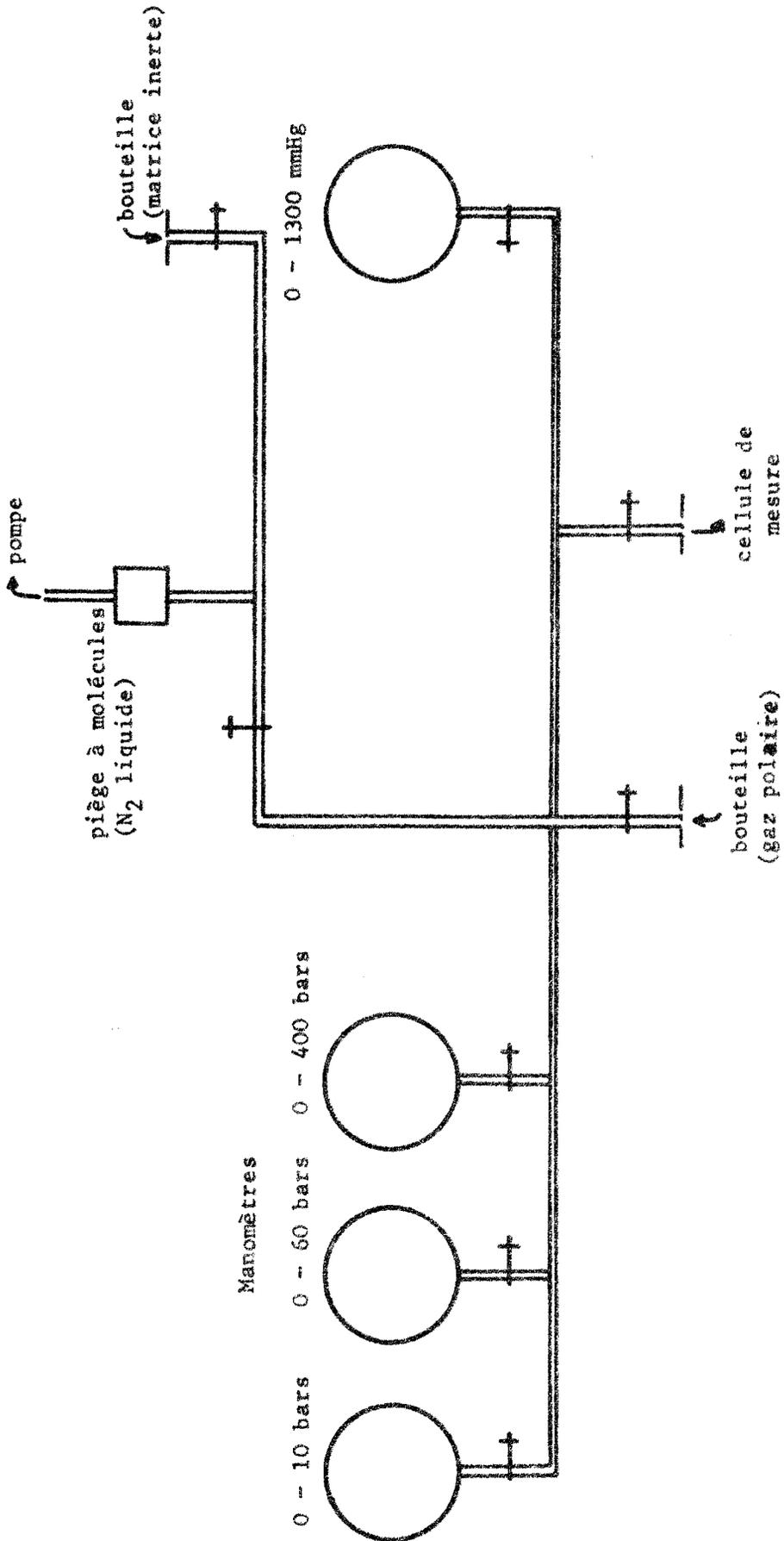
Les trois autres ont pour sigle MIP (Industrie pétrolière). Ils donnent une pression relative à laquelle il faut ajouter la pression atmosphérique. Leur précision est également de l'ordre de 1 %.

Nous travaillerons par la suite à des pressions allant de 40 mm de mercure à 100 bars. Le manomètre 0-400 bars est employé lors de la mise en circuit des bouteilles d'Azote et d'Helium dont les pressions peuvent aller jusqu'à 200 bars.

Nous avons utilisé comme vannes, raccords et accessoires du matériel Prolabo, pour vide et hautes pressions.

Les vannes et raccords, en acier inoxydable 18/8 Mo, sont peu encombrants de forme plate ils sont munis de trous de fixation. Ils peuvent supporter des pressions allant jusqu'à 1000 bars. Leur emploi offre donc toute sécurité.

Ils se fixent au tube qui les relie à l'aide d'éléments de jonction unifiés. Le tube de jonction est fileté et façonné en cône à l'extrémité. Une bague d'appui est vissée sur ce tube et une vis de serrage exerce la pression



Banc de pression

FIGURE 10



sur la bague. L'étanchéité est réalisée métal sur métal entre le cône du tube et le fond conique du corps de vanne.

Il existe les éléments de jonction pour tube de diamètre extérieur 8 mm et ceux pour tube de diamètre extérieur 14 mm.

L'utilisation du banc est très simple, il suffit d'ouvrir les vannes donnant accès aux parties de circuit que l'on veut employer.

Pratiquement, le gros danger réside dans le fait que les manomètres sont fragiles et qu'il ne faut pas les mettre en circuit si la pression dépasse de 10 % leur pression maximale.

Pour faire des mélanges corps polaire, matrice inerte, il faut prévoir une petite vanne v juste à la sortie de la cellule. Ainsi lorsque la pression de gaz polaire est atteinte, nous faisons le vide dans toute la partie extérieure à la cellule, il suffit alors d'amener dans le circuit une certaine pression de gaz inerte (supérieure à celle de la cellule) et d'ouvrir la vanne v doucement pour que le mélange s'effectue sans changement notable de température.

Avec ce banc de pression fidèle et sensible, nous avons effectué toutes nos séries de mesures sans jamais avoir de problèmes dus à la pression.

## II.2.2. Etude et schémas des différentes cellules utilisées

### II.2.2.1. Gamme 8 - 12 GHz

Les cellules ont été réalisées à partir de guides standards en laiton WR 90.

Dans le cas de la méthode interférométrique la cellule mesure 2 m et les deux extrémités sont rendues étanches à l'aide de pastilles de téflon. Nous utilisons le téflon car c'est un matériau qui présente de faibles pertes en hyperfréquence et dont les propriétés mécaniques permettent de résoudre facilement les problèmes d'étanchéité.

Pour la "cavité résonnante", la cellule est de 1 m et l'étanchéité est assurée:

- . d'un côté par un joint torique souple placé dans une gorge creusée dans le court circuit
- . de l'autre par une pastille de téflon placée dans l'iris de couplage et par un joint torique comme le montre le schéma ci-contre (fig. 11).

Ces deux manières d'opérer nous ont permis d'obtenir des vides de l'ordre de  $10^{-2}$  mmHg et une pression maximum de l'ordre de 10 bars, limitée par la résistance mécanique du guide lui-même.

L'arrivée du gaz se fait par un embout soudé sur le guide (fig. 12). Nous vissons le boulon a qui contient le tube amenant le gaz dans l'embout b soudé sur le guide : l'étanchéité qui est parfaite, se fait par serrage de la bague (1) dans le cône de l'embout.

Il faut en outre percer un trou dans le guide. Il est situé dans la région centrale du grand côté afin de ne pas couper les lignes de courant. Nous avons choisi un diamètre de 0,5 mm, valeur qui est bien inférieure à la longueur d'onde.

#### 11.2.2.2. Gamme 18 - 26 GHz

Dans le cas des mesures effectuées à la cavité résonnante la cellule est un guide 1,25 cm de 50 cm de long. L'étanchéité se fait exactement de la même façon que celle décrite au § précédent.

Lorsque nous travaillons en guide surdimensionné la cellule est réalisée à partir d'un guide standard bande X de 4 m de long. L'étanchéité est faite de la même façon aux deux extrémités. Un joint torique est placé dans une gorge creusée dans une pastille de téflon. Il nous suffit alors de mettre cette pastille dans une bride standard et de serrer.

L'arrivée du gaz se fait de la même façon que ~~précédemment~~, mais ici la position et le diamètre de l'orifice d'arrivée du gaz sont beaucoup moins critiques du fait que dans un guide surdimensionné les pertes au niveau des parois sont généralement très faibles.

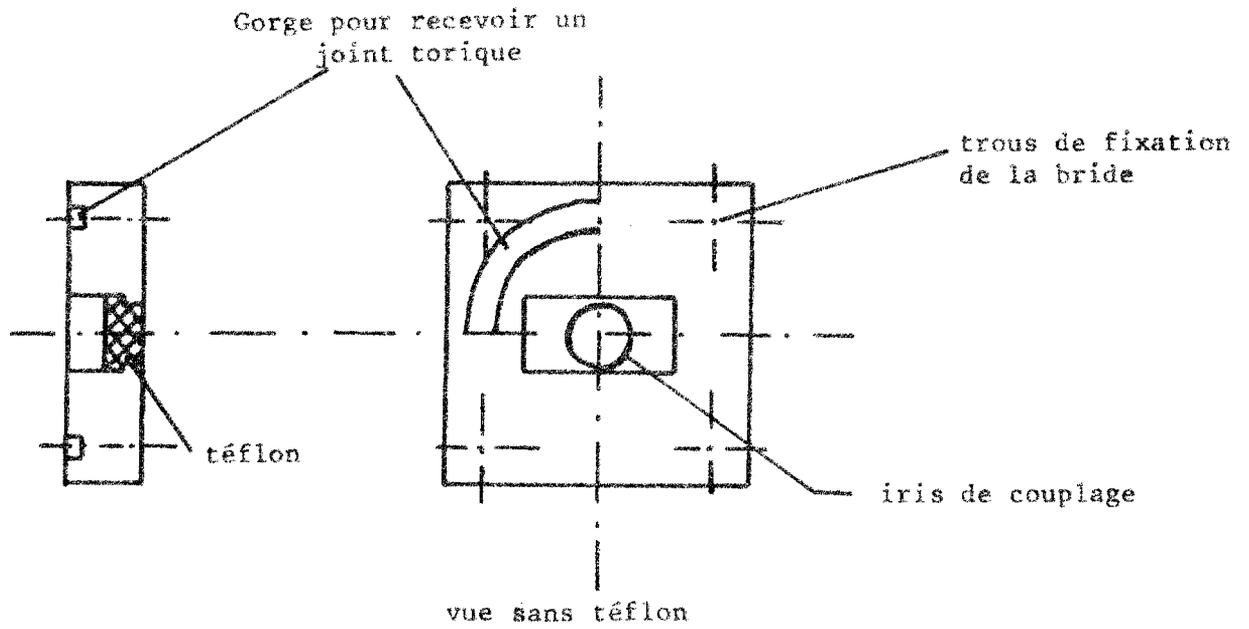


Figure 11

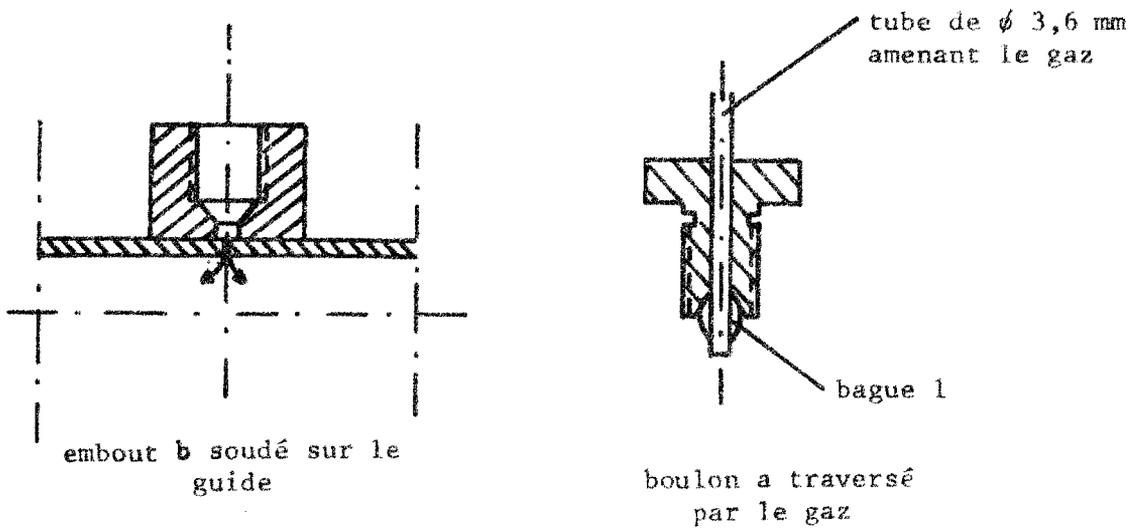
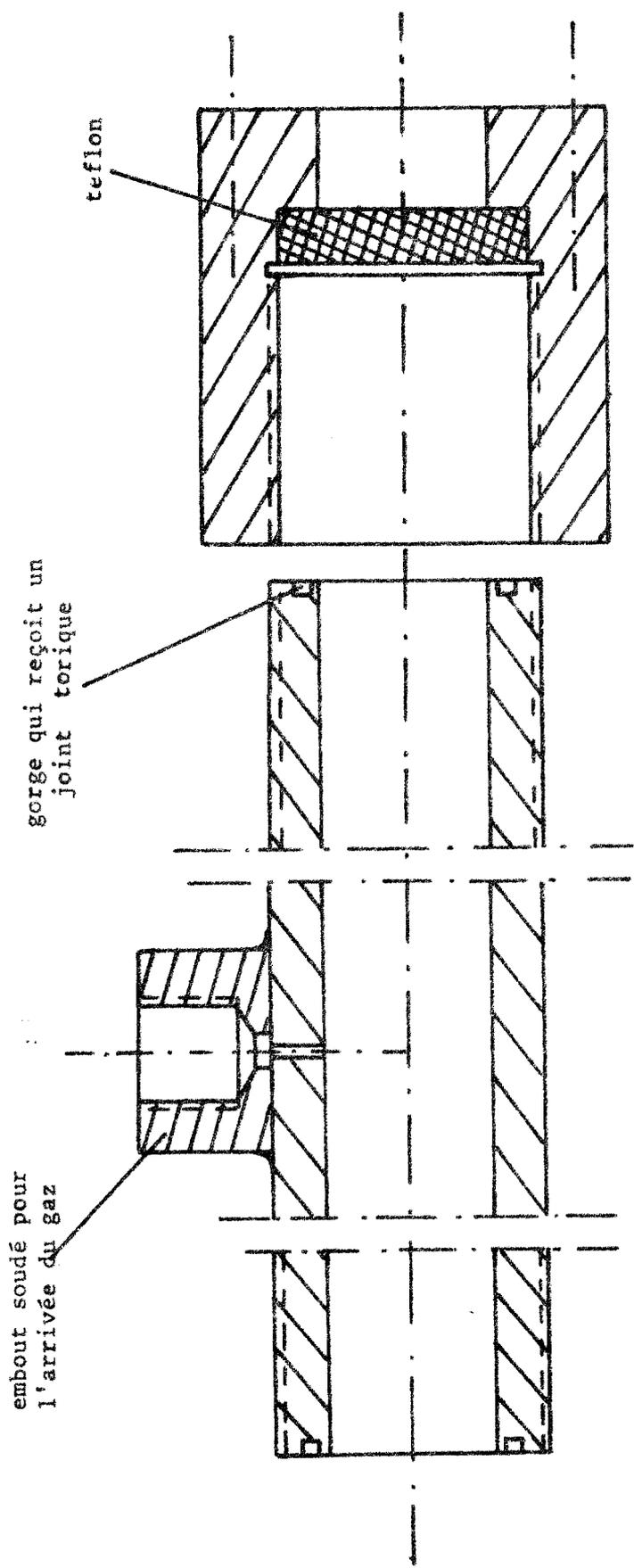


Figure 12





Cellule utilisée en 1 mm

Figure 13



### II.2.2.3. Gamme 290 - 330 GHz

La cellule est un cylindre creux de 1 cm de long et de diamètre intérieur 25 mm. L'étanchéité est assurée comme l'indique le schéma simplifié représentant la cellule (fig. 13).

Un méplat a été fraisé sur la cellule de façon à amener le gaz comme précédemment. Au cours de nos mesures, pour déterminer de fortes absorptions (sommets de raies ou pressions de plusieurs bars) nous avons été amené à utiliser des cellules identiques en principe mais plus courtes (7 cm et 21 cm).

### II.2.2.4. Diode à avalanche $F = 170$ GHz

La cellule utilisée est réalisée selon le même principe que celle utilisée en 1 mm. Deux différences sont quand même à noter :

- . sa longueur utile est de 2 cm
- . d'un côté une queue d'aronde permet de la fixer au banc.

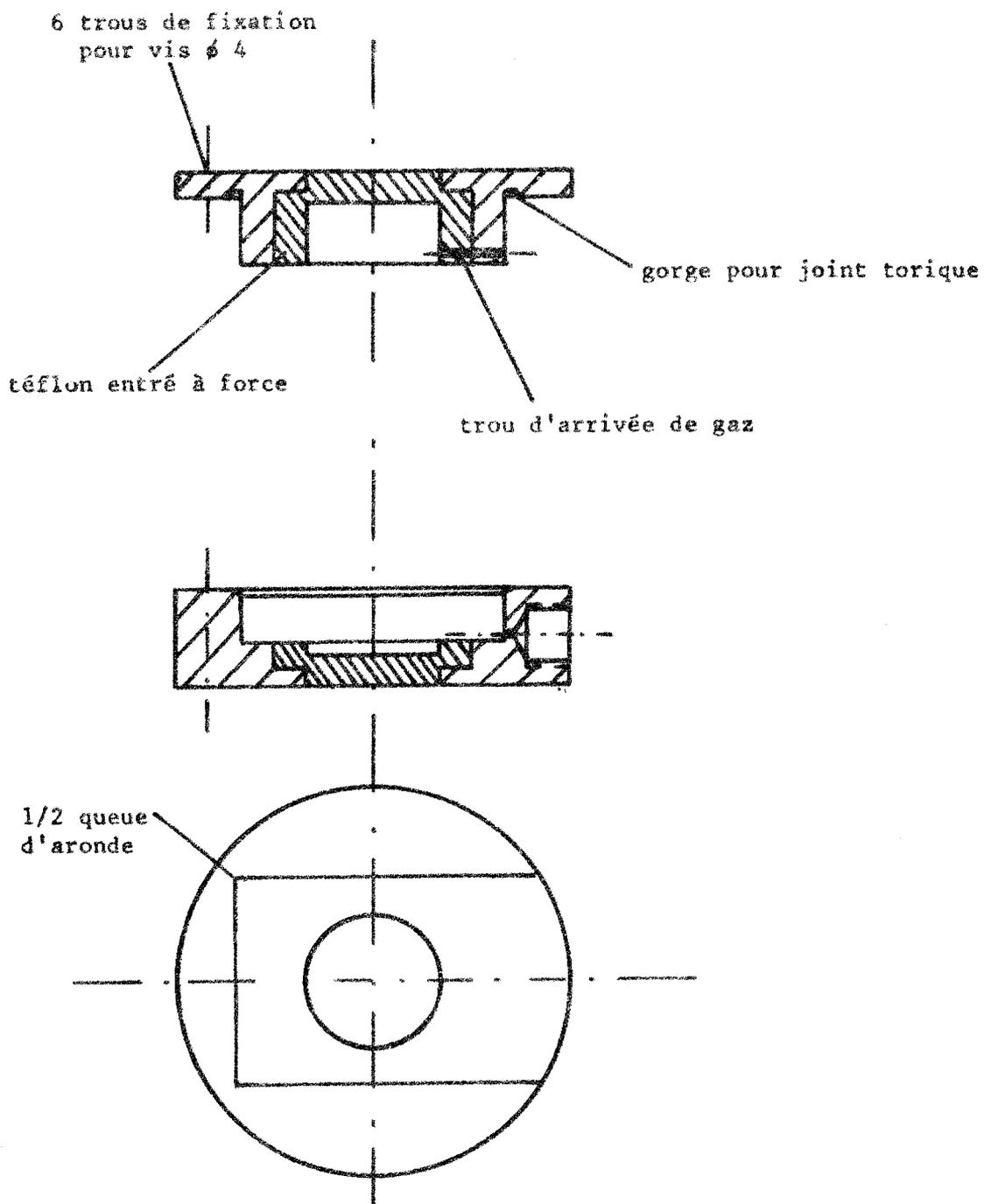
### II.2.2.5. Spectromètre à réseau Caméca

La dimension, hors tout, maximum de l'épaisseur de la cellule est de 19 mm (hauteur imposée par l'appareil). Compte tenu d'une épaisseur minimum de 3 à 5 mm pour chaque fenêtre (nécessaire pour supporter les pressions mises en oeuvre) la hauteur utile est au maximum de l'ordre de 1 cm. Ce qui nous permet au mieux de mesurer une absorption de 0,05 Np/cm mais ceci est suffisant pour les pressions utilisées ( $P > 1$  bar).

Ce type de cellule est totalement différent de tous ceux que nous avons vu jusqu'à présent. L'étanchéité est assurée soit par le téflon directement soit par des joints toriques (fig. 14).

Après quelques essais préliminaires nous avons pu mettre en évidence une déformation des fenêtres en téflon ce qui entraînait une variation de la hauteur utile de la cellule.

Pour effectuer nos mesures avec le maximum de précision nous avons pris soin d'éviter ce phénomène en utilisant des fenêtres en quartz qui ne se



Cellule pour le Spectromètre  
Cameca.

FIGURE 14



déforment pas et qui ne présentent pas d'absorption entre 200  $\mu$  et 700  $\mu$  (\*)

L'arrivée du gaz se fait par un trou percé directement sur le coté de la cellule.

#### II.2.2.6. Spectromètre à transformée de Fourier

Dans ce cas la partie utile de la cellule peut aller jusqu'à 8 cm. La précision de l'appareil allant jusqu'à 0,1 Np/cm, nous pouvons mesurer des absorptions de l'ordre de 0,02 Np/cm ce qui suffit largement pour obtenir le spectre à 1 bar et au delà (pour l'OCS).

Les fenêtres en téflon utilisées au départ ont été rapidement abandonnées car la puissance détectée dépend directement de l'absorption moyenne du matériau dans la gamme de fréquence d'émission de la source. Or le téflon a un domaine d'absorption commençant vers 100  $\text{cm}^{-1}$ . Nous avons donc été amené comme pour le spectromètre Cameca à employer des fenêtres en quartz qui présentent un domaine d'absorption beaucoup plus restreint. Il est à noter d'ailleurs que le spectre de rotation de l'OCS s'arrête aux alentours de 60 - 70  $\text{cm}^{-1}$ . Il suffit donc de choisir les séparatrices qui permettent des mesures de 10 à 70  $\text{cm}^{-1}$

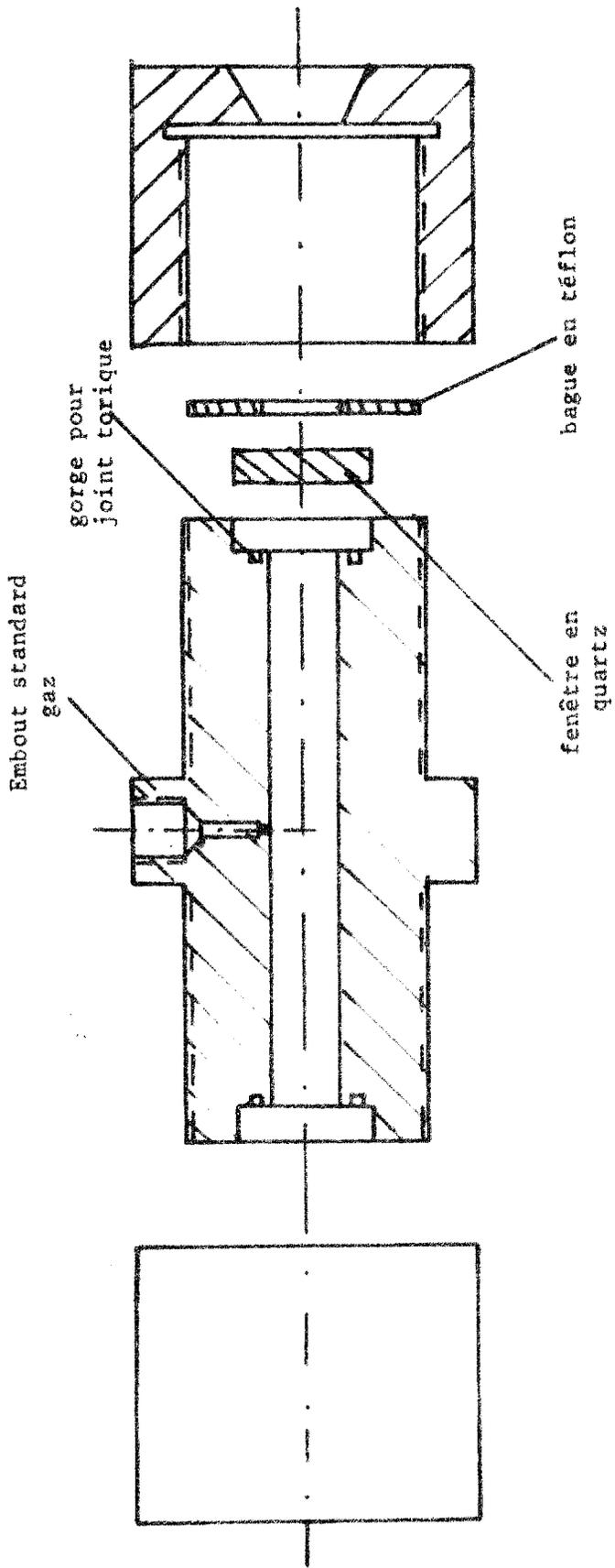
Pour effectuer des mesures au delà de 80  $\text{cm}^{-1}$  les fenêtres en polythène semblent plus favorables. Mais ces dernières présentent un inconvénient majeur : elles adsorbent un peu de gaz polaire avec le temps si bien que les résultats varient d'une heure à l'autre. Il faut alors remplacer les fenêtres qui ne servent en définitive, qu'à une seule manipulation.

Le schéma de la cellule est représenté fig. 15.

Il nous a semblé intéressant, avant de terminer ce chapitre, de pouvoir mettre en évidence la concordance <sup>entre</sup> les résultats expérimentaux donnés par les différents appareils. En effet le spectromètre à transformée de Fourier couvre une gamme de fréquences à peu près identique à trois appareils réunis : le

---

(\*) Le quartz présente une raie d'absorption centrée vers 70  $\text{cm}^{-1}$  ==> 140  $\mu$



Cellule Beckman

FIGURE 15



spectromètre à réseaux Cameca, le carcinotron 1 mm et le banc 2 mm (diode à avalanche). Pour illustrer ceci nous avons choisi le spectre correspondant à une pression de 2 bars. En effet, sur la fig. 16, nous représentons le coefficient d'absorption en  $N_p/cm$  en fonction du nombre d'onde en  $cm^{-1}$  pour ces différents appareils.

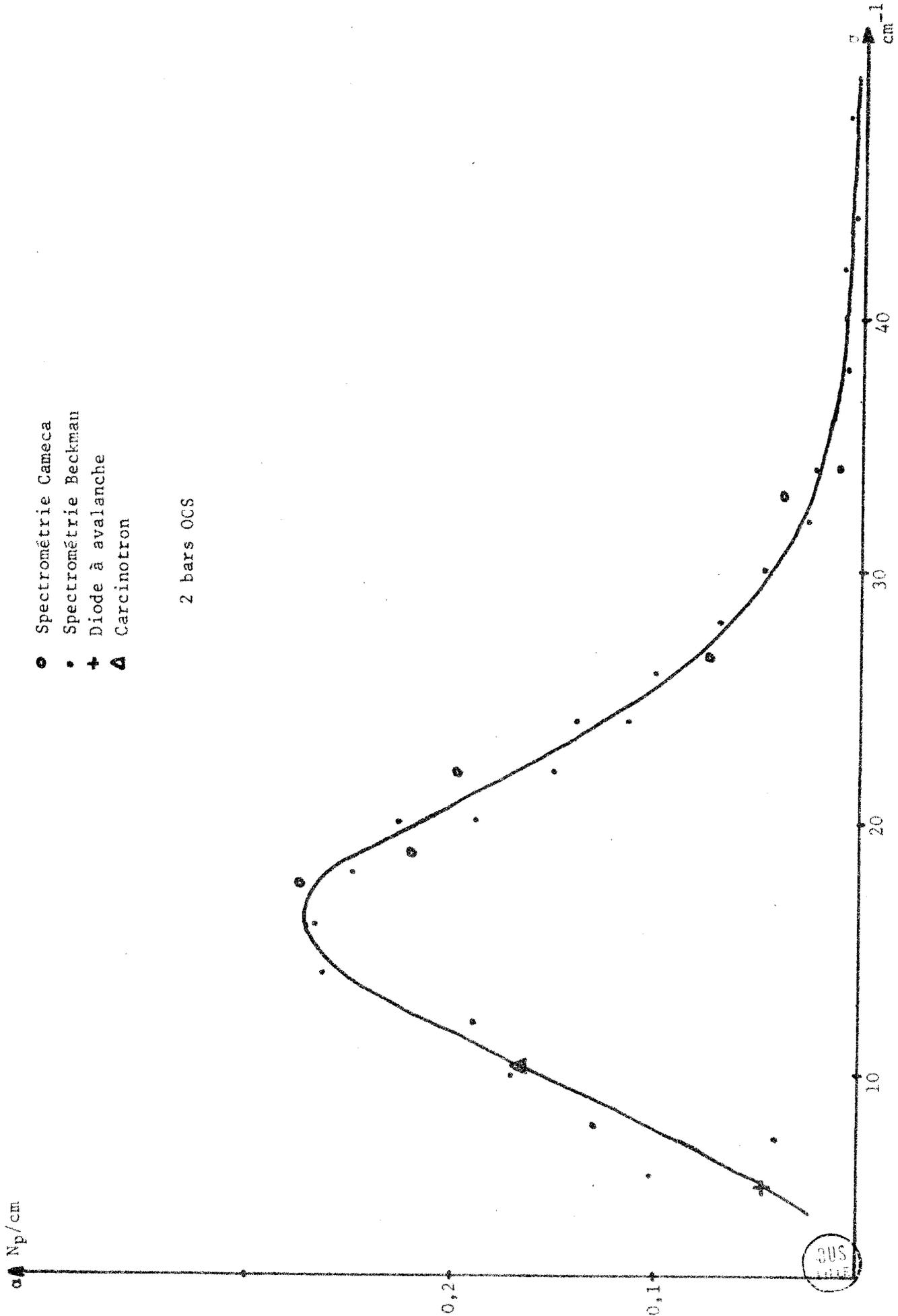


Figure 16

## CHAPITRE II

### RESULTATS EXPERIMENTAUX

#### II.1. CARACTERISTIQUE DE L'OXYSULFURE DE CARBONE

Ce gaz est aussi appelé carbonyle sulfure ou sulfure de carbonyle et en anglais "carbonyl sulfide".

Il en existe 12 isotopes à partir des éléments :  $O^{16}$ ,  $O^{18}$ ,  $C^{12}$ ,  $C^{14}$ ,  $S^{32}$ ,  $S^{33}$ ,  $S^{34}$ . Mais dans un mélange gazeux ordinaire, l'isotope  $O^{16}C^{12}S^{32}$  représente 95% du mélange alors que l'isotope  $O^{16}C^{12}S^{34}$  en représente 3% et que les autres sont en pourcentage très faible et inférieur à 1%.

En général la pureté de l'OCS livré par l'industrie varie de 96 à 98%, les impuretés résiduelles (2 à 4%) comprennent surtout de l'hydrogène sulfuré. Nous avons travaillé principalement avec du gaz venant de l'industrie de la Courmeuve pur à 97,5%.

L'OCS est un gaz très toxique, il agit principalement sur le système nerveux et entraîne la mort par paralysie des voies respiratoires (\*).

A l'état pur il est imperceptible dans l'atmosphère, heureusement les impuretés, qu'il contient (tel l'hydrogène sulfuré), indiquent sa présence par leur odeur et permet aux utilisateurs de prendre leurs précautions.

#### II.2. MESURES EFFECTUEES (19)

Nous avons déterminé l'absorption présentée en phase gazeuse condensée par l'OCS pur et en mélange avec des matrices inertes dans un domaine de fréquences allant de 10 GHz à 6 000 GHz, pour des pressions variant de quelques mmHg à 80 bars, à la température ambiante.

---

(\*) Une souris meurt en 40 s. quand elle est exposée à 8 200 ppm et en 1 mn 30 à 2900 ppm.

### 11.2.1. Raies de rotation

Dans la bande de fréquences située autour de 300 GHz, nous avons mis en évidence les raies de rotation de l'OCS correspondant aux transitions  $J_{24 \rightarrow 25}$  et  $J_{25 \rightarrow 26}$  pour des pressions variant entre 40 mmHg à 1 000 mmHg.

### 11.2.2. Spectre complet

Les spectres de rotation de l'OCS que nous avons obtenus se situent en grande partie dans l'infrarouge lointain. Les points basses fréquences sont néanmoins importants pour obtenir l'expression de la fonction de corrélation valable au temps long. Ces mesures ont été effectuées dans tout le domaine spectral considéré en fonction de la pression pour  $1 \text{ b} < P < 10 \text{ b}$ . (Dans le cas du corps pur).

### 11.2.3. Tableau récapitulatif des mesures effectuées

Nous résumons tableau 1 l'ensemble des mesures que nous avons effectuées.

## 11.3. DESCRIPTIONS DES RESULTATS EXPERIMENTAUX OBTENUS

Nous nous proposons de donner une première description des résultats expérimentaux avant d'en entreprendre l'interprétation systématique. Comme nous l'avons rappelé au début de ce travail, quelques chercheurs se sont intéressés au spectre de rotation de l'OCS. Néanmoins, ces travaux ont été effectués à des fréquences correspondant aux premières raies de rotation. Les pressions mises en jeu ont alors toujours été très faibles, voire même inférieures au mmHg. Nous donnons donc ici des résultats qui, à notre connaissance, sont tout à fait originaux.

### 11.3.1. Gamme 300 GHz, Raies de rotation

Les raisons qui nous ont poussés à choisir cette gamme de fréquences pour mettre en évidence certaines raies de rotation sont multiples. Dans cette gamme de fréquences, l'OCS présente deux raies de rotation correspondant aux transitions  $J_{24 \rightarrow 25}$  (304, 0747 GHz)<sup>(20)</sup> et  $J_{25 \rightarrow 26}$  (316, 2377 GHz)

$\lambda$													
0													
12	3cm	1bar	2	3	5	7	9	10					
20		$\alpha, \alpha/p^2$	$\alpha, \alpha/p^2$	$\alpha, \alpha/p^2$	$\alpha, \alpha/p^2$	$\alpha, \alpha/p^2$	$\alpha, \alpha/p^2$	$\alpha, \alpha/p^2$	$\alpha, \alpha/p^2$				
26	1,25cm	1bar	2	3	5	7	9	10					
		$\alpha$	$\alpha$	$\alpha$	$\alpha$	$\alpha$	$\alpha$	$\alpha$					
170	2mm	1bar	2	3	5	7	9	10					
		$\alpha$	$\alpha$	$\alpha$	$\alpha$	$\alpha$	$\alpha$	$\alpha$					
300	1mm	OCS	60mmHg	60	100	250	500	1000	1bar	2	5	7	10
		Pur	$\alpha$	$\alpha$	$\alpha$	$\alpha$	$\alpha$	$\alpha$	$\alpha$	$\alpha$	$\alpha$	$\alpha$	$\alpha$
		OCS + N <sub>2</sub>	60	P <sub>r</sub> =100mmHg	200	500	1200	5bars	400	P <sub>r</sub> =200mmHg	500	1200	5b
		OCS + Ar	mmHg	$\alpha$	$\alpha$	$\alpha$	$\alpha$	$\alpha$	mmHg	$\alpha$	$\alpha$	$\alpha$	$\alpha$
		OCS + He	OCS	$\alpha$	$\alpha$	$\alpha$	$\alpha$	$\alpha$	OCS	$\alpha$	$\alpha$	$\alpha$	$\alpha$
320													
600	IRL	Spectrometre "Caméca"	1bar	2	3	5	7	9	10				
			OCS Pur	$\alpha$	$\alpha$	$\alpha$	$\alpha$	$\alpha$	$\alpha$	$\alpha$			
	Spectrometre "Beckman"	OCS	1bar	2	3	5	7	10					
		Pur	$\alpha$	$\alpha$	$\alpha$	$\alpha$	$\alpha$						
		OCS + N <sub>2</sub>	1bar	P <sub>r</sub> =5b.		00b.							
6000			$\alpha$	$\alpha$	$\alpha$	$\alpha$	$\alpha$						
F	v GHz												

- Tableau I -



d'intensité nettement plus grande que celles des transitions étudiées habituellement (pour des nombres J beaucoup plus faibles). On peut ainsi utiliser une méthode de mesure directe, sans dispositif de modulation rapide. Dans ces conditions, il est possible d'étendre la gamme de pressions étudiées et d'observer des raies de largeur importante.

De plus, avec une cellule de 1 m, nous mesurons, grâce au carcinotron dont nous disposons en laboratoire, des coefficients d'absorption de l'ordre de  $0,5 \cdot 10^{-3}$  Np/cm, ce qui est en général largement suffisant pour déterminer le profil spectral des différentes raies de rotation, compte tenu des valeurs de leur intensité dans cette gamme de fréquences. Par ailleurs, la fréquence du carcinotron, précise et relativement stable, peut varier continuellement ou discrètement, conditions indispensables pour effectuer nos mesures.

#### II.3.1.1. Corps pur à 25° C

Nous donnons, fig. 17, les variations du coefficient d'absorption en Np/cm, présenté par OCS, en fonction de la fréquence pour différentes pressions de gaz polaire. La pression, prise comme paramètre, varie de 20 à 750 mmHg. Nous faisons, sur ces différentes courbes, plusieurs constatations importantes :

- l'élargissement des raies de rotation est sensiblement proportionnel à la pression. En effet, à 100mmHg, la demi-largeur expérimentale, à mi-puissance, de la 25e raie est égale à 880 MHz ; le paramètre  $\Delta\nu$  correspondant est donc de 8,8 MHz/mmHg. Et à 400 mmHg, le paramètre  $\Delta\nu$  est égal à 7,8 MHz/mmHg.

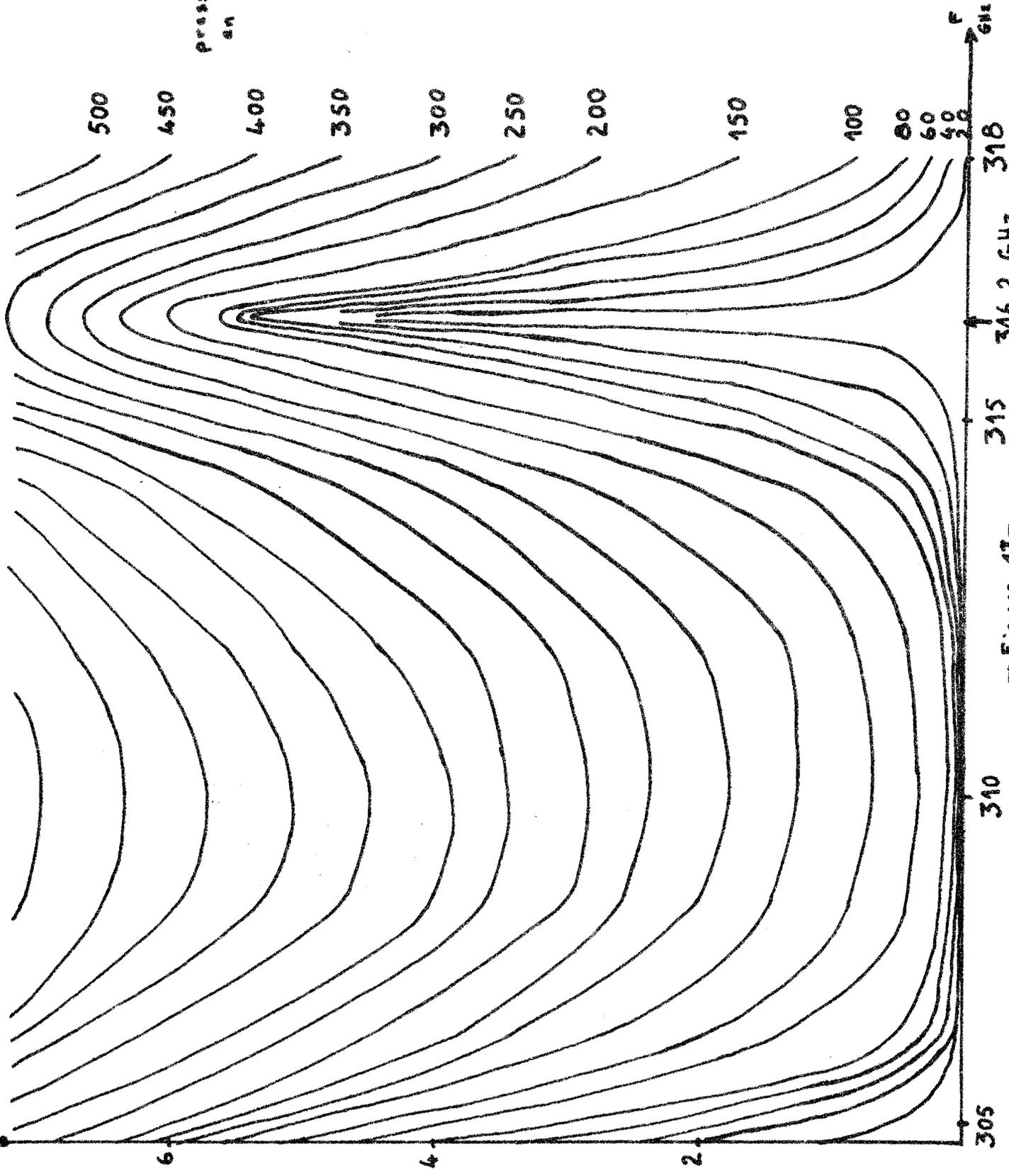
- les variations de fréquences des maximums d'absorption en fonction de la pression sont négligeables.

- l'augmentation du coefficient d'absorption en fonction de la pression est plus marquée sur les flancs des raies que dans la zone de leur intensité maximum.

Sur la fig. 18, où nous représentons les variations du coefficient d'absorption présenté par OCS en fonction de la fréquence pour des pressions de 100, 500 et 1 000 mmHg, nous mettons nettement en évidence le passage du spectre encore discret (100 mmHg) au spectre quasi-continu (1 000 mmHg) où la structure rotationnelle a pratiquement disparu.

6h x 10

pression  
en mmHg



— Figure 17—



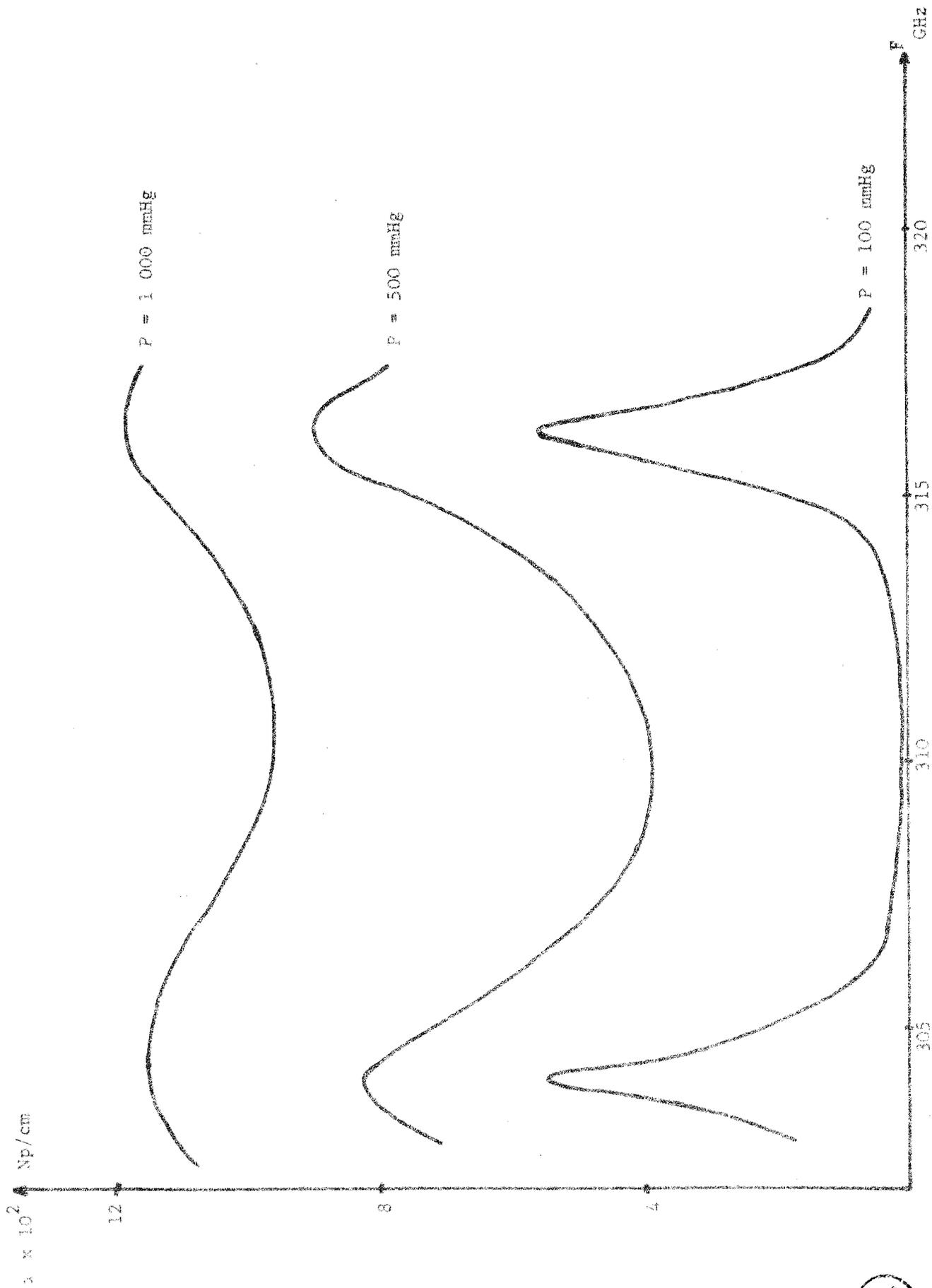


Figure 18

### II.3.1.2. Perturbation par des matrices inertes

Nous avons travaillé avec trois perturbateurs différents : l'azote, l'argon et l'hélium. Ces gaz nous sont fournis par l'"Air Liquide", et leur pureté atteint 99,995 % (qualité U). Sur les fig. 19, 20 et 21, nous représentons les valeurs du coefficient d'absorption en fonction de la fréquence pour différentes pressions. Nous partons de 100 mmHg d'OCS puis, en ajoutant le gaz non polaire, nous atteignons des pressions totales de 200 mmHg, 500 mmHg et 5 bars. Comme dans le cas du corps pur, nous observons le passage d'un "spectre de raies" à un "spectre continu".

Il est intéressant de noter que plus la section de choc est grande, plus les raies sont perturbées. En effet, nous donnons tableau II les valeurs du paramètre  $\Delta\nu$  et du diamètre de la section de choc pour différents mélanges, dans le cas d'une pression totale de 500 mmHg.

	$\Delta\nu$ MHz par mmHg	Diamètre de section de choc <sup>(10)</sup>
OCS - OCS	8	9,15 Å
OCS - N <sub>2</sub>	4,4	6,65 Å
OCS - Ar	3,3	5,35 Å
OCS - He	2,6	4,38 Å

Tableau II

### II.3.1.3. Intérêt de cette étude

Cette étude nous permet de montrer que pour une pression supérieure à 1 bar, la structure rotationnelle du spectre d'absorption a complètement disparu. Dans ces conditions, il devient possible d'utiliser des appareils de faible résolution, pour des pressions supérieures à 1 bar ; ainsi, dans le domaine de l'infrarouge lointain, la résolution des appareils (qui est de l'ordre de  $2 \text{ cm}^{-1}$ , soit 60 GHz) devient alors suffisante. Et nous pouvons alors obtenir le spectre complet d'OCS dans tout le domaine de fréquences considéré.

$\alpha \times 10^2$  Np/cm

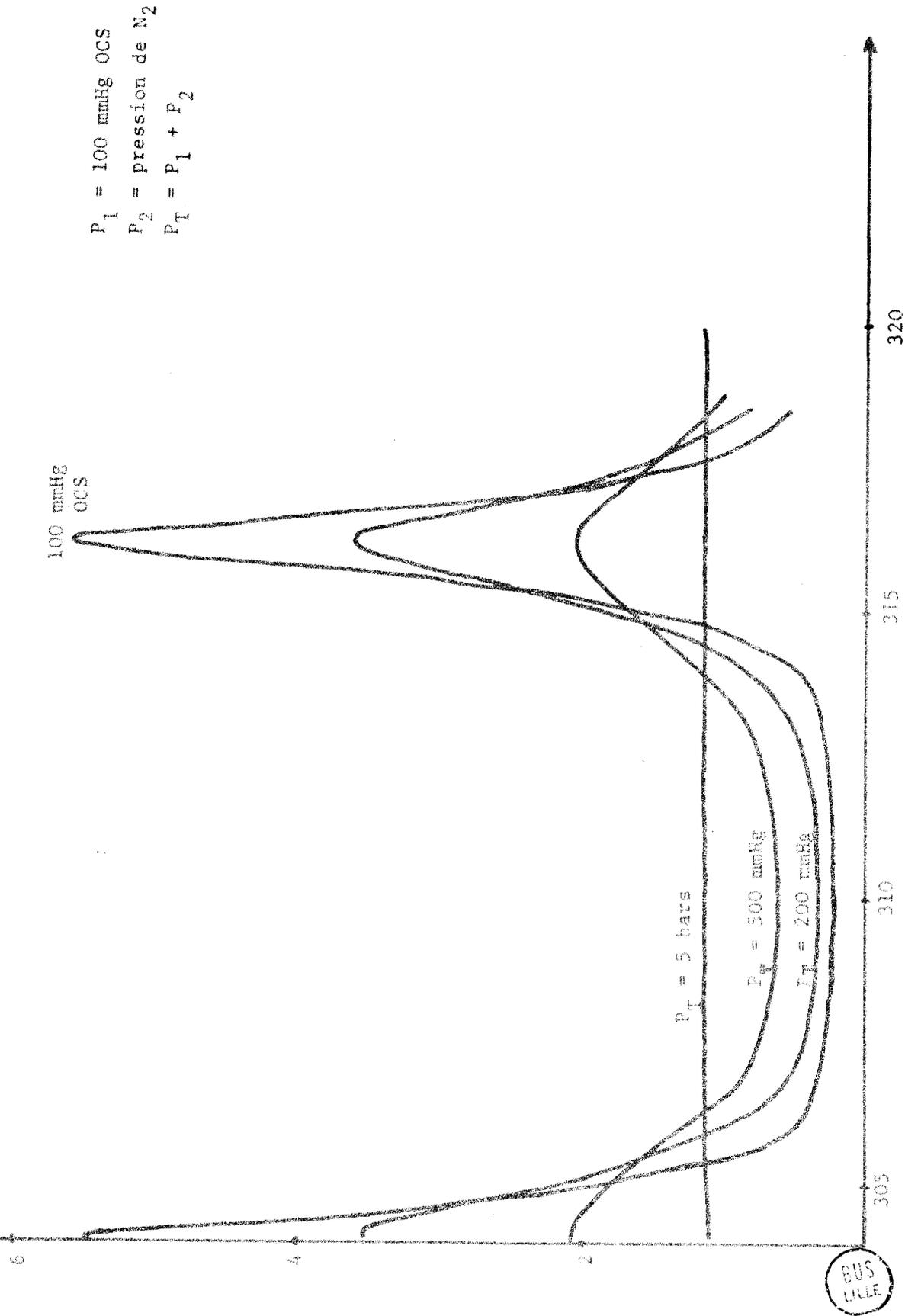


Figure 19

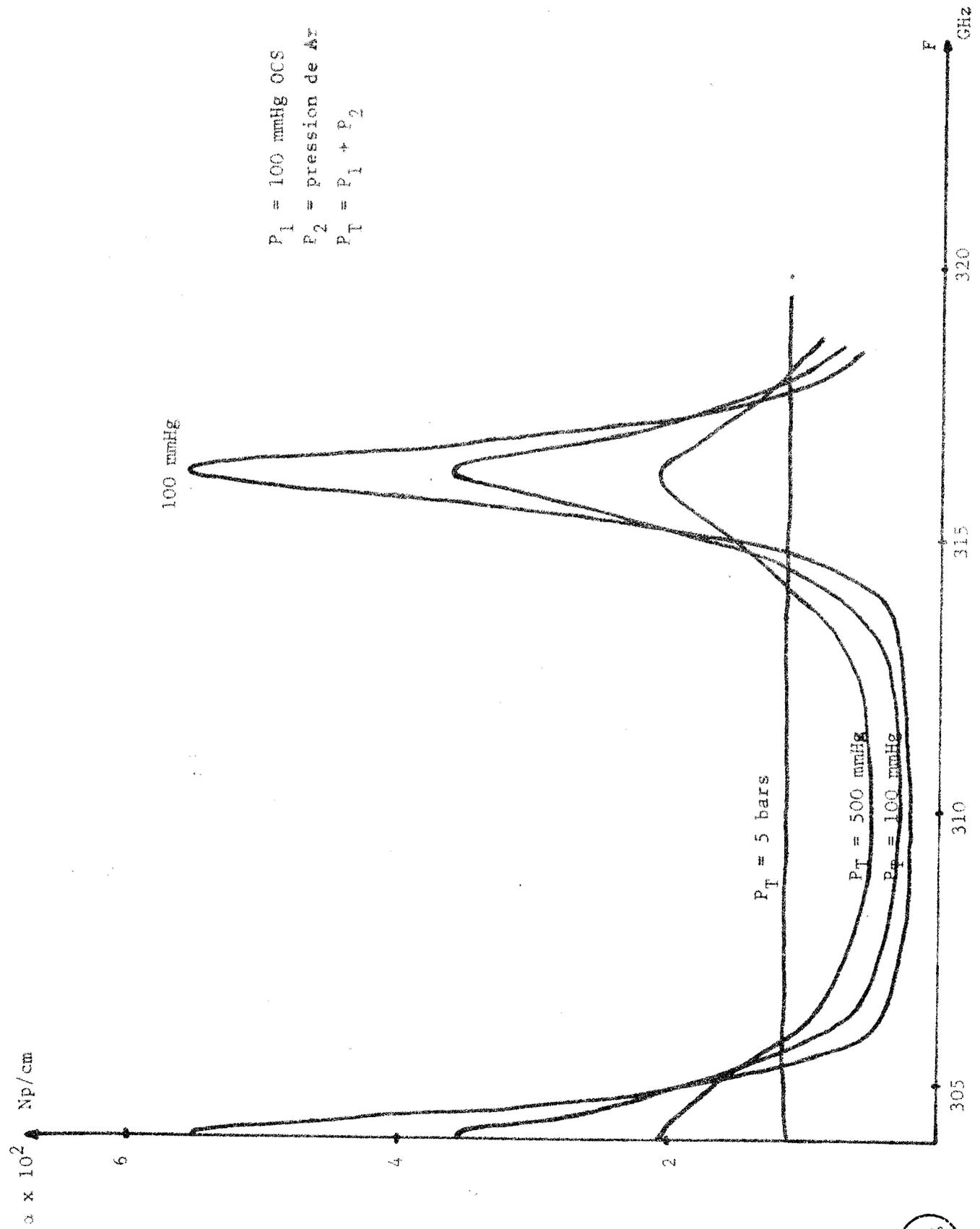


Figure 20



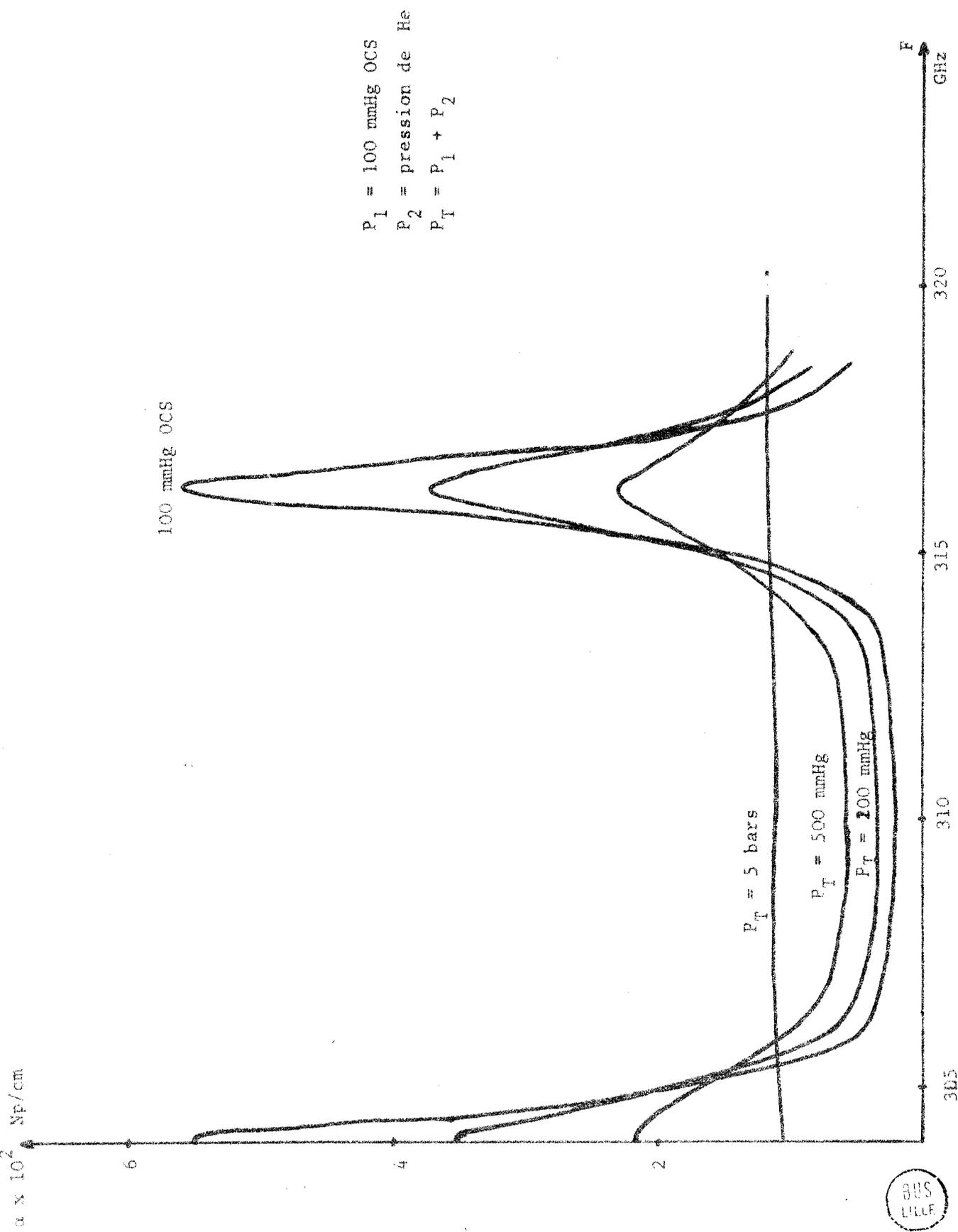


Figure 21



### II.3.2. Spectre complet de l'OCS à 25° C

#### II.3.2.1. Corps pur

La fig. 22 nous donne les spectres complets pour différentes pressions (P = 1, 2, 5 et 9 bars). Ces mesures ont été faites systématiquement dans toute la gamme de fréquences depuis 10 GHz à 1 500 GHz pour des pressions supérieures à 1 bar.

Toutes ces courbes présentent un maximum vers 500 GHz, fréquence proche de la fréquence naturelle  $[F_M = (1/2 \pi) \sqrt{2 KT/I} = 390 \text{ GHz}]$  de la molécule et un retour rapide à la transparence vers 1 000 GHz. De plus, nous remarquons que l'intensité des maximums varie en première approximation linéairement avec la pression.

Nous donnons, tableau III, les largeurs  $\Delta\nu$  des spectres à la moitié de leur intensité maximum pour plusieurs pressions. Nous constatons que ces valeurs restent à peu près constantes, quelle que soit la pression.

Pression	9 bars	5 bars	2 bars	1 bar
$\Delta\nu$	470 GHz	450 GHz	430 GHz	430 GHz

Tableau III

#### II.3.2.2. Mélanges

Les spectres de l'OCS perturbé par l'azote sont donnés fig. 23. La première courbe correspond à des pressions partielles de 1 bar d'OCS et de 4 bars d'azote, et la deuxième à des pressions partielles de 1 bar d'OCS et de 80 bars d'azote.

Les mesures ont été ici faites uniquement sur le spectromètre à transformée de Fourier, et les références ont été prises respectivement, non pas par rapport au vide, mais par rapport aux spectres correspondant à 5 bars et 80 bars d'azote. Cette méthode permet de tenir compte des pertes présentées par l'azote utilisé.

Nous remarquons sur les courbes correspondant à 4 bars et 80 bars d'azote :

- d'une part que l'intensité du maximum de l'absorption diminue lorsque la pression d'azote augmente ;

- et d'autre part, que l'absorption dans le domaine basse fréquence augmente avec la pression d'azote.

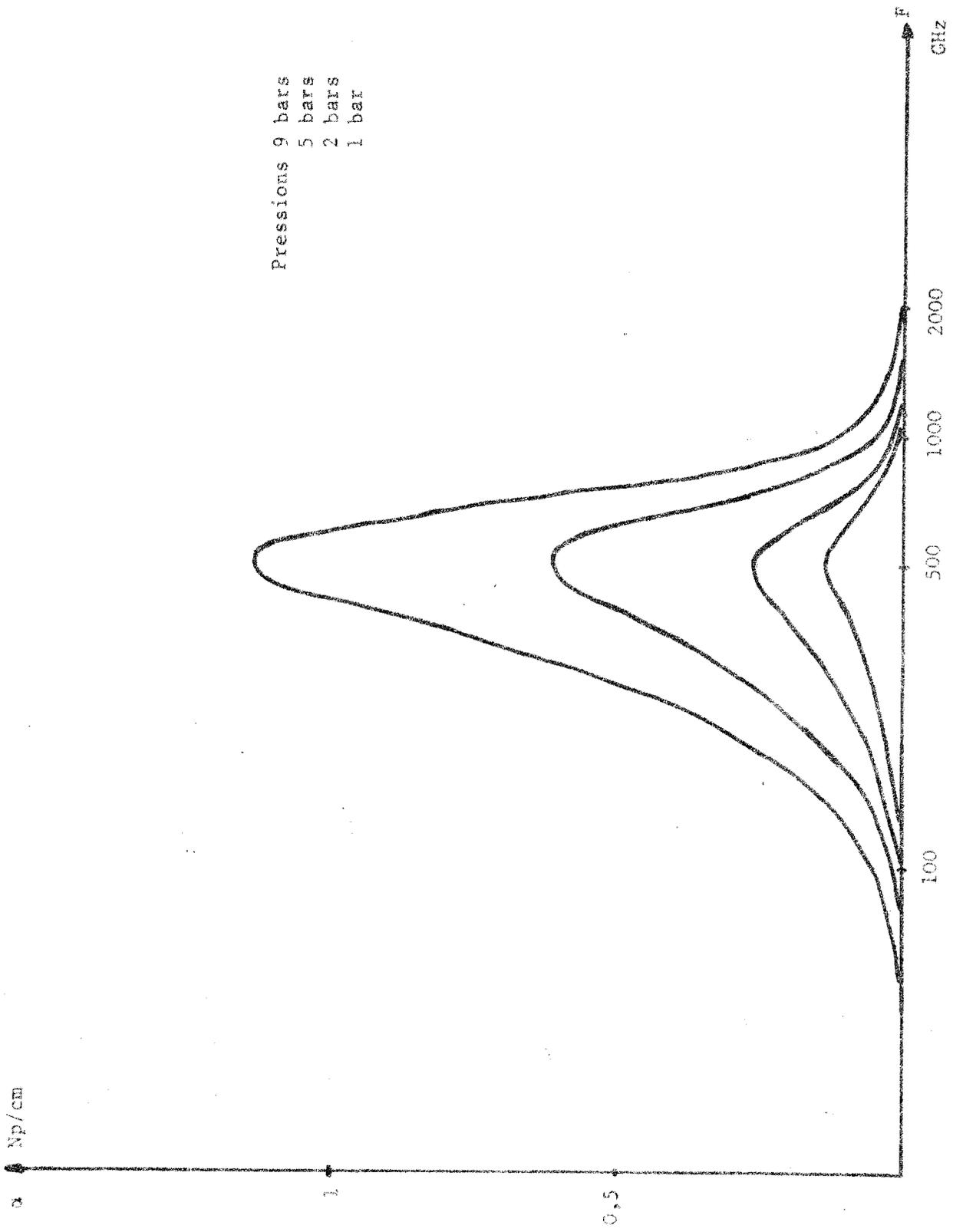


Figure 22



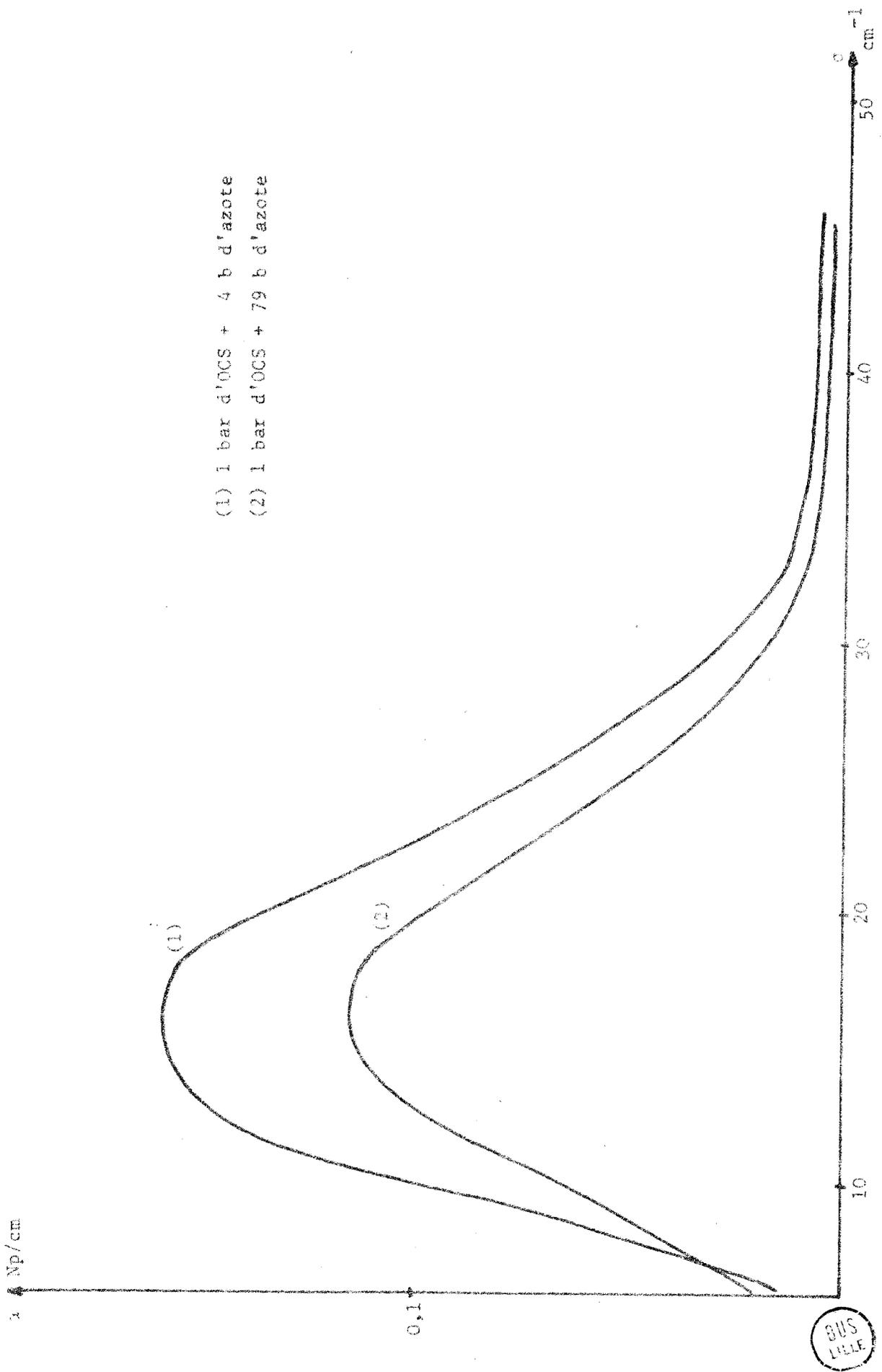


Figure 23

### 11.3.3. Conclusion

Au cours de ce travail, nous avons étudié les deux aspects présentés par le spectre d'absorption dipolaire de l'OCS en phase gazeuse.

Aux faibles pressions, la structure rotationnelle apparaît nettement ; on distingue les différentes transitions quantiques rotationnelles et l'influence de la pression est considérable.

Aux fortes pressions, on obtient pratiquement un spectre continu, et la structure rotationnelle a complètement disparu. L'influence de la pression est ici beaucoup moins visible, alors qu'une augmentation de pression de quelques mmHg suffit pour modifier les spectres dans le cas de la structure de raies, il faut ici des variations de pression de quelques bars dans le cas du corps pur et de 50 à 80 bars dans le cas où le perturbateur est un gaz inerte.

Nous nous proposons, dans la suite, d'essayer d'interpréter ces résultats.

## CHAPITRE III

### INTERPRÉTATION

#### III.1. INTRODUCTION

De façon générale, l'absorption dipolaire présentée par un système peut se calculer à partir de la relation obtenue par Gordon, donnant l'intensité spectrale<sup>(21)</sup>  $I(\omega)$ \* :

$$I(\omega) = \frac{1}{2\pi} \sum_J \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \rho_J \phi_J(t) \quad (\text{III.1})$$

où  $\rho_J$  représente la population de l'état quantique  $|J\rangle$  du système, et  $\phi_J(t) = \langle J | \vec{\mu}(0) \cdot \vec{\mu}(t) | J \rangle - \vec{\mu}(t)$  étant l'opérateur moment dipolaire du système dans la représentation de Heisenberg. Dans cette expression,  $\phi_J(t)$  peut être considérée comme la fonction de corrélation élémentaire associée à l'état quantique  $|J\rangle$  du système.

L'interprétation que nous proposons dans ce chapitre est basée sur la formule (III.1). Nous envisageons successivement le calcul du spectre par deux méthodes.

La première méthode utilise les résultats de la mécanique quantique. Elle consiste à déterminer  $I(\omega)$  en faisant la somme des contributions correspondant à chaque état quantique du système. En effet,  $\rho_J$  étant indépendant du temps, la relation (III.1) peut s'écrire :

$$I(\omega) = \sum_J \rho_J \cdot \text{T.F.} \{ \phi_J(t) \} \quad (\text{III.2})$$

T.F. : transformée de Fourier.

---

\* Le coefficient d'atténuation  $\alpha(\omega)$  caractérisant l'absorption dipolaire est donné par :

$$\alpha = \frac{4\pi^2 N}{3kTnc} \omega^2 I(\omega) \quad (21)$$

car la condition :  $\hbar\omega \ll kT$  se trouve ici réalisée.

En considérant les absorptions élémentaires comme les transformées de Fourier des fonctions  $\phi_J(t)$ , la relation (III.2) devient :

$$\alpha(\omega) = \sum_J \rho_J \alpha_J$$

L'absorption totale est donc proportionnelle à la somme des absorptions partielles pondérées par la population de chaque état quantique.

Les fonctions de corrélation partielles peuvent être déterminées en fonction de la pression de différentes manières. Soit en tenant compte de la durée de vie des états quantiques qui est déterminée à partir du temps moyen entre deux chocs, soit à partir du formalisme de la fonction mémoire introduite par Harp et Berne<sup>(22)</sup>.

La deuxième méthode utilise la mécanique classique. Si, dans la relation (III.1), on intervertit les signes "intégrale" et "somme", on obtient :

$$I(\omega) = \text{T.F.} \left\{ \sum_J \rho_J \phi_J(t) \right\} \quad (\text{III.3})$$

On considère alors que tous les états possibles de rotation sont permis pour le système (passage Mécanique quantique  $\rightarrow$  Mécanique classique), et que la répartition de la population de chaque état peut être assimilée à celle obtenue à partir de la distribution des vitesses classiques.

On a ainsi :

$$I(\omega) = \text{T.F.} \{ \phi(t) \} \quad (\text{III.4})$$

$$\text{avec : } \phi(t) = \int_0^\infty \rho(\omega) \phi_\omega(t) d\omega \quad (\text{III.5})$$

$\phi(t)$  est la fonction de corrélation globale du système et  $\phi_\omega(t)$  est la fonction de corrélation partielle correspondant aux molécules ayant, à l'instant  $t = 0$ , une vitesse  $\omega$ . La détermination du spectre se réduit donc au calcul de la fonction de corrélation globale  $\phi(t)$  du système.

Pour chacune de ces interprétations quantique et classique, les résultats de l'étude théorique seront comparés systématiquement aux ré-

sultats expérimentaux. Nous pourrons ainsi étudier la validité des hypothèses effectuées.

L'interprétation que nous proposons est basée sur le concept de corrélation. Il nous semble donc intéressant de rappeler tout d'abord la définition et les propriétés générales de ces fonctions de corrélation.

### III.2. DEFINITION DE LA FONCTION DE CORRELATION - PROPRIETES GENERALES.

#### III.2.1. Définition

L'évolution, au cours du temps, d'une grandeur dynamique, caractérisée par une fonction aléatoire  $X(t)$ , est définie, en première approximation, par son moment d'ordre 1  $\langle X(t) \rangle$  et son moment d'ordre 2, généralisé  $\langle X(t_1) \cdot X(t_2) \rangle$  à partir duquel (théorème de Wiener-Kitchine) on peut calculer les propriétés spectrales du système. Ce moment d'ordre 2 est encore appelé "fonction d'autocorrélation" de  $X(t)$ .

A l'équilibre, si la fonction aléatoire  $X(t)$  étudiée est caractéristique d'un système, on sait que  $X(t)$  est stationnaire, et la fonction de corrélation  $\phi(t)$  correspondante ne dépend alors que de la quantité  $t = t_2 - t_1$ .

Nous pouvons alors écrire :

$$\phi(t) = \langle X(0) \cdot X(t) \rangle$$

Dans notre travail, la grandeur aléatoire  $X(t)$  étudiée est une grandeur vectorielle, représentant le moment dipolaire  $\vec{\mu}(t)$  d'une molécule au sein de la substance. La fonction aléatoire  $\vec{\mu}(t)$  sera caractérisée par la fonction d'autocorrélation :

$$\phi(t) = \frac{\langle \vec{\mu}(0) \cdot \vec{\mu}(t) \rangle}{\mu^2} \qquad \mu^2 = \langle \vec{\mu}(0) \cdot \vec{\mu}(0) \rangle$$

qui sera ici normalisée à l'origine.

### III.2.2. Propriétés des fonctions de corrélation

Etant donné que nous considérons des fonctions de corrélation normalisées, il est clair qu'à l'origine des temps, nous obtenons :

$$\phi(0) = 1$$

Il est intéressant de calculer quelques dérivées successives de  $\phi(t)$  ; des résultats importants sont ainsi mis en évidence. Pour la dérivée d'ordre 1, nous avons :

$$\dot{\phi}(t) = \frac{\langle \vec{u}(0) \cdot \vec{p}(t) \rangle}{\mu^2}$$

$$\dot{\phi}(0) = 0$$

car il n'y a pas de corrélation entre la position et la vitesse au même instant. La fonction de corrélation étant une fonction stationnaire d'ordre 2 du temps, on peut encore écrire :

$$\dot{\phi}(t) = \frac{\langle \vec{u}(t' - t) \cdot \vec{p}(t') \rangle}{\mu^2}$$

$$\ddot{\phi}(t) = - \frac{\langle \vec{p}(t' - t) \cdot \vec{p}(t') \rangle}{\mu^2} = - \frac{\langle \vec{p}(0) \cdot \vec{p}(t) \rangle}{\mu^2}$$

$$\ddot{\phi}(0) = - \frac{\langle \vec{p}(0) \cdot \vec{p}(0) \rangle}{\mu^2}$$

Donc, toutes fonctions de corrélation, correspondant à notre étude, ont leur dérivée seconde à l'origine, qui est négative. D'ailleurs, quel que soit le régime de rotation, nous avons :

$$\ddot{\phi}(0) = - 2 kT/I \quad (23)$$

I est le moment d'inertie de la molécule, k la constante de Boltzman et T la température absolue.

Comme il n'y a pas de corrélation entre la vitesse et l'accélé-

ration au même instant, la dérivée d'ordre 3 est nulle pour  $t = 0$ . Il en est de même, à l'origine, pour toutes les dérivées impaires.

Ainsi, toutes les fonctions que nous introduirons par la suite devront vérifier ces propriétés générales.

### III.3. SCHEMA QUANTIQUE

Pour déterminer l'absorption, nous partons des fonctions de corrélation élémentaires  $\phi_J(t)$ . La connaissance de ces fonctions permet alors, par simple transformation de Fourier, de calculer les coefficients d'absorption partiels, et d'obtenir ainsi le coefficient d'absorption total :

$$\alpha_J \approx \omega^2 \text{ T.F. } \phi_J(t)$$

$$\alpha(\omega) = \sum \rho_J \alpha_J(\omega)$$

Il paraît intéressant de déterminer tout d'abord les quantités  $\phi_J$  et  $\rho_J$  correspondant à la rotation libre. Dans ce cas, nous considérons l'ensemble des molécules comme isolées et susceptibles de tourner librement.

Le système quantique étudié est alors la molécule dont l'énergie de rotation, correspondant à un état quantique représenté par un ket  $|J\rangle$ , est égale à :

$$E_J = h B_J (J + 1)$$

Lors d'une absorption d'énergie, les seules transitions permises entre niveaux quantiques correspondent à  $\Delta J = + 1$ . La fréquence de cette transition rotationnelle est donc :

$$\nu_J = 2B (J + 1)$$

On montre facilement que, s'il en est ainsi, les fonctions de corrélation élémentaires sont données par :

$$\phi_J(t) = M e^{i\omega_{J \rightarrow J+1} t} = M e^{i4\pi B(J+1)t}$$

Le coefficient de proportionnalité  $M$  est directement lié à  $|\mu_J|^2$ , et peut

être considéré comme constant lorsque  $J \gg 1$  (condition vérifiée tout au long de notre étude).

Par ailleurs,

$$\rho_J = (2J + 1) \frac{hB}{kT} e^{-(hB/kT)J(J+1)}$$

et le spectre d'absorption total est donné par la relation (III.6) :

$$\alpha(\omega) = \frac{\omega^2(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)}{n^2 c} \sum_J \left\{ (2J + 1) \frac{hB}{kT} e^{-(hB/kT)J(J+1)} \int_0^\infty e^{-i\omega t} e^{i4\pi B(J+1)t} dt \right\}$$

Le profil spectral obtenu se compose d'un ensemble de raies infiniment fines aux fréquences  $2B(J+1)$ , Le nombre quantique  $J$  pouvant prendre les valeurs  $J = 0, 1, \dots$

La relation (III.6) ne constitue qu'un cas limite : la molécule est en rotation libre et n'échange pas d'énergie avec le thermostat.

Lorsque la pression augmente, le spectre va se modifier, et pour le déterminer, il nous faut calculer les nouvelles expressions des grandeurs  $\rho_J$  et  $\phi_J$ .

### III.3.1. Théorie élémentaire - Rotation libre perturbée

III.3.1.1. Les perturbations apportées par la pression sont, en général, caractérisées par des chocs. Lorsque le choc est suffisamment fort, les positions initiale et finale ne sont plus corrélées, de même pour les vitesses. Ainsi, on peut admettre que les fonctions de corrélation  $\phi_J$  pour les molécules qui ont subi un choc sont égales à zéro, et que celles pour les molécules qui n'ont pas encore subi de choc sont représentées par la fonction de corrélation "rotation libre". Il est donc possible d'obtenir facilement l'expression de  $\phi_J$ .

En effet,  $\tau$  étant le temps moyen entre deux chocs, le pourcentage des molécules qui n'ont pas subi de choc après un temps  $t$  est égal à  $e^{-t/\tau}$  et l'on a donc\* :

\* Remarquons, que, contrairement aux lois générales établies en III.2.2.,  $\phi_J(0) \neq 0$ . L'expression trouvée ne constitue qu'une première approximation, que nous essaierons d'améliorer par la suite.

$$\phi_J(t) = \phi_{J_0}(t) e^{-t/\tau}$$

$\phi_{J_0}$  correspondant à la rotation libre.

Les absorptions partielles s'obtiennent alors immédiatement :

$$\alpha_J(\omega) = \omega^2 \text{T.F.} \{e^{-t/\tau} e^{i\omega_J t}\}$$

Cette rotation représente l'absorption élémentaire correspondant à l'état quantique  $|J\rangle$ , ou à la transition rotationnelle  $J \rightarrow J+1$ .

Par un calcul simple, nous obtenons, en prenant la partie réelle :

$$\alpha_J = a \omega^2 \left( \frac{1/\tau}{(\omega - \omega_J)^2 + \left(\frac{1}{\tau}\right)^2} + \frac{1/\tau}{(\omega + \omega_J)^2 + \left(\frac{1}{\tau}\right)^2} \right) \quad (\text{III.7})$$

### III.3.1.2. Théorie de Van Vleck

Ce résultat est identique à l'expression obtenue par Van Vleck<sup>(24)</sup>, à la suite d'un calcul tout à fait différent. Les hypothèses de Van Vleck supposent, en effet, que le mouvement de rotation d'une molécule linéaire peut se décomposer en deux vibrations perpendiculaires. On est ainsi ramené à l'étude d'un oscillateur harmonique placé dans un champ électromagnétique, dont le mouvement est déterminé par l'équation différentielle suivante :

$$m \left( \frac{d^2x}{dt^2} + \omega_0^2 x \right) = e E \cos \omega t$$

où  $\omega_0$  et  $\omega$  sont respectivement les pulsations propres de la molécule et du champ appliqué. Les grandeurs  $e$  et  $m$  représentent la charge et la masse de l'oscillateur.

Pour Van Vleck, les valeurs de  $\bar{x}$  et  $\overline{dx/dt}$ , après un choc, se répartissent suivant une loi de Boltzman. Ce qui lui permet d'aboutir à une expression de la forme :

$$\alpha_J = A v^2 \left( \frac{\Delta v}{(v - v_0)^2 + \Delta v^2} + \frac{\Delta v}{(v + v_0)^2 + \Delta v^2} \right) \quad (\text{III.8})$$

$\nu_0$  : fréquence de rotation de la molécule

$\nu$  : fréquence du champ appliqué.

Ces absorptions élémentaires sont des raies dont la largeur est liée à la pression par la grandeur  $\Delta\nu$ , demi-largeur de la raie à mi-puissance. Nous remarquons que les expressions (III.7) et (III.8) sont identiques si on écrit :

$$\Delta\nu = \frac{1}{2 \pi \tau}$$

$\tau$  étant le temps moyen entre deux chocs.

Pour que le raisonnement précédent soit valable, il faut que les variations du champ appliqué soient négligeables, c'est-à-dire que la durée du choc  $\tau_c$  soit très inférieure à la période du champ appliqué (chocs forts).

### III.3.1.3. Théorie d'Anderson<sup>(25)</sup>

Dans le travail de Van Vleck, le temps moyen  $\tau$  entre deux chocs est supposé constant quelle que soit la transition. Anderson aboutit à une expression identique, donnant les absorptions partielles  $\alpha_J$ , mais avec des grandeurs  $\Delta\nu$  qui varient en fonction de l'état quantique  $|J\rangle$  considéré.

La formule d'Anderson donnant le rapport  $\frac{\Delta\nu}{P}$  en fonction du nombre quantique  $J$  est assez complexe. En considérant que la molécule étudiée est linéaire et que l'énergie de rotation, dans tout le domaine des fréquences explorées, est le terme prépondérant de l'énergie totale, la formule obtenue est la suivante<sup>(26)</sup> :

$$\frac{\Delta\nu}{P} = \frac{1}{T} \frac{815}{T} + 321 \cdot 10^{-5} \sqrt{T} (J+1)^2 e^{-hB/kT} J(J+1) \quad (\text{III.9})$$

$\Delta\nu/P$  est exprimé en MHz par mmHg.

$h$  et  $k$  sont les constantes de Planck et de Boltzman.

$T$  est la température absolue.

Dans le cas de l'OCS,  $\Delta\nu$  passe par un maximum (donc un minimum pour  $\lambda$ ) pour  $J = 31$ . Remarquons que la fréquence correspondant à cette raie est très voisine de la fréquence moyenne de rotation  $\nu_M$  de la molécule d'OCS obtenue à partir du principe d'équipartition :

$$\frac{1}{2} I \omega_M^2 = kT \quad (2 \text{ degrés de liberté})$$

$$\omega_M = 2,45 \cdot 10^{12} \text{ rd/s} \implies \nu_M = 390 \text{ GHz}$$

Nous donnons fig. 24 la variation de  $\Delta\nu/P$  en fonction de  $J$ , pour OCS. On constate que, contrairement à la théorie de Van Vleck,  $\Delta\nu$  varie sensiblement avec  $J$ .

### III.3.2. Fonction mémoire

Dans le formalisme de la fonction mémoire, introduite par Harp<sup>(22)</sup>, toutes les fonctions de corrélation, relatives à une grandeur vectorielle, vérifient l'équation intégral-différentielle suivante :

$$\frac{d \phi(t)}{dt} = - \int_0^t K(t - \theta) \phi(\theta) d\theta \quad (\text{III.10})$$

$K(t)$  étant la fonction mémoire associée à la fonction  $\phi(t)$ .

Dans le cas de la rotation libre, nous avons vu que les fonctions de corrélation élémentaires étaient :

$$\phi_J(t) = e^{i\omega_J t} \quad \text{sans tenir compte du coefficient de proportionnalité.}$$

$$\text{avec } \omega_J = 2 \pi \nu_{J \rightarrow J+1} = 4 \pi B(J + 1)$$

Elles sont donc caractérisées par des fonctions mémoires  $\omega_J^2$ , indépendantes du temps. En effet, si nous remplaçons, dans (III.10),  $K(t - \theta)$  par  $\omega_J^2$ , nous obtenons :

$$\frac{d \phi_J}{dt} = - \int_0^t \omega_J^2 e^{(i\omega_J \theta)} d\theta$$

$$\frac{d e^{i\omega_J t}}{dt} = - \omega_J^2 \left( \frac{e^{i\omega_J \theta}}{i\omega_J} \right)_0^t$$

La relation est bien vérifiée.

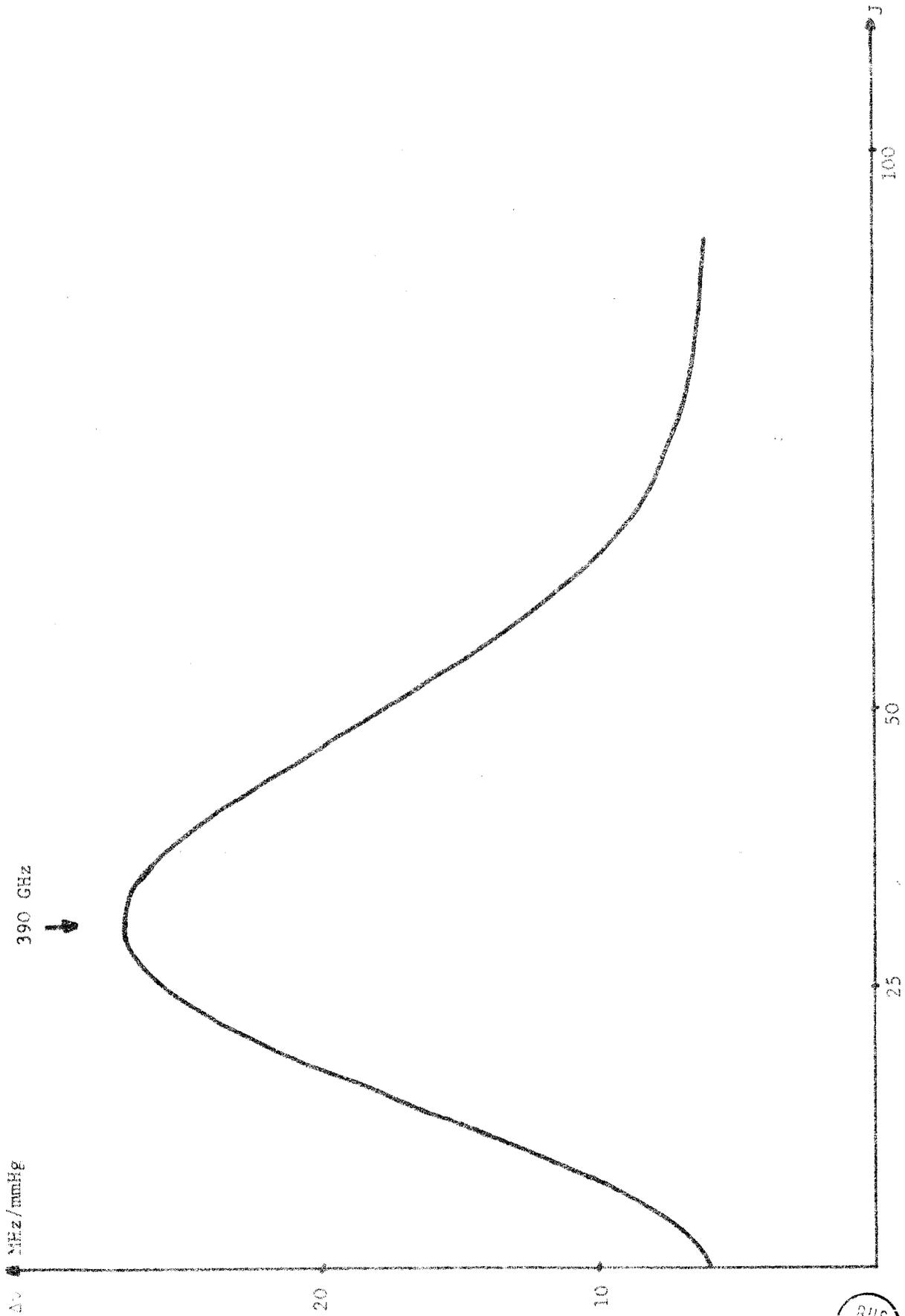


Figure 24

Les absorptions élémentaires  $\alpha_J$  peuvent être calculées à partir des transformées de Fourier de ces  $\phi_J(t)$  : on obtient, pour chaque raie, un facteur de forme qui est une fonction de Dirac.

Lorsque la pression n'est plus nulle, la durée de vie d'un état rotationnel, par suite des chocs intermoléculaires qui vont se produire, va être déterminée par le temps séparant deux chocs.

Le système constitué par la molécule va perdre la mémoire de sa vitesse, et l'on peut donc poser, en admettant que les chocs sont indépendants et sont caractérisés d'un point de vue stochastique par une loi de Poisson :

$$K_J = \omega_J^2 e^{-t/\tau_J}$$

$K_J$  étant la nouvelle fonction mémoire dépendante du temps ;  
 $\tau_J$  le temps de corrélation de la nouvelle fonction mémoire.

Les fonctions de corrélation  $\phi_J$  correspondantes se calculent par intégration de l'équation (III.10).

Dans le cas où  $\omega_J \tau_J \gg 1$ , la relation qui est vérifiée pour les gaz aux pressions utilisées, on obtient (27) :

$$\phi_J = \left( \cos \omega_J t + \frac{1}{2 \omega_J \tau_J} \sin \omega_J t \right) e^{-t/2 \tau_J}$$

Il est alors possible, pour une transformée de Fourier, de déterminer les absorptions élémentaires correspondantes

$$\alpha_J = \frac{\omega_J^2}{nc} \frac{\omega_J^2 \tau_J}{\omega^2 + \tau_J^2 (\omega_J^2 - \omega^2)^2} \quad (\text{III.11})$$

Le spectre global résulte de la superposition de ces raies rotationnelles dont la largeur  $2\Delta\nu$  est égale à  $1/(2 \pi \tau_J)$  et dont la forme peut être considérée comme lorentzienne, tant que  $\omega$  est voisin de  $\omega_J$  et que  $\omega_J \tau_J \gg 1$ . Remarquons que, dans cette théorie, contrairement à la forme de Van Vleck, le comportement du spectre, lorsque la fréquence tend vers l'infini, est correct ; la fonction de corrélation  $\phi_J$  a en effet une dérivée nulle à l'origine et l'absorption tend vers zéro lorsque la fréquence tend vers l'infini.

l'infini<sup>(28)</sup>.

Cependant, pour le domaine de fréquences explorées et les pressions utilisées, la relation de Van Vleck constitue une bonne approximation de la relation plus générale (III.11), et c'est donc cette relation de Van Vleck que nous utiliserons pour interpréter nos spectres expérimentaux.

### III.3.3. Application aux spectres expérimentaux

La théorie précédente suppose que les valeurs propres des énergies ne dépendent pas de la pression ; son domaine d'application devrait être limité aux faibles pressions, et il paraît intéressant de comparer, dans le domaine de fréquences situées aux alentours de 300 GHz, les spectres obtenus pour des pressions inférieures à quelques bars, aux spectres théoriques.

Il doit être ainsi possible, ayant obtenu un bon accord entre théorie et expérience, d'interpréter les spectres correspondant à des pressions plus élevées, où la structure rotationnelle a complètement disparu.

Nous considérerons tout d'abord, aussi bien pour le corps pur que pour le mélange avec des gaz inertes, que la grandeur  $\Delta v$  (demi-largeur de raie à mi-puissance) ne dépend pas de l'état quantique  $J$  (Van Vleck), puis nous considérerons le cas où  $\Delta v$  est une fonction de  $J$  (Anderson). Les formes théoriques sont explicitées numériquement sur ordinateur.

#### III.3.3.1. Application dans la bande 300 GHz

La formule de Van Vleck nous donne l'absorption de chaque raie en fonction de la largeur à mi-puissance .

Pour trouver la valeur de l'absorption  $\alpha$  à une fréquence donnée  $\nu$ , nous calculons les contributions de chacune des raies à cette fréquence  $\nu$  et nous faisons la somme, soit :

$$\alpha(\nu) = \sum_{\nu_0} A \cdot f_j \cdot \nu^2 \left\{ \frac{\Delta \nu}{(\nu - \nu_0)^2 + (\Delta \nu)^2} + \frac{\Delta \nu}{(\nu + \nu_0)^2 + (\Delta \nu)^2} \right\}$$

Les valeurs de  $\nu_0$  sont données par la relation classique :

$$\nu_0 = 2 B (J + 1)$$

On a par ailleurs :

$$A = \frac{8 \pi^2 N}{3 k c T} \mu^2$$

où :

$N$  : nombre de molécules polaires (proportionnel à la pression d'OCS)

$\mu$  : moment dipolaire de la molécule d'OCS

D'un point de vue pratique, nous pouvons écrire  $\nu$  sous la même forme que celle utilisée pour  $\nu_0$  :

$$\nu = 2 B (L + 1)$$

où  $L$  n'est pas un nombre entier ; il peut prendre toutes les valeurs (comme  $\nu$ ), alors que  $J$  ne peut prendre que des valeurs entières. Nous pouvons donc écrire :

$$\alpha(L) = \sum_J A \cdot f_J \cdot (2B)^2 (L + 1)^2 \left\{ \frac{\Delta \nu}{4 B^2 (L - J)^2 + (\Delta \nu)^2} + \frac{\Delta \nu}{4 B^2 (L + J)^2 + (\Delta \nu)^2} \right\}$$

(III.12)

avec  $f_J = (2J + 1) \frac{hB}{kT} e^{-hB/kT} J (J+1)$

Pratiquement, nous avons fait varier  $L$  de 23 à 25,2 avec un pas de 0,05, ce qui correspond à des variations de fréquences de 292 GHz à 318 GHz, c'est-à-dire au domaine de fréquences exploré expérimentalement.

Dans une première étape, nous avons tenu compte de la contribution des 260 premières transitions ( $0 < J < 260$ ), puis nous nous sommes limités à  $J < 120$ . Les résultats trouvés sont identiques, et ceci nous montre donc que la contribution des raies d'ordre élevé est négligeable, ou encore que celles-ci ont une intensité très faible.

Dans ces conditions, pour diminuer le temps d'utilisation de l'or-

dinateur, la plupart des calculs ont été faits avec  $0 < J < 120$ .

Il s'agit maintenant de comparer les résultats donnés par ce calcul aux résultats expérimentaux.

### III.3.3.1.1. Théorie de Van Vleck

( $\Delta\nu$  indépendant de  $J$ )

#### a) corps pur

Le coefficient  $A$  de la relation (III.12) a tout d'abord été déterminé afin que les intensités maximums expérimentale et théorique de la 25e raie de rotation, pour une pression de 100 mmHg, coïncident.

Nous prenons successivement, pour  $\Delta\nu$ , la valeur mesurée expérimentalement pour la 2e raie de rotation<sup>(9)</sup> ( $J_{1 \rightarrow 2}$ ), puis la valeur relevée expérimentalement par nous aux basses fréquences à 300 GHz ( $J_{24 \rightarrow 25}$ ), lorsque les raies sont résolubles (soit  $\Delta\nu = 8,8$  MHz par mmHg).

Nous donnons, fig. 25, les variations du coefficient d'absorption en  $N_p/cm$ , en fonction de la fréquence, pour  $\Delta\nu = 6,25$  MHz par mmHg. On constate que l'écart entre les résultats théoriques et expérimentaux est assez important.

Par contre, si l'on prend maintenant  $\Delta\nu = 8,8$  MHz par mmHg, on constate, fig. 26, où nous retrouvons le coefficient d'absorption en  $N_p/cm$  en fonction de la fréquence, que l'accord est nettement meilleur.

Il apparaît donc que la valeur réelle de  $\Delta\nu$  est plus grande que  $\Delta\nu_{J_{1 \rightarrow 2}}$  correspondant à la plus basse fréquence. Ceci n'est pas surprenant, car, dans la théorie d'Anderson, toutes les valeurs de  $\Delta\nu$  sont plus grandes que  $\Delta\nu_{J_{1 \rightarrow 2}}$  dans la bande des fréquences sur laquelle est centré le spectre caractéristique de l'OCS.

#### β) mélange

Toute l'étude faite au paragraphe précédent correspond au cas de la perturbation de l'OCS par lui même. Nous allons maintenant nous intéresser aux perturbations de l'OCS par différentes matrices inertes, telle que l'azote, l'argon et l'hélium.

Les différences avec les calculs précédents sont de deux ordres :

- Dans la formule (III.12) apparaît le nombre de molécules polaires  $N$ . Ce nombre de molécules était tout à l'heure proportionnel aux pressions

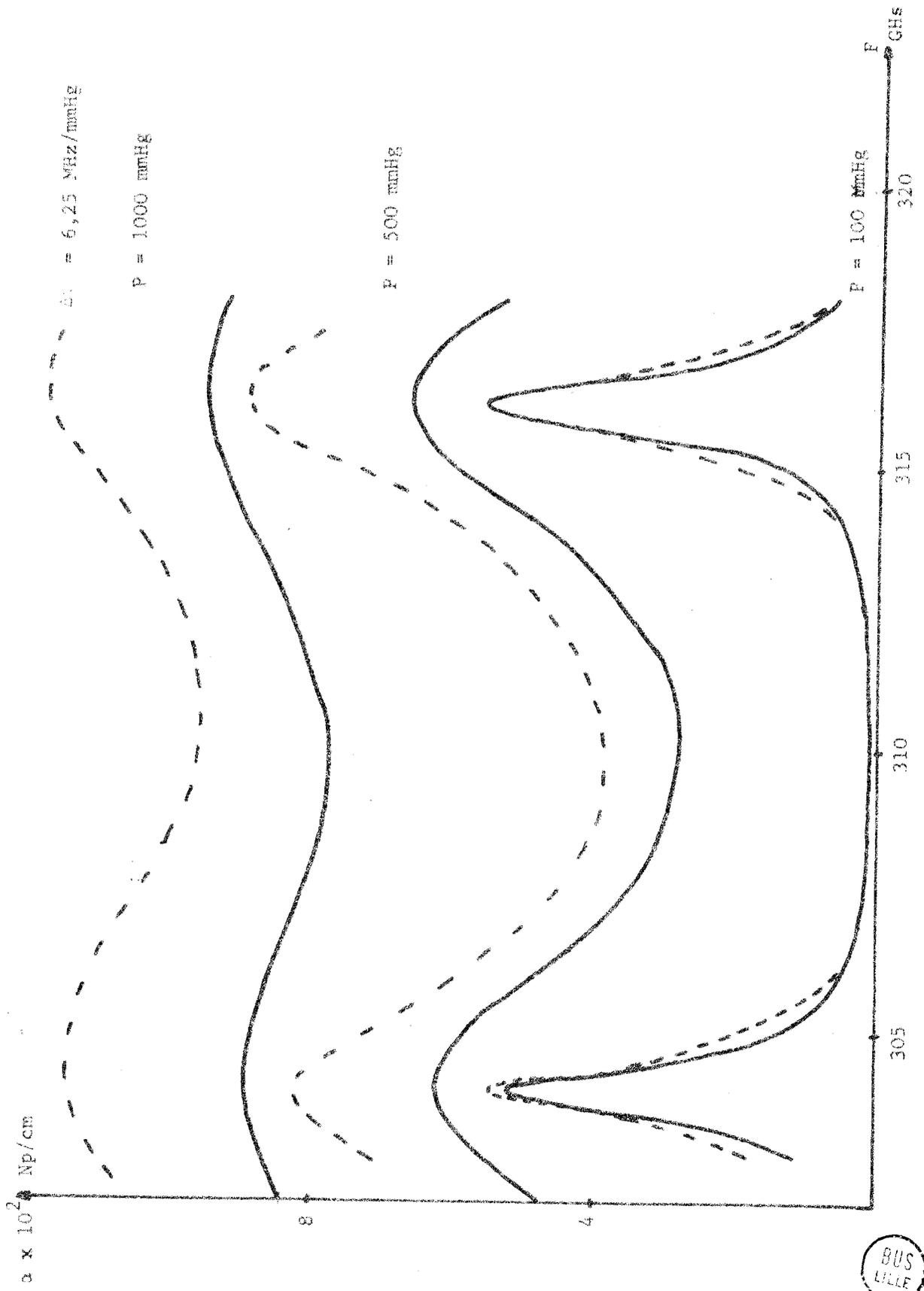
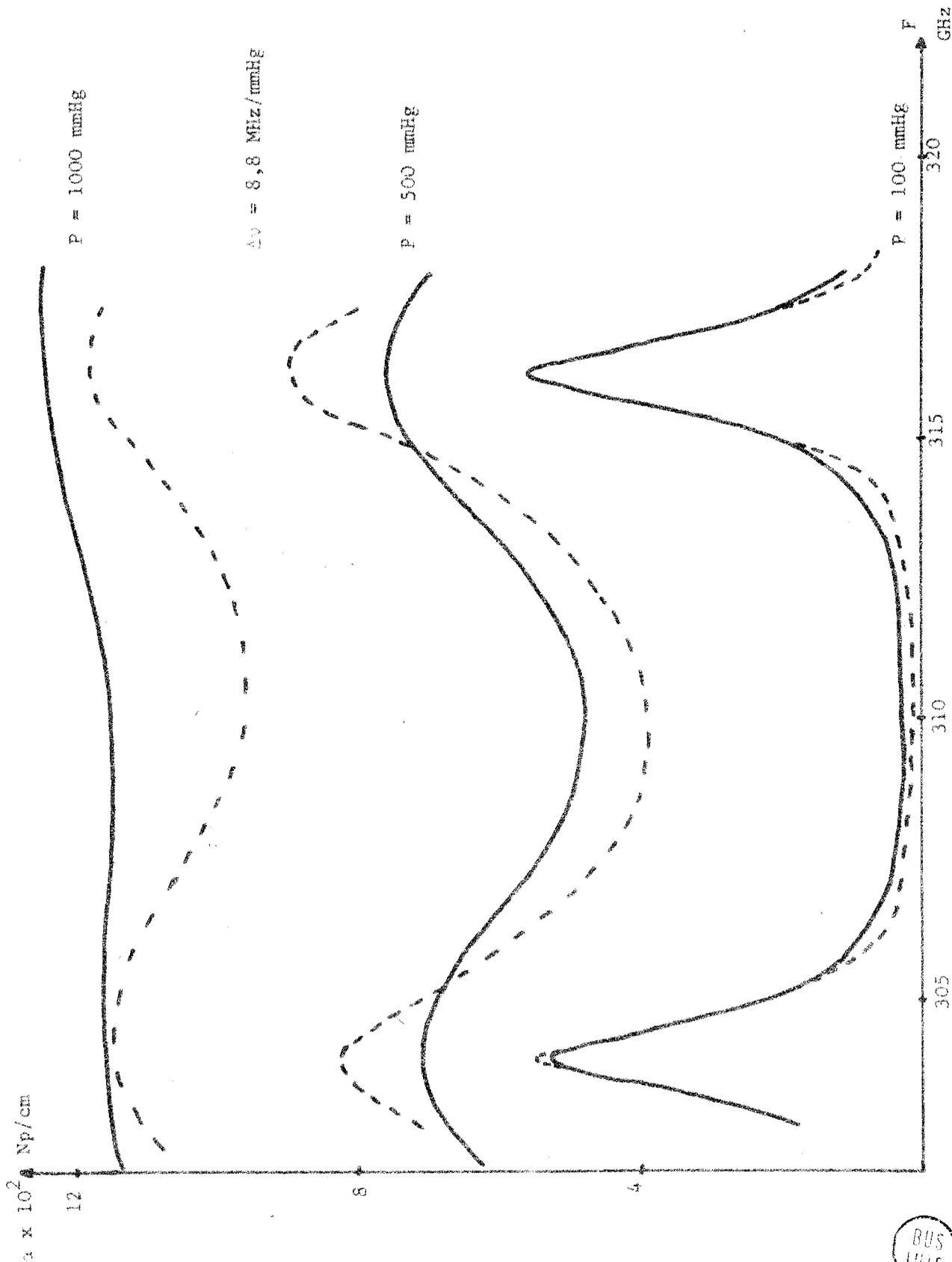


Figure 25

——— courbe théorique  
 - - - - courbe expérimentale





— Courbe théorique  
 - - - Courbe expérimentale

Figure 26

totales mises en jeu. Maintenant, il sera lié uniquement à la pression d'OCS mise au départ, et ne variera plus lorsque la pression de gaz inerte augmentera. (les chocs sont supposés binaires tout au long de notre étude).

- La demi-largeur de raie  $\Delta\nu$  sera maintenant une somme pondérée des  $\Delta\nu_1$  et  $\Delta\nu_2$ .  $\Delta\nu_1$  est lié au temps entre deux chocs pour deux molécules d'OCS, et  $\Delta\nu_2$  à celui entre une molécule d'OCS et une molécule de gaz inerte.

Nous avons ainsi :

$$\Delta\nu = \frac{P_1 \Delta\nu_1 + P_2 \Delta\nu_2}{P_T}$$

$P_1$  : pression partielle d'OCS ;

$P_2$  : pression partielle de gaz inerte ;

$P_T$  : pression totale.

Pour les valeurs de  $\Delta\nu_1$  et  $\Delta\nu_2$ , nous prendrons ici celles données par les résultats expérimentaux :

$\Delta\nu_1 = 8,8$  MHz par mmHg

$\Delta\nu_2 = 3,8$  MHz par mmHg pour  $N_2 - OCS$

$\Delta\nu_2 = 3$  MHz par mmHg pour  $Ar - OCS$

$\Delta\nu_2 = 2,6$  MHz par mmHg pour  $He - OCS$

Des valeurs légèrement différentes sont données par certains auteurs <sup>(9)</sup><sup>(10)</sup>, mais elles ne correspondent qu'à la 2e raie de rotation.

Pour ces calculs, nous avons fixé à 100 mmHg la pression initiale d'OCS, et nous avons considéré des pressions totales de 200 mmHg, 500 mmHg et 3 800 mmHg pour chaque perturbateur.

Les fig. 27, 28 et 29 rendent bien compte des résultats expérimentaux quant aux variations du coefficient d'absorption en fonction de la pression du gaz perturbateur et de sa nature.

### III.3.3.1.2. Théorie d'Anderson

Afin d'obtenir un meilleur accord entre théorie et expérience, nous ne prenons plus ici une demi-largeur  $\Delta\nu$  constante, mais dépendant de J selon

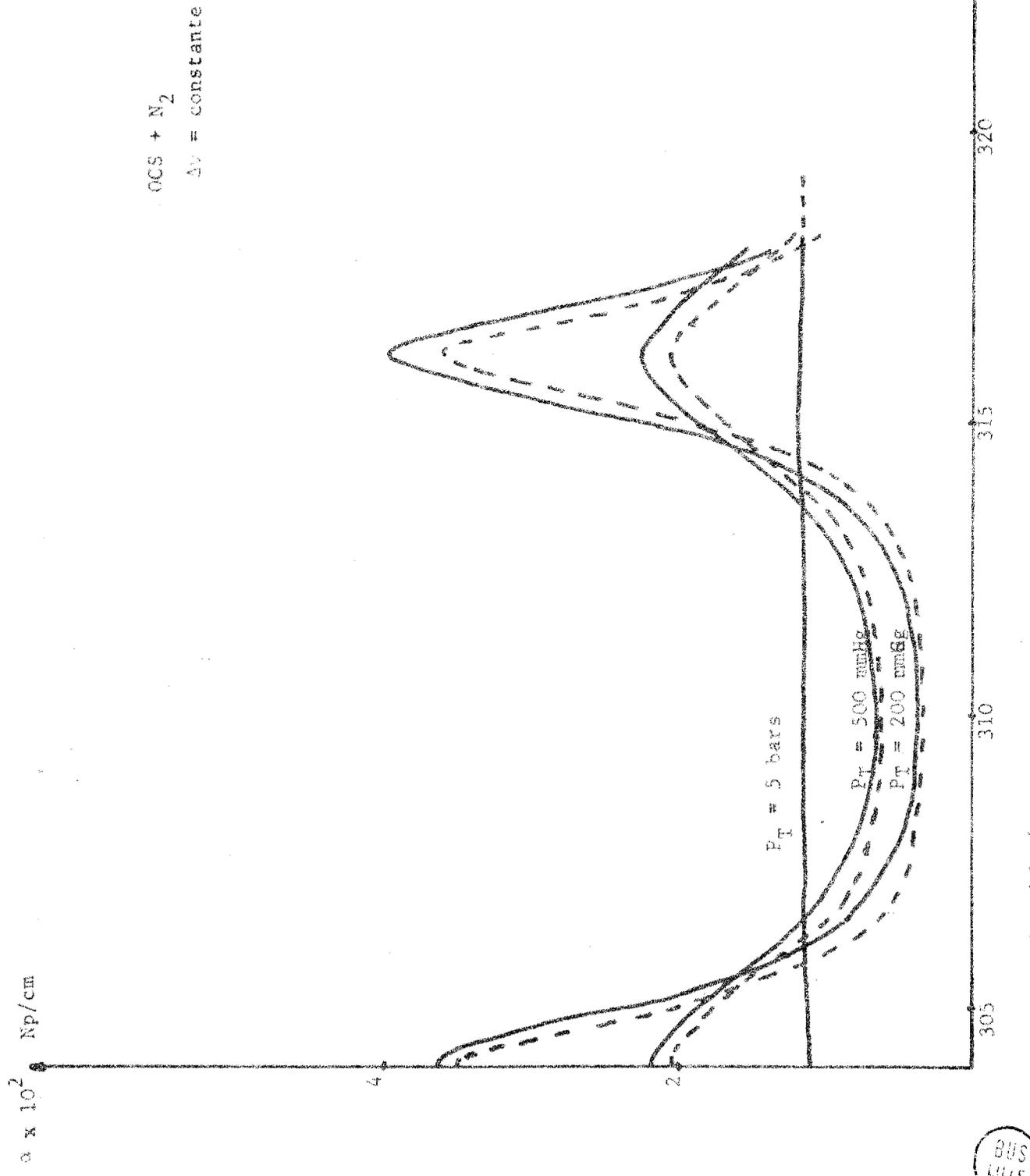


Figure 27



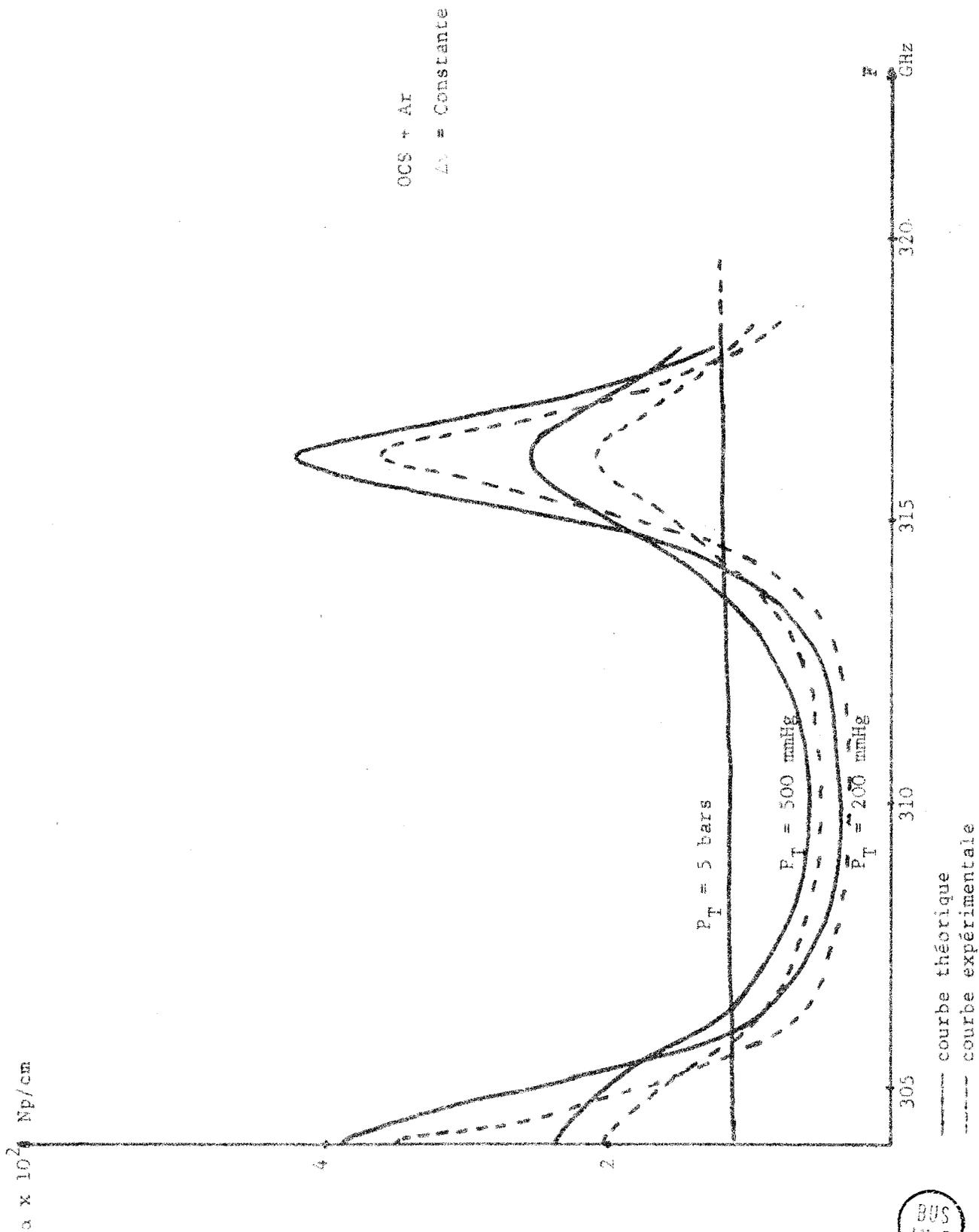


Figure 28

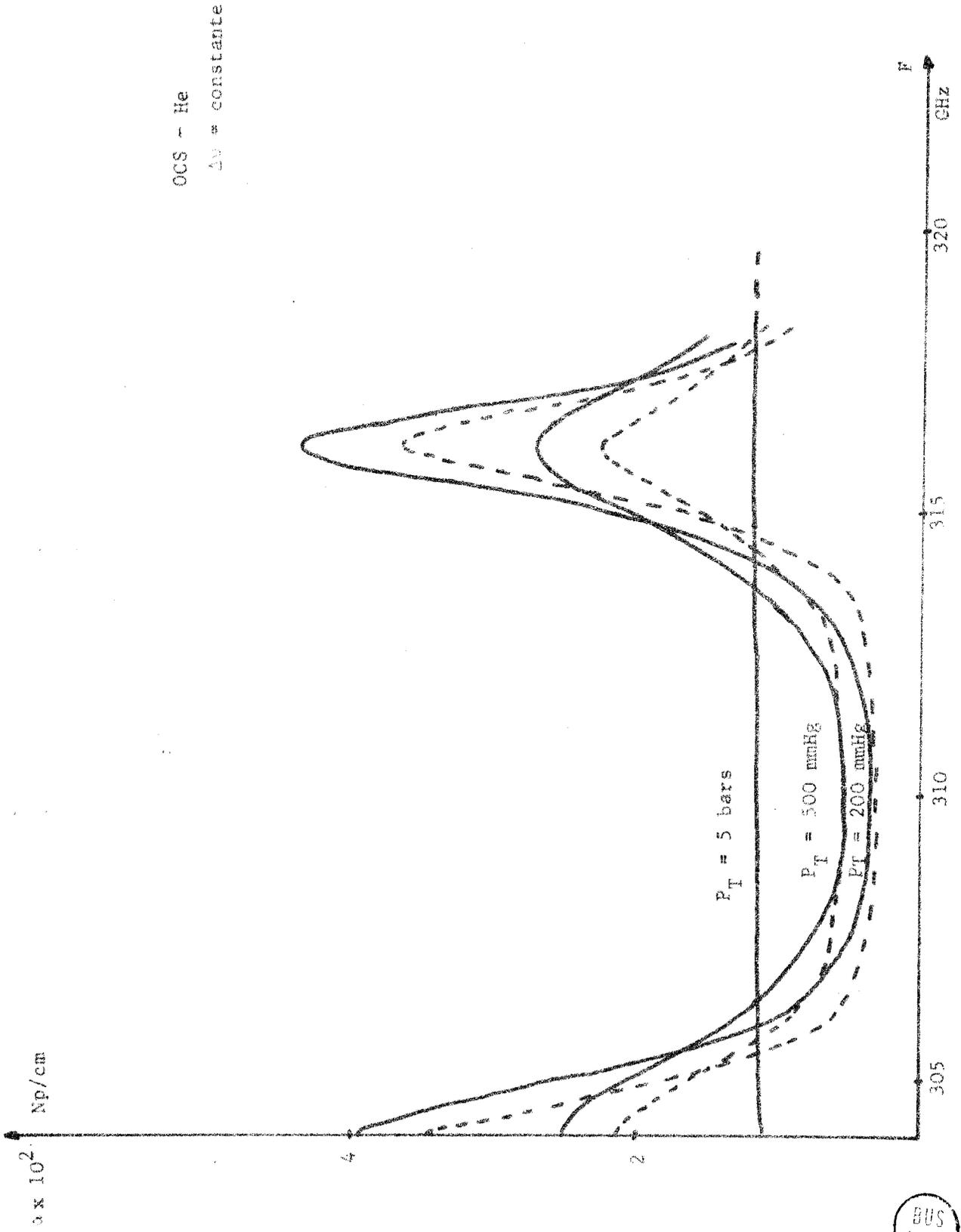


Figure 29

la relation (III.9) obtenue par Anderson, cependant il apparaît clairement, fig. 24, que pour la 25e raie, (J = 24) la valeur théorique de  $\Delta v$  est beaucoup plus grande que celle trouvée expérimentalement. En effet, en remplaçant J par 24, dans la formule (III.9), on obtient :

$$\frac{\Delta v}{P} = 25 \text{ MHz/mmHg}$$

donc, pour P = 100 mmHg,  $\Delta v = 2,5 \text{ GHz}$ , alors que la valeur mesurée est de l'ordre de 0,88 GHz. Ainsi, nous voyons que dans ce cas, il n'y a aucune coïncidence possible entre la théorie et l'expérience.

Dans ces conditions, nous avons alors pensé à paramétrer la formule (III.9) d'Anderson, de façon à retrouver les valeurs  $\Delta v$  données par A. Battaglia<sup>(11)</sup> pour les neuf premières raies et celles relevées expérimentalement dans ce travail pour la 25e raie :

$$\frac{\Delta v}{P} = \frac{1815}{T} + 64.10^{-5} \sqrt{T} (J + 1)^2 e^{-hBJ(J+1)/kt}$$

(Voir fig. 30)

Dans le cas du corps pur, la comparaison entre théorie et expérience est donnée fig. 31, où nous avons tracé les variations du coefficient d'absorption en  $N_p/cm$  en fonction de la fréquence pour les valeurs de  $\Delta v$  correspondant à la formule d'Anderson paramétrée. On constate que l'accord est relativement satisfaisant, sans pour cela être bien meilleur que dans le cas où  $\Delta v = C^{te} = 8,8 \text{ MHz/mm}$ .

De même, dans le cas du mélange avec l'azote, les courbes théoriques, tracées fig. 32, indiquent de façon tout à fait raisonnable les variations et les amplitudes trouvées expérimentalement.

### III.3.3.2. Application aux spectres complets

Ces théories devraient être limitées aux pressions faibles, puisqu'on ne tient pas compte des variations de fréquence des transitions, lorsque la pression augmente. Nous allons quand même les utiliser pour l'étude des spectres complets. En effet, dans ce cas, les pressions mises en jeu sont, au maximum, dix ou vingt fois plus grandes que celles utilisées dans la gamme de fréquences situées autour de 300 GHz, et nous avons

1000 / sec<sup>2</sup>

Forme d'Anderson ajustée  
aux valeurs expérimentales

300 GHz



1

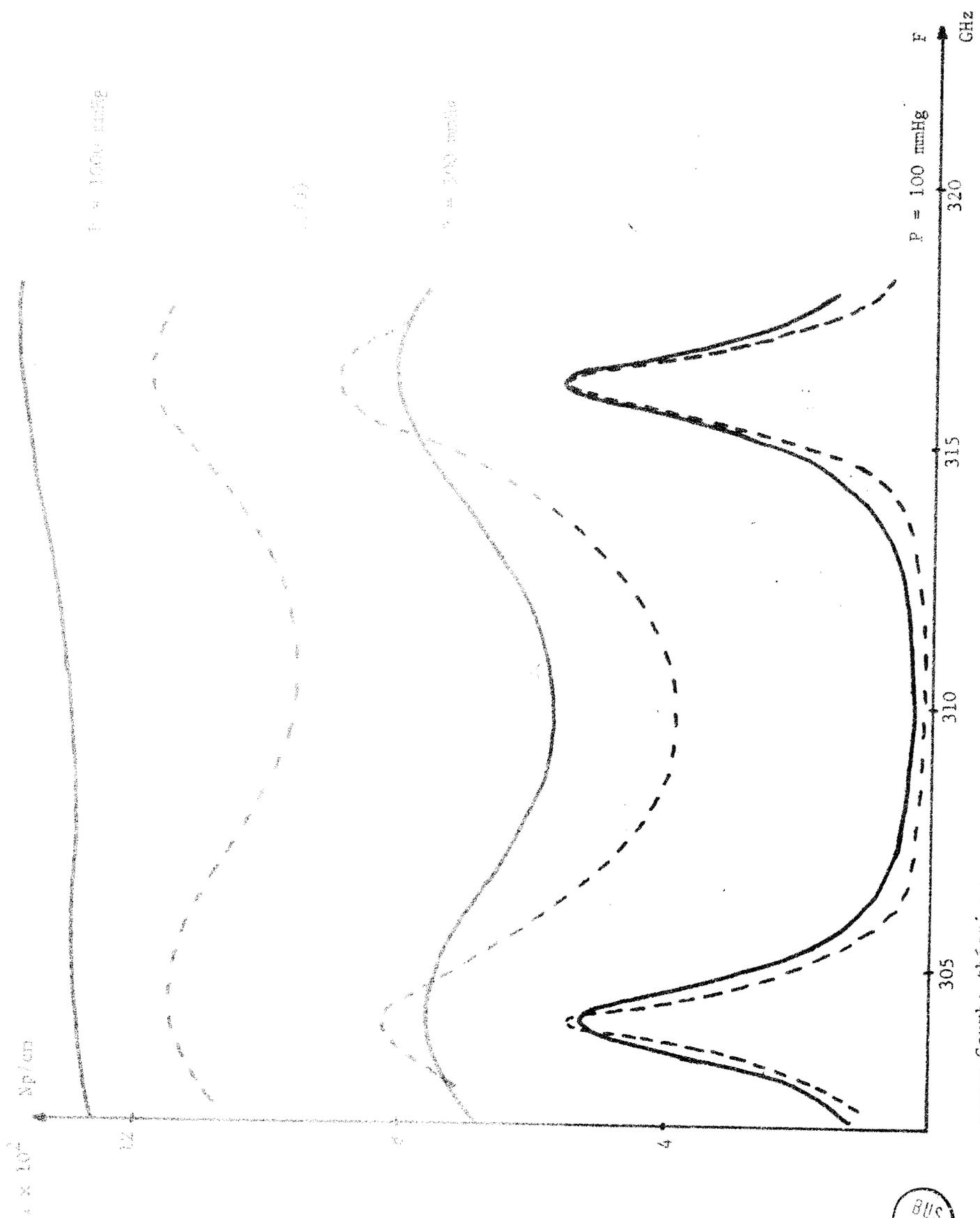
007

50

20



Figure 30



— Courbe théorique  
 - - - Courbe expérimentale

Figure 31



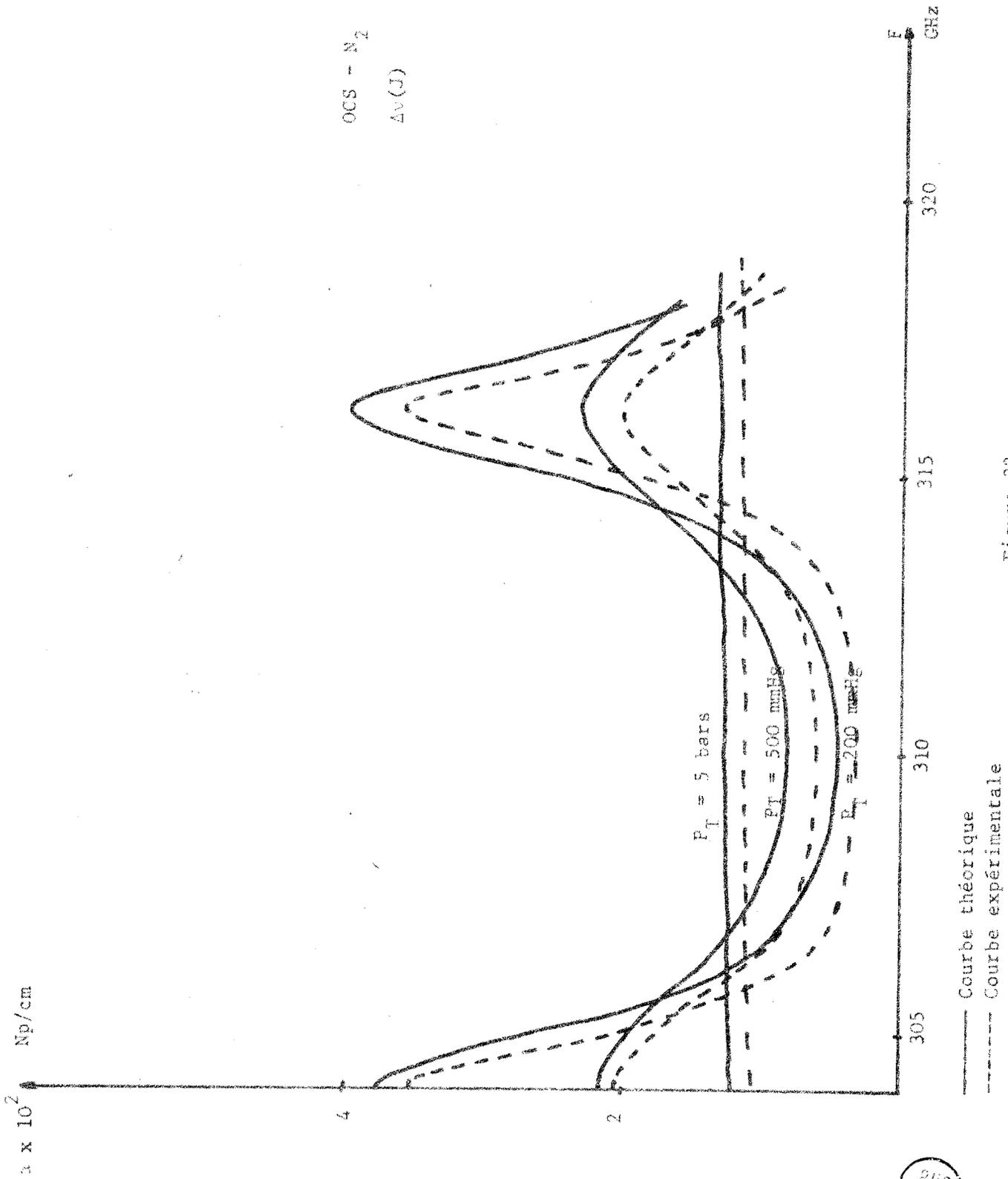


Figure 32



vu, lors de cette étude, que les concordances avec les résultats expérimentaux étaient bonnes. Remarquons que les meilleurs accords entre théorie et expérience ont été obtenus en prenant :

- soit  $\Delta\nu = 8,8 \text{ MHz/mmHg}$  (indépendant de J)
- soit  $\Delta\nu = f(J)$  (dans le cas où on a ajusté la loi de variation à l'expérience)

Il paraît donc intéressant de reprendre successivement ces deux hypothèses pour interpréter les spectres complets.

#### III.3.3.2.1. Théorie de Van Vleck

( $\Delta\nu = 8,8 \text{ MHz par mmHg}$ )

##### a) corps pur

La méthode de calcul est identique à celle utilisée dans la bande de fréquences situées autour de 300 GHz, mais au lieu de faire varier  $\nu$  de 291 GHz à 320 GHz, nous allons le faire varier de 40 GHz à 3 000 GHz. Ceci revient à donner au paramètre L, dans le programme de calcul numérique, des valeurs allant de 3 à 250. Nous donnons, fig. 33, les spectres théoriques trouvés pour des pressions de 1,2 , 5 et 9 bars. Pour pouvoir comparer efficacement avec les spectres expérimentaux, nous avons fait coïncider les intensités maximales théorique et expérimentale pour la pression de 5 bars.

Dans ces conditions, on obtient, pour les autres pressions, un bon accord entre la théorie et l'expérience quant aux intensités maximums.

Mais nous constatons sur ces courbes que les fréquences des intensités maximums des spectres augmentent légèrement lorsque la pression croît, et que la différence entre les spectres théoriques et expérimentaux est de plus en plus marquée pour des fréquences dépassant 1 000 à 1 500 GHz. Ceci est dû au fait que les absorptions partielles correspondant à la formule de Van Vleck ne tendent pas vers zéro lorsque la fréquence tend vers l'infini, mais vers un terme de l'ordre de  $\Delta\nu$ .

Ceci était prévisible, car nous avons signalé que la forme de Van Vleck n'était valable que pour des fréquences allant justement jusqu'à 1000 à 1 500 GHz. Pour aller plus loin, il faut prendre la forme des  $\alpha_J$  donnée

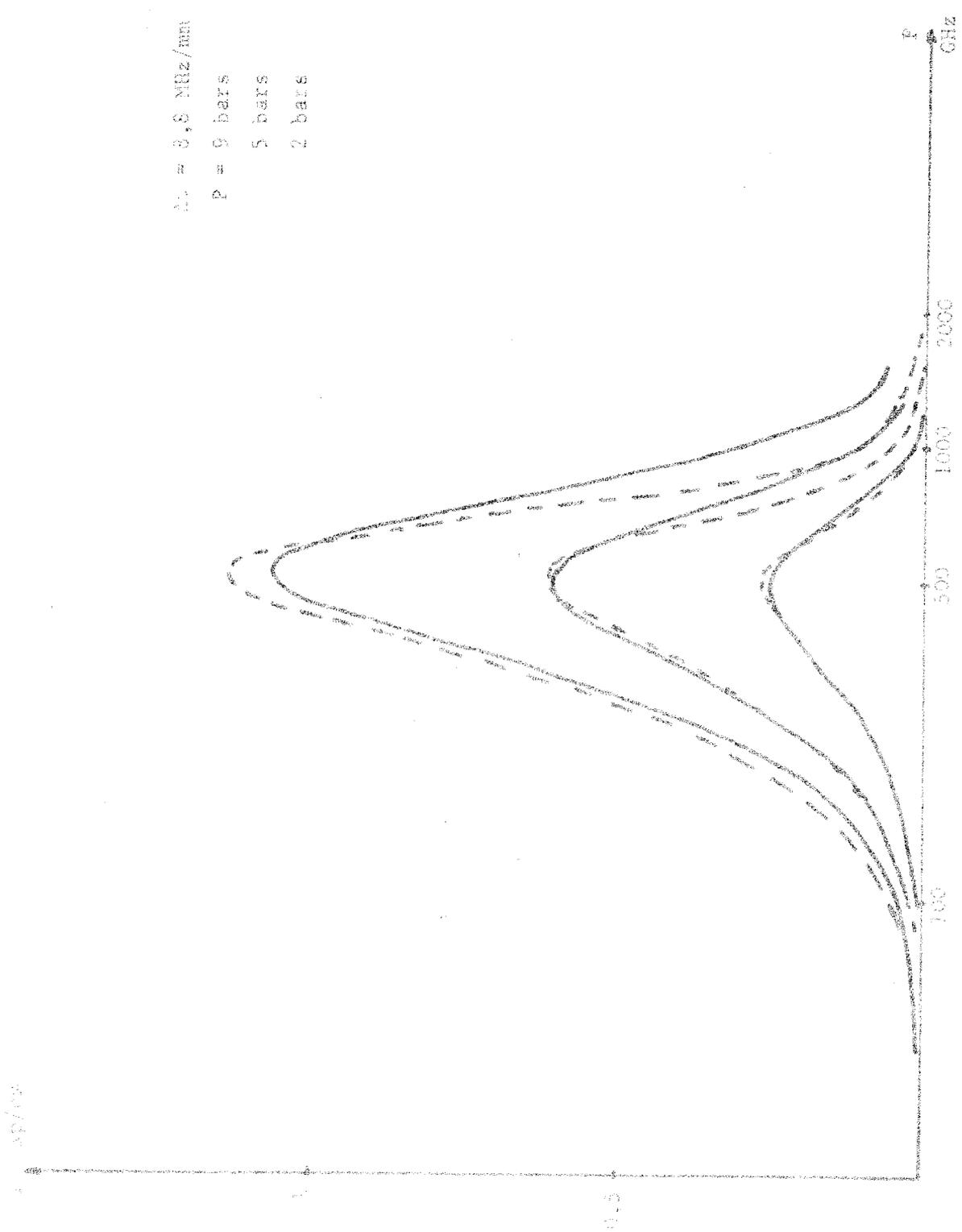


Figure 32



par le formalisme de la fonction mémoire.

Par contre, les largeurs des spectres à mi-hauteur sont du même ordre de grandeur que celles correspondant aux spectres expérimentaux ; nous illustrons ceci dans le tableau suivant :

	9 b	5 b	2 b	1 b
$\Delta\nu$ théor.	560 GHz	510 GHz	470 GHz	450 GHz
$\Delta\nu$ expér.	470 GHz	450 GHz	430 GHz	430 GHz

Nous pouvons donc dire que ces courbes, jusqu'à 1 000 à 1 500 GHz, sont en assez bon accord avec les courbes expérimentales.

### b) Mélanges

Nous prenons, comme nous l'avons fait au cours de l'étude du spectre de raies dans le paragraphe concernant les mélanges :

$$\Delta\nu = \frac{P_1 \Delta\nu_1 + P_2 \Delta\nu_2}{P_T}$$

Sur la fig. 34, nous avons tracé les courbes théorique et expérimentale donnant les variations du coefficient d'absorption  $\alpha$  en  $N_p/cm$ , en fonction du nombre d'onde  $\sigma$  en  $cm^{-1}$  pour un mélange d'OCS et d'azote. Ces courbes, où nous avons perturbé 1 bar du gaz polaire par 4 bars de gaz inerte, sont pratiquement identiques. Un petit écart est quand même à noter vers les basses fréquences et aux environs des maximums.

Par contre, les courbes correspondant au mélange d'un bar d'OCS avec 79 bars d'azote sont très différentes, surtout pour les hautes fréquences (fig. 35). Nous retrouvons à une échelle plus grande, car les pressions mises en jeu sont très importantes, le terme constant vers lequel tend la forme de Van Vleck lorsque la fréquence augmente.

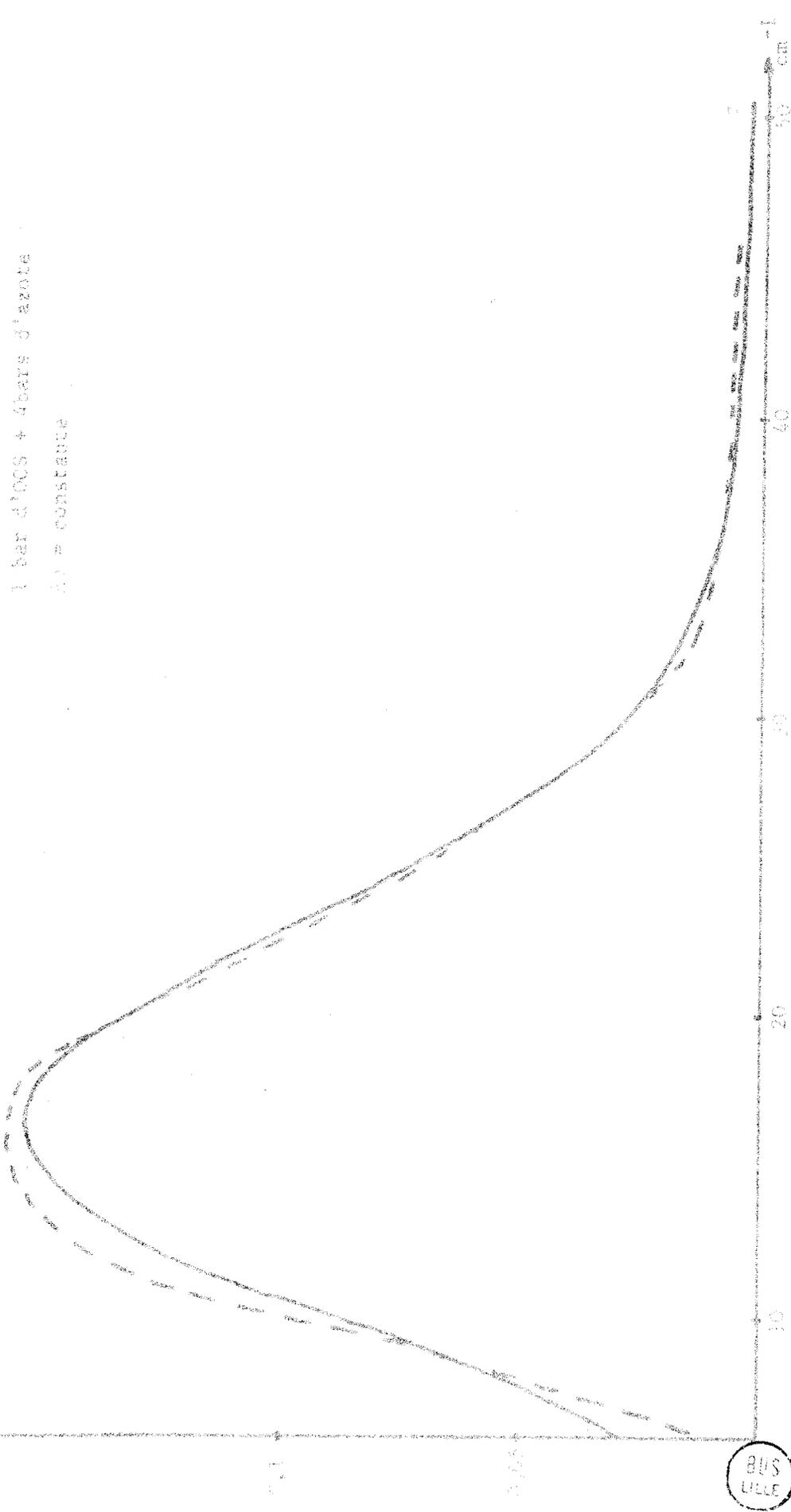
### III.3.3.2.2. Théorie d'Anderson

$$[\Delta\nu = f(J)]$$

#### a) corps pur

Nous ne considérons que le cas d'une demi-largeur de raie dont la variation en fonction de J est adaptée à l'expérience.

Np/cm



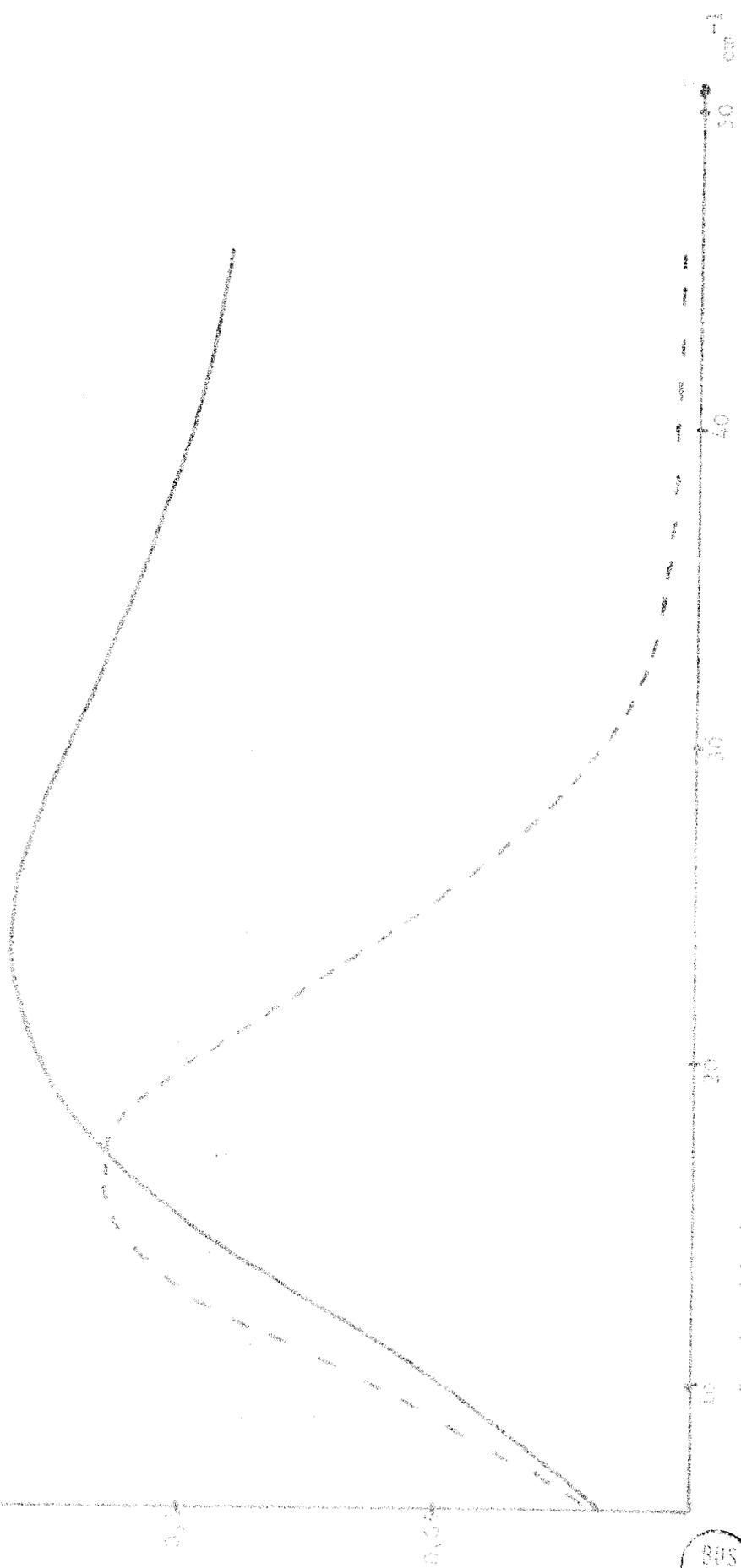
1 bar d'OCS + 4bars d'azote  
A) = constante

..... courbe théorique  
- - - - - courbe expérimentale

BUS LILLE

10/100

1 bar d'O<sub>2</sub> + 79 bars d'Azote  
D<sub>0</sub> = constante



----- Courbe théorique  
----- Courbe expérimentale

Figure 35

Il suffit de reprendre le programme établi précédemment et d'y remplacer les  $\Delta\nu$  par des  $\Delta\nu(J)$ . La fig. 36 nous donne des spectres correspondant aux pressions de 2bars, 5 bars et 9 bars. La variation des fréquences des intensités maximums des spectres est un peu plus nette que précédemment. Nous retrouvons un écart avec l'expérience, croissant vers les fréquences supérieures à 1 500 GHz. Mais les valeurs des largeurs de spectres sont encore pratiquement identiques (voir tableau ci-dessous).

	9 b	5 b	2 b
$\Delta\nu$ théor.	570 GHz	560 GHz	470 GHz
$\Delta\nu$ expér.	470 GHz	450 GHz	430 GHz

Ce modèle traduit donc également bien les résultats expérimentaux.

b) mélanges  
.....

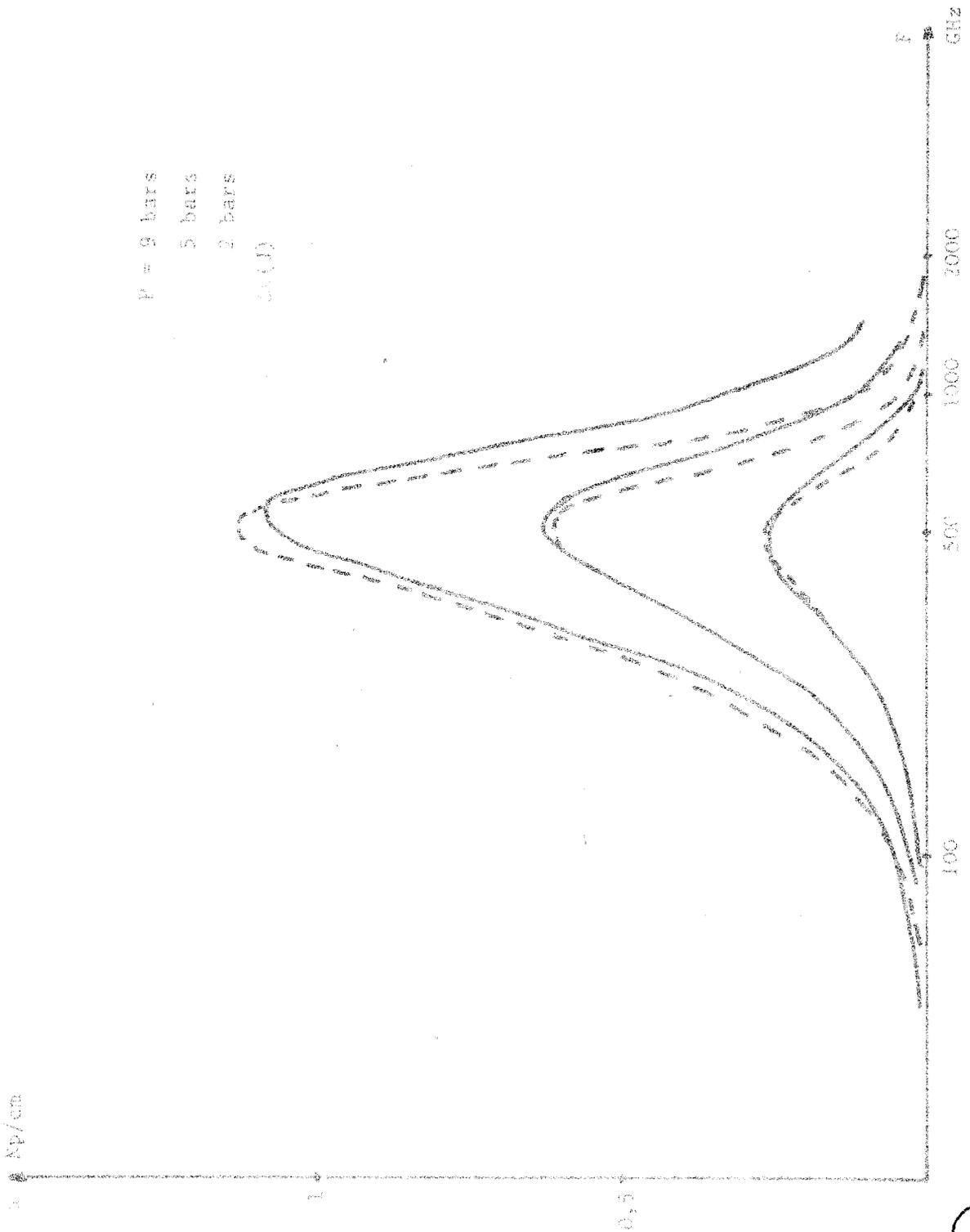
Dans le cas des mélanges, les résultats et les écarts trouvés sont très voisins de ceux obtenus lorsque la grandeur  $\Delta\nu$  est constante en fonction de J. Nous représentons, sur la fig. 37, les courbes théorique et expérimentale donnant les variations de  $\alpha$  pour le mélange de 1 bar d'OCS avec 4 bars d'azote. Et, sur la fig. 37 bis, les courbes théorique et expérimentale pour un mélange de 1 bar d'OCS avec 79 bars d'azote.

III.3.4. Conclusion

Ce travail montre qu'il est possible, à partir de la théorie de Van Vleck, de décrire les spectres d'absorption présentés par OCS dans la gamme de fréquences et de pressions considérées.

Pour obtenir un bon accord entre théorie et expérience, il faut remarquer qu'il semble nécessaire de prendre une largeur de raie constante, ou sensiblement constante (relation d'Anderson paramétrée), contrairement à ce que prévoit la théorie d'Anderson.

Remarquons cependant que, quelles que soient les hypothèses effectuées, on n'arrive pas à un accord complet entre théorie et expérience. Nous avons, en effet, utilisé dans ce travail deux hypothèses importantes, qui ne doivent pas être parfaitement exactes.



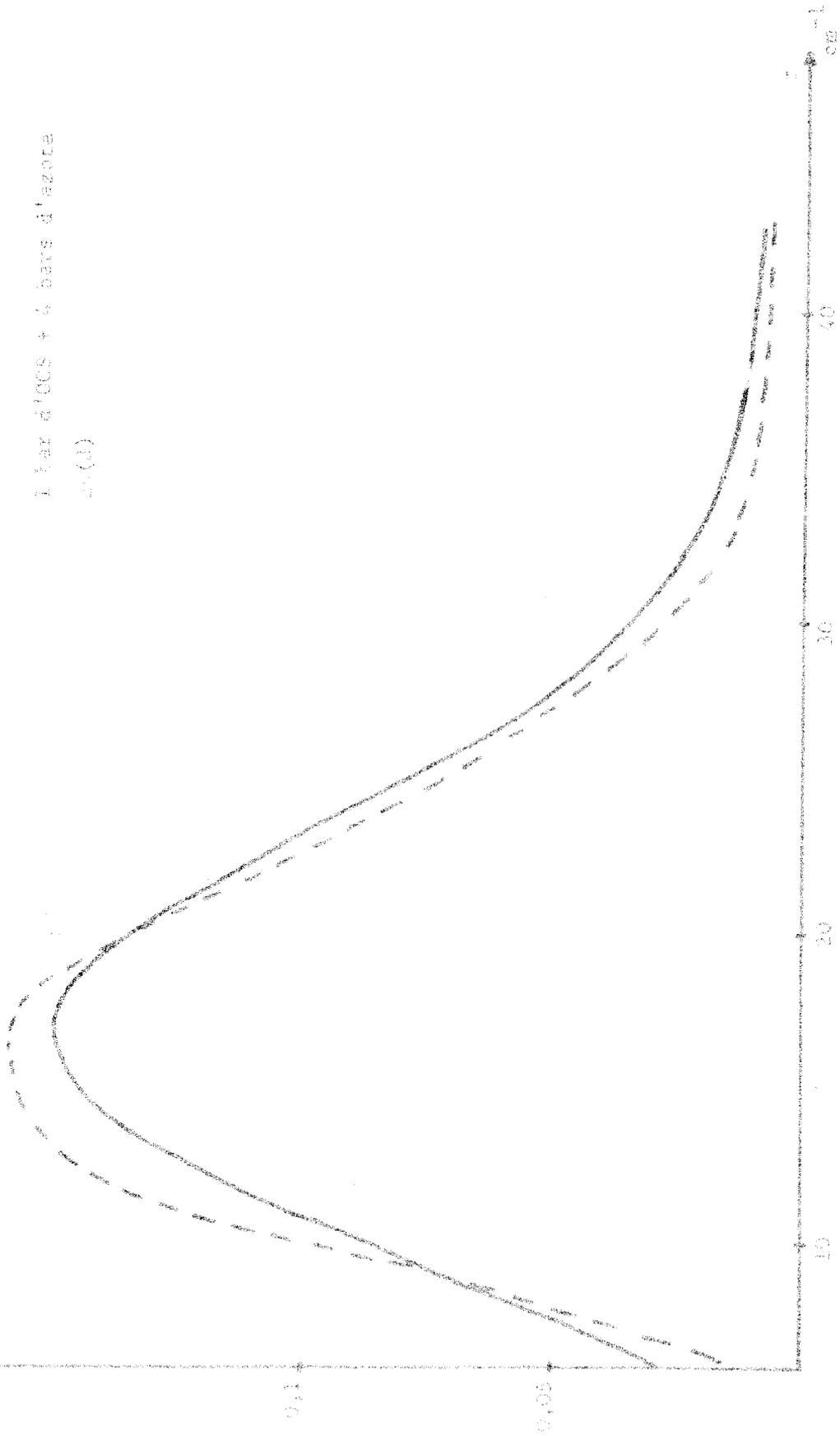
———— Courbe théorique  
 - - - - - Courbe expérimentale



Figure 36

$N_p / \rho \omega^2$

1 bar d'005 + 4 bars d'azote  
 $z(1)$

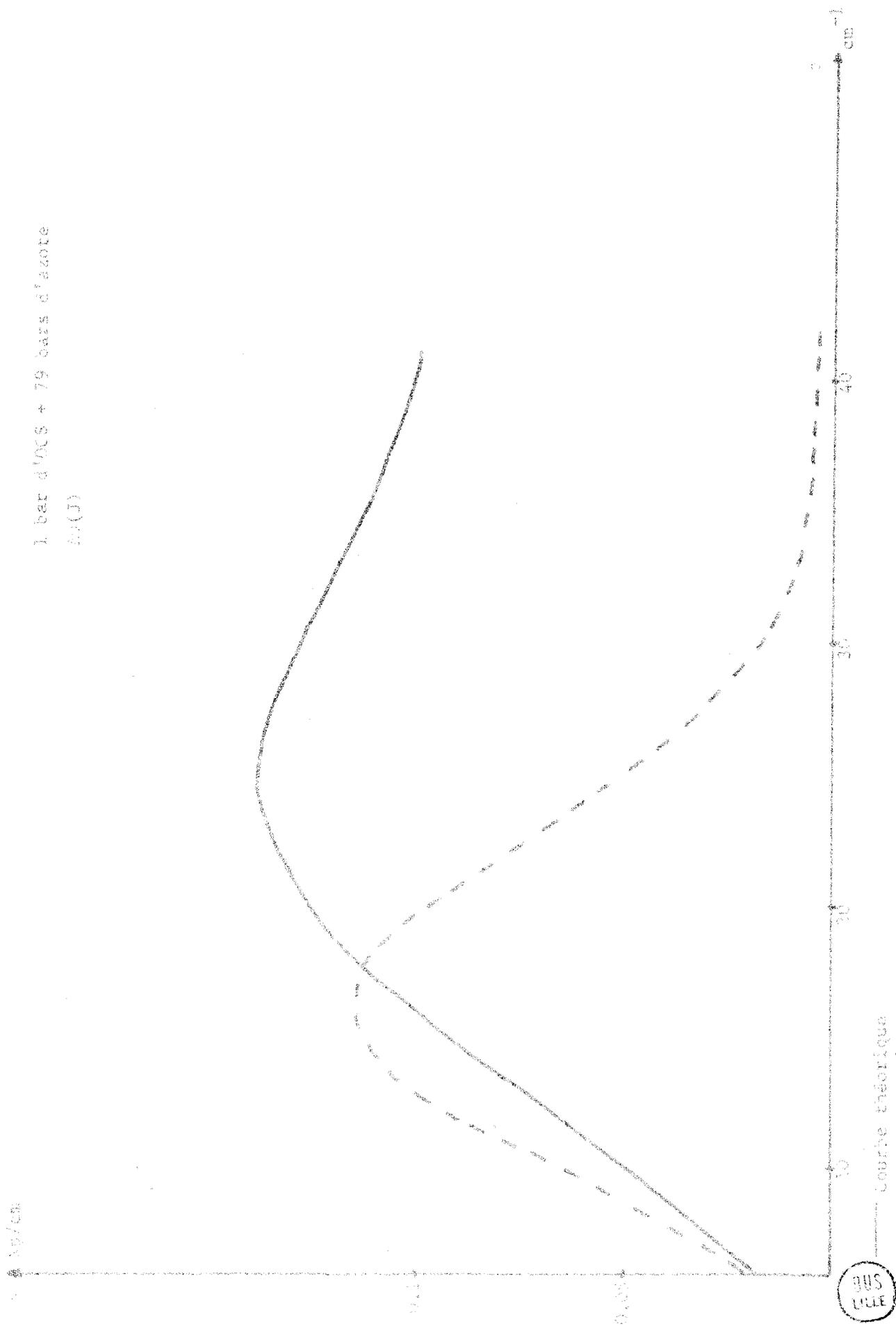


— Courbe théorique  
- - - Courbe expérimentale



Figure 17

1 bar d'OCS + 79 bars d'azote  
B:(J)



BUS LILLE

— Courbe théorique  
- - - Courbe expérimentale

Figure 3/ bis

Tout d'abord, nous avons admis que les fréquences de transitions rotationnelles, c'est-à-dire les niveaux quantiques, étaient indépendantes de la pression.

Puis, nous avons fait l'hypothèse de l'additivité des contributions des différentes raies pour chaque fréquence.

Par ailleurs, il faut remarquer que l'expression de Van Vleck utilisée n'est pas parfaitement correcte aux fréquences très élevées, et il est certain que, si l'on voulait décrire le spectre de façon plus précise, il faudrait utiliser les formes des absorptions données par la fonction mémoire.

#### III.4. SCHEMA CLASSIQUE

Au cours de l'étude du schéma quantique, nous sommes partis de pressions assez faibles, pour que la rotation puisse être considérée comme libre ( $\omega_M \tau \gg 1$ ) ; puis, nous avons étudié le cas des pressions plus élevées.

Nous nous limitons maintenant aux pressions les plus élevées, pour lesquelles les effets quantiques n'existent plus, afin de pouvoir traiter le problème en mécanique classique.

Nous utilisons alors la formule de Gordon, donnant l'intensité spectrale, sous sa forme classique, soit :

$$I(\omega) = \text{T.F.} \{ \sum_J \rho_J \phi_J(t) \} = \text{T.F.} \phi(t) \quad (\text{III.3})$$

où  $\phi(t)$  est la fonction de corrélation globale du système. Elle a été définie d'une manière générale, pour n'importe quelle grandeur, au début de ce chapitre.

##### III.4.1. Calcul de la fonction de corrélation en régime de rotation libre.

Nous avons vu que, dans l'approximation classique,  $\phi(t)$  était donné par la relation :

$$\phi(t) = \int_0^\infty \rho(\omega) \cos \omega t \, d\omega \quad (\text{III.12})$$

où  $\rho(\omega)$  est la fonction de distribution des vitesses de rotation :

$$\rho(\omega) = \frac{2 \omega}{\omega_M^2} e^{-\omega^2/\omega_M^2} \quad (\text{III.13})$$

$\omega_M$  : pulsation moyenne de la molécule considérée.

En développant  $\cos \omega t$  en série, et en intégrant par partie, l'expression de  $\phi(t)$  devient :

$$\phi_{\text{rotation libre}}(t) = \phi_{\text{RL}}(t) = 1 - \frac{\omega_M^2 t^2}{2} + \frac{1}{3} \frac{\omega_M^4 t^4}{4} - \frac{1}{3.5} \frac{\omega_M^6 t^6}{8} \dots$$

La fonction de corrélation rotation libre ainsi trouvée vérifie les propriétés générales énoncées plus haut :

$$\phi(0) = 1$$

$$\dot{\phi}(0) = 0$$

$$\ddot{\phi}(0) = -\omega_M^2 < 0$$

Revenons maintenant à la relation (III.12). Elle montre que  $\phi(t)$  est la transformée de Fourier en cosinus de  $\rho(\omega)$ . Cette remarque va nous permettre de calculer le temps de corrélation  $\tau_1$  de  $\phi_{\text{RL}}(t)$ ; qui est par définition :

$$\tau_1 = \int_0^{\infty} \phi_{\text{RL}}(t) dt$$

Nous avons :

$$\rho(\omega) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \phi_{\text{RL}}(t) \cos \omega t dt \quad (\text{III.14})$$

transformée de Fourier inverse.

Des relations (III.13) et (III.14), on tire :

$$\int_0^{\infty} \phi_{\text{RL}}(t) \cos \omega t dt = \pi \frac{\omega}{\omega_M^2} e^{-\omega^2/\omega_M^2}$$

Ce qui donne, en faisant tendre  $\omega$  vers zéro :

$$\tau_1 = 0$$

Donc, l'aire sous la courbe, représentant  $\phi_{RL}(t)$ , est nulle. Nous utiliserons cette propriété par la suite.

A partir de l'expression (III.14), nous pouvons calculer le coefficient d'absorption en rotation libre :

$$\alpha(\omega) = \omega^2 \left( \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{n c} \right) \underbrace{\int_0^\infty \phi(t) \cos \omega t dt}_{\pi/2 \rho(\omega)}$$

d'où :

$$\alpha(\omega) = \pi \frac{(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)}{n c} \frac{\omega^3}{\omega_M^2} e^{-\omega^2/\omega_M^2} \quad (III.15)$$

Soit, en posant :

$$x = \omega/\omega_M$$

$$\alpha(\omega) = c x^3 e^{-x^2}$$

avec :

$$c = \pi \frac{(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)}{n c} \omega_M = c^{te}$$

Lorsque l'on travaille à des pressions plus élevées, la fonction de corrélation va être modifiée. Elle dépendra non seulement de la distribution des vitesses, comme  $\phi_{RL}(t)$ , mais encore de la nature et de la répartition des chocs qui vont se produire à l'état gazeux. C'est à partir des modifications qui en résulteront pour  $\phi(t)$ , que nous calculerons les spectres d'absorption correspondant aux pressions plus élevées.

#### III.4.2. Recherche de fonction de corrélation pour une rotation interrompue par des chocs.

On peut considérer deux types de chocs suivant la pression considérée. Nous allons les étudier successivement.

### III.4.2.1. Chocs forts

Un choc est dit fort lorsqu'il détruit la corrélation de la vitesse et de la position, c'est-à-dire lorsque la molécule perd complètement la mémoire de l'orientation et de la vitesse qu'elle avait avant le choc.

L'effet d'un tel phénomène entraîne, sur la fonction de corrélation rotation libre, un retour instantané à zéro. Dans ces conditions, si  $\tau$  est la durée moyenne existant entre deux chocs, il est facile de calculer la fonction de corrélation. A l'instant  $t$ , le pourcentage de molécules n'ayant pas subi de chocs, donc restant en rotation libre, est égal à  $e^{-t/\tau}$ . Par ailleurs, les molécules restantes, en pourcentage égal à  $(1 - e^{-t/\tau})$ , sont caractérisées par une fonction de corrélation qui est nulle. On obtient donc :

$$\phi(t) = \phi_{RL} \cdot e^{-t/\tau} \quad (\text{III.16})$$

Si on se place dans l'hypothèse des chocs binaires, le temps moyen  $\tau$  est relié à la pression par l'expression suivante :

$$\tau = \frac{A}{P}$$

A étant, en général, une fonction de la fréquence.

Mais, en première approximation, on peut encore admettre, bien que l'on soit dans l'étude classique, que  $\tau$  est relié à la pression et à la fréquence, par l'intermédiaire de la grandeur  $\Delta\nu$  utilisée lors de l'étude quantique :

$$\tau = \frac{1}{2\pi \Delta\nu}$$

Ainsi, il nous est possible de reprendre les hypothèses faites sur  $\Delta\nu$  ; c'est-à-dire celles qui semblaient les plus satisfaisantes quant à la concordance entre les résultats théoriques et expérimentaux.

Nous commençons par étudier le cas où  $\tau$  est indépendant de la fréquence ( $\Delta\nu$  indépendant de  $J$ ).

Nous donnons, fig. 38, les spectres d'absorption théoriques, obtenus par transformée de Fourier de  $\phi(t)$  (III.16), pour différentes pressions. Si nous les comparons au spectre caractérisant la rotation libre, nous constatons un léger déplacement des intensités maximales vers les hautes fréquences, comme l'indique le tableau suivant :

P	0	5b	10b
F/FM Théor.	1,23	1,28	1,33
F/FM Expér.	1,28	1,28	1,28

FM étant la fréquence de rotation moyenne de la molécule.

Mais le désaccord fondamental entre les spectres d'absorption théoriques et expérimentaux se situe aux hautes fréquences. En effet, pour des fréquences supérieures à 1 500 GHz, l'absorption théorique est non nulle. La raison de ce phénomène peut s'expliquer par le fait que la dérivée première à l'origine de la fonction de corrélation donnée par la relation (III.16) est différente de zéro :

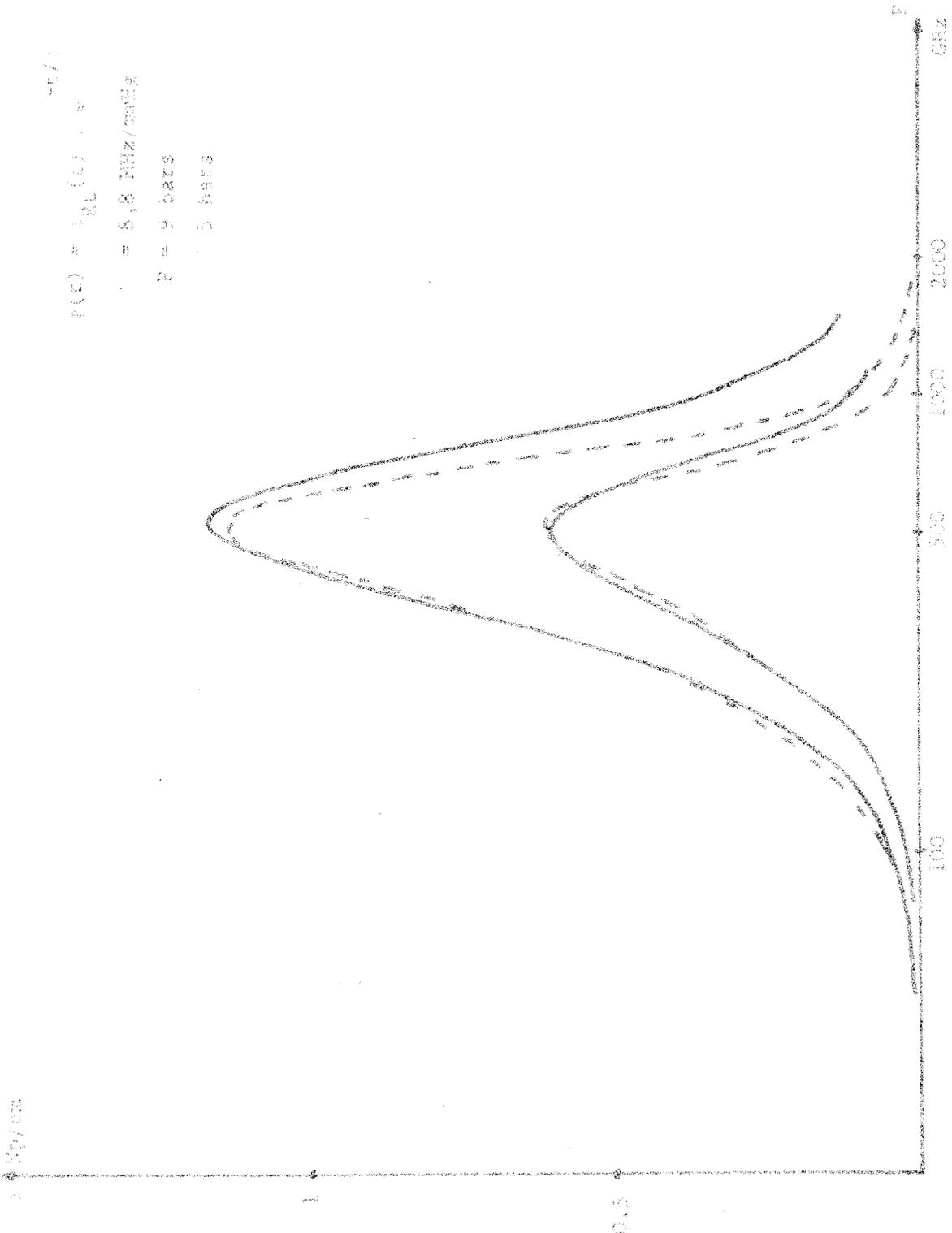
$$\phi'(0) = -\frac{1}{\tau} \neq 0$$

Pour décrire les spectres expérimentaux, il est donc indispensable de changer les hypothèses de départ, et d'essayer de trouver une fonction de corrélation dont la dérivée soit nulle à l'origine. Il paraît intéressant, dans ce but, de considérer des chocs faibles de durée  $\tau_c$  non nulle.

#### III.4.2.2. Chocs faibles

En réalité, comme nous venons de le signaler, la durée  $\tau_c$  d'un choc n'est pas négligeable, et elle l'est d'autant moins que les chocs sont faibles ou que les interactions sont permanentes.

Dans ce cas, il est intéressant de multiplier la fonction de corrélation rotation libre par la fonction obtenue par Steele<sup>(28)</sup>, qui a sa dérivée nulle à l'origine. Cette fonction, trouvée par la théorie des cumulants<sup>(29)</sup>, a la forme suivante :



$\epsilon_2(\omega) = \frac{1}{2} \epsilon_L(\omega) \cdot \epsilon$   
 $\epsilon = 8,8 \text{ MHz/mole}$   
 $\nu = 9 \text{ cm}^{-1}$   
 $\epsilon = 0,0005$

———— Courbe théorique  
 - - - - - Courbe expérimentale



Figure 08

$$\phi_{\text{Steele}} = \text{Exp.} \left\{ -\frac{t}{\tau_1} + \frac{\tau_2}{\tau_1} \left( 1 - e^{-t/\tau_2} \right) \right\}$$

Les temps caractéristiques  $\tau_1$  et  $\tau_2$  peuvent être considérés respectivement comme le temps moyen entre deux chocs et la durée du choc (le choix de cette fonction est justifié de façon semi-quantitative dans l'annexe I).

En outre, le développement à l'origine de la fonction de Steele est valable jusqu'à l'ordre deux.

Nous allons maintenant exploiter cette nouvelle fonction de corrélation :

$$\phi(t) = \phi_{\text{RL}}(t) \cdot \phi_{\text{Steele}}(t) \tag{III.17}$$

Pour les calculs, nous prenons :

$$\frac{\tau_c}{\tau_M} = \frac{1}{4}$$

ce qui est une valeur tout fait raisonnable. En effet, dans le cas de l'OCS, ceci correspond à :

$$\tau_c \approx 10^{-13} \text{ s} \tag{30}$$

alors que, pour 5 bars,  $\tau$  est de l'ordre de  $5 \cdot 10^{-12}$  s ; ainsi, la relation  $\tau_c \ll \tau$  est toujours vérifiée.

Sur les spectres d'absorption théoriques correspondant à l'utilisation de la fonction de Steele, fig. 39, nous constatons encore un léger déplacement des maximums vers les hautes fréquences. Nous donnons, dans un tableau, leur position par rapport à la fréquence moyenne de la molécule, pour des pressions allant de 0,1 à 10 bars, comme s'il n'y avait pas de quantification pour les faibles pressions :

P	0,1	0,5	1	5	10 Bars
F/EM	1,28	1,285	1,29	1,31	1,35

Mais, nous avons maintenant un domaine d'absorption négligeable vers les

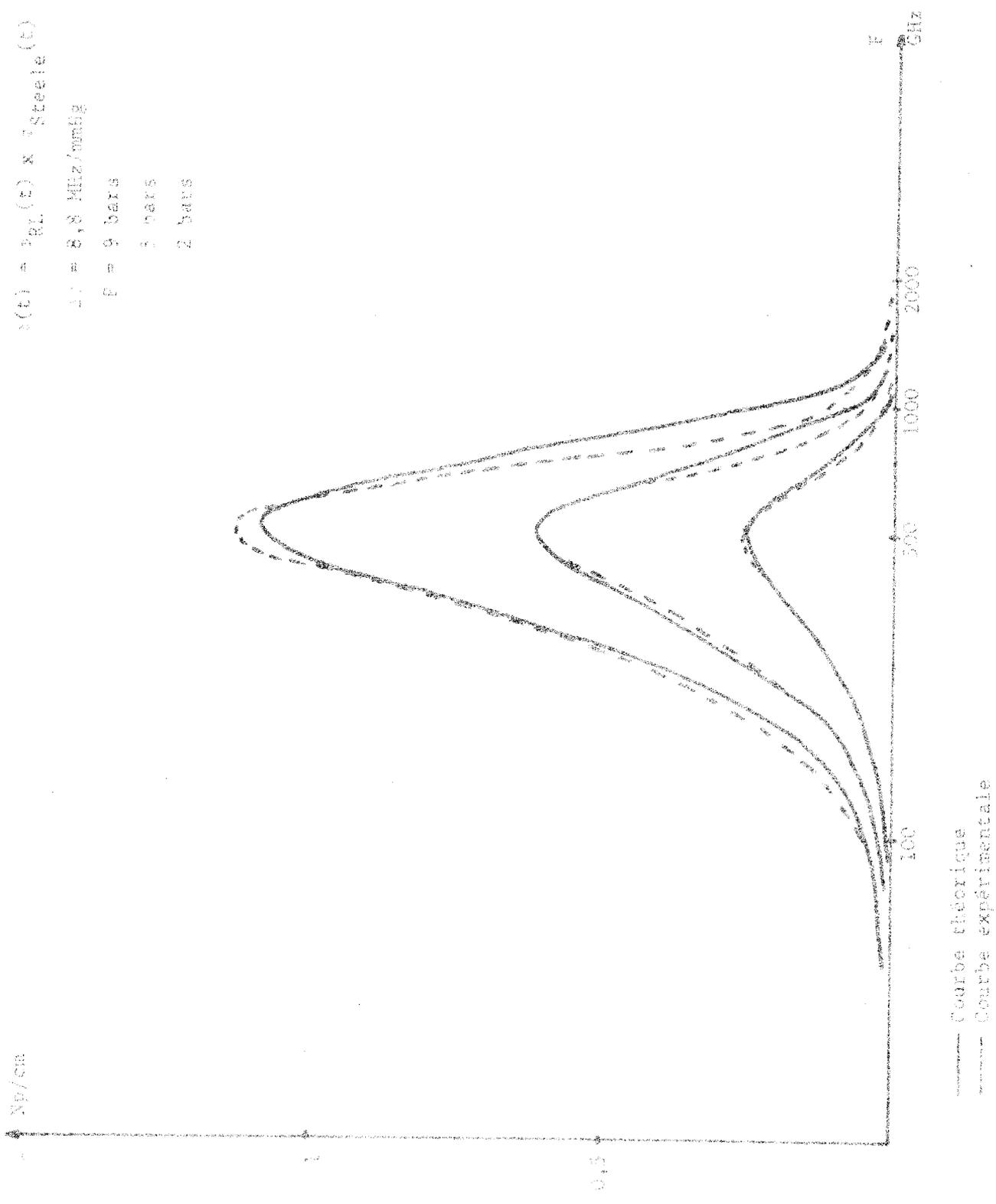
$$\chi''(\omega) = \frac{N \mu^2(\omega)}{k T} \chi''_{\text{Steel}}(\omega)$$

$\mu = 8.8 \text{ Hz/cmole}$

$F = 9 \text{ bars}$

$F = 3 \text{ bars}$

$F = 2 \text{ bars}$



— Courbe théorique  
 - - - Courbe expérimentale

Figure 19



hautes fréquences, nous nous rapprochons donc de la réalité expérimentale.

Tous les calculs ont été faits avec les variables :

$$\frac{t}{\tau_M} ; \quad \frac{\tau_M}{\tau} ; \quad \frac{\tau_c}{\tau_M}$$

Avec :

$$\tau_M = \frac{1}{\omega_M} , \quad \tau_c = \frac{\tau_M}{4} \quad \text{et} \quad \tau = \frac{1}{2\pi \Delta\nu} , \quad \Delta\nu = 8\text{MHz par mmHg.}$$

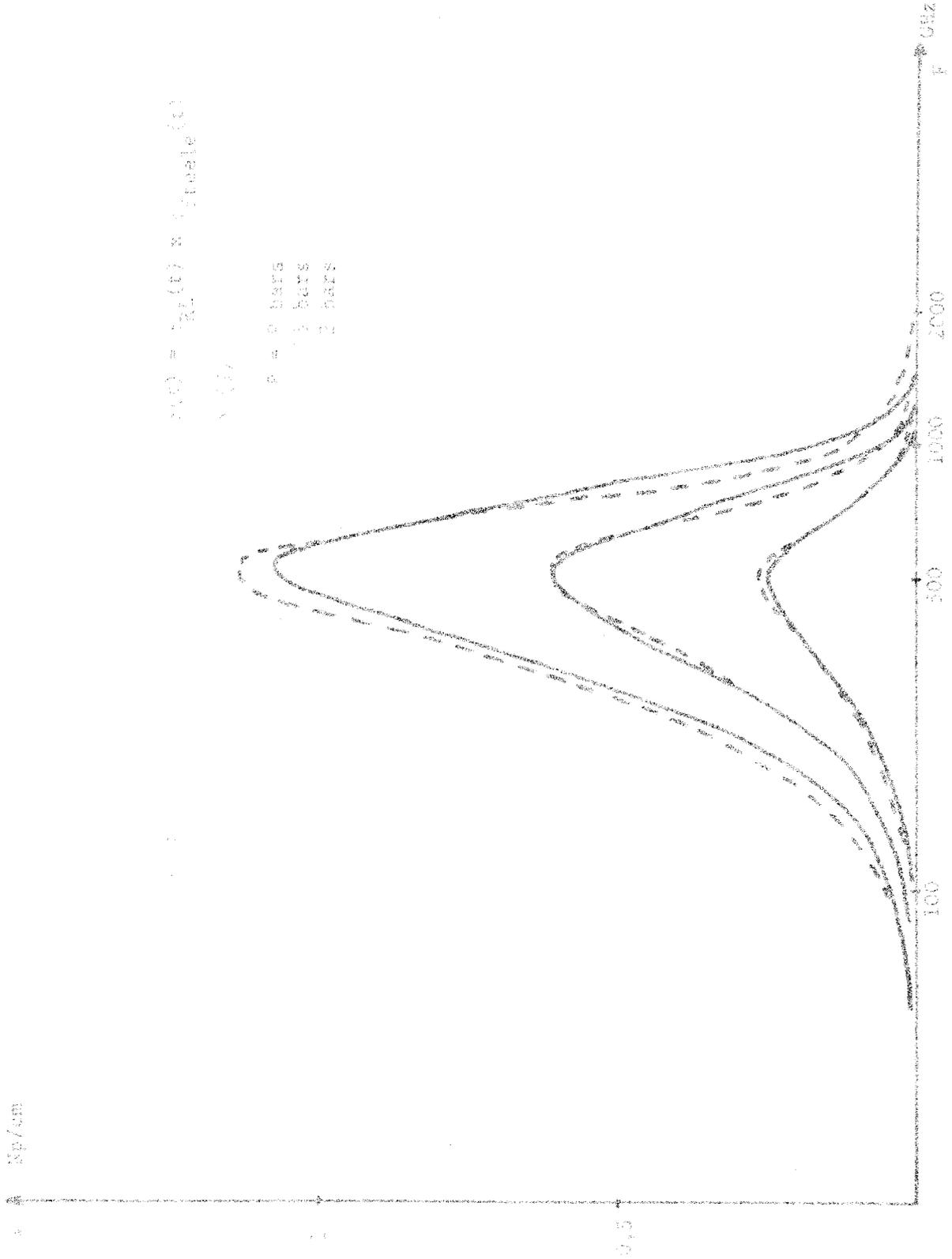
Nous avons jusqu'ici considéré le temps moyen  $\tau$  entre deux chocs comme étant indépendant de la fréquence. Nous allons maintenant, pour compléter cette étude, le distribuer suivant les fréquences, en reprenant la forme paramétrée donnant  $\Delta\nu$  (donc  $\tau$ ) en fonction de la fréquence, par l'intermédiaire de  $J$  (fig.30). Mais, pour cette étude,  $J$  ne sera plus quantifié.

Comme pour les programmes précédents, il est impossible de calculer numériquement  $\phi_{RL}(t/\tau_M)$  pour des valeurs très élevées de  $t/\tau_M$  ; en effet, pour que la série donnant  $\phi_{RL}$  converge, il faut prendre un nombre de termes de plus en plus grand, et le temps calcul devient rapidement trop élevé. Pour obvier à cet inconvénient, nous prolongeons, au-delà de  $\frac{t}{\tau_M} = 8$ , la fonction de corrélation rotation libre par une exponentielle, de façon à obtenir un temps de corrélation nul. Ainsi, nous calculons le coefficient d'absorption en faisant une somme de deux termes (Voir programme en annexe II).

Nous donnons, fig. 40, les spectres correspondants, obtenus pour des pressions de 2,5 et 9 bars.

Pour les tracer, nous faisons coïncider les intensités maximales théorique et expérimentale, pour la pression de 5 bars. La fréquence des intensités maximales augmente légèrement avec la pression. Nous avons vu que ceci ne correspondait pas aux résultats expérimentaux, mais la différence est minime. Nous observons, comme sur la fig. 39, un écart assez marqué des amplitudes maximums théorique et expérimentale à 9 bars.

Ces courbes, bien qu'étant très peu différentes de celles correspondant à  $\Delta\nu = C^{te}$ , sont quand même un peu plus proches des courbes expérimentales.



$$\epsilon_2(\omega) = \frac{2\epsilon_1(\omega) \times \text{Im}(\epsilon(\omega))}{\epsilon_1^2(\omega) + \text{Im}^2(\epsilon(\omega))}$$

$\epsilon_1(\omega)$

- $\epsilon_1 = 0.8418$
- $\epsilon_1 = 0.8418$
- $\epsilon_1 = 0.8418$

— Courbe théorique  
 - - - Courbe théorique  
 ···· Courbe expérimentale

Figure 40



### III.4.2.3. Conclusion

Au début de ce paragraphe, lorsque nous avons considéré des chocs forts, nous sommes arrivés à un double désaccord entre les spectres théoriques et expérimentaux :

- Domaine d'absorption non nul, pour des fréquences supérieures à 1 500 GHz ;
- Déplacement des intensités maximales vers les hautes fréquences.

Puis, en considérant des chocs faibles, l'introduction de la fonction de Steele nous a permis d'éliminer le désaccord relatif au domaine d'absorption non nul vers les hautes fréquences.

Il reste le second désaccord entre les spectres d'absorption théoriques et expérimentaux. Celui-ci est plus difficile à éliminer. En effet, il est dû au fait que nous multiplions la fonction de corrélation rotation libre par une exponentielle. Dans ces conditions, la fonction du système perturbé décroît plus rapidement que la fonction rotation libre. Or, on sait que, si l'on considère les temps courts<sup>(31)</sup> ( $\frac{t}{\tau_M} \ll 1$ ), c'est le phénomène inverse que l'on doit observer. Une étude théorique plus complète, utilisant le formalisme de la fonction mémoire<sup>(32)</sup>, doit permettre de résoudre ces difficultés.

## C O N C L U S I O N

=====

Nous avons déterminé expérimentalement les spectres d'absorption dipolaire présentés par une molécule linéaire en phase gazeuse, soit à l'état pur, soit en mélange dans diverses matrices inertes.

Nos mesures ont été effectuées à la fois dans une large gamme de pressions et pour un domaine de fréquences étendu, dans le but de préciser complètement le comportement dynamique d'une molécule en interaction avec son entourage.

L'interprétation des spectres expérimentaux à partir des résultats de la mécanique quantique est relativement satisfaisante dans le domaine des basses pressions. Pour le corps étudié, les modèles théoriques (Van Vleck et Anderson) ne semblent d'ailleurs pas modifier essentiellement les résultats calculés, et l'on peut donc considérer qu'en première approximation, le calcul théorique des spectres est possible, en admettant que les absorptions rotationnelles sont additives.

Pour les pressions atmosphériques, bien qu'une extrapolation des calculs précédents permette d'approcher qualitativement le profil spectral expérimental, une description à partir de la mécanique classique semble préférable. Dans ce cas, en effet, il est en général plus facile d'introduire les paramètres définissant le couplage existant entre une molécule et son entourage, et nous avons pu obtenir un assez bon accord entre la théorie et l'expérience.

Une autre solution possible consiste à utiliser la fonction mémoire associée à la fonction d'auto-corrélation du moment dipolaire. Une telle étude a été récemment développée par Bliot, dans le cas plus général des molécules toupies symétriques, et les résultats obtenus semblent satisfaisants. Il serait intéressant d'appliquer cette théorie au cas particulier des molécules linéaires telles que OCS.

On peut cependant signaler que, même aux pressions les plus élevées, étudiées au cours de ce travail, l'évolution du profil spectral reste relativement faible. En conséquence, pour compléter ultérieurement cette étude, il semble donc nécessaire d'entreprendre des mesures à la fois en très hautes pressions et à température variable, de façon à perturber suffisamment le milieu étudié. Les informations obtenues dans ce cas devraient permettre le passage graduel de la dynamique moléculaire de la phase gazeuse, à celle de la phase liquide.

Nous allons justifier, de façon semi-quantitative, le choix de la fonction de Steele qui, multipliée par  $\phi_{RL}(t)$ , donne la nouvelle fonction de corrélation (III.17).

A un instant  $t$  donné, considérons les molécules de vitesse  $\omega$  qui n'ont pas encore subi de choc. Leur fonction de corrélation sera donnée par :

$$\phi_1(t) = \cos \omega t . e^{-t/\tau}$$

$\tau$  : temps entre deux chocs.

Par contre, une molécule subissant un choc au temps  $t'$ , voit sa fonction de corrélation ( $\cos \omega t'$ ) revenir à zéro avec une constante de temps égale à  $\tau_c$

$$\cos \omega t' . e^{-\frac{t-t'}{\tau_c}}$$

La probabilité pour qu'un choc ait lieu entre les instants  $t'$  et  $t' + dt'$  étant :

$$\frac{1}{\tau} e^{-t'/\tau} dt'$$

la fonction de corrélation de toutes les molécules subissant des chocs entre 0 et  $t$ , est donnée par :

$$\phi_2 = \int_0^t \cos \omega t' . e^{-\frac{t-t'}{\tau_c}} \frac{dt'}{\tau} e^{-\frac{t'}{\tau}}$$

$$\phi_2 = \frac{e^{-\frac{t}{\tau_c}}}{\omega \tau} \left[ \frac{e^{-\frac{t}{\tau}} e^{\frac{t}{\tau_c}}}{\frac{1}{\omega^2} \left( \frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_c} \right)^2 + 1} \left( -\frac{1}{\omega} \left( \frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_c} \right) \cos \omega t + \sin \omega t \right) + \frac{\frac{1}{\omega} \left( \frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_c} \right)}{\frac{1}{\omega^2} \left( \frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_c} \right)^2 + 1} \right]$$

Dans le cadre de notre étude, nous pouvons confondre :

$$\left( \frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_c} \right) \quad \text{avec} \quad \left( -\frac{1}{\tau_c} \right) \quad \text{car} \quad \tau_c \ll \tau$$

d'où :

$$\phi_2 = \frac{e^{-t/\tau_c}}{\omega \tau} \left[ \frac{e^{-t/\tau} e^{t/\tau_c}}{1 + \omega^2 \tau_c^2} (\omega \tau_c \cos \omega t + \omega^2 \tau_c^2 \sin \omega t) - \frac{\omega \tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2} \right]$$

Si on se place dans un domaine de fréquences telles que :

$$(\omega\tau_c)^2 \ll 1$$

l'expression de  $\phi_2(t)$  peut se simplifier considérablement, et finalement nous obtenons :

$$\phi_2 = e^{-t/\tau} \cos \omega t \cdot \frac{\tau_c}{\tau} = e^{-t/\tau_c} \cdot \frac{\tau_c}{\tau}$$

La fonction de corrélation totale du système est obtenue en faisant la somme des termes  $\phi_1$  et  $\phi_2$ , et en distribuant les vitesses suivant la loi de Boltzman. Nous obtenons ainsi :

$$\phi(t) = \phi_{RL}(t) e^{-t/\tau} \left( 1 + \frac{\tau_c}{\tau} \right) = e^{-t/\tau_c} \cdot \frac{\tau_c}{\tau}$$

Cette fonction de corrélation, eu égard aux hypothèses faites plus haut ( $\tau_c \ll \tau$ ), a le même <sup>aux temps courts</sup> comportement que la fonction de Steele, multipliée par  $\phi_{RL}(t)$ , mais sa dérivée à l'origine est très petite, et non nulle :

$$\phi'(0) = -\frac{\tau_c}{\tau^2}$$

Nous avons fait de nombreux programmes exploités en calcul numérique. A titre d'exemple nous donnons le "listing" de celui permettant de calculer le coefficient d'absorption  $\alpha$  à partir de la transformée de Fourier de la fonction de corrélation donnée par la relation III.17. Dans ce programme, le temps moyen  $\tau$  entre deux chocs varie en fonction de la fréquence et la pression, prise comme paramètre, prend les valeurs zéro (rotation libre), 2, 5 et 9 bars.

```
Begin Integer M, L, A, P, N, W, HA, MA, J ;  
Real DT, PH, FI, Y, V, AL, AL1, AL2, H, I, R, K, U, F, G, Q, RI, GI, S, DT1, AD,  
DPHI, DPHI1, DPHI2, AL3, ALPM, ALPM1, TAUM, T, B, KI, HI ;  
M := 100 ;  
L := 80 ;  
DT := 0.1 ;  
Begin Array PHI, PHI2, ALPHA, ALPHA2[0:L] ;  
P := DATA ;  
Text ("P=\) ;  
Edit ("F5.2\",P) ;  
Print (3) ;  
P := P * 770 ;  
TAUM := 1/2.45*12 ;  
Begin Array Z, DELNU[0:100] ;  
T := 300 ;  
HI := 6.64*E-34 ;  
B := 6.08*E9 ;  
KI := 1.38*E-23 ;  
For J := 1 Step 1 Until 100 Do Begin DELNU[J] := (1815/T+0.00064*SQRT(  
T)*(J+1)*(J+1)*EXP(-HI*B*J*(J+1)/(KI*T)))*E6 ;  
Z[J] := P*TAUM/(1/(2*3.14*DELNU[J])) ;  
End ;  
For P := 1 Step 1 Until L Do Begin FI := 1 ;  
PH := 1 ;  
Y := P*DT ;  
For N := 1 Step 1 Until M Do Begin PH := (-1)*Y*Y*PH/(2*(2*N-1)) ;  
FI := FI+ PH ;  
End ;
```

```

PHI[P] := FI ;
End ;
Text ("Y=\) ;
Edit ("F3.1\,5) ;
Space (2) ;
Text ("PHI[Y[=\) ;
Edit ("F7.5\,PHI[5]) ;
Print (3) ;
For J := 1 Step 1 Until 100 Do Begin DT := 0.1 ;
V := 2*B*(J+1)/(390*@9) ;
A := J ;
MA := ENTIER(1+V*DT*50/3.14159) ;
DT1 := DT/MA ;
AL := 0 ;
AL1 := 0 ;
AL2 := 0 ;
R := 1 ;
H := -0.1175 ;
I := 1 ;
U := 1 ;
For P := 1 Step 1 Until L Do Begin K := PHI[P] ;
Y := P * DT ;
F := 0.1175*EXP(-Y/6.57) ;
G := PHI[P]*EXP(Z[J]*(-Y+1/4-(1/4)*EXP(-Y*4))) ;
DPHI := (K-R)/MA ;
DPHI1 := (F-H)/MA ;
DPHI2 := (G-I)/MA ;
For HA := 0 Step 1 Until MA-1 Do Begin K := R+DPHI ;
F := H+DPHI1 ;
G := I+DPHI2 ;
Y := (P-1)*DT+(HA+1)*DT1 ;
Q := COS(V*Y) ;
AL := AL+(R*U*K*Q)/2*DT1 ;
R := K ;
AL1 := AL1+(H*U+F*Q)/2*DT1 ;

```

```

H := F ;
AL2 := AL2+(I*U+G*Q)/2*DT1 ;
I := G ;
U := Q ;
End ;
End ;
AD := -0.772*V*V/(1+43.3*V*V) ;
ALPHA[A] := AL*V*V+AD-AL1*V*V ;
R := 0.1175*FXP(-8/6.57)*EXP(Z[J]*(-8+1/4-1/4*EXP(-8*4))) ;
DT := 0.1 ;
U := COS(8*V) ;
For P := 1 Step 1 Until 100 Do Begin AL3 := 0 ;
Y := P*DT+8 ;
G1 := 0.1175*EXP(-Y/6.57)*EXP(Z[J]*(-Y+1/4-1/4*EXP(-Y*4))) ;
Q := COS(Y*V) ;
AL3 := AL3+(R*U+G1*Q)/2*DT ;
U := Q ;
R := G1 ;
End ;
ALPHA2[A] := (AL2+AL3)*V*V ;
V := 2*B*(A+1)/(390+e9) ;
TEXT("V=\) ;
EDIT("F6.3\,V) ;
SPACE (2) ;
TEXT("ALPHA=\) ;
EDIT("F8.6\,ALPHA[A]) ;
SPACE (2) ;
TEXT("ALPHA2=\) ;
EDIT("F8.6\,ALPHA2[A]) ;
PRINT(1) ;
End ;
End ;
End ;
End ;

```

## B I B L I O G R A P H I E

=====

- (1) M.E. VAN KREVELD - Thèse Doctorat d'Etat, Amsterdam, oct. 1969
- (2) M. COULOMB R. - Journal de Recherches du C.N.R.S., N° 48, p. 305, 1958
- (3) M. G. HERZBERG - "Molecular spectra and molecular structure"  
I. Spectra of diatomic molecules, Princeton, 1950
- (4) M. S.J. TETENBAUM - Physical review, Vol 58, N° 4, nov. 1952
- (5) MM. BATAGLIA, BRUIN, GOZZINI - Nuovo Cimento, Vol VII, N° 1, 1958
- (6) M. BERENTHS B. Th. - Thesis Catholic University of Nijmegen  
Netherlands (1966)
- (7) MM. F.A. LIUIMA, A.V. BUSHKOVITCH, A.G. ROUSE - Physical review,  
Vol 96, N° 2, oct. 1954
- (8) MM. R.G. SHULMAN, C.H. TOWNES - Physical review, Vol 77, N° 4,  
Fév. 1950
- (9) MM. J.S. MURPHY and J.E. BOGGS - Journal of chemical Physics,  
Vol 49, N° 8, oct. 1958
- (10) MM. KRISHNAGI and SHYAM LAL SRIVASTAVA - Journal of chemical  
Physics, Vol 46, N° 6, sept. 1967

- (11) MM. A. BATTAGLIA, M. CATTANI, O. TARRINI - Nuovo Cimento, Vol LXIB,  
N° 1, mai 1969
- (12) M. M. CATTANI - Journal of chemical Physics, Vol 52, N° 9, mai 1970
- (13) M. Roy S. ANDERSON - Physical review, Vol 97, N° 6, mars 1955
- (14) MM. L. DARMON, A. GERSHELL, C. BROT - chemical Physics Letters,  
Vol 7, N° 1, oct. 1970
- (15) B. CANTEGRIT - Rapport D.E.A., Lille, 1969
- (16) M. LEBRUN - Cours D.E.A., Lille, 1968 - 69
- (17) M. A. HADNI - Thèse Doctorat d'Etat, Paris, 1956
- (18) M. D. DECOSTER - Rapport D.E.A., Lille, 1970
- (19) MM. F. BLIOT, B. CANTEGRIT, E. CONSTANT - C. R. Acad. Sc. Paris,  
t. 271, p. 1174-1176, déc. 1970
- (20) M. W. GORDY - Microwave Spectroscopy, 1953
- (21) M. R.G. GORDON - Adv. in Magn. Res., Vol 3, 1968

- (22) MM. B.J. BERNE et G.D. HARP - Adv. in chem. Phys., Interscience  
Publisher, 17, p. 63, 1970
- (23) M. R.G. GORDON - Journal of chemical Physics, Vol 44, Nb 5, 1966
- (24) MM. J.H. VAN VLECK and V.F. WEISKOPF - Rev. mod. Phys. 17, 227, 1945
- (25) M. P.W. ANDERSON - Phys. rev. 76, 747, 1949
- (26) MM. KIEFFER L.J. and BUSHKOVITCH A.V. - J. Mol. Spectry. 2, 558, 1958
- (27) M. P. DESPLANQUES - Thèse Doctorat d'Etat, Lille (à paraître)
- (28) M. Y. LEROY - Thèse Doctorat d'Etat, Lille, 1967
- (29) M. R. KUBO - Journal Phys. Société Japan, 17, 1100, 1962
- (30) MM. L. GALATRY, D. ROBERT, S. ROLLAND - C. R. Acad. Sc. Paris, t. 264, 1967
- (31) MM. F. BLIOT, C. ABBAR, E. CONSTANT - C. R. Acad. Sc. Paris, t. 272,  
p. 1249, 1971
- (32) M. F. BLIOT - Thèse Doctorat d'Etat, Lille (à paraître)