

N° d'ordre : 484

50376
1974
132

50376
1974
132

THESE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES
ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE SPÉCIALITÉ

par

François HERLEMONT

*

CONTRIBUTION A L'ETUDE
DES PHENOMENES DE DOUBLE RESONANCE
INFRA-ROUGE MICROONDE
DU BROMURE DE METHYLE



Soutenue le 27 septembre 74 devant la Commission d'examen

Membres du Jury

M. WERTHEIMER	<i>Président</i>
M. LEMAIRE	<i>Rapporteur</i>
M. BELLET	<i>Examineurs</i>
Melle BAUER	
M. GRANER	<i>Membres invités</i>
M. FOURRIER	

A ma mère

à ma femme

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

L'extension au domaine infrarouge-microonde des expériences de double irradiation hertzien-hertzien sur des gaz à faible pression est devenue possible ces dernières années grâce à l'utilisation de sources cohérentes du domaine infrarouge. Le principe de ces expériences consiste à soumettre le gaz à un fort champ infrarouge (dit de pompe) résonnant avec une transition d'absorption. La perturbation ainsi provoquée au sein du gaz est analysée par l'intermédiaire d'un rayonnement hertzien de faible amplitude (sonde) qui permet d'étudier l'évolution de l'absorption hertzienne correspondante. Deux cas doivent être considérés :

- Lorsque la transition de rotation possède un niveau en commun avec la transition infrarouge, les modifications d'intensité détectées en voie de sonde peuvent être très importantes et sont observables même pour des faibles pressions de gaz. L'étude théorique correspondante consiste à résoudre, pour ce système à trois niveaux, l'équation d'évolution en s'appuyant sur l'hypothèse des collisions fortes {1 à 9}.

- Lorsque les transitions de pompe et de sonde n'ont aucun niveau en commun (système à quatre niveaux), il est encore possible de détecter des modifications d'intensité sur la transition de sonde. Le déséquilibre par rapport à la répartition de Boltzmann qui est créé sur les deux niveaux connectés par la transition de pompe se répercute par l'intermédiaire des collisions intermoléculaires inélastiques aux autres niveaux d'énergie de la molécule. Les variations de population résultantes provoquent des modifications d'intensité des transitions de sonde. Bien que ces dernières soient en principe faibles, la méthode de double résonance permet ainsi d'accéder aux mécanismes de relaxation du gaz.

L'utilisation des lasers à CO_2 ou N_2O en tant que source infrarouge présente de nombreux avantages {9,10}. Néanmoins une limitation importante réside dans la faible gamme de fréquence (quelques millièmes de cm^{-1}) qu'il est

possible d'émettre autour du centre de chaque raie d'émission ; ces raies sont distantes d'environ 2 cm^{-1} pour le CO_2 et $0,7 \text{ cm}^{-1}$ pour le N_2O . Les émissions ne couvrent donc qu'une partie très réduite du domaine compris entre 900 cm^{-1} et 1100 cm^{-1} . Le problème posé lors des études de double résonance est donc celui des coïncidences entre émission laser et raie d'absorption du gaz. Il est possible d'y remédier en utilisant des quasicoïncidences qui ne permettent un pompage efficace du gaz que pour une pression assez forte ; pression qui donne lieu à un élargissement prédominant devant celui par effet Doppler. Les signaux de double résonance observés dans ces conditions risquent d'être en grande partie des phénomènes assez complexes. L'étude de ces effets se situe alors entre les études de largeur de raies où l'on accède aux relaxations par collision d'une manière globale et les études des voies privilégiées de relaxation moléculaire qui aboutissent à la détermination des processus élémentaires de collision moléculaire.

Les premières expériences de double irradiation ont été effectuées dans ces conditions sur différents gaz tels le bromure de méthyle {11,12}, l'ammoniac {13,14}, le chlorure de méthyle {15}.

La découverte d'une coïncidence entre l'émission P.13 du laser à N_2O et la transition $^1\text{Q}(8,7)$ de l'ammoniac {16,17} a permis d'entreprendre des expériences de double résonance infrarouge-microonde à faible pression et d'étudier de nombreux phénomènes relatifs à la molécule isolée {1 à 9 et 18 à 20}, aux collisions intermoléculaires {9,16,19,21,23} et aux molécules partenaires lors de tels chocs {9,22}.

Pour notre part, nous utiliserons trois coïncidences connues {24,25} sur le CH_3Br . Elles sont obtenues avec les émissions P.10, R.14 et P.38 de la bande 001-100 du laser à CO_2 . Les transitions infrarouges pompées appartiennent à la bande perpendiculaire ν_6 du CH_3Br . Ces coïncidences permettent de modifier efficacement la répartition des populations sur les différents niveaux d'énergie du CH_3Br .

Après avoir rappelé les résultats antérieurs, nous décrirons brièvement le dispositif expérimental utilisé.

Nos premiers résultats de double résonance sont obtenus avec les

trois émissions laser P.38, R.14 et P.10 lorsqu'on sonde les transitions de rotation $J = 3 \rightarrow 4$ situées vers 76 GHz. L'analyse et l'interprétation des signaux observés nécessitent une étude des spectres de rotation de l'état fondamental et de l'état excité de vibration $\nu_6 = 1$ ainsi qu'une étude du spectre de rotation vibration de la bande perpendiculaire ν_6 de cette molécule. Ceci fera l'objet du premier chapitre.

Dans le second chapitre, nous nous limiterons aux phénomènes qui résultent des modifications des populations causées par l'émission P.10 sur les niveaux $J = 7 \quad K = 0$ de l'état fondamental et $J = 6 \quad |K-l| = 0$ de l'état excité de vibration $\nu_6 = 1$. La gamme des fréquences de sonde sera alors étendue à un grand nombre de transitions de rotation.

La première partie sera consacrée à quelques particularités d'un système à trois niveaux, la seconde traitera des systèmes à quatre niveaux.

CHAPITRE I.

RESULTATS OBTENUS POUR DIFFERENTES IRRADIATIONS LASER

I.-1. RAPPEL DES RESULTATS ANTERIEURS

En 1967, RONN et LIDE [11] signalaient une quasicoincidence entre l'émission P.20 de la bande 001-100 du laser à CO_2 et la raie infrarouge $^{\text{P}}\text{P}_1(9)$ du CH_3Br . Ces auteurs disposaient d'un laser multiraie oscillant uniquement sur les transitions les plus intenses. En fait, l'écart de fréquence entre la raie d'émission laser et la raie d'absorption du gaz citée précédemment est bien supérieur à la demi-largeur Doppler de la transition infrarouge qui vaut environ 20 MHz. Le "pompage" du niveau $J = 9 \quad K = 1$ de l'état fondamental de vibration du CH_3Br par l'émission P.20 n'est efficace que pour une pression du gaz assez forte (de l'ordre de plusieurs torrs) et les transitions de rotation ne sont pas toutes résolues. Ceci rend plus difficile l'interprétation des signaux que l'on observe. L'utilisation de cette quasicoincidence est donc peu propice à l'étude envisagée.

La bande ν_6 du CH_3Br étant située dans le domaine des émissions du laser à CO_2 , une recherche systématique des absorptions des rayonnements du laser par le CH_3Br a été entreprise [25]. Elle consiste à enregistrer l'absorption d'une émission laser en fonction de la pression de gaz. La coincidence est d'autant meilleure que l'absorption se produit à plus basse pression. Trois quasicoincidences ont été mises en évidence avec les raies P.10, R.14 et P.38 du laser. Une identification de la raie absorbant l'émission P.10 a été proposée : il s'agit de la transition $^{\text{R}}\text{P}_0(7)$ [25]. L'observation des modifications d'intensité des transitions $J = 7 \rightarrow 8$ et $J = 6 \rightarrow 7$ a permis de confirmer l'identification du niveau inférieur de la transition infrarouge en coincidence. En effet, les variations d'intensité de la transition $J = 7 \rightarrow 8 \quad K = 0$ correspondent à des diminutions d'absorption. Par contre, l'intensité de la transition $J = 6 \rightarrow 7 \quad K = 0$ augmente quand on applique le rayonnement laser. Ces modifications d'intensité sont visibles même à très basse pression. Les intensités de nombreuses autres transitions de rotation n'ayant pas de niveau en commun avec

la transition pompée sont également modifiées. Ces modifications d'intensité peuvent être classées en deux catégories suivant le temps qu'elles mettent pour s'établir après l'application du pompage infrarouge.

1°) Les signaux lents ont été principalement étudiés. Ils sont dus à l'établissement d'un nouvel équilibre thermodynamique du gaz à une température supérieure à la température ambiante : c'est un phénomène de chauffage. Ces signaux sont caractérisés par les aspects suivants :

- Ils affectent indifféremment les transitions hyperfréquences des deux espèces isotopiques.

- Ils ont un temps d'établissement (après le début d'irradiation du gaz par le rayonnement laser) relativement long ; le temps de montée croît avec la pression contrairement aux signaux qui caractérisent les relaxations directes.

- Ils présentent un maximum pour des pressions élevées (supérieures à 1 torr).

- Ils correspondent à des diminutions d'intensité lorsqu'ils sont observés sur des transitions de l'état fondamental de vibration.

2°) Les signaux rapides observés sur certaines transitions hertziennes de l'état fondamental.

- Ils ont un temps d'établissement très court, inférieur au temps de réponse de la chaîne de détection qui est voisin de 10 μ s.

- Leur importance relative croît lorsque la pression diminue.

- Ils sont sélectifs car ils n'apparaissent pas sur toutes les raies. Ils ne sont détectés que sur des transitions de rotation $J \rightarrow J+1$ telles que $K = 0$. De plus, ils sont positifs lorsque $J+1 < 7$ et traduisent donc des augmentations d'intensité des transitions. Par contre, ils sont négatifs (correspondent à des diminutions d'intensité) lorsque $J > 7$. La cause de ces signaux sélectifs rapides est la suivante : le rayonnement laser introduit un déséquilibre dans les populations des niveaux d'énergie de la molécule par rapport à la répartition de Boltzmann. D'un point de vue classique, le niveau inférieur de

la transition pompée ($J=7, K=0$) est dépeuplée. Il se trouve repeuplé par des molécules

provenant principalement des niveaux $J = 7 \pm 1$; ces dernières subissent, au cours d'un choc intermoléculaire, une transition induite par collision du type $\Delta J = \pm 1, \Delta K = 0$ [fig. 1].

Le déséquilibre par rapport à la répartition de Boltzmann se répercute donc à partir du niveau $J=7, K=0$ sur les niveaux $J=8$ et $J=6, K=0$ puis, par un phénomène de cascade sur les niveaux $K=0$ plus éloignés du niveau pompé $J=7$.

Puisque les transitions induites par collision telles que $\Delta J > 1, \Delta K = 0$ sont considérées comme moins probables que celles respectant la règle $\Delta J = \pm 1, \Delta K = 0$, les niveaux $J, K=0$ sont d'autant moins dépeuplés par le pompage qu'ils sont éloignés du niveau $J=7, K=0$. Ainsi, le sens des modifications d'intensité observées sur les composantes $K=0$ est interprété à condition d'admettre que les transitions $\Delta J = \pm 1, \Delta K = 0$ qui interviennent lors des chocs sont préférentielles.

Sur ces bases, nous avons repris l'étude en double irradiation du CH_3Br . Dans un premier temps, les modifications d'intensité des transitions $J = 3 \rightarrow 4$ situées vers 76 GHz ont été relevées lorsque le gaz est irradié successivement avec les trois émissions laser précédemment citées (P.10, P.38, R.14). Avant de relater les résultats obtenus nous décrirons le dispositif expérimental qui nous a permis de les obtenir.

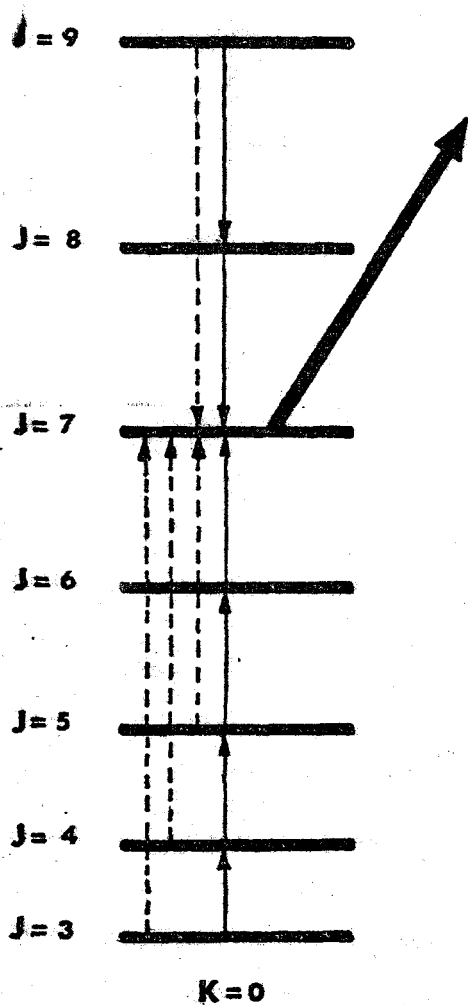


Figure : 1 — Représentation des transitions induites par collision.

2. INSTALLATION EXPERIMENTALE

L'appareillage expérimental utilisé lors de nos études de double irradiation est principalement constitué par une source infrarouge, deux cellules de double irradiation contenant le gaz et par une source microonde.

I.-2.1. Installation infrarouge

Notre source infrarouge est un laser moléculaire émettant à la fréquence des transitions du CO_2 ou du N_2O . Seules les émissions du CO_2 ont été utilisées. Ce laser a déjà été décrit par ailleurs {9,25,26}. Rappelons simplement qu'il peut émettre sur une centaine de raies différentes correspondant aux transitions de rotation vibration des bandes ($00^0 1-10^0 0$) et ($00^0 1-02^0 0$). La puissance disponible en fonctionnement monoraie et monomode est de l'ordre de quelques dizaines de Watts sur les raies les plus intenses. Pour les émissions P.10, R.14 et P.38 qui sont les plus utilisées, elle se situe vers la dizaine de Watts.

A l'intérieur du profil de gain, le laser est accordable en fréquence sur une largeur d'environ 50 MHz par modification de la longueur de la cavité, soit manuellement, soit par l'intermédiaire d'une céramique piézoélectrique.

La cavité laser est du type plan concave. L'un des miroirs est constitué par un réseau qui sélectionne les raies d'émission. A l'autre extrémité, une lame plan concave en germanium permet d'extraire une partie de la puissance infrarouge. La face concave (rayon de courbure 20m) qui limite la cavité est traitée pour avoir un coefficient de réflexion de 75 % ; l'autre face est traitée antireflet. Le couplage de cette cavité avec l'extérieur s'effectue donc au niveau de la surface totale de cette lame dont le diamètre utile est de 12 mm. Un système afocal placé à la sortie du laser réduit à environ 4 mm la section du faisceau infrarouge dont l'introduction dans la cellule de dimensions 4,318 mm x 10,668 mm est ainsi facilitée. Cette technique permet d'irradier une grande partie du gaz et est compatible avec l'emploi de coupleurs hyperfréquence de bon rendement. Un choppeur mécanique placé à l'intérieur de la cavité laser module à 100 % la puissance du faisceau I.R.

La fréquence de la modulation est de 225 Hz. Signalons encore que le rayonnement laser est contrôlé par l'intermédiaire d'un détecteur (Ge,Au) placé derrière un monochromateur HUET M.65 qui permet d'identifier la raie émise.

1.-2.2. Cellules de double irradiation et couplage des rayonnements.

Les cellules, dans lesquelles se fait l'interaction molécule-rayonnement, sont construites à partir de guides d'onde standard. Deux cellules différentes ont été utilisées :

- l'une de 3m de longueur en guide RG 53 (WR 42) - (bande K)
- l'une de 6m de longueur en guide RG 52 (WR 90) - (bande X)

Le CH_3Br destiné à l'étude est contenu dans un récipient réfrigéré à -78°C par un mélange d'acétone et de carboglace ; de cette façon, le réglage du débit et de la pression (toujours inférieure à 50 mT) à l'intérieur de la cellule est facilité. Le groupe de pompage est classique ; il est constitué par une pompe à palette et par une pompe secondaire à diffusion d'huile.

Des jauges de Pirani (de marque L.K.B.) permettent la mesure de pression à l'intérieur des cellules. Elles ne fournissent pas de mesure absolue, mais seulement un repérage facile. Puisque l'on travaille à des pressions comprises entre 1 et 50 m Torr, lorsque des mesures précises de pression sont nécessaires, nous avons recours aux mesures de largeur de raie ; le coefficient d'élargissement en fonction de la pression est en effet bien connu pour le CH_3Br {55}.

Les difficultés essentielles du point de vue pratique dans la réalisation des cellules de double irradiation infrarouge-microonde, résident au niveau de l'introduction et de la séparation des deux rayonnements. Ceci nécessite deux jeux de fenêtres d'étanchéité, l'une transparente à l'infrarouge, l'autre au domaine microonde. Lorsque le faisceau laser, qui est généralement de forte puissance, atteint la fenêtre transparente au rayonnement microonde, le chauffage résultant la détruit ou introduit une déformation de celle-ci. Dans ce dernier cas, la modulation du taux d'onde stationnaire se traduit par une modulation parasite du signal microonde détecté.

La gamme de fréquence hertzienne qu'il s'est avéré indispensable de couvrir est très étendue (70 - 230 GHz) ; aussi n'a-t-il pas été possible de conserver les coupleurs utilisés précédemment {9} : ils étaient conçus pour une faible gamme de fréquence (propagation en mode fondamental).

En ce qui concerne la cellule en guide d'onde WR.42 (bande K) qui a été le plus souvent utilisée, le couplage pour l'entrée et la sortie du faisceau laser

est basé sur la réflexion de l'onde hyperfréquence sur un conducteur. L'introduction du faisceau infrarouge, orienté dans l'axe de la cellule, se fait à travers une fenêtre en chlorure de sodium placée sous incidence de Brewster [fig. 2]. Sur la fenêtre est collée, à l'intérieur de la cellule, une feuille de laiton percée d'un trou ; cette feuille favorise la réflexion du rayonnement hyperfréquence. La sortie du faisceau laser s'effectue d'une manière semblable, mais la feuille de laiton est remplacée par une grille métallique extérieure au guide. Cette grille laisse passer partiellement l'onde infrarouge qu'elle diffuse. Son pas est choisi afin de réfléchir correctement l'onde hyperfréquence. Elle est montée sur un support orientable qui autorise une grande latitude de réglage pour optimiser la transmission hyperfréquence de la cellule.

L'utilisation de ces coupleurs s'est avérée très satisfaisante sur toute la grande gamme de fréquence couverte.

1.-2.3. Installation hyperfréquence.

Différents klystrons, multiplicateurs de fréquence et détecteurs d'onde hyperfréquence ont été utilisés. Afin d'obtenir des signaux de bonne qualité, la fréquence d'émission des sources est stabilisée en phase par un dispositif comprenant deux étages [fig. 3]. Le premier étage est constitué d'un carcinotron Varian (4-8 GHz) stabilisé en phase par un synchrocrateur Schomandl sur une fréquence harmonique d'un synthétiseur Rhode et Schwartz (X. U.C.) piloté par un signal de référence (5 MHz). Le klystron est alors asservi en phase par un second synchrocrateur Schomandl sur l'une des fréquences harmoniques issue du carcinotron du premier étage.

Au moyen de cette stabilisation, la fréquence du klystron peut être wobulée de différentes façons :

- soit au niveau du synthétiseur Rhode et Schwartz, par addition d'un interpolateur wobulable,
- soit par l'intermédiaire de la fréquence de référence du synchrocrateur Schomandl du premier ou du second étage.

La stabilité relative est d'autant meilleure que l'interpolateur wobulable interopère avec un ras d'énergie plus faible car, celle-ci est interpolée par un ras d'énergie plus élevée.

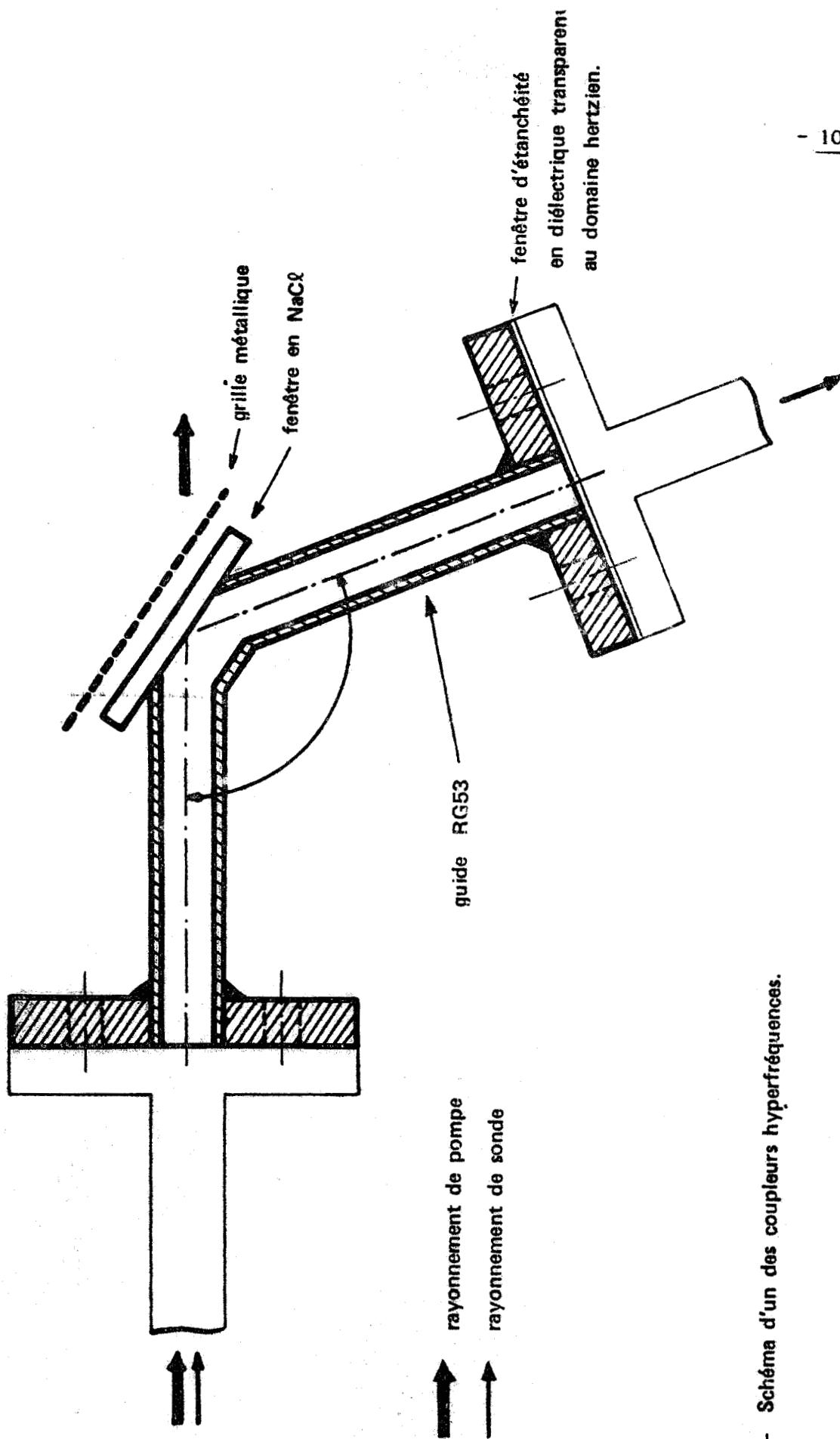


Figure : 2 - Schéma d'un des coupleurs hyperfréquences.



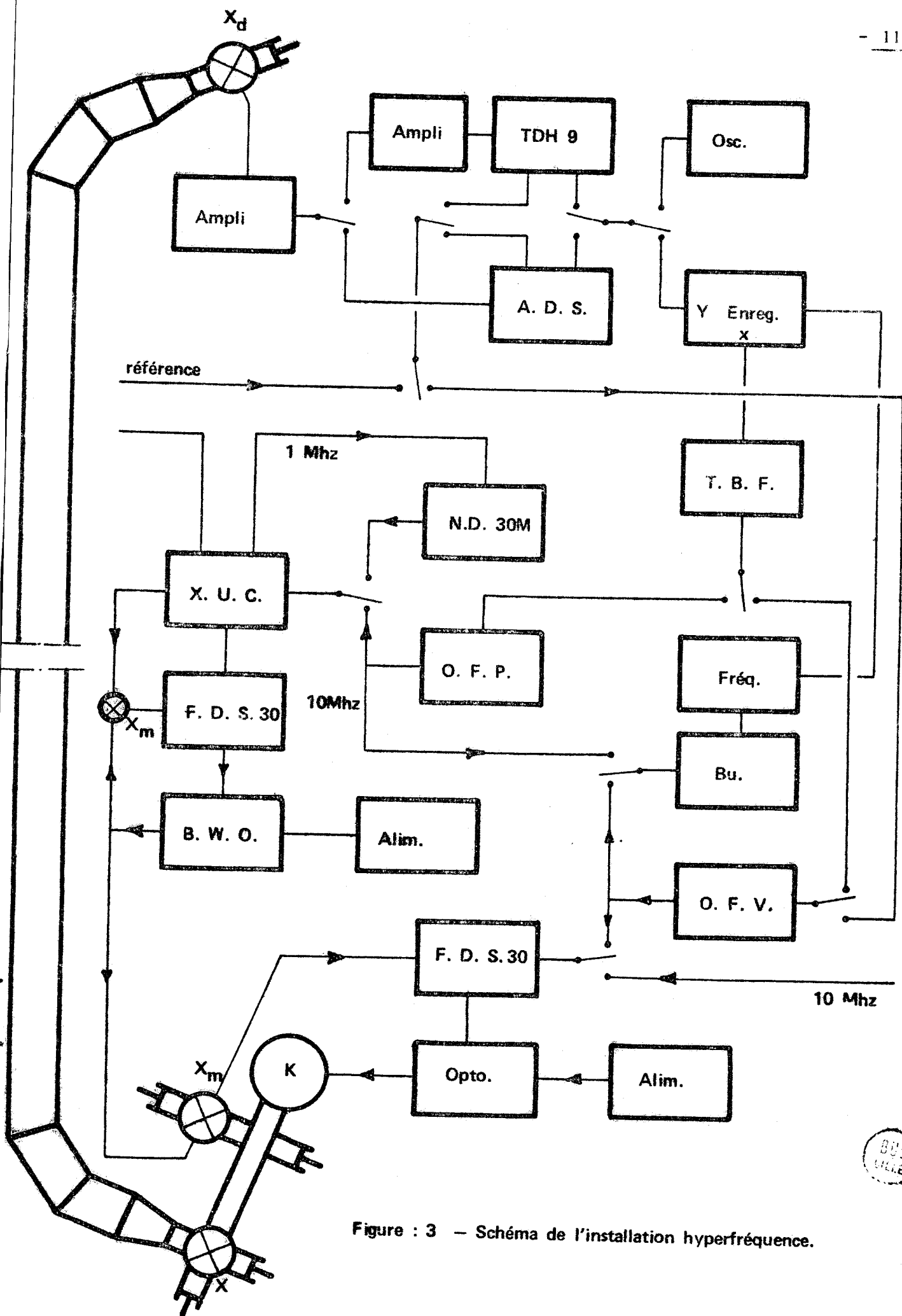


Figure : 3 - Schéma de l'installation hyperfréquence.

Légende de la figure 3

A.D.S. : Amplificateur à détection synchrone
Alim. : Alimentation
Ampli : Amplificateur
Bu. : Adaptateur pour levée de plume de table traçante
B.W.O. : Carcinotron
Enreg. : Table traçante X, Y
F.D.S. 30 : Synchrimateur Schomanld
Freq. : Fréquencemètre
K. : Klystron
N.D. 30 M : Synthétiseur 20-30 MHz
O.F.P. : Oscillateur à fréquence programmable
Opto. : Transmission opto-électronique
Osc. : Oscilloscope
T.B.F. : Générateur de fonctions très basse fréquence
T.D.H.9 : Waveform Eductor
X : Multiplicateur de fréquence
X d : Cristal détecteur
X m : Cristal mélangeur
X.U.C. : Synthétiseur 470 - 1000 MHz

La stabilité relative est d'autant meilleure que l'interpolateur wobulaire intervient dans l'asservissement avec un rang d'harmonique plus faible car seule la fréquence de cet interpolateur n'est pas synthétisée.

Suivant le type d'expérience, la stabilisation est utilisée de différentes manières. Les signaux hyperfréquences détectés peuvent être traités, après amplification, par démodulation synchrone à la fréquence de commutation de la puissance de pompe. Le spectre hyperfréquence peut alors être balayé en fréquence et nous obtenons les modifications d'intensité des transitions hyperfréquences observées. L'utilisation d'un échantillonneur (Waveform eductor TDH.9), nous permet d'observer soit les temps de montée des signaux lorsque le rayonnement laser est appliqué, soit les raies très faibles et leurs modifications en échantillonnant sur une demi-période de wobulation de la source hyperfréquence {9}.

Pour effectuer le relevé de certains spectres microondes par une technique de double modulation, un signal de référence de fréquence 25 KHz (ou 50 KHz) issu de la détection synchrone wobule la fréquence voisine de 10 MHz de l'O.F.V. [fig. 3] qui fournit la référence du synchrimateur qui stabilise le klystron. Une wobulation à 25 KHz (ou 50 KHz) de la fréquence d'émission de la source est ainsi obtenue.

Après détection, le signal est amplifié sélectivement puis traité par démodulation synchrone. Un balayage lent de la fréquence klystron réalisé au niveau du synthétiseur Rhode et Schwartz permet l'enregistrement des spectres.

RESULTATS EXPERIMENTAUX.

Les premiers résultats sont obtenus avec les émissions laser P.10, P.38 et R.14. La transition de rotation $J = 3 \rightarrow 4$ à 76 GHz est sondée grâce à un klystron fonctionnant dans son mode fondamental et qui peut être balayé sur toute la gamme nécessaire. La pression du gaz est maintenue suffisamment basse (de l'ordre de 20 à 30 mT) pour éviter l'apparition du phénomène non sélectif. Pour observer les variations d'intensité des transitions $J = 3 \rightarrow 4$, le rayonnement laser est modulé par tout ou rien (§ I-2). Le signal hyperfréquence détecté en bout de cellule est traité, après amplification, par démodulation synchrone à la fréquence de commutation de la puissance infrarouge. Nous obtenons ainsi la différence entre l'absorption en présence de pompage laser et l'absorption en son absence. La gamme de fréquence hertzienne couverte, comprise entre 75,800 et 76,700 GHz, correspond aux domaines des spectres de rotation $J = 3 \rightarrow 4$ de l'état fondamental et des états excités $\bar{\nu}_3 = 1$, $\bar{\nu}_6 = 1$, $\bar{\nu}_2 = 1$, $\bar{\nu}_5 = 1$ des deux variétés isotopiques du CH_3Br [fig. 10]. Seuls avaient déjà été identifiés les spectres de rotation des deux espèces isotopiques dans l'état fondamental de vibration.

En fonction des raies laser utilisées, les signaux que l'on observe diffèrent totalement. De manière générale, ils apparaissent par groupe et ces groupes correspondent apparemment aux spectres de rotation de certains états de vibration. Nous en avons reproduit les principales parties [fig. 4 à 9].

- les figures 4 et 5 ont été obtenues avec l'émission P.10,
- les figures 6 et 7 ont été obtenues avec l'émission P.38, et
- les figures 8 et 9 ont été obtenues avec l'émission R.14.

Certaines raies de l'état fondamental de l'espèce 81 augmentent lorsque le gaz est irradié par l'émission P.10 alors que d'autres transitions appartenant à ce même état fondamental de vibration diminuent [fig. 4]. Les augmentations se situent sur les raies $K=0$ les plus intenses. Les diminutions sont nettement moins intenses et apparaissent sur des raies pour lesquelles $K=3$ [fig. 4]. Aux environs de 75 950 MHz, d'autres signaux positifs et négatifs (respectivement augmentations et diminutions d'absorption en présence de laser) apparaissent [fig. 5]. Les raies correspondantes ne peuvent appartenir à l'état fondamental des espèces 79 et 81. Les positions relatives des raies $K=0$ des spectres de rotation $J = 3 \rightarrow 4$ dans les états de vibration obtenues à partir d'autres travaux [27] ont été reportées sur

la figure [10]. D'après ce graphe, les modifications d'absorption peuvent être attribuées à des transitions de l'état $v_6 = 1$ du $\text{CH}_3^{81}\text{Br}$ ou de l'état $v_3 = 1$ du $\text{CH}_3^{79}\text{Br}$.

Avec l'émission P.38, nous avons obtenu deux groupes de signaux. Le premier [fig. 6] est situé aux environs de 76,250 GHz et traduit des diminutions d'intensité des transitions qui appartiennent à l'état fondamental de vibration de l'espèce 81. Le second groupe [fig. 7] correspond à des augmentations d'absorption et apparait vers les basses fréquences à 75,980 GHz.

Avec l'émission R.14, nous avons obtenu dans les mêmes domaines de fréquence des signaux similaires quoique d'amplitude beaucoup plus faible [reproduit en partie fig. 8]. Par contre, d'autres modifications plus importantes, qui sont positives et négatives, apparaissent respectivement vers 75,270 GHz [fig. 8] et vers 76,530 GHz [fig. 9] et cette dernière fréquence coïncide avec celle des raies de l'état fondamental de l'espèce 79. Nous allons essayer d'interpréter l'ensemble de ces résultats.

I.-4. INTERPRETATION PRELIMINAIRE.

Résultats obtenus avec l'émission P.10.

En ce qui concerne l'état fondamental, les deux augmentations d'intensité les plus importantes affectent les quatre composantes $\Delta F = +1$; ces composantes sont non résolues deux à deux.

Les variations d'intensité sont bien expliquées par l'hypothèse faite précédemment ; à savoir que le niveau supérieur $J=4, K=0$ qui est plus proche du niveau $J=7, K=0$ (niveau inférieur de la transition de pompe) est dépeuplé plus fortement que le niveau $J=3, K=0$. Par contre, les diminutions observées sur les transitions $K=3$ n'avaient jamais été mises en évidence auparavant.

L'autre groupe de signaux observés vers les plus basses fréquences peut être attribué à des transitions de l'état $v_3 = 1$ ou bien à des transitions de l'état de vibration $v_6 = 1$. Cette dernière hypothèse est plus probable car la coïncidence infrarouge a lieu avec une transition de la bande v_6 du CH_3Br .

Résultats obtenus avec la raie P.38.

Pour cette émission laser, la raie infrarouge en coïncidence n'est pas identifiée. Les diminutions d'intensité enregistrées [fig. 6] affectent des raies de l'état fondamental de vibration de l'espèce 81. Les augmentations d'intensité [fig. 7] sont situées soit sur des transitions de l'état $v_3 = 1$ de l'espèce 79, soit sur des transitions de l'état de vibration $v_6 = 1$ de l'espèce 81. Si on fait cette dernière hypothèse, alors seules les transitions de l'espèce 81 sont concernées par le pompage. De plus, nous pouvons noter que les intensités des transitions qui sont modifiées par le pompage sont réduites si elles appartiennent à l'état fondamental et augmentées si elles appartiennent à l'état excité. Ces modifications ont donc un sens qui est le même que celui dû à un chauffage du gaz. Néanmoins, nous devons écarter cette hypothèse pour plusieurs raisons :

- seule l'espèce 81 est affectée.
- uniquement quelques raies de l'état fondamental sont modifiées en intensité.
- la pression du gaz lors des expériences avec la raie d'émission P.38 est de l'ordre de 30 mT, pression voisine de celle utilisée lors des enregistrements avec l'émission P.10 et nous n'avons observé aucun phénomène de chauffage avec cette dernière.

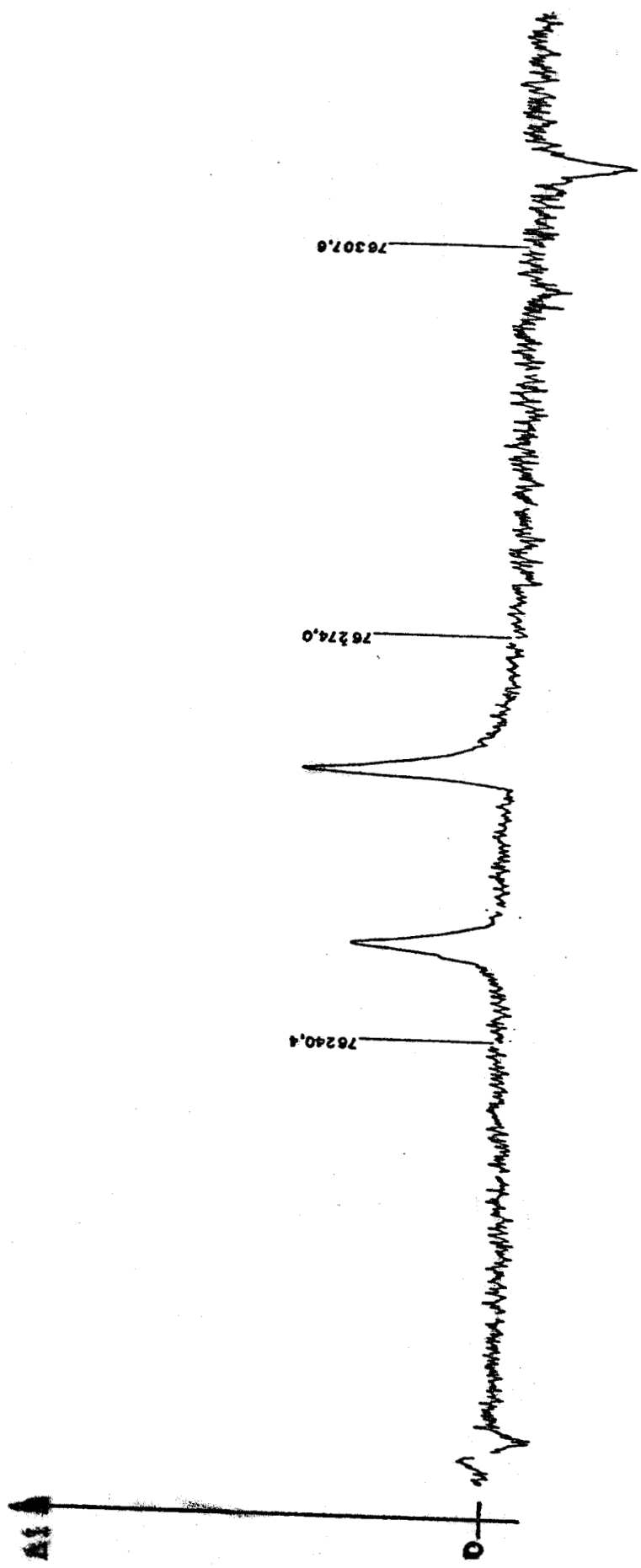


Figure : 4 - Modifications d'intensité des transitions de l'état fondamental de vibration du $\text{CH}_3^{81}\text{Br}$ obtenues avec l'émission P10 .



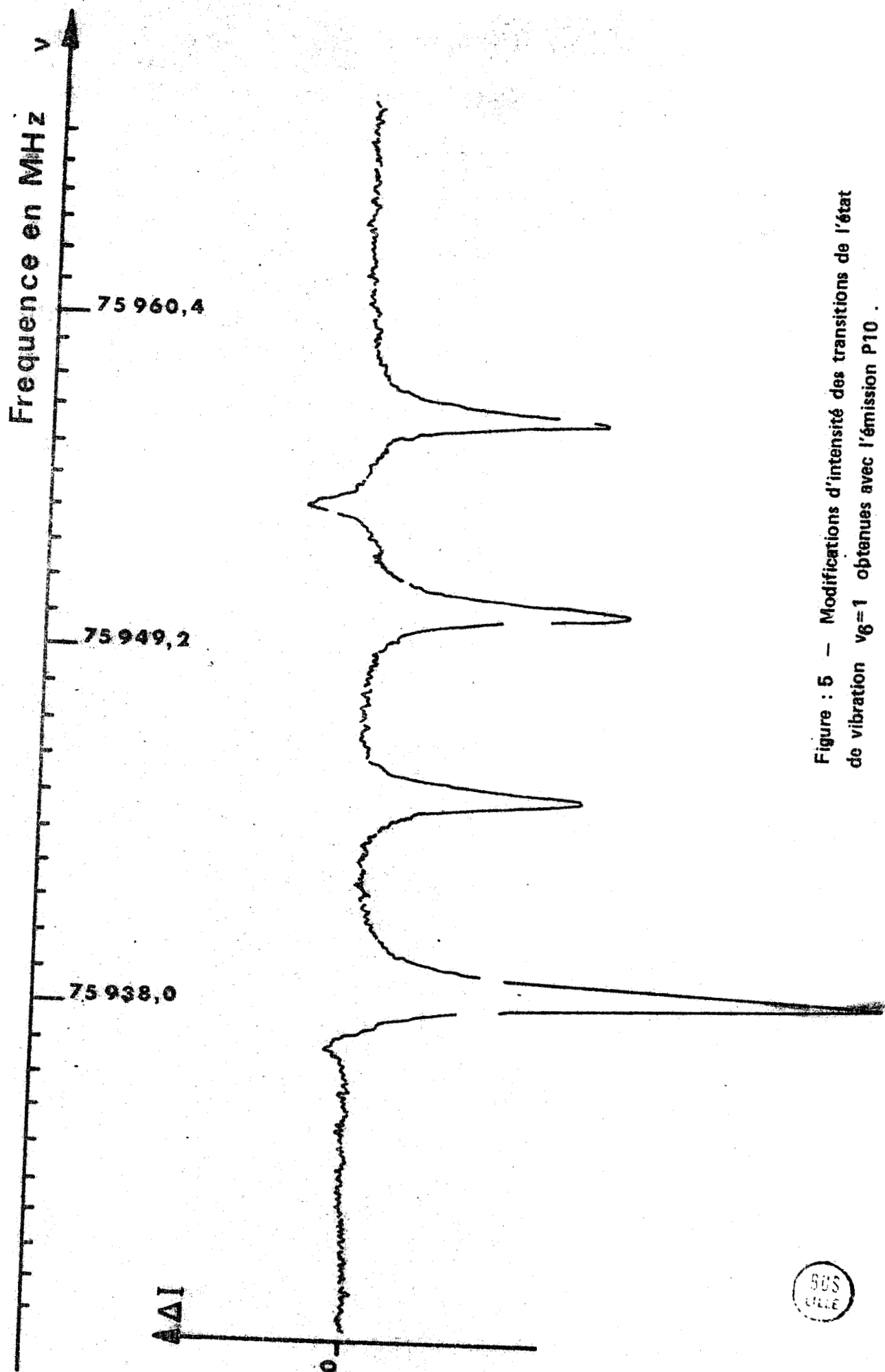


Figure : 5 - Modifications d'intensité des transitions de l'état de vibration $v_g=1$ obtenues avec l'émission P10 .



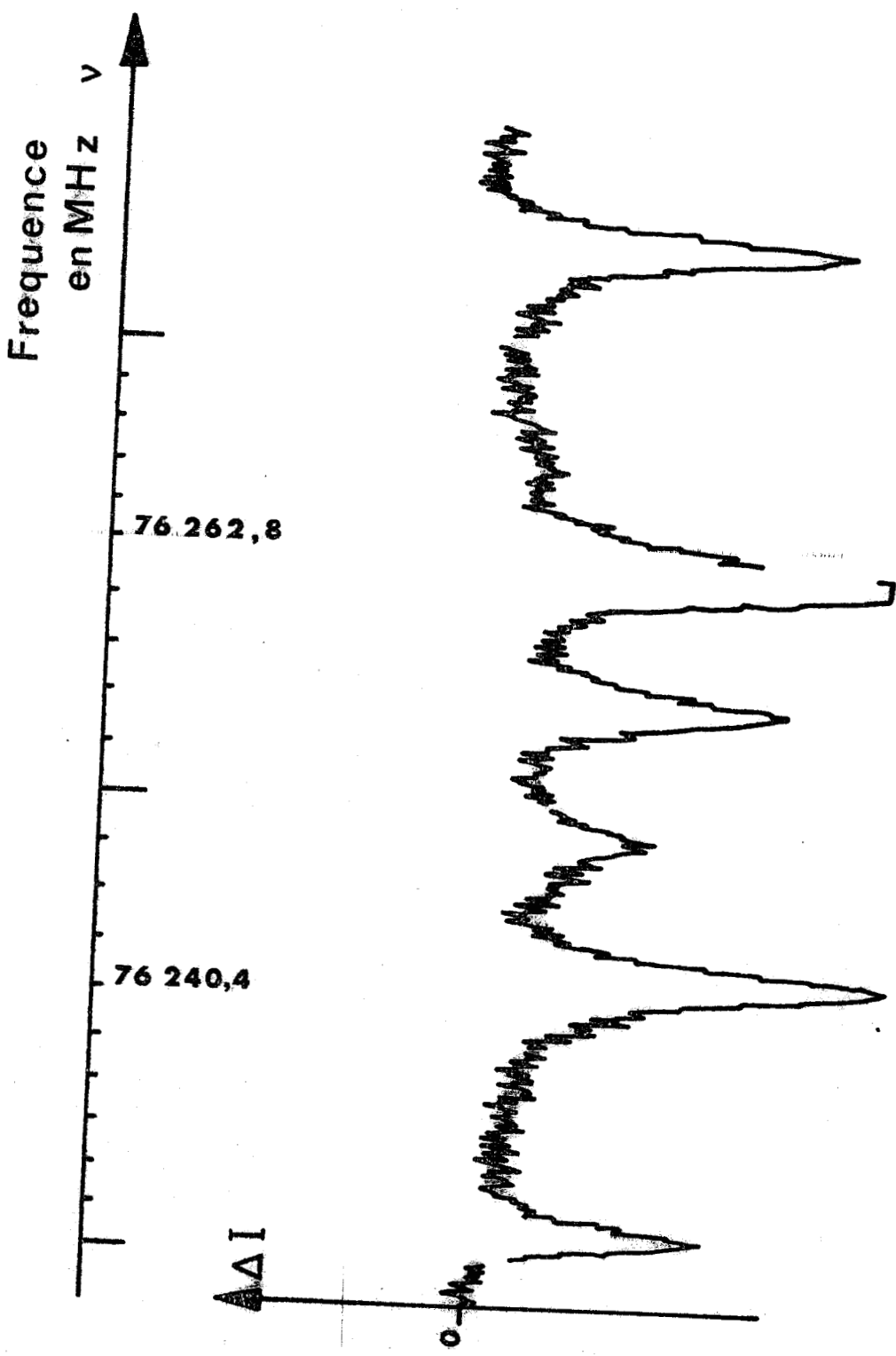


Figure : 6 -- Modifications d'intensité des transitions de l'état fondamental obtenues pour l'émission P38.



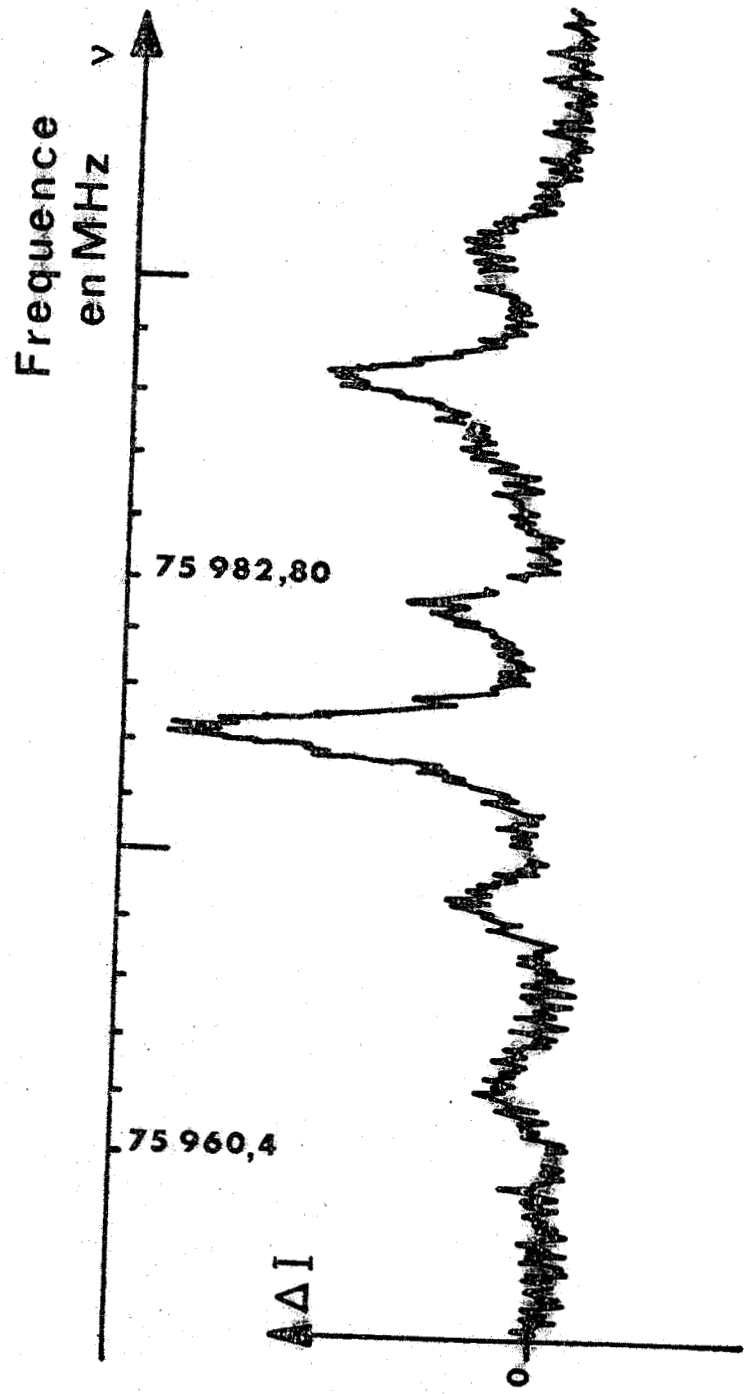


Figure : 7 - Modifications d'intensité des transitions de l'état de vibration $v_6=1$ obtenues pour l'émission P38.



Résultats obtenus avec l'émission R.14.

Les plus importantes modifications d'absorption affectent les transitions de l'espèce 79 ; le pompage principal s'effectue cette fois sur cette espèce isotopique et les différentes hypothèses émises précédemment (avec l'émission P.38) restent valables mais concernent bien sûr maintenant l'espèce 79. Par contre, deux possibilités sont offertes pour rendre compte des modifications des transitions de l'espèce 81. Ces signaux peuvent être dus :

- soit à des phénomènes de collision entre molécules d'espèces isotopiques différentes. Notons que ce phénomène n'a pas été observé, malgré des conditions expérimentales similaires, avec les pompages procurés par les émissions P.10 et P.38, pour lesquels seule une espèce isotopique est affectée.

- soit à un second pompage procuré par une transition infrarouge de l'espèce 81 qui serait aussi en résonance avec l'émission R.14. Ce pompage serait beaucoup moins efficace que le précédent car les signaux obtenus sur l'espèce 81 sont plus faibles que ceux relatifs à l'espèce 79.

Cette confrontation entre les résultats expérimentaux préliminaires et les idées de base dégagées d'une étude précédente [25] est limitée pour différentes raisons :

- Les transitions de l'état $v_6 = 1$ ne sont pas identifiées. Une étude de ces transitions s'impose puisqu'il est fort probable, étant donné la fréquence de pompage, que des transitions hertziennes situées vers 1000 cm^{-1} soient affectées.

- Les transitions infrarouges en résonance avec les émissions laser R.14 et P.38 ne sont pas identifiées.

- Le domaine de fréquence sondé doit être élargi à d'autres transitions $J \rightarrow J+1$ pour obtenir une vue plus complète des phénomènes en jeu.

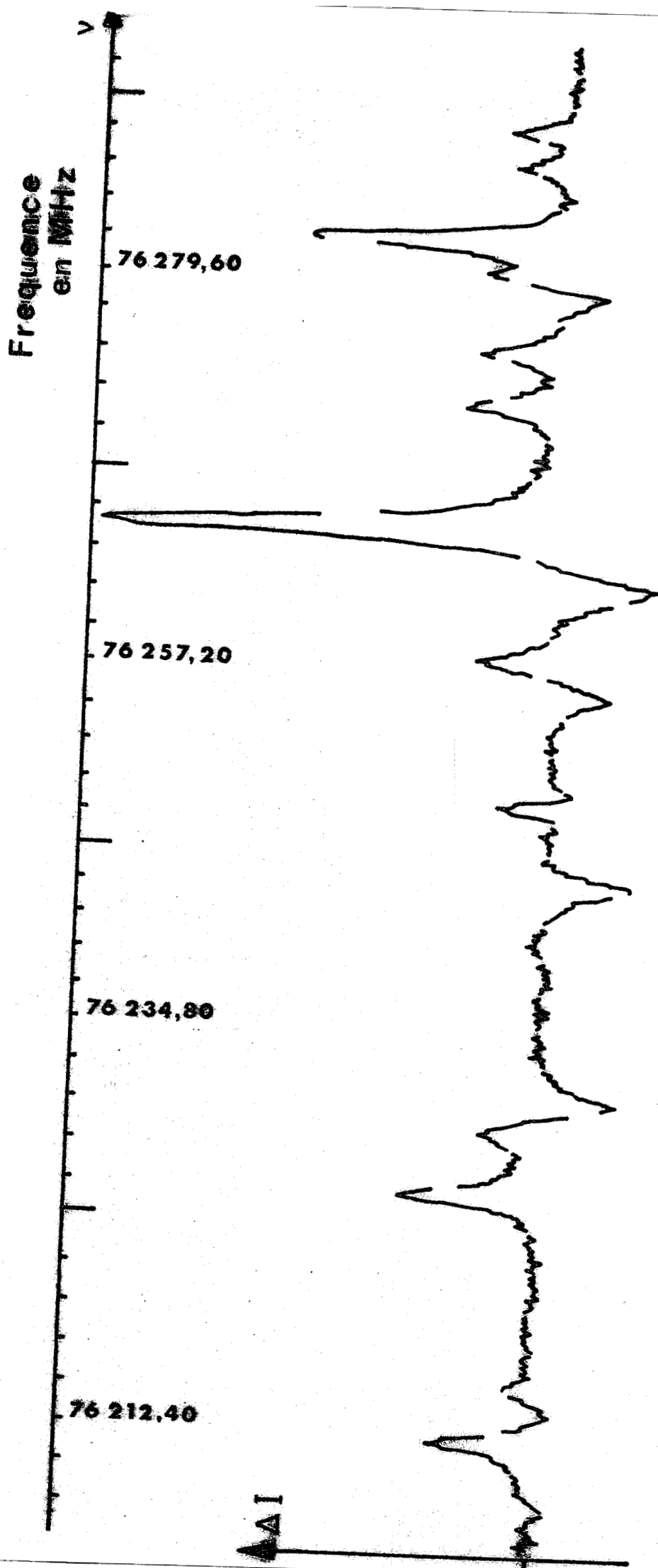


Figure : 8 - Modifications d'intensité des transitions de l'état fondamental de l'espèce 81 et de l'état de vibration $\nu_6=1$ de l'espèce 79 obtenues avec l'émission R 14.



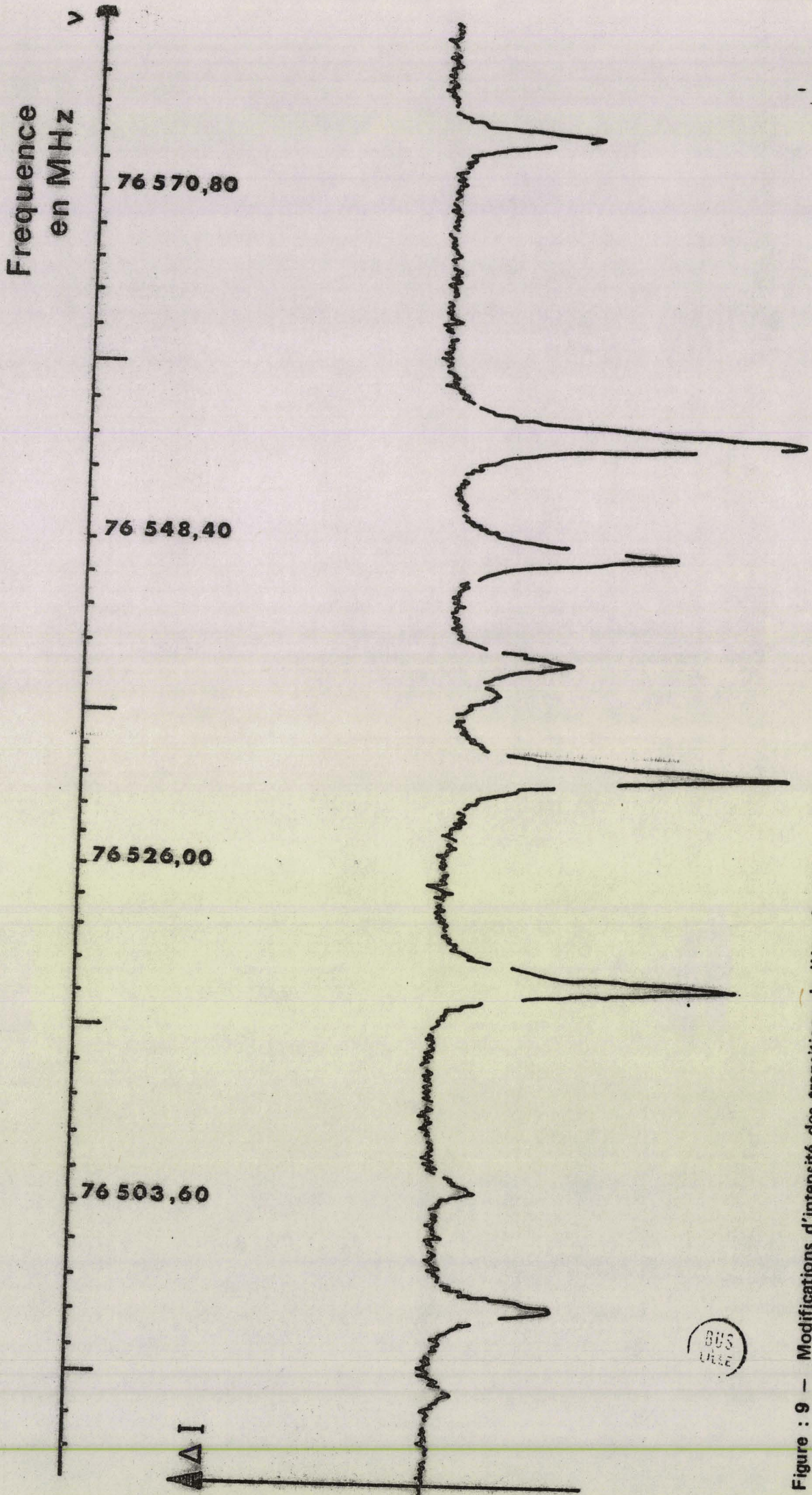


Figure : 9 - Modifications d'intensité des transitions de l'état fondamental de l'espèce 79 obtenues pour l'émission R 14.

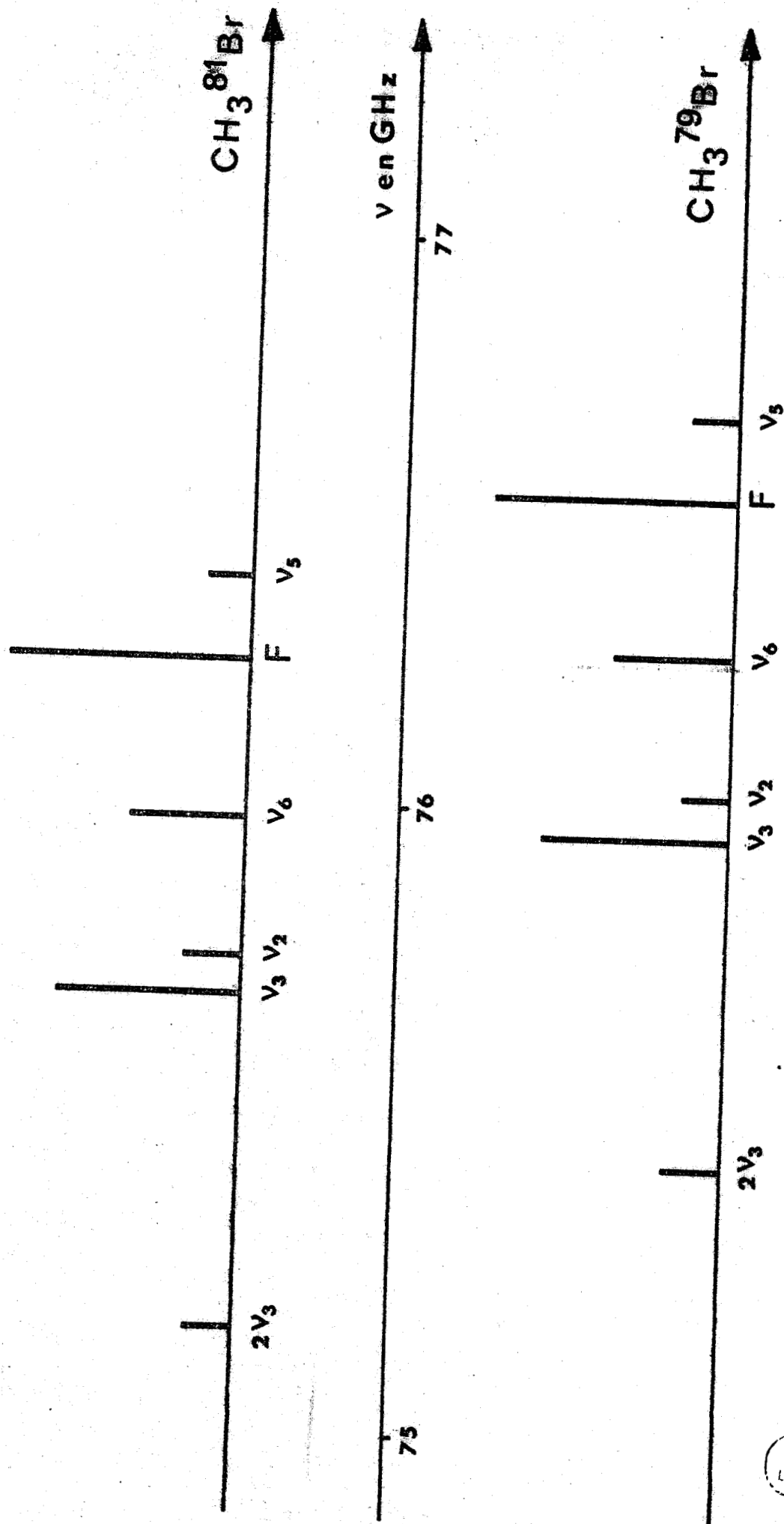


Figure : 10 - Disposition des transitions de rotation $J=3 \rightarrow 4, K=0$ de différents états de vibration.

5. ETUDE DU SPECTRE DE ROTATION

I.-5.1. Position du problème.

Afin de poursuivre l'étude entreprise, il s'avère indispensable d'identifier les transitions de rotation du CH_3Br appartenant à l'état $v_6 = 1$. Nous nous limiterons à l'espèce 81 du CH_3Br car celle-ci est affectée par les trois émissions laser.

Le but poursuivi n'est pas d'accéder aux constantes de rotation avec une très grande précision ni d'étudier en détail l'interaction rotation-vibration mais de pouvoir identifier avec certitude les transitions perturbées par la présence du rayonnement de pompe. Pour cette raison, nous nous sommes limités aux relevés des spectres des transitions $J = 3 \rightarrow 4$, $J = 9 \rightarrow 10$ et $J = 11 \rightarrow 12$ de l'état excité $v_6 = 1$ pour déterminer les constantes utiles à la reconstitution de toutes les transitions $J \rightarrow J+1$. Le choix des transitions $J = 3 \rightarrow 4$, $J = 9 \rightarrow 10$ et $J = 11 \rightarrow 12$ a été dicté par les conditions expérimentales et par le souci d'obtenir, après reconstitution totale du spectre, une identification aisée des transitions modifiées par le rayonnement de pompe. L'enregistrement des raies a été réalisé par une technique de double modulation sur le spectromètre hertzien de l'installation décrite précédemment.

La figure [11] représente une partie de l'enregistrement effectué sur la transition $J = 11 \rightarrow 12$.

Deux klystrons employés soit directement, soit associés à des multiplicateurs de fréquence ont permis de couvrir les fréquences de :

75 910 MHz à 76 030 MHz pour la transition $J = 3 \rightarrow 4$,
189 720 MHz à 189 900 MHz pour la transition $J = 9 \rightarrow 10$
et de 227 480 MHz à 228 090 MHz pour la transition $J = 11 \rightarrow 12$

Le gaz utilisé comprend les deux molécules qui correspondent aux deux espèces isotopiques du brome ^{79}Br et ^{81}Br . Celles-ci sont naturellement présentes à 50,5 et 49,5 % respectivement. Nous obtenons donc simultanément les spectres de rotation des deux variétés.

2F'' → 2F', K, |K-2|

ν
en MHz

227877,3

227865,6

227860,9

227853,9

21 → 23	2	1
23 → 25	2	1
19 → 21	2	1
25 → 27	2	1
19 → 21, 21 → 23	0	1
23 → 25, 25 → 27	0	1

21 → 23	3	2
23 → 25	3	2

19 → 21	3	2
21 → 23	1	2
25 → 27	3	2
19 → 21	1	2
23 → 25	1	2
25 → 17	1	2

21 → 23	4	3
23 → 25		

21 → 23	2	3
25 → 27	4	3
19 → 21		
23 → 25	2	3
19 → 21	2	3
25 → 27	2	3

Figure : 11 - Partie du spectre du CH₃⁸¹Br dans l'état $\nu_6 = 1$, transition $J = 11 \rightarrow 12$, obtenu par la technique de double modulation.



Sur la figure [10], nous avons reporté les positions des raies $K = 0$ des transitions $J = 3 \rightarrow 4$ pour les différents états de vibration en utilisant les constantes publiées par MORINO et HIROSE [27] et déduites des spectres des transitions $J = 0 \rightarrow 1$ et $1 \rightarrow 2$. Les composantes de la transition $J = 3 \rightarrow 4$ de l'état $\nu_6 = 1$ du $\text{CH}_3^{79}\text{Br}$ et celles de l'état fondamental du $\text{CH}_3^{81}\text{Br}$ sont situées à des fréquences très voisines [fig. 10]. Il en est de même pour les composantes de l'état $\nu_6 = 1$ du $\text{CH}_3^{81}\text{Br}$ et celles de l'état $\nu_3 = 1$ du $\text{CH}_3^{79}\text{Br}$. L'état $\nu_3 = 1$ est d'énergie plus faible que l'état $\nu_6 = 1$ (611 cm^{-1} contre 952 cm^{-1}) [28, 29], ses raies sont donc plus intenses. Puisque les spectres des deux espèces apparaissent simultanément, pour identifier les composantes de l'état $\nu_6 = 1$ du $\text{CH}_3^{81}\text{Br}$, il sera nécessaire d'étudier auparavant celles de l'état $\nu_3 = 1$ du $\text{CH}_3^{79}\text{Br}$.

1.-5.2. Rappel sur le spectre de l'état fondamental.

La molécule de CH_3Br est une toupie symétrique allongée possédant un axe de symétrie d'ordre 3 défini par les atomes de carbone et de brome [fig. 12]. Les deux isotopes ^{79}Br et ^{81}Br ont un spin nucléaire qui vaut $3/2$ [30].

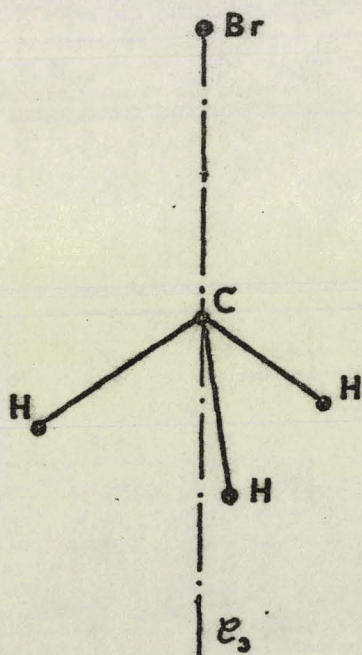


Figure : 12

Les règles de sélection pour les transitions de rotation pure sont :

$$\Delta J = +1 ; \Delta K = 0$$

En présence de spin nucléaire, le moment cinétique total F est obtenu par addition du spin nucléaire I et du moment cinétique de rotation J . Les règles de sélection sont alors :

$$\Delta F = \pm 1, 0.$$

L'aspect du spectre de rotation est caractéristique de ceux des toupies symétriques. Toutefois, la particularité se trouve ici dans la structure quadripolaire. C'est ce point que nous détaillerons.

Le spin nucléaire du brome valant 3/2, chacune des transitions $J \rightarrow J+1$ pour laquelle $J > 1$ donne lieu à quatre composantes correspondant à $\Delta F = +1$, trois à $\Delta F = 0$ et deux à $\Delta F = -1$.

La fréquence d'une transition de rotation de l'état fondamental est donnée par {30}

$$\nu(J+1, K, F' \leftarrow J, K, F) = 2B_o^{xx}(J+1) - 4D_J^2 (J+1)^3 - 2D_{JK}^2 K^2(J+1) + E(Q)$$

Le premier terme de cette équation est la fréquence du rotateur rigide où B_o^{xx} est la constante de rotation dans l'état fondamental. Les second et troisième termes rendent compte des effets de la distorsion centrifuge. $E(Q)$ est la différence des énergies d'interaction quadripolaire pour chaque niveau, soit :

$$E(Q) = W_Q (J+1, K, F') - W_Q (J, K, F)$$

$W_Q (J, K, F)$, correction quadripolaire sur le niveau (J, K, F) , est donnée au premier ordre de perturbation par {31} :

$$W_Q (J, K, F) = eqQ \left[3 \frac{K^2}{J(J+1)} - 1 \right] f(I, J, F)$$

eqQ est la constante de couplage quadripolaire, $f(I, J, F)$ désigne la fonction de CASIMIR qui vaut :

$$f(I, J, K) = \frac{\frac{3}{4} C(C+1) - I(I+1) - J(J+1) - K(K+1)}{2I(2I-1)(2J-1)(2J+3)}$$

et $C = F(F+1) - I(I+1) - J(J+1)$

La constante de couplage quadripolaire eqQ de la molécule de CH_3Br est très grande : respectivement 577,1 et 481,2 MHz {27} pour les espèces 79 et 81, ce qui correspond pour les spectres étudiés, à un espacement des composantes hyperfines d'une même transition de plusieurs dizaines de megahertz. La forme de W_q fait apparaître un certain nombre de remarques quant à la disposition dans le spectre des composantes quadripolaires.

Dans le cas de transitions de rotation de faible valeur de J , la contribution de l'énergie quadripolaire aux fréquences des composantes $\Delta F = +1$ peut être du même ordre de grandeur que la constante de couplage quadripolaire eqQ ; dans ce cas, ces composantes appartenant à une même transition sont très espacées.

Pour des transitions de J fort (par exemple J de l'ordre 10) et de K faible, le changement d'énergie est beaucoup plus petit et les différentes composantes se regroupent en occupant des positions symétriques par rapport à une fréquence centrale qui correspond à celle de la transition sans structure quadripolaire. Par contre, pour des valeurs de J élevées lorsque la valeur de K augmente, les composantes quadripolaires s'écartent tout en gardant des positions symétriques par rapport à cette fréquence centrale de la raie non perturbée.

Le pointé de nombreuses transitions de l'état fondamental des deux espèces isotopiques et la détermination des constantes de rotation, de distorsion centrifuge et de couplage quadripolaire ont été publiés par MAILLARD {32}. Les résultats sont regroupés dans le tableau suivant :

	$CH_3 \text{ } ^{79}Br$	$CH_3 \text{ } ^{81}Br$
$B_{v=0}^{xx}$	9568,184	9531,831
D_J^e	0,0099	0,0098
D_{JK}^e	0,1281	0,1274
eqQ	577,59	482,38

Tableau 1 : Constantes de rotation et de distorsion centrifuge dans l'état fondamental du CH_3Br (valeurs en MHz).

A l'aide de ces paramètres, le spectre a été calculé ; les écarts entre les fréquences obtenues et les fréquences mesurées restent inférieurs à l'erreur expérimentale.

1.-5.3. Spectre de rotation de l'état de vibration $v_3 = 1$.

L'état de vibration $v_3 = 1$ est non dégénéré (symétrie A_1).
Les fréquences des transitions de rotation suivent donc la même loi que celles de l'état fondamental, à savoir :

$$\nu_{v_3=1}(J+1, K, F' \leftarrow J, K, F) = 2 B_{v_3=1}^{xx}(J+1) - 4D_J(J+1)^3 - 2D_{JK} K^2(J+1) + E(Q)$$

où $B_{v_3=1}^{xx} = B_{v=0}^{xx} - \alpha_{v_3=1}^B$

La liste des mesures expérimentales des fréquences des transitions attribuées à l'état $v_3 = 1$ figure en appendice.

Nous avons porté sur les graphes [fig. 13, 14 et 15] les fréquences des transitions $J = 3 \rightarrow 4$; $J = 9 \rightarrow 10$; $J = 11 \rightarrow 12$ en fonction de la valeur de K^2 .

Dans la formule précédente, $E(Q)$ développé au premier ordre se met sous la forme :

$$E(Q) = W_Q(J+1, K, F') - W_Q(J, K, F)$$

Nous pouvons faire apparaître explicitement la dépendance en K au moyen de la fonction de CASIMIR.

$$E(Q) = eqQ \left[\frac{3K^2}{(J+1)(J+2)} - 1 \right] f(I, J+1, F') - eqQ \left[\frac{3K^2}{J(J+1)} - 1 \right] f(I, J, F)$$

soit encore :

$$E(Q) = eqQ \left[f(I, J, F) - f(I, J+1, F') \right] + 3 eqQ K^2 \left[\frac{f(I, J+1, F')}{(J+1)(J+2)} - \frac{f(I, J, F)}{J(J+1)} \right]$$

Les fréquences peuvent se mettre sous la forme :

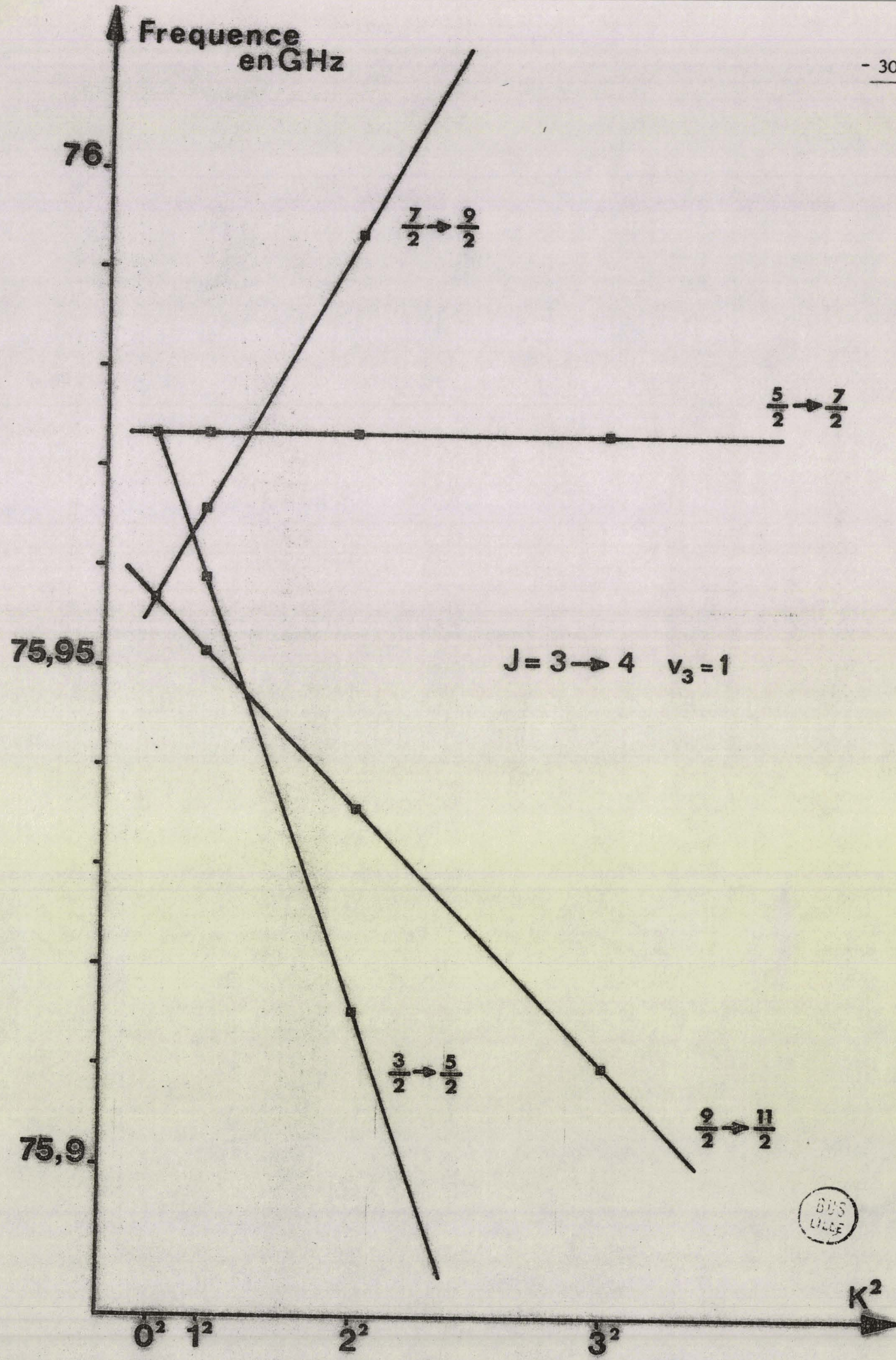


Figure : 13 - Report des pointés des fréquences des transitions $J=3 \rightarrow 4$, $v_3=1$ en fonction de K^2 .

Fréquences
en GHz

$J = 9 \rightarrow 10$

$v_3 = 1$

189,8

189,7

189,6

0 3² 4² 5² 6² 7² 8² 9² K²

Figure : 14 - Report des mesures expérimentales
des fréquences des transitions $J=9 \rightarrow 10$ de l'état $v_3=1$ en fonction de K^2 .



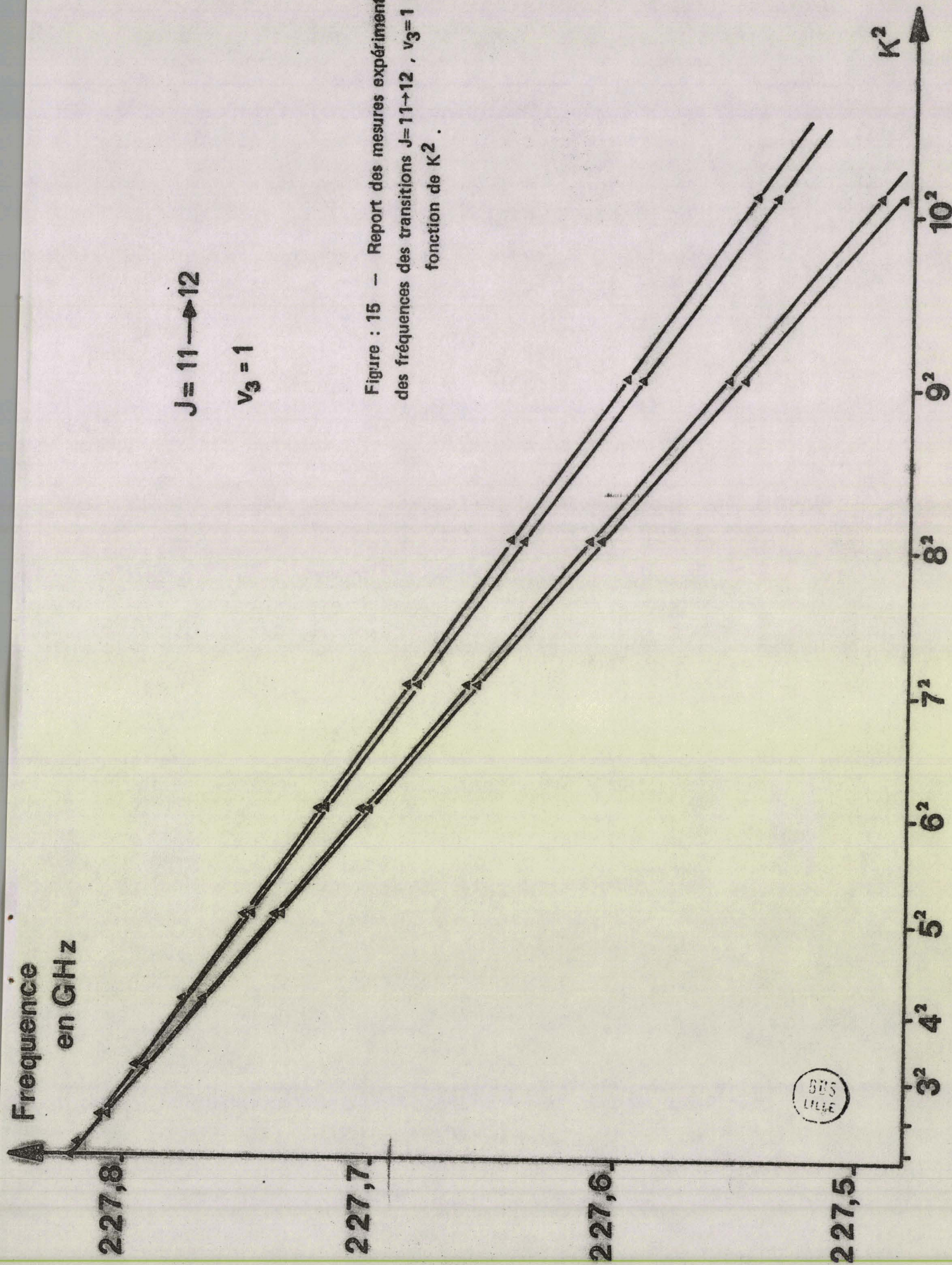


Figure : 15 - Report des mesures experimentales des fréquences des transitions $J=11 \rightarrow 12$, $v_3=1$ en fonction de K^2 .

Les fréquences peuvent se mettre sous la forme :

$$\nu_{v_3=1}(J+1, K, F' \leftarrow J, K, F) = 2B_{v_3=1}^{xx}(J+1) - 4D_J(J+1)^3 + eqQ [f(I, J, F) - f(I, J+1, F')] \\ + K^2 \left\{ - 2D_{JK}(J+1) + 3 \left[\frac{f(I, J+1, F')}{(J+1)(J+2)} - \frac{f(I, J, F)}{J(J+1)} \right] \right\}$$

Les fréquences sont proportionnelles à K^2 . Pour chaque transition $J \rightarrow J+1$, nous obtenons donc un réseau de droites dont chacune correspond à une transition $F \rightarrow F'$. Seules les transitions $\Delta F = +1$ ont été reportées sur les graphes, nous n'obtenons ainsi que quatre droites. Les paramètres sont déterminés à l'aide du programme de calcul utilisé pour l'état fondamental ; ils figurent dans le tableau suivant :

$\text{CH}_3 \text{ } ^{79}\text{Br}$

$B_{v_3=1}^{xx}$	9495,435
$\alpha_{v_3}^B = 1$	72,75
D_J	0,0099
D_{JK}	0,1280
eqQ	577,622

Tableau 2 : Constantes moléculaires en MHz du $\text{CH}_3 \text{ } ^{79}\text{Br}$ dans l'état $v_3 = 1$.

Les constantes déduites de cette étude diffèrent très peu de celles obtenues par MORINO et HIROSE par spectrométrie Stark sur les transitions $J = 0 \rightarrow 1, K=0$ et $J = 1 \rightarrow 2, K=0$ et 1.

Le spectre a ainsi été reconstitué avec une bonne précision : l'écart type vaut 0,16 Mhz. On peut remarquer toutefois que les écarts $F_M - F_C$

ne sont pas répartis de façon aléatoire [fig. 16]. Pour des valeurs de K faibles ($K < 4$) comme pour des valeurs de K fortes ($K > 8$), elles sont positives alors que, lorsque $4 \leq K \leq 8$, elles sont négatives. Ceci laisse supposer l'effet d'un ordre supérieur de la distorsion centrifuge ; le calcul de moindres carrés ne fait intervenir que le terme en K^2 . En tenant compte d'un effet de ce type, l'expression de la fréquence d'une transition rotationnelle de la toupie symétrique, sans structure quadripolaire, devient alors {33} :

$$\nu = 2B(J+1) - 2D_{JK}(J+1) K^2 - 4D_J(J+1)^3 + H_{JJJ}(J+1)^3 \left[(J+2)^3 - J^3 \right] + 4H_{JJK}(J+1)^3 K^2 + 2H_{JKK}(J+1) K^4$$

-L'effet observé est dû au terme H_{JJK} ; la présente étude n'est pas assez précise pour mettre en évidence les termes tels que H_{JJJ} ou H_{JJK} .

Notons encore que la valeur de H_{JJK} a été déterminée par SULLIVAN et FRENKEL {34} pour le $\text{CH}_3^{79}\text{Br}$ dans l'état fondamental ; il est probable que l'introduction de ce terme dans le calcul de moindre carré diminuera notablement l'écart-type.

1.-5.4. Spectre de rotation de l'état excité $\nu_6 = 1$.

La vibration ν_6 étant dégénérée, un moment cinétique induit par la vibration apparaît. Il se couple avec le moment cinétique de rotation autour de l'axe de la molécule. Le nombre quantique ℓ_t correspondant à cette vibration dégénérée peut prendre les deux valeurs ± 1

Les fréquences de transitions de rotation dans un état de vibration dégénéré ont été calculées par GRENIER-BESSON et AMAT {35}

$$\begin{aligned} \nu(J+1, K, \ell_t, F' \leftarrow J, K, \ell_t, F) &= 2B_{\nu}^{JK*} (J+1) - 4D_J (J+1)^3 \\ &- 2D_{JK} (J+1) (K\ell_t - 1)^2 + 2\rho^* (J+1) (K\ell_t - 1) \\ &\pm 4q_{\nu}^{\ell_t} (J+1) \quad \text{si } K\ell_t = +1 \quad (\text{ou } |K-\ell| = 0) \\ &+ \frac{4(q_{\nu}^{\ell_t})^2 (J+1)}{(K\ell_t - 1) \mu} \quad \text{si } K\ell_t \neq 1 \quad (\text{ou } |K-\ell| \neq 0) \end{aligned}$$

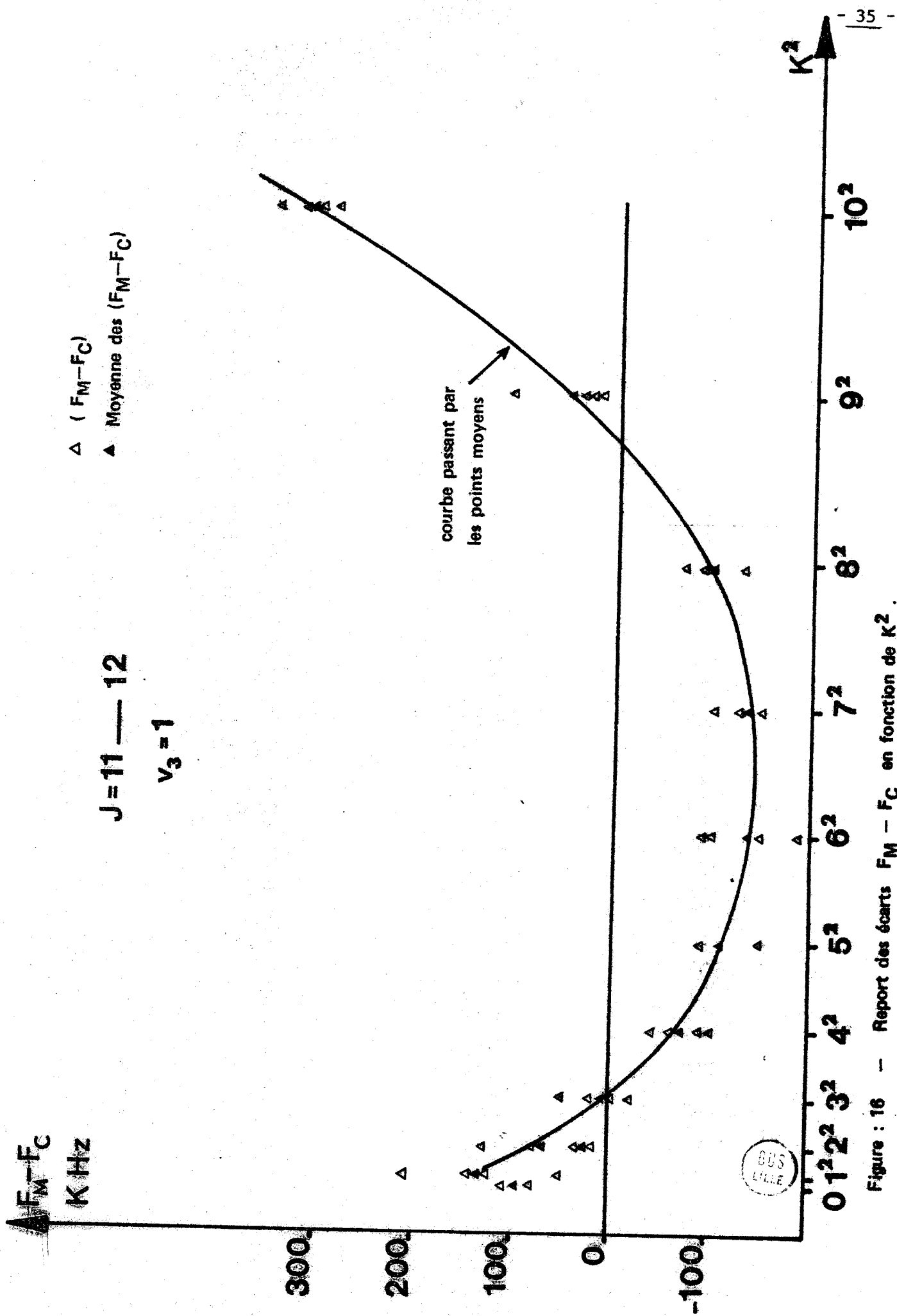


Figure : 16 - Report des écarts $F_M - F_C$ en fonction de K^2 .

avec $B_{v_t=1}^{xx*} = B_{v_6=1}^{xx} - D_{JK} + \eta_t^J - 12 \frac{(q_{12}^t)^2}{\rho}$

et $\varphi^* = \eta_t^J - 2D_{JK} - 2 \frac{(q_v^t)^2}{\mu} - 8 \frac{(q_{12}^t)^2}{\rho}$

où $\mu = B_e^{zz} - B_e^{xx} - B_e^{zz} \xi_t^z$

$\rho = B_e^{zz} - B_e^{xx} + 2B_e^{zz} \xi_t^z$

A cette expression de la fréquence, il convient d'ajouter la correction quadripolaire qui, dans le cas d'une vibration dégénérée comporte elle-même un faible terme correctif [36]. Puisque nous cherchons ici une identification des transitions et non une détermination des constantes, nous nous contenterons de l'expression générale $E(Q)$ définie précédemment.

MORINO et HIROSE [27] ont étudié le spectre de CH_3Br dans différents états excités. En ce qui concerne les spectres dans l'état de vibration dégénérée $v_6 = 1$, l'étude n'a porté que sur les transitions $J = 0 \rightarrow 1$, $K = 0$ et $J = 1 \rightarrow 2$, $K = 0, \pm 1$. Pour ces transitions particulières, les fréquences sont alors données par la relation [27] :

$$\nu(J+1, K, F' \leftarrow J, K, F) = 2B_v(J+1) - 4D_J(J+1)^3 - 2D_{JK} K^2(J+1) + E(Q) + 2(D_{JK} + D_J) \cdot (J+1) \sum_t \left[2K \xi_t^{(z)} - (\xi_t^{(z)})^2 \right] \pm E_\ell$$

où $B_v = B_e - \sum_s \alpha_s^B (v_s + \frac{d_s}{2Z}) = B_0 - \sum_s d_s^B v_s$

et $E_\ell = (v_t + 1) J(J+1) \frac{q_t}{2}$

Cette formulation est différente de celle fournie précédemment car elle n'est valable que pour les transitions $J = 0 \rightarrow 1$ et $J = 1 \rightarrow 2$, $K = 1$.

Puisque nous nous intéressons à d'autres transitions de rotation que celles de J faibles étudiées par ces auteurs, il s'avère nécessaire d'utiliser le premier formalisme et de déterminer les constantes qui le caractérisent. A cette fin, nous avons relevé les fréquences des transitions $J = 3 \rightarrow 4$, $J = 9 \rightarrow 10$, $J = 11 \rightarrow 12$ qui n'ont pas été affectées à l'état $v_3 = 1$ du $\text{CH}_3^{79}\text{Br}$. La liste des fréquences obtenues expérimentalement et attribuées à des transitions de l'état de vibration $v_6 = 1$ est reportée en appendice.

Nous avons remarqué que pour l'état excité $v_3 = 1$, la présence de la structure quadripolaire induisait une loi de variation en K^2 des fréquences des transitions observées, ceci nous a permis, à partir d'une représentation graphique, d'identifier le spectre. L'expression donnant la fréquence des raies de l'état dégénéré $v_6 = 1$ montre que l'existence d'un moment cinétique de vibration fait apparaître simultanément des termes en K^2 , $(K_t - 1)^2$ et $(K_t - 1)$, ce qui exclut maintenant une identification des transitions de cet état par la méthode graphique simple déjà employée. Notons cependant que pour des valeurs de J élevées (9 et 11 dans notre cas), les composantes de la structure quadripolaire se disposent de manière symétrique par rapport à la raie non perturbée [fig. 17]. Il est facile de regrouper celles qui correspondent à une même transition $(J, K-t) \rightarrow (J+1, K-t)$ pour obtenir la fréquence de la transition non perturbée par la structure quadripolaire. Pour chaque valeur de $(K-t - 1)$ nous avons une transition ; les transitions correspondant aux valeurs de $(K-t - 1)$ positives seront notées F^+ et celles correspondant aux valeurs négatives seront notées F^- .

Les points $\frac{F^+ + F^-}{2(J+1)}$ portés en fonction de $(K-t - 1)^2$ s'alignent sur une droite d'équation :

$$B_6^{xx*} - 2D_J (J+1)^2 - D_{JK} (K-t - 1)^2$$

Il en est de même pour les points $\frac{(F^+ - F^-) |K-t - 1|}{4(J+1)}$ portés en fonction de $(K-t - 1)^2$; l'équation de la droite étant cette fois :

$$\rho^* |K-t - 1|^2 + \frac{2(q_6^t)^2}{\mu}$$

Ces droites sont tracées à partir des données expérimentales pour la transition $J = 11 \rightarrow 12$ sur les figures [18] et [19].

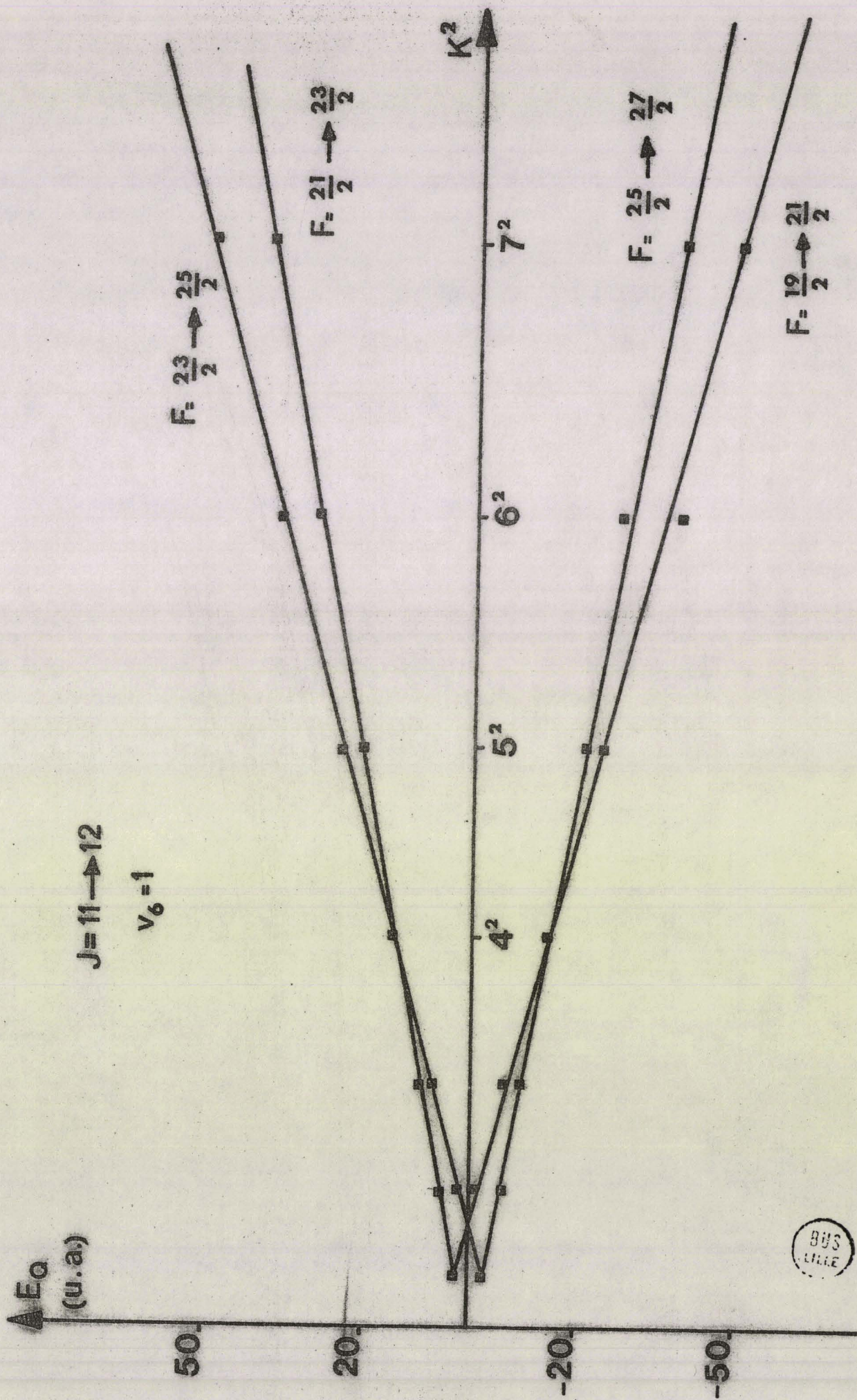


Figure : 17 — Correction de structure quadripolaire en fonction de K^2 pour la transition $J=11 \rightarrow 12$.

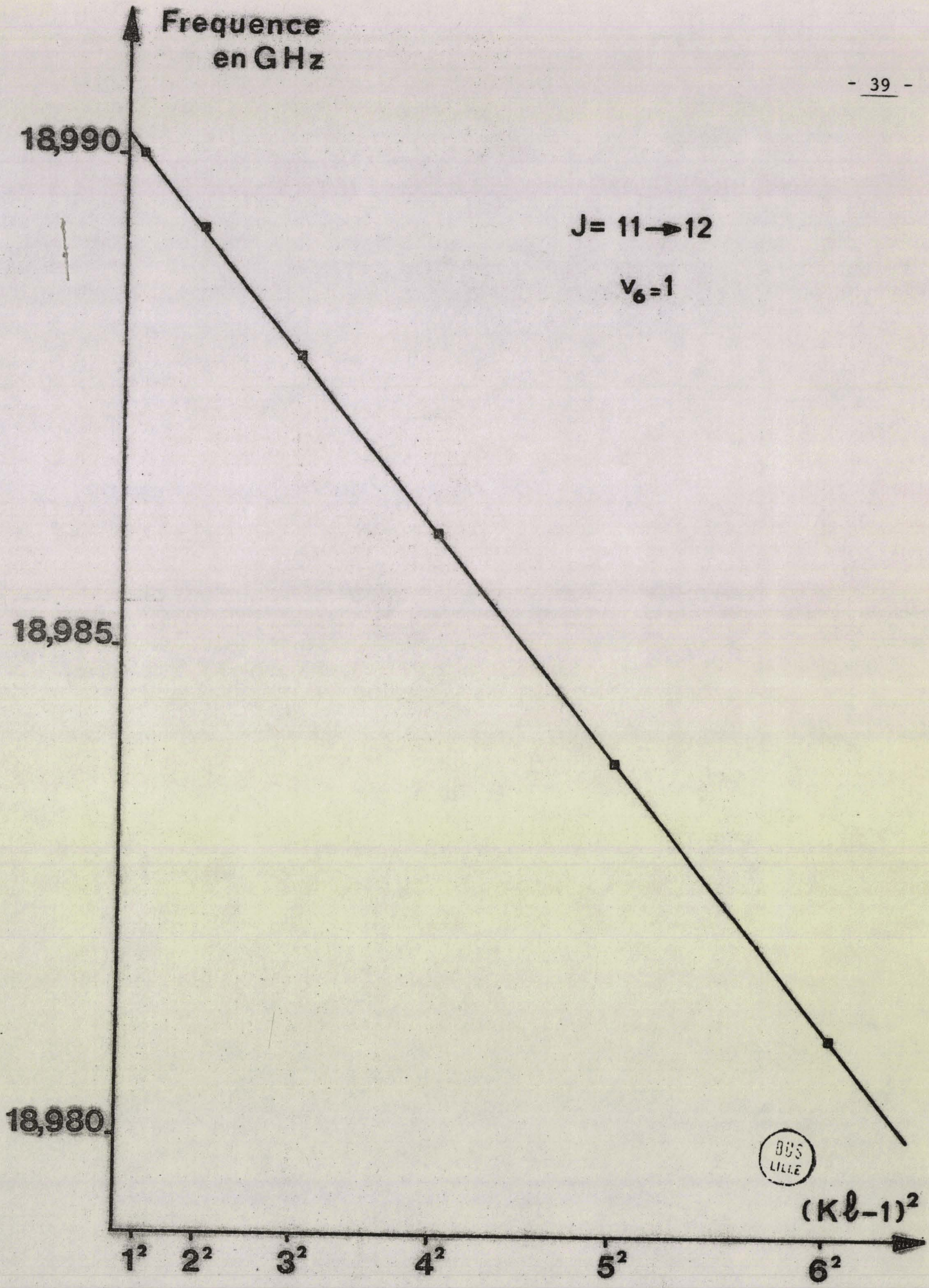


Figure : 18 - Report de la valeur $\frac{F^+ + F^-}{2(J+1)}$ pour la transition J=11→12 en fonction de (Kl-1)².

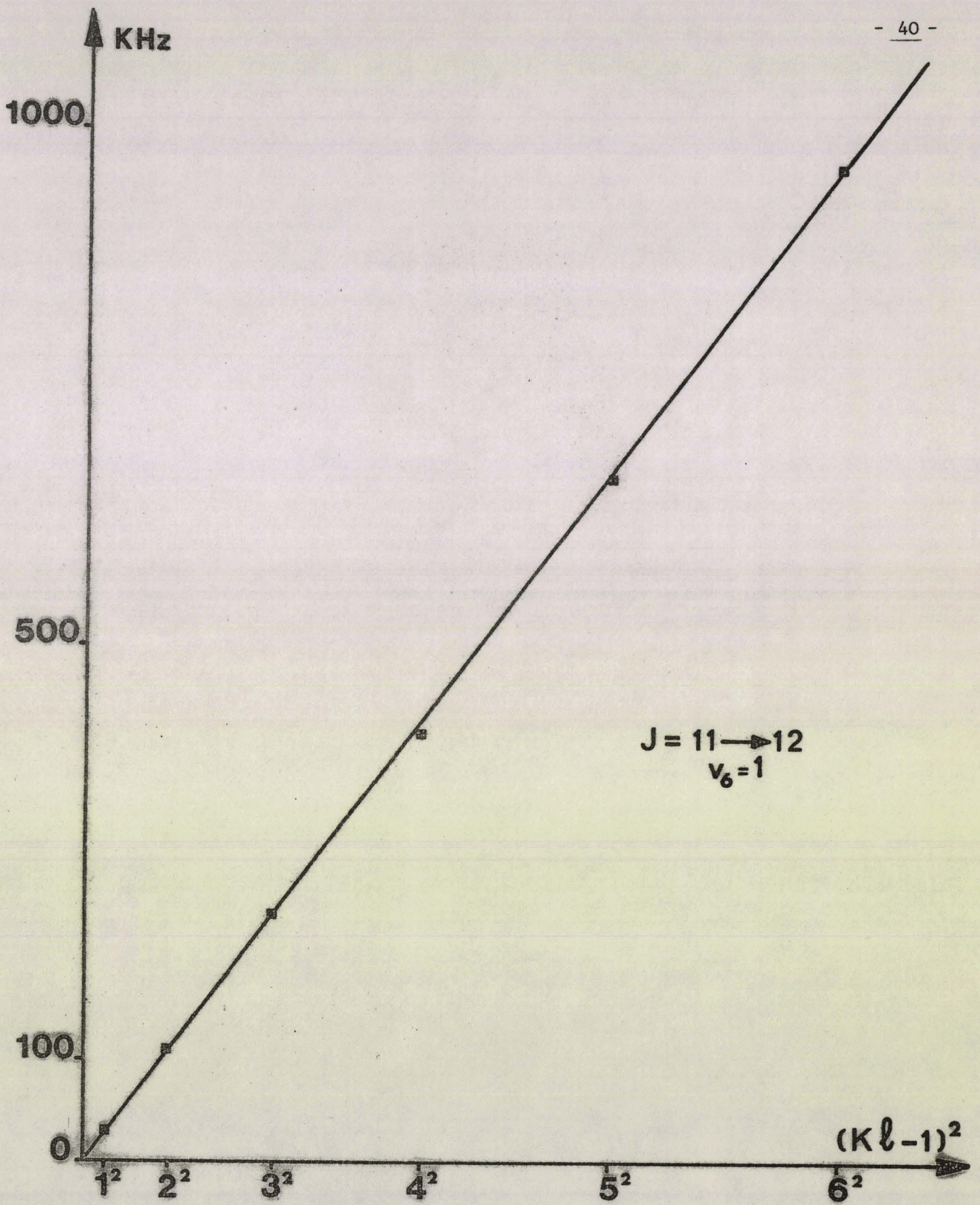


Figure : 19 - Report des valeurs $\frac{\Delta F \times |Kl-1|}{4 (J+1)}$ pour la transition $J=11 \rightarrow 12$ en fonction de $(Kl-1)^2$.

Nous nous sommes servi du programme de calcul utilisé par BAUER {37} et GODON {38} pour déterminer les différents paramètres de cet état excité $v_6 = 1$. Les résultats sont les suivants : (valeurs en MHz)

$$\begin{aligned}
 B^* &= 9497,972 \\
 D_J &= 0,009866 \\
 D_{JK} &= 0,12849 \\
 \rho^* &= 0,0263 \\
 - \frac{q_0^2}{\mu} &= 0,0000188
 \end{aligned}$$

La liste des fréquences expérimentales mais corrigées de la structure quadripolaire qui a été utilisée pour le calcul figure en appendice.

Ici encore, l'écart type qui est de 96 KHz pourrait être réduit par l'introduction d'un terme d'ordre supérieur de distorsion centrifuge.

Le dédoublement des niveaux d'énergie $K \pm 1, \ell \pm 1$ entraîne l'apparition d'un doublet de type ℓ séparé en fréquence de $\Delta F = 8|q_6^t| (J+1)$. Ce doublet n'a pas été introduit dans le programme de calcul ; le coefficient $|q_6^t|$ a été déterminé séparément pour chaque valeur de J . Les valeurs obtenues (en Mhz) sont les suivantes :

J+1	4	6	7	10	
$ q_6^t $	2,227	2,2246	2,2252	2,2228	

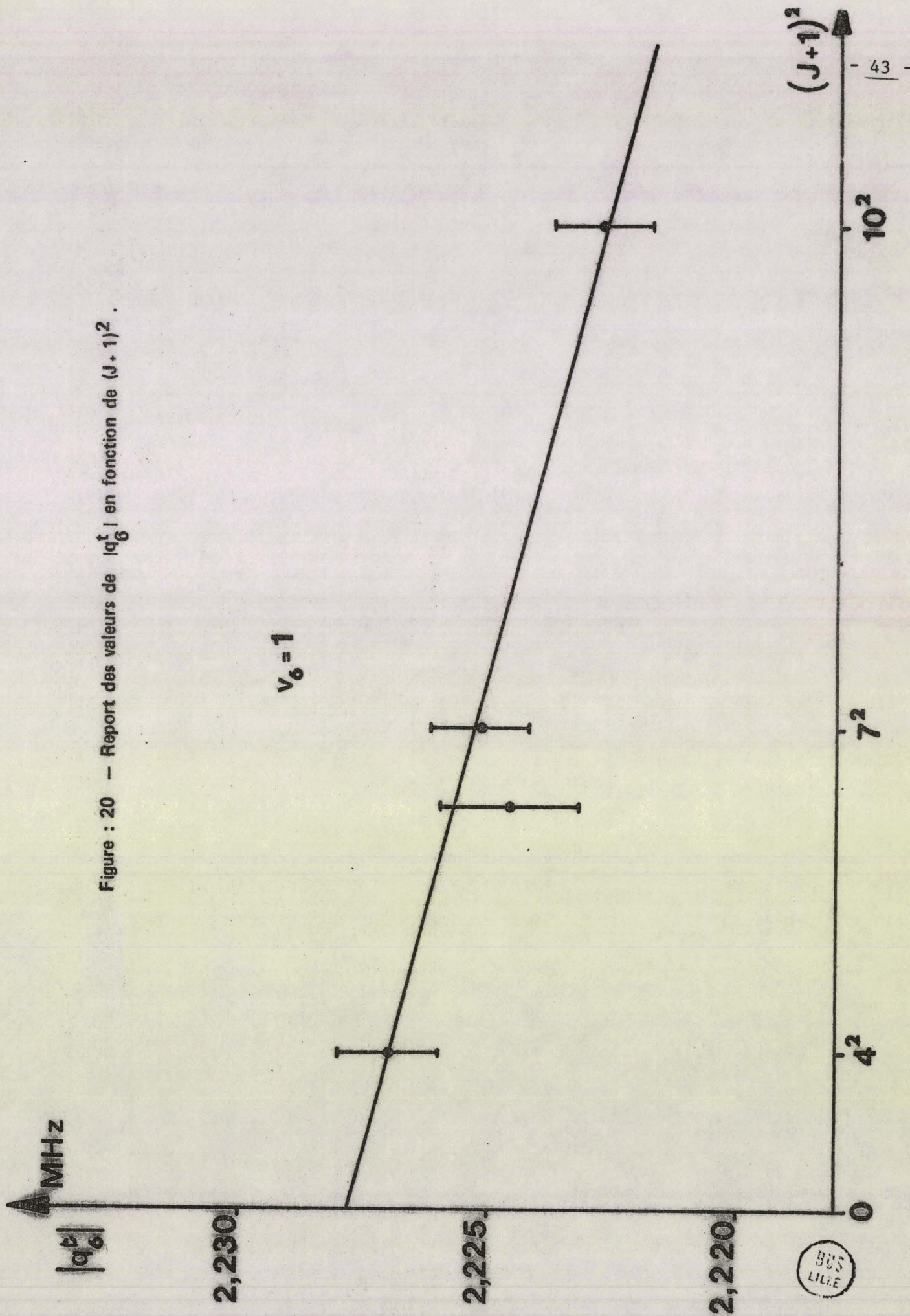
Pour le spectre $J = 11 \rightarrow 12$, la transition $|K\ell-1| = 0$ située vers les basses fréquences n'est pas séparée des transitions de l'état $v_3 = 1$, c'est pourquoi, la valeur de $|q_6^t|$ pour $J+1 = 12$ n'a pas été déduite. Par contre, les mesures provenant d'un spectre obtenu par double irradiation fournissent la valeur de $|q_6^t|$ pour $J+1 = 7$ et $J+1 = 6$.

La valeur moyenne de $|q_6^t|$ vaut 2,225 MHz. On constate une légère variation de $|q_6^t|$ avec J ; il est possible que cette variation, qui est de l'ordre de grandeur de l'incertitude sur $|q_6^t|$, corresponde à la correction en fréquence donnée théoriquement par {39} :

$$q_6^{t,J} = q_6^t + 2 f_{2,2}^{t,J} (J+1)^2$$

Le report des valeurs de $|q_6^t|$ en fonction de $(J+1)^2$ [fig. 20] permet de vérifier cette loi aux incertitudes près. D'après le graphe, $f_{2,2}^{t,J}$ et $q_6^{t,J}$ sont de signe contraire donc, $q_6^{t,J}$ étant négatif (§ II-1-2), $f_{2,2}^{t,J}$ est positif.

Figure : 20 -- Report des valeurs de $|q_6^t|$ en fonction de $(J+1)^2$.



B'S
LILLE

I.-6. ETUDE DU SPECTRE INFRAROUGE.

La molécule de CH_3Br est une toupie symétrique allongée qui appartient au groupe de symétrie C_{3v} . Elle possède 6 vibrations normales, trois de type A et trois de type E, ces dernières correspondant à des vibrations dégénérées. Les énergies des états de vibration sont reportées sur le tableau suivant :

vibration de type a_1		vibration de type e	
ν_3	611	ν_6	952
ν_2	1305	ν_5	1445,3
ν_1	2972	ν_4	3055,9

Tableau 3 : Energies des vibrations du CH_3Br en cm^{-1} {28}

La bande d'absorption correspondant à la vibration $\nu_6 = 1$ se situe dans le domaine d'émission des lasers à CO_2 et à N_2O (qui présentent des centres de bande à 960 et 940 cm^{-1}) et c'est dans cette bande qu'il convient de chercher des coïncidences avec ces émissions. Afin d'interpréter les résultats de double irradiation que nous avons obtenu, il est utile de préciser la structure de cette bande ν_6 du CH_3Br et d'émettre des hypothèses quant aux coïncidences observées en particulier avec les émissions R.14 et P.38 du laser à CO_2 .

Le spectre infrarouge de la bande ν_6 du CH_3Br est assez mal connu. Il a été relevé en 1966 par JONES, POPPLEWELL et THOMPSON {29} par spectroscopie classique. La position des différentes raies est donnée par l'équation approchée :

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

Récemment, l'étude de la bande rovibrationnelle ($\nu_4 + \nu_6$) du $\text{CH}_3 \text{Br}$ {40} a permis d'obtenir des valeurs précises pour cette bande. De nouvelles constantes de la bande ν_6 ont alors été déduites. Les coefficients intervenant dans l'équation ci-dessus peuvent être affinés en conséquence. Néanmoins l'équation ne permet d'obtenir les fréquences des transitions de vibration qu'avec une incertitude estimée à $0,1 \text{ cm}^{-1}$ pour les J faibles ; cette incertitude augmentant avec les valeurs de J et de K . Une telle précision est nettement insuffisante pour attribuer avec certitude les coïncidences observées. En effet, la largeur d'un contour de mode pour une émission laser est d'environ 60 Mhz, soit 2mK et malgré une connaissance précise de ces fréquences {42}, les possibilités de recouvrement des différents domaines d'erreur entre les absorptions I.R. du $\text{CH}_3 \text{Br}$ et ces émissions laser ne sont généralement pas uniques. Une identification a cependant été réalisée par cette méthode : la raie $R_{P_0}(7)$ est la seule qui puisse absorber l'émission P.10 du laser à CO_2 .

Cette identification nous fournit une information précise sur le spectre infrarouge. Une autre information peut aussi être facilement obtenue. A partir de ces données, il est alors possible de recalculer le spectre infrarouge de la bande ν_6 du $\text{CH}_3 \text{Br}$ avec une bonne précision. Il est toutefois nécessaire de supposer qu'aucune résonance ne perturbe l'état $\nu_6 = 1$; cette hypothèse est justifiée car aucune irrégularité n'a été détectée dans le spectre hertzien.

Après la publication par RONN et LIDE {11} de la quasicoincidence entre l'émission P.20 du laser à CO_2 et la transition $P_{P_1}(9)$ du $\text{CH}_3 \text{Br}$, WINNEWISSER et col {41} ont mesuré et déduit par plusieurs méthodes spectroscopiques l'écart de fréquence entre l'émission laser et la transition infrarouge. Pour cela, ces auteurs ont calculé le décalage isotopique entre les deux centres de bande des transitions vibrationnelles ν_6 . Le décalage entre les transitions $P_{P_1}(9)$ des deux espèces isotopiques peut être calculé à partir du résultat précédent d'une part, et de la contribution rotationnelle de chacune des espèces d'autre part. Par cette méthode, on trouve un écart théorique entre les transitions $P_{P_1}(9)$ des deux espèces de 370 MHz. La vérification expérimentale a été obtenue par ces mêmes auteurs en utilisant la dépendance en fonction de la pression de gaz, de l'absorption du rayonnement P.20 du laser à CO_2 . Les écarts de fréquence entre l'émission P.20 du laser à CO_2 et les raies de $P_{P_1}(9)$ des deux espèces isotopiques ont été ainsi déter-

minés : ils valent 60 MHz et 430 MHz. Ce résultat n'est compatible avec l'écart théorique de 370 MHz donné précédemment que si les deux absorptions infrarouges se situent d'un même côté de l'émission P.20 du laser à CO₂.

Les deux dispositions qui restent à envisager sont alors les suivantes :

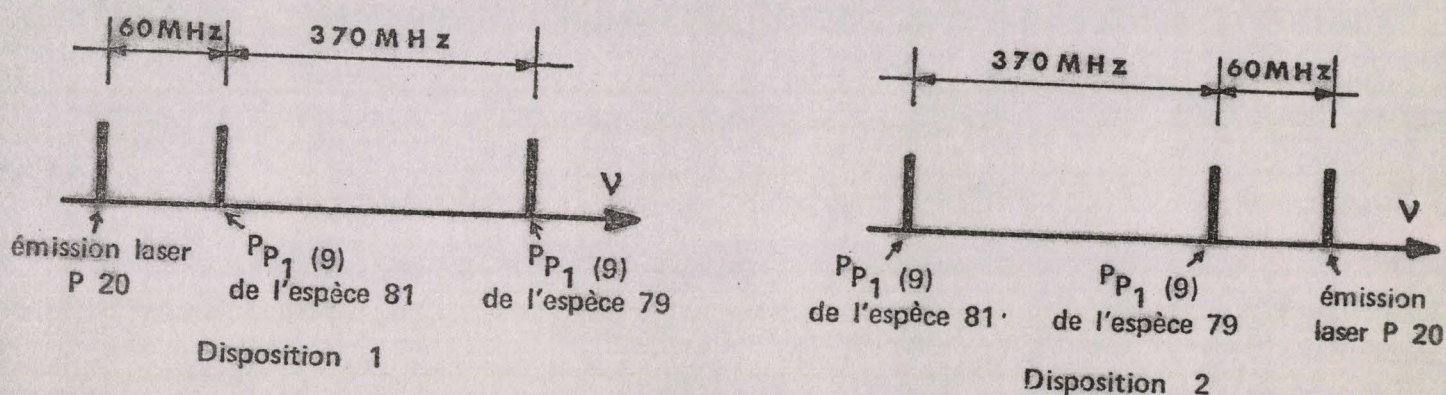


Figure : 21

Les résultats publiés par RONN et LIDE permettent de lever le doute quant aux deux dispositions. L'espèce 81 étant la plus affectée par l'émission P.20, seule la disposition (1) doit être retenue.

Nous disposons maintenant de deux informations précises sur la fréquence absolue des raies :

- L'émission P.10 de la bande $\nu_3 - \nu_1$ du CO₂ est située à l'intérieur de la largeur Doppler de la transition $R_{P_0}(7)$ de l'espèce 81. L'écart $\Delta\nu'$ entre ces deux fréquences est inférieur à 40 MHz. Nous pouvons poser l'équation suivante (équation 1) :

$$\nu(P.10) = \left[\nu_0 + A' - B' - 2A \xi - D'_K \right] + \alpha$$

α est une partie de la contribution rotationnelle à la fréquence de la transition infrarouge ⁽¹⁾ et s'exprime par :

$$\alpha = -7(B'+B'') + 7 \times 7 (B' - B'' - D'_J + D''_J) + 7 \times 7 \times 7 (2D'_J + 2D''_J) + 49 \times 49 (D''_J - D'_J) - 2 |q_6^t| 7 \times 8$$

(1) Les expressions littérales des fréquences des transitions dans le cas d'une bande perpendiculaire sont reportées en appendice.

- L'écart $\Delta\nu$ entre l'émission P.20 de la bande $\nu_3 - \nu_1$ du CO_2 et la transition ${}^P P_1(9)$ de l'espèce 81 est connu en valeur absolue et en signe. Ceci nous permet de poser une seconde équation (équation 2) :

$$\nu(\text{P.20}) + \Delta\nu = \left[\nu_0 + A' - B' - 2A\xi - D'_K \right] + \beta - \alpha \left[(A' - B' - A\xi - 2D'_K) \right. \\ \left. + (A' - B' - A'' + B'' - 6D'_K) \right] + \gamma$$

β est une partie de la contribution rotationnelle et vaut :

$$\beta = -9 \left[B' + B'' - (D'_{JK} + D''_{JK}) \right] + 81 \left[B' - B'' - (D'_{JK} - D''_{JK}) - D'_J + D''_J \right] \\ + 2 \times 81 \times 9 (D'_J + D''_J) - 81 \times 81 (D'_J - D''_J)$$

γ tient compte de termes d'ordre supérieur en K .

L'équation 2 peut encore se mettre sous la forme :

$$\nu(\text{P.20}) + \Delta\nu = \left[\nu_0 + A' - B' - 2A\xi - D'_K \right] + \beta - (A' - B') - (A'' - B'') \\ + 2A\xi - 2D'_K + \gamma$$

En utilisant des paramètres connus (les constantes utiles pour le calcul figurent en appendice), les contributions α et β peuvent être calculées facilement :

$$\alpha = -4,5045 \pm 0,0003 \text{ cm}^{-1}$$

$$\beta = -5,80336 \pm 0,00006 \text{ cm}^{-1}$$

De même :
$$\gamma = 33,78 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$$

Les fréquences des émissions du laser à CO_2 sont connues très précisément [42]. La fréquence de l'émission P.20 vaut $944,1948 \text{ cm}^{-1}$ et celle de l'émission P.10 : $952,8816 \text{ cm}^{-1}$. De ce fait, les équations (1) et (2) peuvent encore s'écrire :

$$\nu_0 + (A' + B') - 2A\zeta - D'_K = 957,3852 \pm 0,0026 \text{ cm}^{-1} = X$$

et

$$\nu_0 - (A'' - B'') - 3D''_K = 949,9998 \pm 0,0024 \text{ cm}^{-1} = Y$$

La valeur de $A\xi$ a été déterminée par BEN SARI ZIZI [40] lors de l'étude de la bande $\nu_4 + \nu_6$ du $\text{CH}_3 \text{ Br}$: $A\xi = 1,13246 \text{ cm}^{-1}$.

Ceci nous permet de déterminer le centre de bande de la vibration $\nu_6 = 1$ avec chacune des deux équations ; nous obtenons :

$$\nu_0 = 954,809_2 \text{ cm}^{-1} \quad (\text{équation 1})$$

$$\text{et } \nu_0 = 954,811_2 \text{ cm}^{-1} \quad (\text{équation 2})$$

Ces résultats sont en parfaite concordance entre eux étant donné l'incertitude d'environ $3 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ qui affecte chacun d'eux. Ils sont cependant fort différents de la valeur annoncée par JONES, POPPLEWELL et THOMPSON ($954,66 \text{ cm}^{-1}$) et obtenue à partir de spectres infrarouges conventionnels. Dans notre cas, l'utilisation d'absorption, par le gaz, d'émissions laser dont les fréquences sont parfaitement connues autorisent une mesure de fréquence quasi-absolue des transitions infrarouges. De plus, cette méthode s'avère particulièrement intéressante puisque les transitions infrarouges absorbant les émissions laser sont caractérisées par des valeurs de K faibles.

Le calcul systématique des fréquences des transitions infrarouges peut alors être entrepris. Outre la connaissance de termes de faible valeur et précisément connus ($A' - A''$), D'_K , D''_K et des termes déterminés par l'étude du spectre hertzien B' , B'' , D'_{JK} , D''_{JK} , le calcul nécessite la connaissance des quantités $\nu_0 + A' (1 - 2\zeta) - B' - D'_K$ et $2[A' (1 - \zeta) - B' - 2D'_K]$ auxquelles on ne peut accéder que par des mesures infrarouges. Ces quantités sont déterminées facilement à partir des équations précédentes

$$\nu_0 + [A' (1 - 2\zeta) - B' - D'_K] = 957,3852 \text{ cm}^{-1}$$

$$\text{et } 2 [A' (1 - \zeta) - B' - 2D'_K] = 7,4142 \text{ cm}^{-1}$$

Quand on compare les fréquences des raies d'émission P.38 et R.14 avec les fréquences d'absorption calculées pour l'espèce isotopique 81, une possibilité de coïncidence apparaît pour chacune de ces raies. Pour l'émission P.38, la transition pompée appartiendrait à la branche $^P Q_4$ et le J serait de l'ordre de 30.

Pour l'émission R.14, la coïncidence aurait lieu avec la raie $^R Q_2(18)$.

L'identification de ces coïncidences n'a pas été confirmée vu les fortes valeurs de J pour lesquelles elles se produisent. La confirmation de la validité de ce calcul se fera dans un proche avenir de façon plus simple en recherchant d'autres quasicoincidence qui pourront se prêter à l'observation de transitions à deux photons {43, 44} ou bien encore par spectroscopie stark infrarouge {45, 46}.

I.-7. ANALYSE QUALITATIVE DES RESULTATS PRELIMINAIRES.

L'étude du spectre hertzien du $\text{CH}_3^{81}\text{Br}$ va permettre de compléter l'identification des transitions dont l'intensité est modifiée par les émissions P₂ 10, R 14, et P 38 du laser CO₂.

I.7.1. Signaux obtenus avec l'émission P.10

Ces signaux sont résumés dans le tableau 4. Les modifications d'absorption qui ont été relevées aux environs de 75 950 MHz coïncident avec des fréquences de raies de l'état $\nu_6 = 1$ du $\text{CH}_3^{81}\text{Br}$. Les plus intenses d'entre elles sont au nombre de quatre [fig. 5] et correspondent aux satellites basse fréquence des composantes $\Delta F = +1$ de la colonne $|K-l|=0$. Ces transitions sont affectées par le pompage qui provoque un phénomène analogue à celui observé dans l'état fondamental : le niveau supérieur de la transition infrarouge de pompe est le niveau $J=6, |K-l|=0$ qui est de type A₁ (notation de TARRAGO [47]). Ce niveau est repeuplé par le rayonnement laser, le déséquilibre créé par rapport à la répartition de Boltzmann se répercute de façon préférentielle sur les niveaux couplés au niveau $J=6, |K-l|=0$ par les transitions induites par collision respectant la règle $\Delta J = \pm 1, \Delta|K-l| = 0$.

Deux transitions de ce type sont nécessaires pour atteindre le niveau $J=4$ alors qu'il en faut trois pour atteindre le niveau $J=3$. Nous pouvons considérer qu'en régime stationnaire le niveau $J=4$ sera plus repeuplé que le niveau $J=3$ [fig. 11] ; on constate donc une diminution de l'intensité de la transition $J=3 \rightarrow 4$ en présence de "pompage". Cette diminution a été relevée expérimentalement non seulement sur les composantes les plus intenses $\Delta F = +1$ mais aussi sur d'autres composantes moins intenses telles les $\Delta F=0$

Des transitions autres que celles qui correspondent aux satellites basse fréquence de $|K-l|=0$, sont aussi affectées par le pompage. Elles sont toutes caractérisées par des valeurs de $|K-l|$ égales à 3 ou à 0 (satellite haute fréquence) et les modifications d'intensité sont des augmentations. Dans l'état fondamental, les modifications d'intensité des transitions $K=3$ sont des diminutions.

Nous noterons que tous les niveaux connectés par les transitions qui sont modifiées par le pompage ont un même type de symétrie : ils sont de type A, donc ont même symétrie que les niveaux entre lesquels s'effectue le pompage.

Modifications d'intensité des transitions de l'état fondamental

Fréquence (en MHz)	K ou K-l	2F'' → 2F'	Type de symétrie des niveaux	Intensité (u. a.)
76 206,4	0	7 → 7	A	1
76 207,9	3	9 → 11	A	-1,5
76 248,7	0	9 → 11 7 → 9	A A	6
76 262,6	0	5 → 7 3 → 5	A A	6,5
76 315,7	3	7 → 9	A	-3,5
76 369,0	0	9 → 9	A	1,5

Modifications d'intensité des transitions de l'état excité $\nu_6 = 1$

75 854	0, ψ^-	5 → 5	A	-3,2
75 914,67	0, ψ^-	7 → 5	A	-2,1
75 936,72	3	5 → 5 3 → 5	A	-0,5
75 938,56	0, ψ^-	9 → 11	A	-10,1
75 944,80	0, ψ^-	3 → 5	A	-4,3
75 950,64	0, ψ^-	7 → 9	A	-5,1
75 953,85	3	9 → 11	A	1,1
75 956,80	0, ψ^-	5 → 7	A	-4,6
75 985,30	3	5 → 7	A	1,7
76 002,21	3	7 → 9	A	1,9
76 009,87	0, ψ^+	9 → 11	A	0,7
76 016,08	0, ψ^+	3 → 5	A	0,4
76 021,91	0, ψ^+	7 → 9	A	1,7
76 028,12	0, ψ^+	5 → 7	A	1,4
76 041,56	0, ψ^-	9 → 9	A	-1



TABLEAU 4 : Identification des modifications d'absorption observées sur la transition $J = 3 \rightarrow 4$ avec l'émission P.10.

1.7.2. Signaux obtenus avec l'émission P.38.

La transition infrarouge en coïncidence avec l'émission P.10 est identifiée mais les transitions infrarouges concernées par les pompages procurés par les émissions laser P.38 et R.14 ne le sont pas de manière certaine. Nous pouvons néanmoins identifier les raies de rotation affectées par le pompage P.38 : elles appartiennent toutes à l'espèce 81 du CH_3Br (tableau 5a et 5b). Dans l'état fondamental, ces raies sont caractérisées par une valeur de K égale à 2 ou à 1. Dans l'état excité, les raies modifiées sont celles qui sont telles que $|K-l|$ ne soit pas multiple de trois. Toutes les modifications d'intensité sont des diminutions si elles affectent des transitions appartenant à l'état fondamental et des augmentations si elles sont situées sur des transitions de l'état excité $v_6 = 1$. Le type de symétrie est le même pour tous les niveaux connectés par des transitions dont l'intensité varie lorsqu'on applique le rayonnement laser (tableau 5b) ; ce type de symétrie est E.

Si on fait un parallèle avec les signaux obtenus avec l'émission P.10, la symétrie des niveaux connectés par la transition de pompe est différente ; elle était A pour le "pompage" P.10, elle est maintenant E pour le "pompage" P.38.

Une autre différence apparaît quand on confronte ces résultats. Avec l'émission P.38, aucune diminution d'intensité n'est observée sur les transitions de l'état excité et aucune augmentation sur les transitions de l'état fondamental. Pour le "pompage" P.10, ces signaux sont observés sur des raies qui appartiennent aux colonnes K et $|K-l|$ contenant les niveaux connectés par la transition infrarouge résonante.

Ceci est dû au fait que la valeur de J pour les niveaux de la transition pompée est supérieure à la valeur correspondante pour la transition de sonde. L'absence de ces modifications négatives dans l'état excité (et positives dans l'état fondamental) peut laisser penser que le "pompage" s'effectue sur une transition de J inférieur à 3. La comparaison des fréquences d'absorption infrarouges avec la fréquence d'émission laser P.38 infirme cette hypothèse : elle ne laisse prévoir, comme coïncidence possible, qu'un pompage affectant une transition de la branche $^P Q_4(J)$ où J serait de l'ordre de 30. Dans l'hypothèse d'un tel "pompage", la transition de sonde est très éloignée des niveaux atteints par le rayonnement de pompe et il est alors possible que les

Fréquence (en MHz)	K	2F'' → 2F'	Type de symétrie des niveaux	Intensité (u. a.)
76 159,98	1	5 → 5	E	1
76 213,5	2	3 → 5	E	1,5
		5 → 5	E	
		7 → 5	E	
76 220,36	1	7 → 7	E	0,5
76 230,37	2	9 → 11	E	5
76 243,62	1	9 → 11	E	9
76 250,1	1	3 → 5	E	3
76 256,2	1	7 → 9	E	6
76 262,2*	0	5 → 7	A	15
		3 → 5	A	
	1	5 → 7	E	
76 278,25	2	7 → 9	E	8
		9 → 9	E	
76 346,7	1	9 → 9	E	1,5

TABLEAU 5-a : Identification des modifications d'absorption observées sur la transition $J = 3 \rightarrow 4$ de l'état fondamental de vibration avec l'émission P.38.

* transitions non résolues



Fréquence (en MHz)	$ K-l $	$2F'' \rightarrow 2F'$	Type de symétrie des niveaux	Intensité (u. a.)
75 887,19	2	3 \rightarrow 5	E	1,5
75 929,18	4	9 \rightarrow 11	E	1
75 942,64	2	9 \rightarrow 11	E	2
75 945,72	1	3 \rightarrow 5	E	1,5
75 969,87	2	9 \rightarrow 11	E	2
75 962,98	1	9 \rightarrow 11	E	1,5
75 976,7	1	7 \rightarrow 9 9 \rightarrow 11	E E	8
75 982,0*	4 2	5 \rightarrow 7 7 \rightarrow 9	E E	2,7
75 990,4	1	3 \rightarrow 5 5 \rightarrow 7	E E	5
75 995,2	2	5 \rightarrow 7	E	2
76 011,38	1	9 \rightarrow 9	E	1,5
76 037,9*	4 2	7 \rightarrow 9 5 \rightarrow 5	E E	1,5
76 051,65	2	7 \rightarrow 9	E	2,5
76 096,82	1	9 \rightarrow 9	E	1

TABLEAU 5-b : Identification des modifications d'absorption observées sur la transition $J = 3 \rightarrow 4$ de l'état excité de vibration $V_6 = 1$ avec l'émission P.38.

* transitions non résolues



signaux sélectifs observés pour les mêmes valeurs de K que celles des niveaux pompés ne soient plus prédominants. L'étude de ces phénomènes observés sur des transitions de sonde très éloignées du niveau pompé ne pourra être abordée qu'après une identification certaine de la transition infrarouge en résonance avec l'émission laser P.38.

La méthode qui est généralement utilisée pour confirmer les identifications consiste à relever les modifications d'intensité des transitions hertziennes à niveau commun avec la transition infrarouge pompée. Dans le cas présent, cette méthode ne peut pas être appliquée parce que les fréquences de ces transitions hertziennes trop élevées ne sont pas accessibles avec le matériel microonde dont dispose le laboratoire.

I.7.3. Signaux obtenus avec l'émission R.14.

Lorsque le pompage du CH_3Br est obtenu avec l'émission R.14, les deux espèces isotopiques sont affectées. L'enregistrement de la partie commune où se trouvent les spectres de l'état excité du $\text{CH}_3^{79}\text{Br}$ et de l'état fondamental du $\text{CH}_3^{81}\text{Br}$ a été refait pour deux fréquences d'émission R.14 différentes [fig. 22 et 23]. Il apparaît que l'amplitude des signaux de l'espèce 79 diminue alors que celle des signaux de l'espèce 81 augmente avec une fréquence d'émission laser différente. Ceci confirme l'hypothèse des deux "pompages" ; l'un affecte l'espèce 79, l'autre l'espèce 81 et les deux transitions d'absorption infrarouges (une pour chaque espèce isotopique) ont des fréquences légèrement différentes. A la limite, si l'émission laser pouvait être décalée sur un domaine de fréquence plus large, on pourrait probablement n'avoir qu'une seule "pompage" efficace ; il faudrait pour cela sortir de la largeur Doppler d'une des transitions infrarouges et rester à l'intérieur pour l'autre.

Le tableau 6 résume les observations expérimentales. Comme pour l'émission P.38, seules les transitions $E \rightarrow E$ sont modifiées. Bien que la transition infrarouge du $\text{CH}_3^{81}\text{Br}$ en résonance avec l'émission P.38 ne soit pas identifiée, on peut affirmer qu'elle connecte deux niveaux de type E. En comparant la fréquence d'émission laser R.14 et les fréquences du spectre infrarouge calculées, une seule hypothèse peut être émise quant à l'identification de la transition en coïncidence. Cette raie serait la R_{Q_4} (18). C'est donc une transition hertzienne de J élevé qu'il serait nécessaire de sonder pour confirmer cette hypothèse. C'est la raison pour laquelle la vérification expérimentale n'a pu être faite.

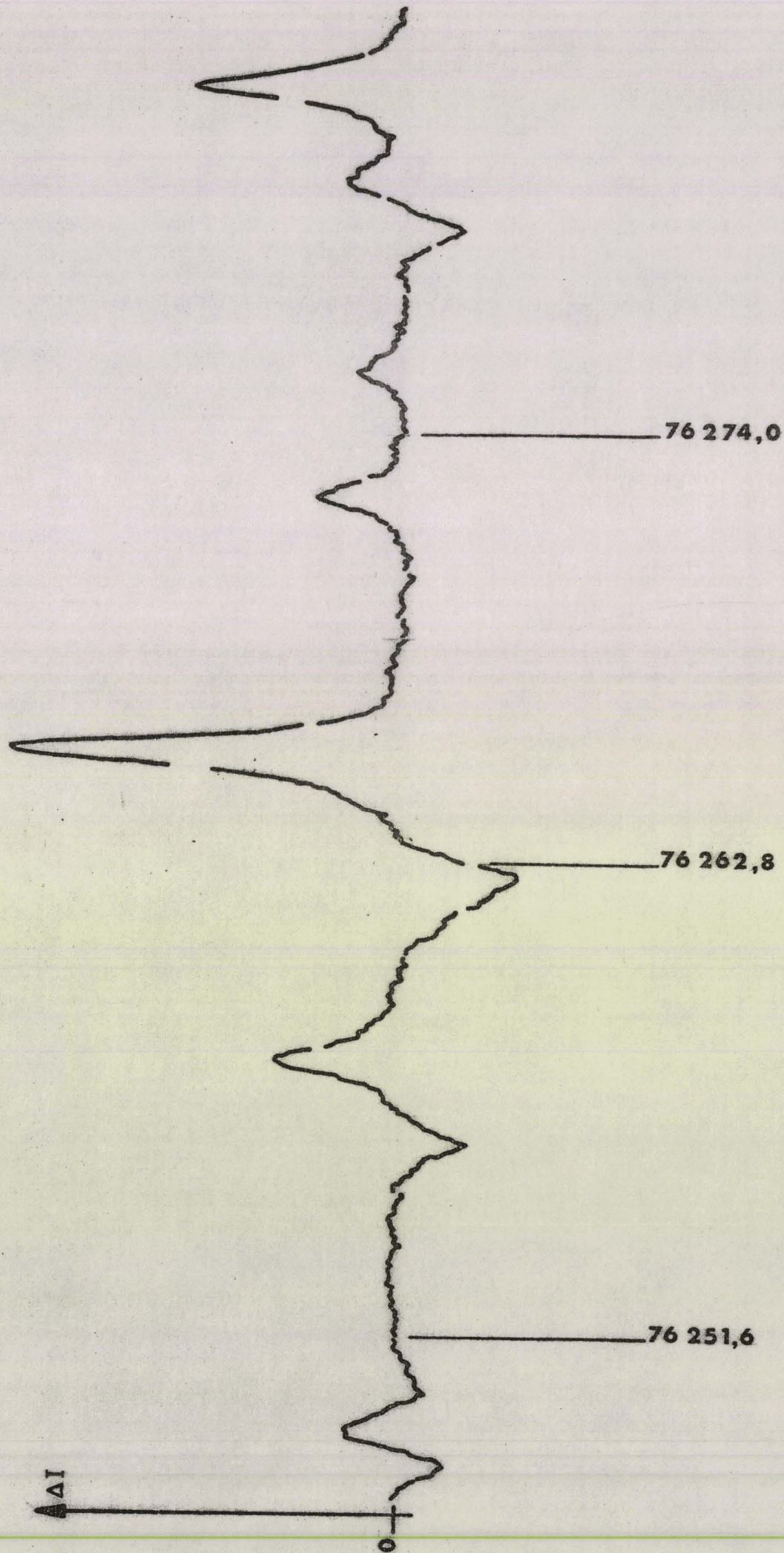


Figure : 22 - Modifications d'absorption obtenues avec l'émission R14



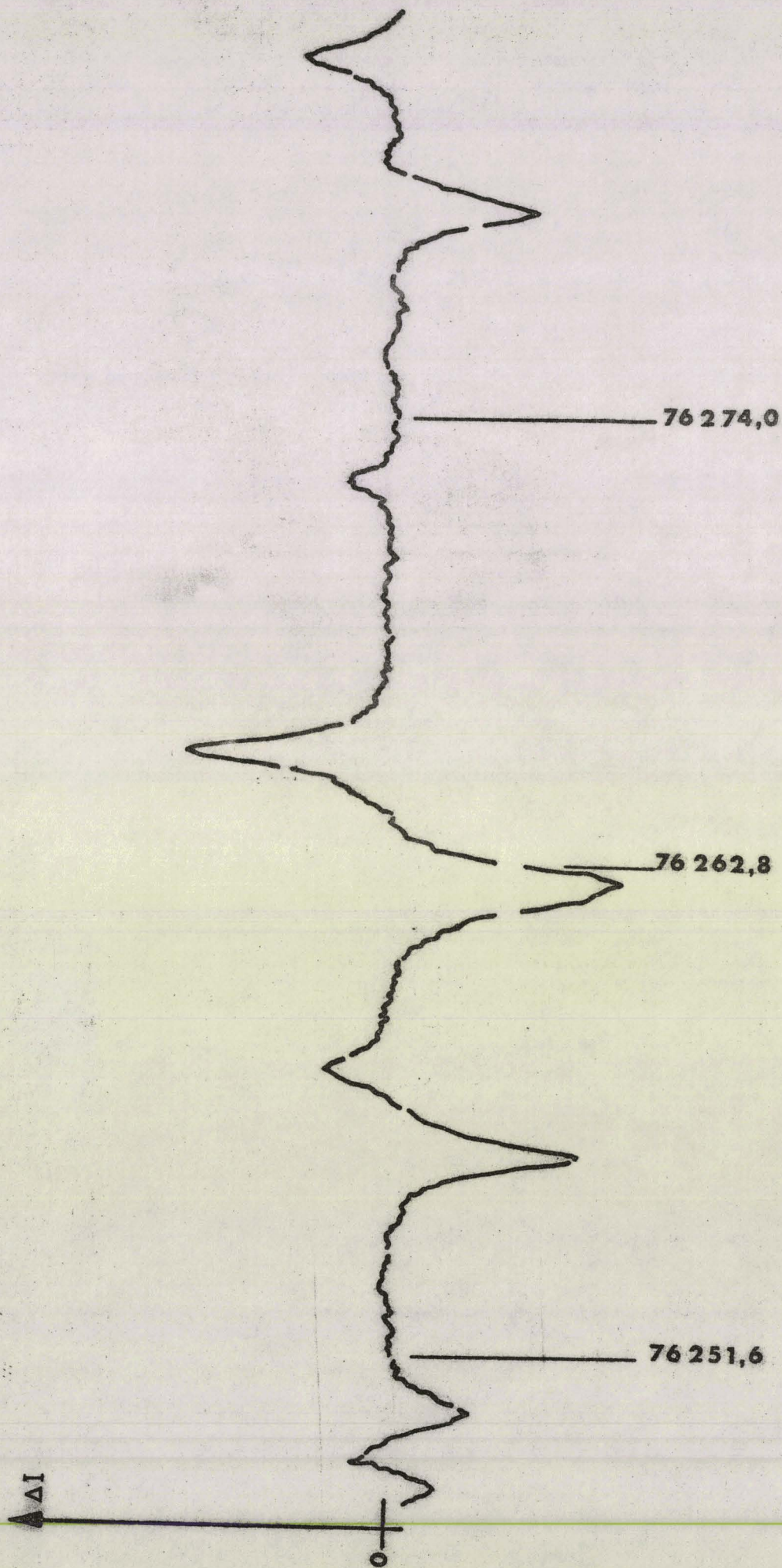


Figure : 23 - Modifications d'absorption obtenues avec l'émission R14



Modifications d'intensité des transitions de l'état fondamental du $\text{CH}_3^{81}\text{Br}$.

Fréquence (en MHz)	K ou $ K-\lambda $	$2F'' \rightarrow 2F'$	Type de symétrie des niveaux	Intensité (u. a.)
76 244,11	1	9 → 11	E	4
76 248,66	0	9 → 11 7 → 9	A A	1
76 250,35	1	3 → 5	E	1,6
76 256,21	1	7 → 9	E	3,3
76 262,2*	1 0	5 → 7 3 → 5 5 → 7	E A A	4
76 278,83	2	7 → 9	E	2,2

Modifications d'intensité des transitions de l'état excité $\nu_6 = 1$ du $\text{CH}_3^{81}\text{Br}$.


75 969,76	2	9 → 11	E	1,4
75 976,39*	1 2	9 → 11 3 → 5	E E	3,8
75 982,05*	4 2	5 → 7 7 → 9	E E	1
75 988,1	2	5 → 7	E	0,7
75 990,38	1	3 → 5 5 → 7	E E	2,2
75 994,35	1	5 → 7	E	0,6
75 995,68	2	5 → 7	E	

Tableau 6-a : identification des modifications d'absorption observées sur la transition $J = 3 \rightarrow 4$ du $\text{CH}_3^{81}\text{Br}$ avec l'émission R.14.

* transitions non résolues

Fréquence (en Mhz)	K ou K-ℓ	2F'' → 2F'	Type de symétrie des niveaux	Intensité (u. a.)
76 492,2	3	9 → 11	A	0,4
76 497,69	2	3 → 5	E	2,3
		5 → 5	E	
		7 → 5	E	
76 505,13	1	7 → 7	E	0,7
76 518,06	2	9 → 11	E	5,4
76 533,66	1	9 → 11	E	6
76 538,91	0	9 → 11	A	1
		7 → 9	A	
76 540,93	1	3 → 5	E	2,3
76 547,97	1	7 → 9	E	4
76 555,55*	0	5 → 7	A	6,7
	1	3 → 5	E	
	2	5 → 7	E	
	3	5 → 7	A	
76 575,63	2	7 → 9	E	2,6

Tableau 6-b. : Identification des modifications d'absorption observées sur la transition $J = 3 \rightarrow 4$ de l'état fondamental du $\text{CH}_3^{81}\text{Br}$ avec l'émission R.14.

* transitions non résolues



Si le problème d'identification reste en partie non résolu pour les pompages obtenus avec les émissions P.38 et R.14, ces coïncidences n'en restent pas moins très intéressantes pour différentes raisons :

- le nombre de coïncidences connues entre émissions laser et transitions infrarouges de diverses molécules propices à des études de relaxation par double irradiation infrarouge hertzienne est très restreint.

- avec les émissions R.14 et P.38, il est possible de sonder des transitions hertziennes éloignées du niveau atteint par la pompe ; donc de compléter les informations obtenues lorsqu'on sonde des transitions de J voisin du J du niveau pompé.

- les niveaux dont la population est modifiée avec le pompage P.10 sont de type A et ont donc une parité unique [48]. Ils constituent la variété ortho. Par contre, les pompages procurés par les émissions R.14 et P.38 affectent le para $\text{CH}_3^{81}\text{Br}$ et tous les niveaux dont la population est modifiée correspondent au même type de symétrie [44]. Ces deux quasi-coïncidences permettront probablement d'obtenir des informations intéressantes dans un proche avenir, action concernant la parité au cours des chocs.

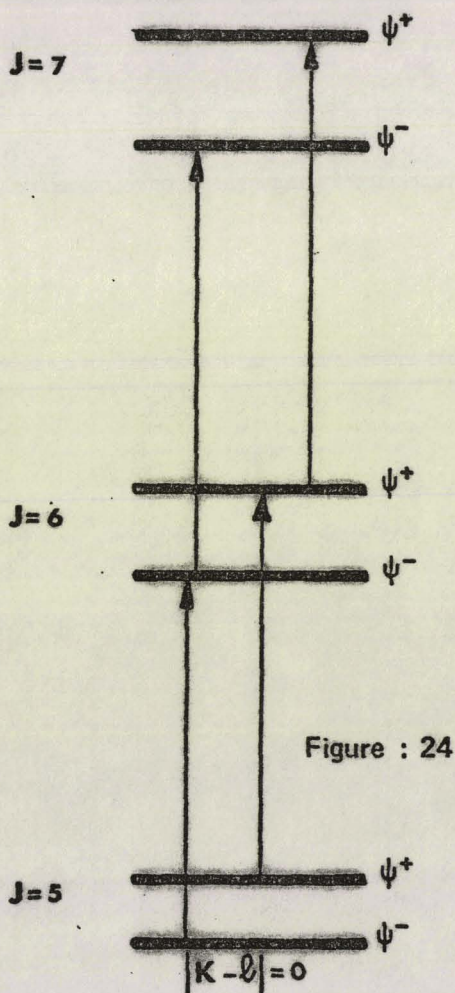
CHAPITRE II.

ETUDE DETAILLEE DES PHENOMENES OBTENUS AVEC L'EMISSION P.10

II.-1. SYSTEMES A TROIS NIVEAUX.

II.-1.1. Mise en évidence d'une inversion de population.

L'identification de la transition infrarouge en résonance avec l'émission P.10 du laser a été proposée [25] d'après les données infrarouges. La confirmation expérimentale du niveau supérieur de la transition de pompe n'a jamais été obtenue car le spectre de rotation de l'état $\nu_6 = 1$ n'était pas identifié. Après l'étude de ce spectre, il devient possible de sonder les transitions $\nu_6 = 1, J = 5 \rightarrow 6$ et $J = 6 \rightarrow 7, |K-l| = 0$ qui présentent un niveau en commun avec la transition de pompe.



Ces transitions sont en fait constituées de deux satellites (dédoublé de type l) l'un situé en haute fréquence et que l'on appellera $(\psi^+ \rightarrow \psi^+)$, l'autre situé vers les basses fréquences et appelé $(\psi^- \rightarrow \psi^-)$.

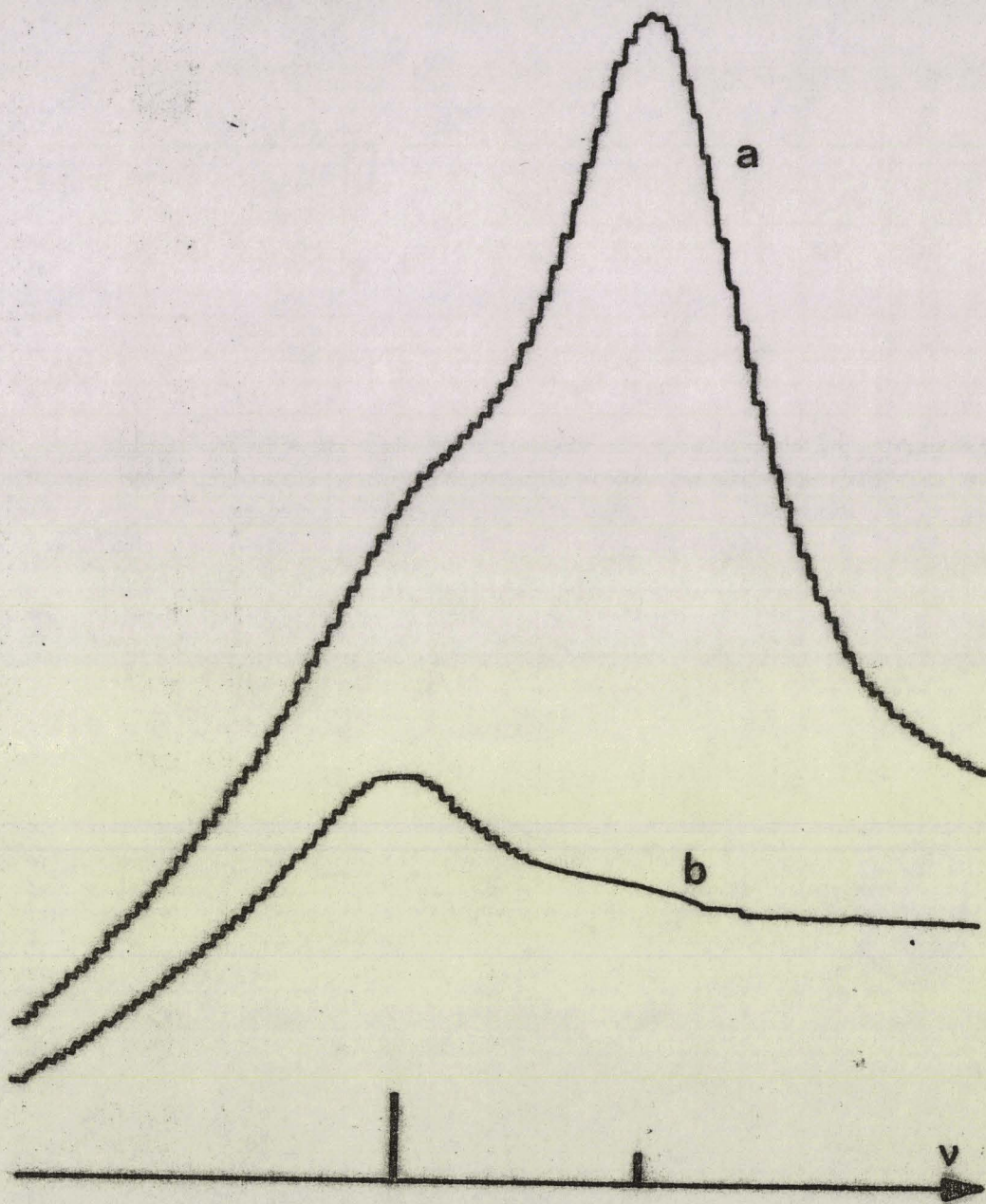
Sur les transitions $|K-l| = 0, J = 6 \rightarrow 7$ et $J = 5 \rightarrow 6$, les principales modifications d'intensité qui ont été relevées en présence du "pompage" infrarouge sont situées sur les satellites $(\psi^- \rightarrow \psi^-)$. La figure [25] montre l'absorption due à la composante $F = \frac{15}{2} \rightarrow \frac{17}{2}$ de la transition $\nu_6 = 1, J = 6 \rightarrow 7, |K-l| = 0, (\psi^- \rightarrow \psi^-)$ en présence (partie a) et en absence (partie b) de rayonnement laser. Cet enregistrement est obtenu en balayant la fréquence hertzienne autour de la fréquence de la raie ; la variation du niveau hyperfréquence, après dé-

Figure : 25 - Enregistrement des transitions

du $\text{CH}_3^{81}\text{Br}$, $\nu_6=1$, $J=6 \rightarrow 7$, $|K-l|=0$, ψ^- , $\frac{15}{2} \rightarrow \frac{17}{2}$ à droite

du $\text{CH}_3^{79}\text{Br}$, $\nu_3=1$, $J=6 \rightarrow 7$, $K=4$ $\frac{15}{2} \rightarrow \frac{13}{2}$ et $\frac{13}{2} \rightarrow \frac{11}{2}$ à gauche

en présence (partie a) et en absence (partie b) de rayonnement laser.



tection est amplifiée puis échantillonnée sur une demi-période de balayage de la fréquence de sonde. On peut remarquer, sur l'enregistrement, la présence d'une raie de l'état de vibration $v_3 = 1$ du $\text{CH}_3^{79}\text{Br}$. Ces raies qui sont nombreuses dans les zones de fréquence des satellites $|K-l| = 0, \psi^- \rightarrow \psi^-$ rendent difficiles les mesures des modifications d'intensité des transitions de l'état $v_6 = 1$ du $\text{CH}_3^{81}\text{Br}$ qui sont beaucoup moins intenses. Néanmoins, on constate une très forte augmentation d'intensité des quatre composantes $\Delta F = +1$ de la transition $J = 6 \rightarrow 7, |K-l| = 0, (\psi^- \rightarrow \psi^-)$. Ceci est en accord avec l'hypothèse formulée pour la coïncidence infrarouge.

Les enregistrements représentés figure [26] ont été obtenus par la technique relatée précédemment ; la pression du gaz est d'environ 20 mT et la puissance laser de 5 Watts. Ils montrent les quatre composantes $\Delta F = +1$ les plus intenses de la transition $J = 5 \rightarrow 6, |K-l| = 0, \psi^- \rightarrow \psi^-$ en présence (partie a) et en absence (partie b) de rayonnement de pompe. En présence de rayonnement laser, le coefficient d'absorption de ces composantes devient négatif. Une inversion de population se produit donc entre les niveaux $J = 5, |K-l| = 0, \psi^-$ et $J = 6, |K-l| = 0, \psi^-$.

L'enregistrement des transitions $J = 5 \rightarrow 6, |K-l| = 0, \psi^-$ en présence de rayonnement laser qui est reproduit sur la figure [26] est obtenu en doublant la fréquence d'un klystron BT/A type 55. A titre de comparaison, nous avons fait apparaître simultanément sur la partie gauche de la figure [26] une transition $J = 8 \rightarrow 9$ en modifiant les réglages du multiplicateur de fréquence de façon à propager ensemble les ondes de fréquences harmoniques de rang 2 et de rang 3.

La variation relative d'intensité qui est observée sur la transition à niveau commun est assez importante. Elle peut être chiffrée à environ -2000 %. L'observation des transitions devient possible sans avoir recours à l'échantillonneur [fig. 27].

Les raies en présence d'un pompage permanent ont aussi été enregistrées [fig. 28] par une méthode de double modulation : la fréquence hertzienne est wobulée à 25 KHz ; le niveau hyperfréquence détecté en bout de cellule, après amplification sélective, est traité par démodulation synchrone à la fréquence de wobulation. Le signal enregistré traduit donc les variations de ni-

Figure : 27

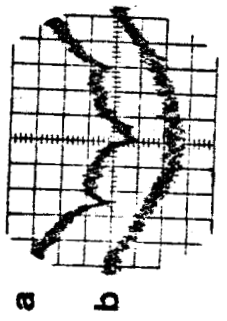
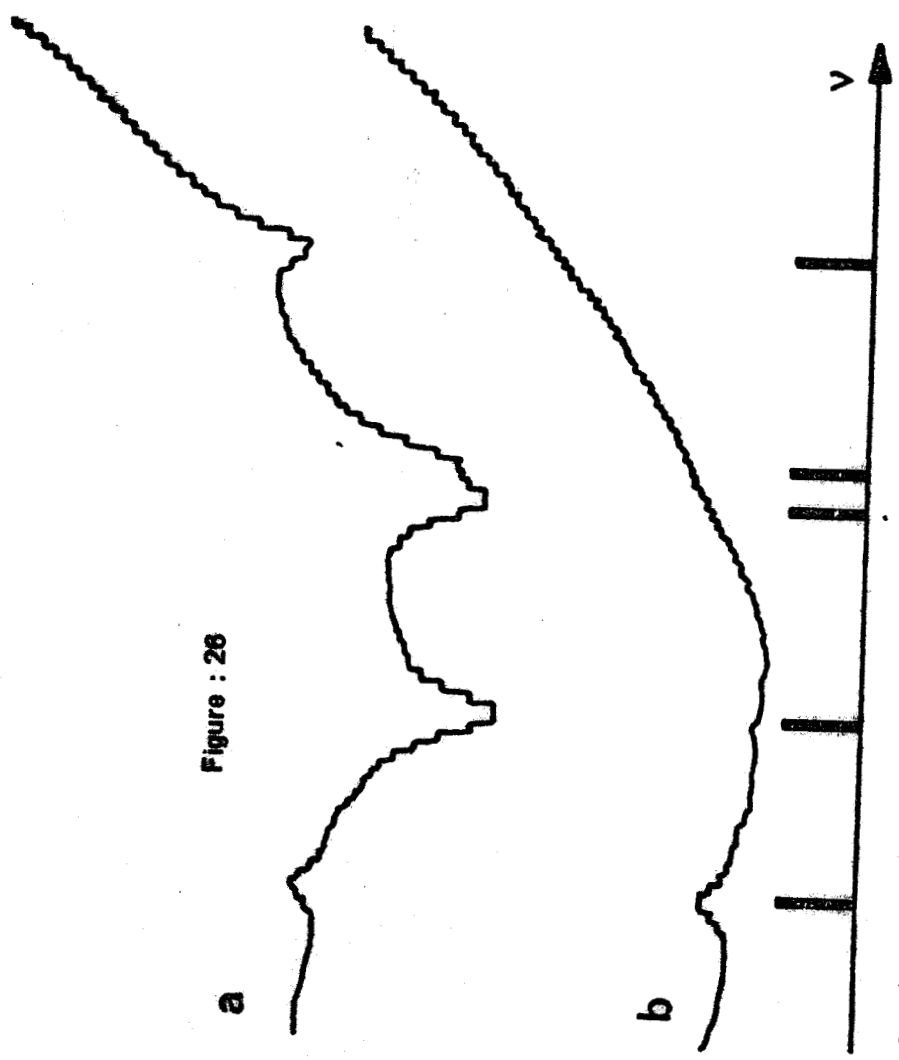


Figure : 26



Figures : 26 et 27 - Enregistrement des transitions $J = 5 \rightarrow 6$ $|K - \ell| = 0$
 $\psi^- \rightarrow \psi^-$ en présence (partie a) et en absence (partie b) de rayonnement laser.



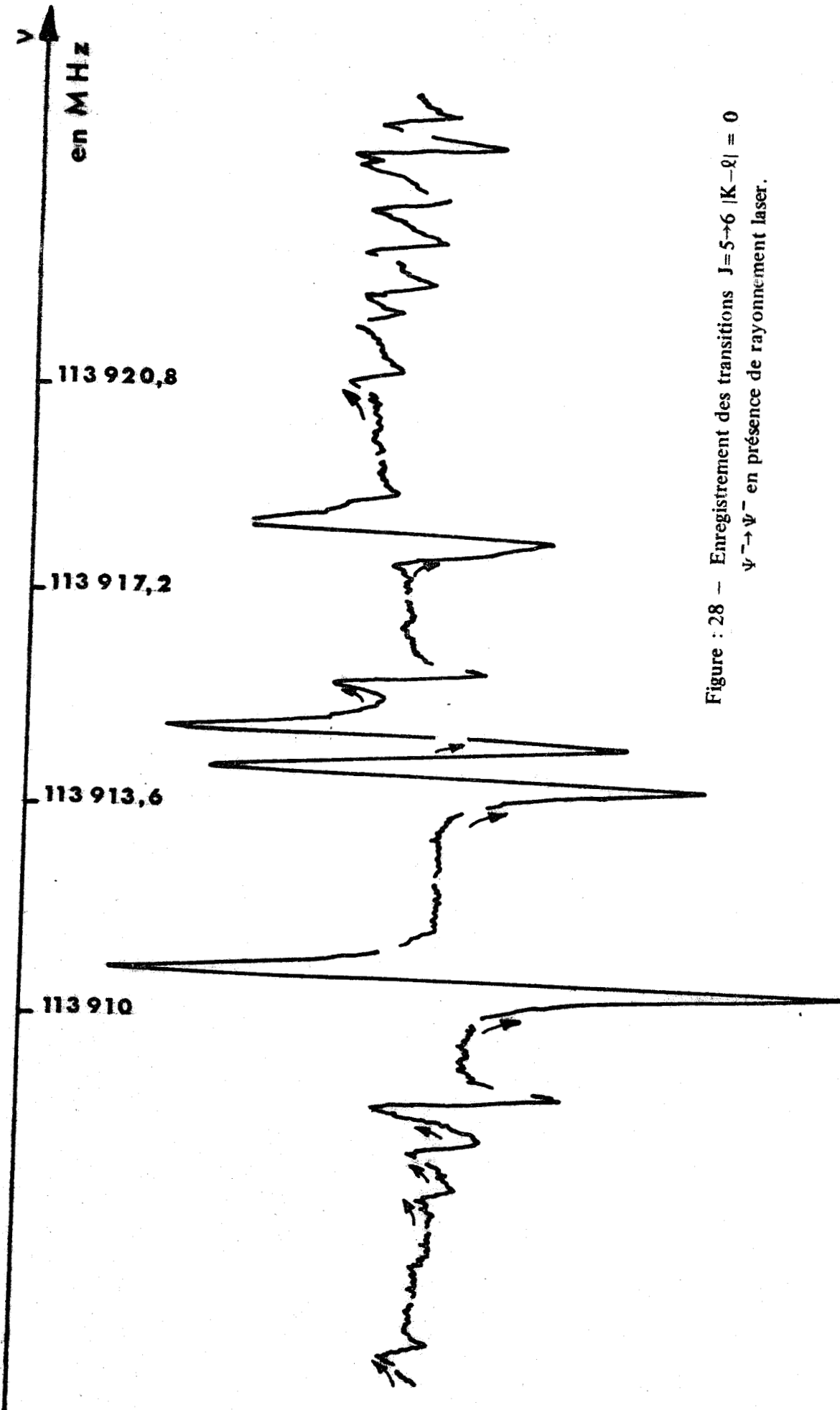


Figure : 28 -- Enregistrement des transitions $J=5 \rightarrow 6$ $|K-\Omega| = 0$
 $\psi^- \rightarrow \psi^-$ en présence de rayonnement laser.



veau hyperfréquence ; les raies apparaissent sous forme différenciée lorsque la fréquence de la sonde est balayée lentement. Si une inversion de population est réalisée entre deux niveaux, la transition les connectant est enregistrée sous une forme différenciée de signe contraire : C'est sous cette forme que nous retrouvons les quatre composantes $\Delta F = +1$ de la transition [fig. 28]. Les deux composantes $\Delta F = +1$ situées au centre de la figure ne sont pas totalement résolues.

Par "pompage" du niveau $J = 7, K = 0$, à l'aide de l'émission P.10 du laser à CO_2 , il serait donc possible d'obtenir un effet maser en plaçant le gaz à l'intérieur d'une cavité hyperfréquence. Les émissions seraient ainsi obtenues aux fréquences :

113 910,7₁ MHz
 113 914,1₅ MHz
 113 914,8₃ MHz
 et 113 918,3₅ MHz

Des effets maser similaires, obtenus par pompage infrarouge ont déjà été reportés par d'autres auteurs {49, 50}. Le rayonnement de pompe était issu d'un laser à CO_2 fonctionnant soit en continu, soit en mode pulsé. Des émissions submillimétriques ont ainsi été générées par les molécules de CH_3F , CH_3OH , CH_3Cl et NH_3 . D'après les résultats décrits précédemment, de telles émissions peuvent être obtenues dans le CH_3Br . Leur mise en évidence est actuellement envisagée au laboratoire.

Les observations rapportées dans cette partie confirment bien l'identification proposée pour la transition de pompe. Le rayonnement de la raie P.10 du laser surpeuple le niveau $J = 6 |K-l| = 0$ de l'état excité $v_6 = 1$. Il provoque donc une augmentation d'intensité de la transition $J = 6 \rightarrow 7 |K-l| = 0$ et une diminution de l'intensité de la transition $J = 5 \rightarrow 6 |K-l| = 0$.

11.-1.2. Détermination du signe de q_6^t .

L'identification des nombres quantiques J et K du niveau supérieur de la transition de pompe étant confirmée, nous nous intéresserons maintenant au dédoublement de type l qui affecte le niveau supérieur de cette

transition. Toutes les observations expérimentales relatées précédemment ont eu lieu sur les satellites $(\psi^- \rightarrow \psi^-)$ des transitions $|K-\ell| = 0$. Or une transition $J \rightarrow J+1$, $|K-\ell| = 0$ se divise en deux satellites : $(\psi^- \rightarrow \psi^-)$ et $(\psi^+ \rightarrow \psi^+)$. Les variations relatives d'intensité des transitions $J = 6 \rightarrow 7$, $|K-\ell| = 0$ ont été enregistrées [fig. 29] sur les deux satellites $(\psi^- \rightarrow \psi^-)$ [fig. 29, partie a] et $(\psi^+ \rightarrow \psi^+)$ [fig. 29, partie b] avec des conditions expérimentales identiques. Pour ces transitions, nous avons obtenu les modifications relatives suivantes :

$$\left(\frac{\Delta I}{I}\right)_{(\psi^+ \rightarrow \psi^+)} \simeq 1 \quad \text{et} \quad \left(\frac{\Delta I}{I}\right)_{(\psi^- \rightarrow \psi^-)} \simeq 20$$

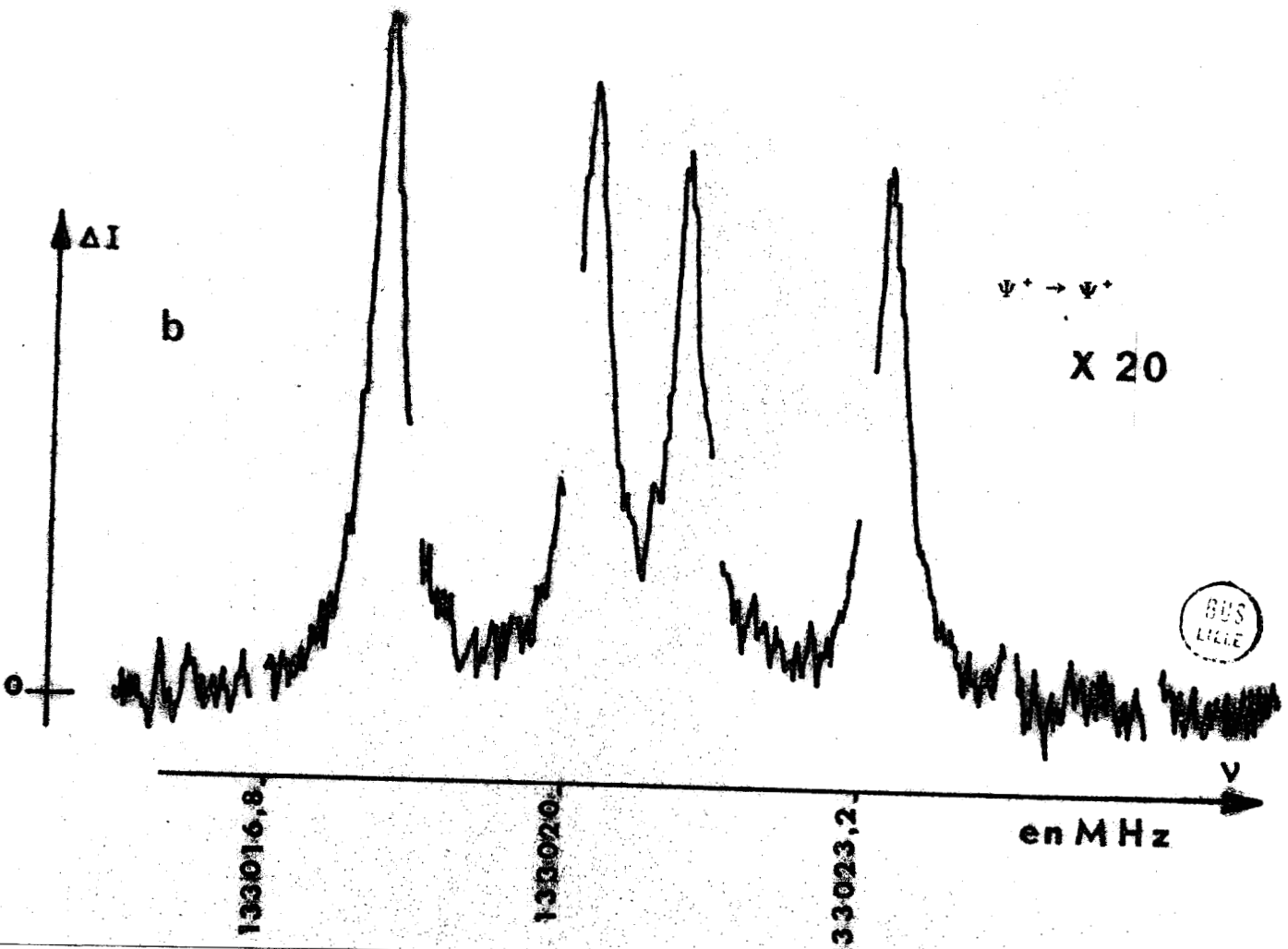
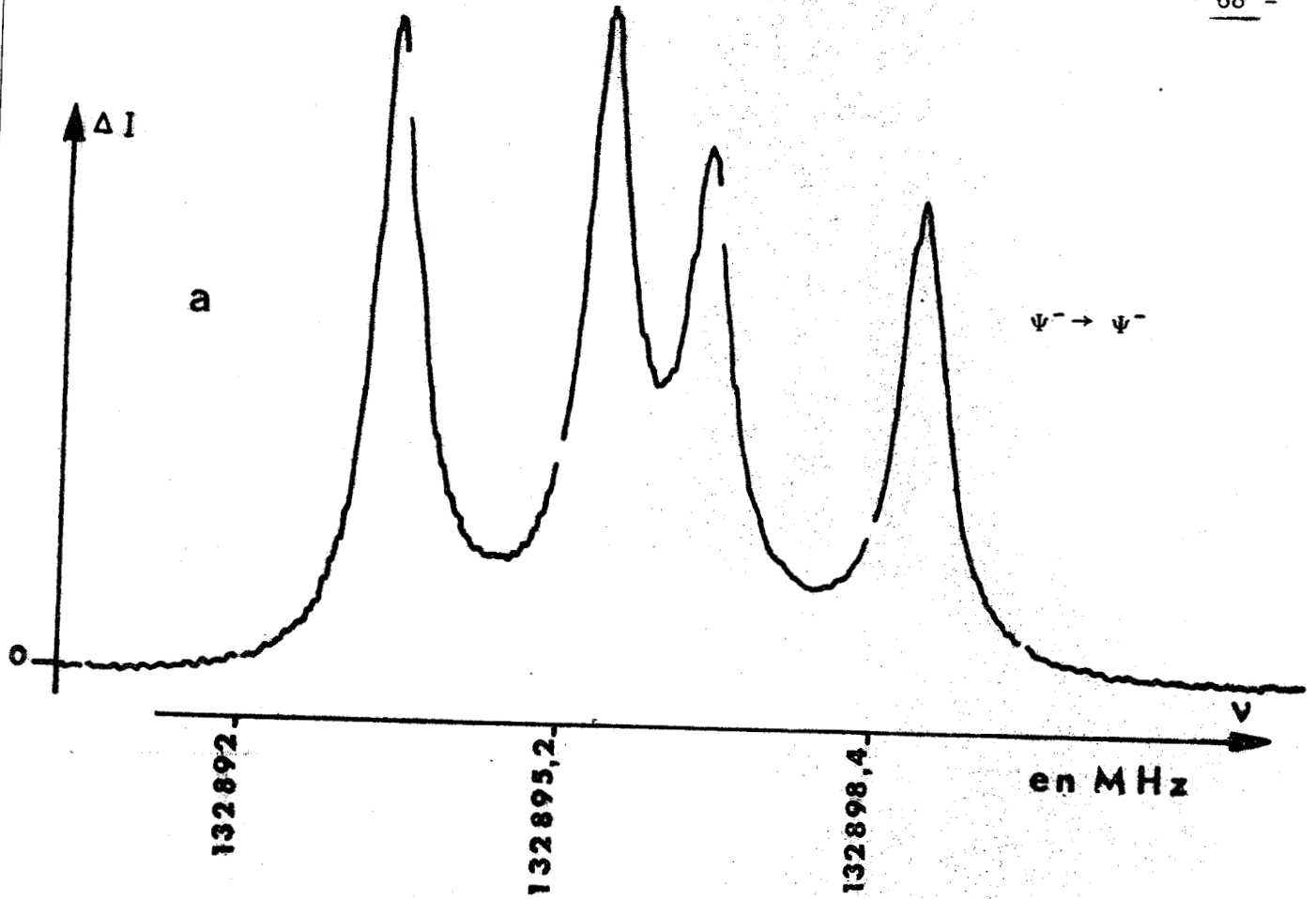
où I représente l'intensité de la raie et ΔI sa variation.

Ces valeurs constituent un ordre de grandeur de la valeur moyenne sur les quatre composantes de structure quadripolaire les plus intenses. Nous constatons que le pompage affecte essentiellement la transition $(\psi^- \rightarrow \psi^-)$ donc que le niveau supérieur de la transition de pompe est le niveau ψ^- comme le montre la figure 30. Cette constatation permet d'obtenir des informations supplémentaires sur la disposition des niveaux d'énergie dans l'état de vibration dégénérée $v_6 = 1$. Avant de voir les conclusions qui peuvent être déduites, nous allons rappeler brièvement comment se présentent les niveaux d'énergie de la molécule dans cet état.

La dégénérescence d'ordre deux des niveaux de type E (notation de G. TARRAGO [47]) donc tels que $|K-\ell| \neq 3p$ ne peut être levée. Les niveaux d'énergie de type A ($|K-\ell| = 3p$) ont aussi en général une dégénérescence d'ordre deux qui, par contre, peut être levée. En ce qui concerne les niveaux tels que $|K-\ell| = 0$ leur dédoublement est à l'origine du doublet de type ℓ qui apparaît dans le spectre de rotation. La correction d'énergie de ces niveaux dépend de J et vaut $\pm 2q_6^t J(J+1)$.

Pour un J donné et lorsque $|K-\ell| = 0$, nous obtenons donc deux niveaux séparés de $4q_6^t J(J+1)$. Le type de symétrie de ces niveaux est différent suivant le signe de q_6^t [47]. Il est reporté sur le tableau suivant :

Figure : 29 - Modifications d'intensité des transitions $J=6 \rightarrow 7$ $|K-l|=0$.



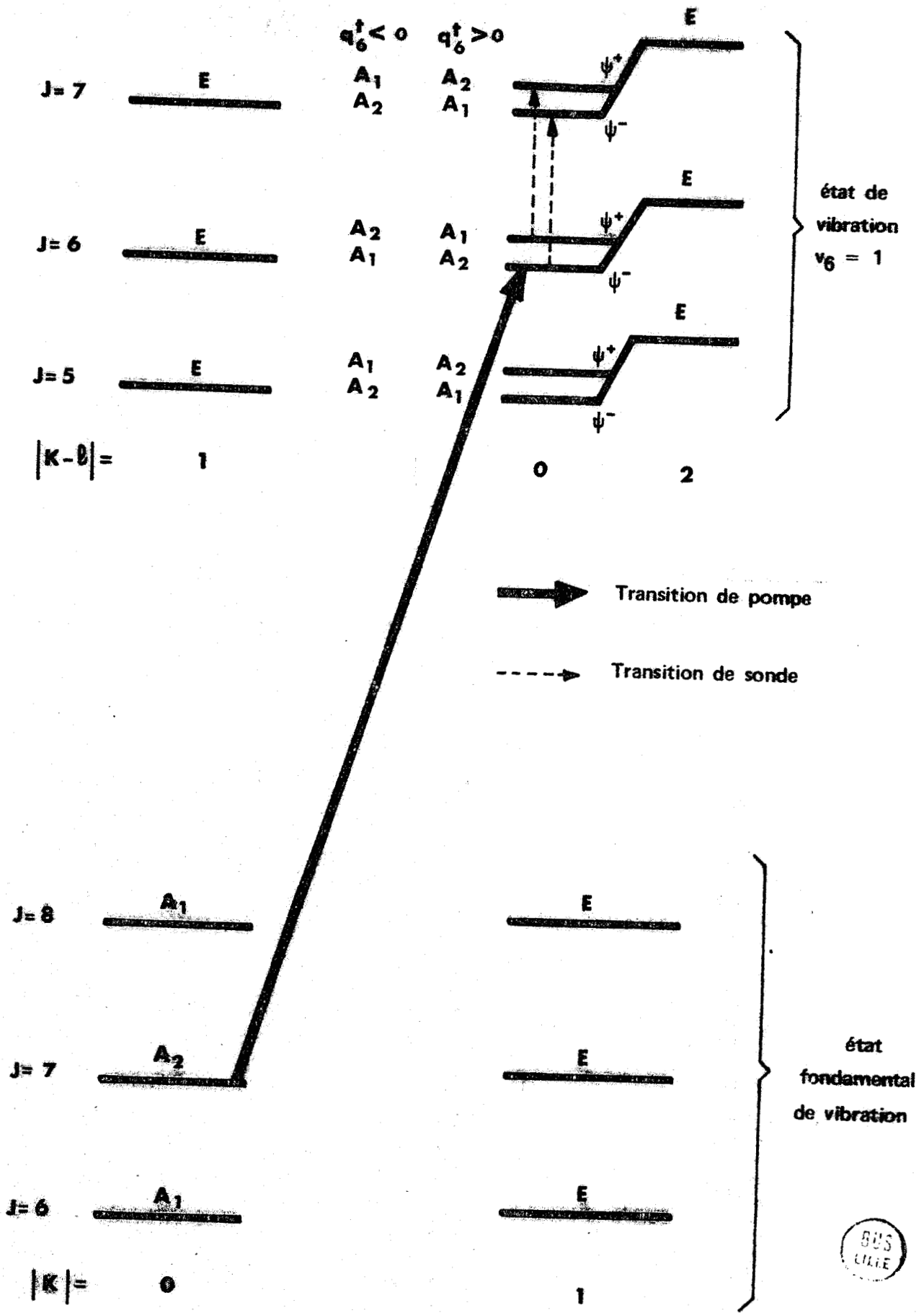


Figure : 30 - Disposition des transitions de pompe et de sonde et type de symétrie des niveaux.

$q_v^t > 0$			$q_v^t < 0$		
symétrie J	pair	impair	pair	impair	J symétrie
A ₁	ψ_+	ψ_-	ψ_-	ψ_+	A ₁
A ₂	ψ_-	ψ_+	ψ_+	ψ_-	A ₂

Tableau 7. : Symétrie des niveaux de rotation vibration en fonction du signe de q_v^t .

Le niveau inférieur de la transition de pompe est le niveau $J = 7, K = 0$ qui est de type A_2 ; les règles de sélection des transitions dipolaires étant $A_1 \leftrightarrow A_2$ $A_1 \nleftrightarrow A_1$ $A_2 \nleftrightarrow A_2$, nous en déduisons que le niveau supérieur de la transition de vibration-rotation est nécessairement de type A_1 .

Le niveau inférieur ψ^- du doublet de niveaux $J = 6 |K-l| = 0$ est donc de symétrie A_1 . Le signe de q_6^t est alors déterminé : il est négatif.

Notons, pour conclure, que la mesure des seules transitions de rotation dans l'état excité ne peut amener à la détermination de ce signe ; seule la valeur absolue de q_6^t peut être obtenue avec l'étude de ce spectre. Par contre, le calcul théorique de cette quantité, tant en valeur absolue qu'en signe, ne peut être effectué. En utilisant un champ de force harmonique, MORINO et HIROSE {27} ont obtenu une valeur négative. D'après ces auteurs, la contribution q_6^t anharmonique est beaucoup plus faible. Cette première détermination expérimentale du signe de q_6^t est donc en accord avec la théorie.

II.-1.3. Estimation du moment dipolaire induit par la vibration $\nu_6 = 1$.

Les mesures des variations d'intensité des transitions hertziennes ayant un niveau commun avec la transition infrarouge de pompe permettent d'estimer l'efficacité de l'effet de "pompage" qui est obtenu et peuvent con-

duire à la détermination du moment dipolaire de la transition infrarouge. L'efficacité du pompage dépend de différents facteurs dont les principaux sont :

- l'écart entre la fréquence d'émission du laser et celle d'absorption du gaz.
- le temps de relaxation du gaz à la pression de travail.
- la largeur Doppler de la transition de pompe.
- la densité de puissance du rayonnement de pompe.
- l'élément de matrice du moment dipolaire de la transition infrarouge.
- les caractéristiques géométriques du faisceau infrarouge à l'intérieur de la cellule de double irradiation.

Par un traitement quantique du système à trois niveaux dans le cas où le niveau supérieur de la transition de sonde constitue le niveau inférieur de la transition de pompe et lorsqu'un effet Doppler non négligeable devant la largeur par collision affecte la transition infrarouge de pompe, il est possible d'exprimer la variation relative d'intensité $\frac{\Delta I}{I}$ de la transition de sonde partageant un niveau en commun avec la transition de pompe en fonction des différents facteurs précédents de la manière suivante {51, 9} :

$$\frac{\Delta I}{I} \sim \frac{kT}{h\nu} \times 2r \sqrt{\pi} m^2 e^{-r^2 z'^2}$$

avec

$$r = \frac{\Delta\nu_p}{\Delta\nu_d} ; m = \tau \times \frac{hE}{2h} ; z' = \frac{\nu' - \nu_0}{\Delta\nu_p}$$

et

k : Constante de Boltzmann

T : Température absolue du gaz

hν : énergie du photon de sonde

Δν_p : largeur par pression de la raie de sonde

Δν_d : largeur Doppler de la transition pompée

ν' - ν₀ : écart entre la fréquence d'émission du laser et la fréquence centrale de la transition infrarouge pompée.

- μ : moment dipolaire de transition
- E : champ électrique du rayonnement laser de pompe
- τ : temps moyen qui sépare deux collisions.

Des conditions particulières ont été apportées au traitement théorique afin de rendre compte des observations lorsque le faisceau infrarouge diverge fortement à l'intérieur de la cellule de double irradiation et, de ce fait, se réfléchit de nombreuses fois sur les parois. Dans ce cas, le rayonnement de pompe affecte alors les molécules quelque soit leur vitesse. L'effet obtenu est équivalent à un élargissement du spectre de pompe vu par la molécule {9} et les variations relatives d'intensité de la transition de sonde restent des fonctions linéaires de la puissance de pompe.

Pour déterminer le moment dipolaire μ induit par la vibration $\nu_6 = 1$, plusieurs causes d'incertitude sont à noter :

- 1°) dans notre cas, l'écart de fréquence $\nu' - \nu'_0$ n'est pas connu précisément.
- 2°) la densité de puissance de pompe n'est pas homogène.
- 3°) à cause de la structure quadripolaire, la transition de pompe est en fait constituée, pour l'essentiel, de quatre composantes intenses dont les fréquences sont légèrement différentes.

Seule une estimation du moment dipolaire induit par la vibration $\nu_6 = 1$ peut donc être faite. Elle reste néanmoins intéressante car cette grandeur n'est pas connue.

Il est nécessaire de déterminer la variation relative d'intensité d'une transition de rotation à niveau commun avec la transition de pompe. Etant donné la faible intensité des raies de l'état excité, notre choix s'est porté sur une transition microonde de l'état fondamental : la transition $J = 6 \rightarrow 7, K = 0$. Les quatre composantes de cette transition sont non résolues deux à deux. La variation relative d'intensité $\frac{\Delta I}{I}$ obtenue sur les deux composantes $F = \frac{15}{2} \rightarrow \frac{17}{2}$ et $F = \frac{13}{2} \rightarrow \frac{15}{2}$ situées à 133 430,8 MHz est de 15 %.

Le paramètre z' traduit l'écart de fréquence entre l'émission laser et la transition d'infrarouge. Nous ne pouvons mesurer cet écart avec

l'installation expérimentale, mais nous pouvons l'estimer à environ 20 Mhz ; la valeur correspondante que nous retiendrons pour z' sera donc 55.

Il est alors facile d'obtenir la valeur du paramètre de pompage m :
 $m \approx 0,35$.

Le champ électrique E du rayonnement laser est lié à la puissance laser P et à la section transverse du faisceau infrarouge (qui est la section interne du guide d'onde dans notre cas) par la relation :

$$E = \left[\frac{2P}{S} \eta_0 \right]^{1/2}$$

où E est exprimé en V/m, P en Watt et S en m^2 .

La puissance infrarouge est de 5 Watts et la section du guide R.G.53 u vaut 46 mm^2 .

La valeur numérique du moment dipolaire de la transition de pompe que l'on obtient dans ces conditions est de l'ordre de $2.5 \cdot 10^{-3}$ debye.

II.-2. PREMIER TYPE DE SYSTEME A QUATRE NIVEAUX

II.-2.1. Résultats expérimentaux : inversion de population sur les transitions $J = 4 \rightarrow 5$; $J = 3 \rightarrow 4$, $|K-\ell| = 0$, $(\psi^- \rightarrow \psi^-)$.

Nous allons nous intéresser, dans cette partie, aux transferts préférentiels de population qui donnent lieu à des modifications d'intensité des raies de la colonne $|K-\ell| = 0$, ψ^- , de l'état excité $v_6 = 1$. Par collisions intermoléculaires, la modification de population du niveau $J = 6$, $K = 0$ se répercute sur les autres niveaux. Les modifications d'intensité des transitions de rotation $J \rightarrow J+1$ sont des augmentations ou des diminutions d'intensité suivant que J est supérieur ou $J+1$ inférieur à $J = 6$. Puisque l'inversion de population entre les niveaux $J = 5$ et $J = 6$ est réalisée en présence de rayonnement laser, il est possible qu'elle soit encore réalisée pour d'autres couples de niveaux correspondant à des valeurs de J inférieures. Qualitativement, ceci dépend de l'importance relative de deux phénomènes qui entrent en compétition.

- la répartition, suivant les voies préférentielles de relaxation, du déséquilibre créé par le rayonnement de pompe.

- la reconstitution de l'équilibre de Boltzmann qui est due à l'influence du thermostat que constitue l'enceinte.

Nous avons donc sondé les modifications d'intensité des transitions $J = 4 \rightarrow 5$ et $J = 3 \rightarrow 4$ appartenant à la colonne $|K-\ell| = 0$, ψ^- de l'état excité $v_6 = 1$. Nous avons observé des diminutions d'intensité très importantes [fig. 32, 33]. Pour s'assurer qu'il y a bien inversion de population, les composantes $\Delta F = +1$ de ces transitions ont été enregistrées au moyen de la méthode de double modulation en présence et en absence de rayonnement de pompe. Le faisceau laser (puissance : environ 5 Watts) est divergent à l'intérieur de la cellule de double irradiation et la pression de $\text{CH}_3 \text{Br}$ est fixée à environ 15 mT. Sur les enregistrements reproduits sur les figures [32] et [33], les raies sont enregistrées sous forme différentiée ; la différentiation apparaît de sens opposé lorsqu'un coefficient d'absorption négatif est obtenu. C'est ce qui est effectivement observé sur les quatre composantes $\Delta F = +1$ de la transition $J = 4 \rightarrow 5$ [fig. 32-b]. La variation relative d'intensité $\frac{\Delta I}{I}$ moyennée sur ces quatre composantes peut être estimée à environ -700 %. L'enregistrement des composantes $\Delta F = +1$ de la transition $J = 3 \rightarrow 4$ en présence et en absence de rayonnement

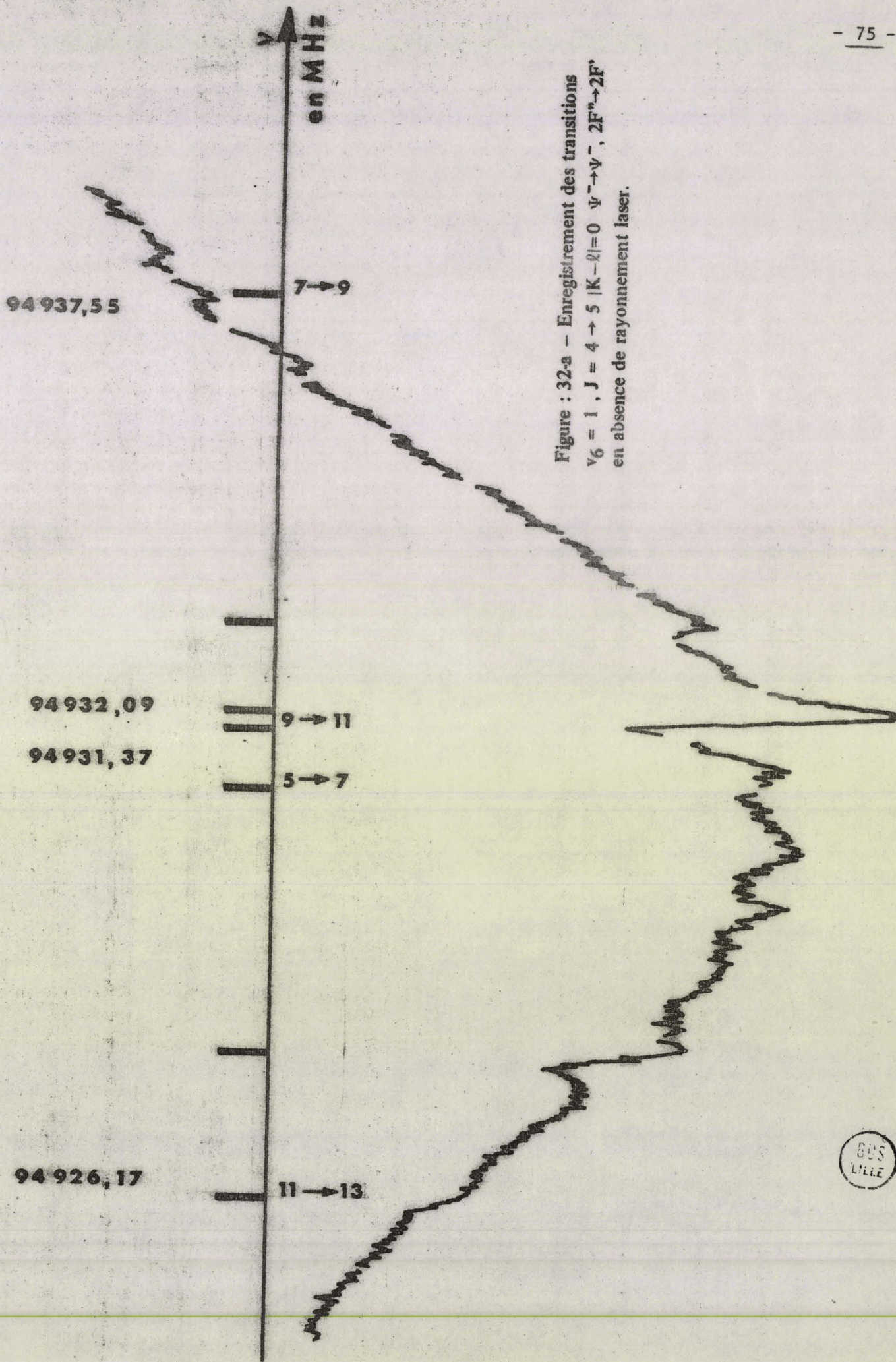


Figure : 32-a - Enregistrement des transitions $\nu_6 = 1, J = 4 \rightarrow 5 |K - \ell| = 0 \psi^- \rightarrow \psi^-, 2F^+ \rightarrow 2F^-$ en absence de rayonnement laser.



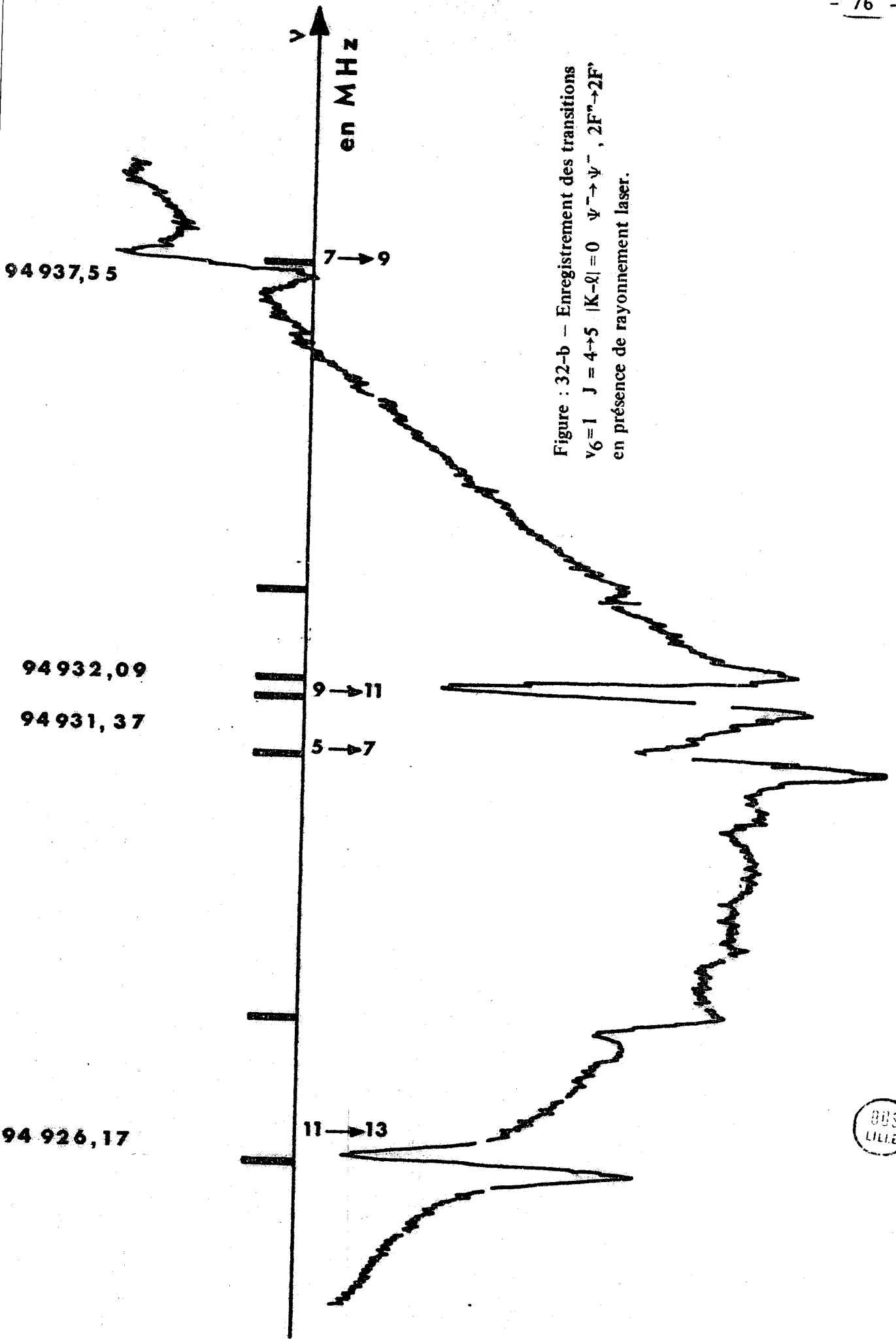


Figure : 32-b - Enregistrement des transitions $\nu_6=1 \quad J=4 \rightarrow 5 \quad |K-\ell|=0 \quad \psi^- \rightarrow \psi^-, 2F^+ \rightarrow 2F^+$ en présence de rayonnement laser.



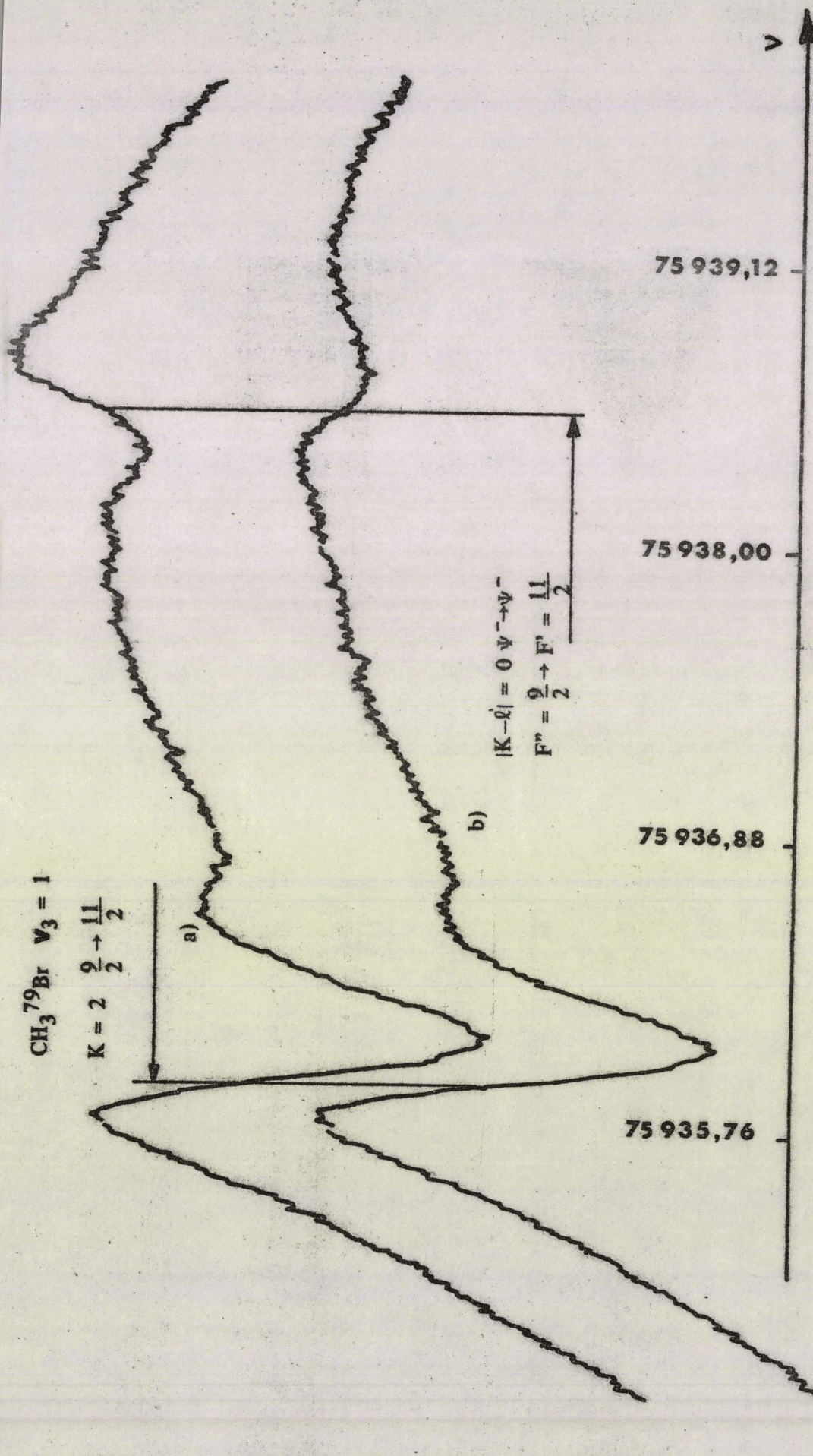


Figure 33 - Enregistrement de la composante $\frac{9}{2} \rightarrow \frac{11}{2}$ de la transition $J = 3 \rightarrow 4 \quad |K-\ell| = 0$
 partie a) en présence de rayonnement laser
 partie b) en absence de rayonnement laser



laser a aussi été réalisé par double modulation. Les conditions expérimentales sont les mêmes que précédemment. Nous avons représenté figure [33] les enregistrements relatifs à la composante $F = \frac{9}{2} \rightarrow \frac{11}{2}$ sur lesquels il apparaît encore très nettement l'inversion de population.

II.-2.2. Analyse des résultats.

Des inversions de population successives sont réalisées sur les transitions $J = 5 \rightarrow 6, 4 \rightarrow 5, 3 \rightarrow 4, |K-\lambda| = 0, \psi^- \rightarrow \psi^-$ de l'état de vibration $v_6 = 1$. Les mesures des variations relatives d'intensité de ces transitions pour des conditions expérimentales constantes sont difficiles à effectuer car ces transitions sont situées dans des gammes de fréquence microonde différentes. Pour sonder ces transitions, il est nécessaire de modifier en conséquence l'installation hyperfréquence et, de ce fait, il est difficile de reproduire les conditions expérimentales de façon précise. Les mesures des modifications relatives d'intensité permettent néanmoins d'obtenir des informations quantitatives sur les phénomènes de collision. A partir de ces mesures il est possible, par exemple, d'obtenir les taux des différents processus de relaxation intervenant dans le modèle que l'on considère. Pour cela, en premier lieu, nous définirons donc le modèle retenu pour l'interprétation des résultats expérimentaux.

Lorsque le rayonnement laser de pompe n'est pas appliqué, le gaz est en équilibre et la répartition des molécules dans les niveaux d'énergie suit la loi de Boltzmann ; l'état i d'énergie E_i est peuplé par un nombre n_i de molécules proportionnel à $e^{-\frac{E_i}{kT}}$. D'un point de vue semi classique, l'application du rayonnement laser modifie la répartition des molécules dans les niveaux d'énergie. Ces modifications sont analysées par l'intermédiaire des variations d'intensité de transitions qui connectent ces niveaux d'énergie. A l'équilibre de Boltzmann, les populations des deux niveaux J et $J+1$ sont n_J^0 et n_{J+1}^0 . L'intensité I_0 de la transition de rotation $J \rightarrow J+1$ est proportionnelle à la différence de population de ces deux niveaux : $I_0 = k(n_J^0 - n_{J+1}^0)$.

Lorsque le rayonnement de pompe est appliqué, les populations des niveaux deviennent n_J et n_{J+1} et l'intensité I de la transition est alors :

$$\begin{aligned} I &= I_0 + \Delta I = k(n_J - n_{J+1}) \\ &= k(n_J^0 - n_{J+1}^0) + k(\Delta n_J - \Delta n_{J+1}) \end{aligned}$$

où Δn est l'écart de population par rapport à la loi de distribution de Boltzmann.

La disposition des niveaux d'énergie de l'état excité $v_6 = 1$ du CH_3Br est représentée sur la figure {34}. Nous admettons que le rayonnement infrarouge dépeuple le niveau $J=7, K=0$ de l'état fondamental pour repeupler le niveau $J=6, |K-2|=0, \psi^-$ de l'état $v_6 = 1$.

Le déséquilibre créé sur l'un des niveaux d'énergie de la molécule peut être transféré à d'autres niveaux par différents processus :

1°) Les chocs molécule-molécule

Puisque la pression de travail est faible (15 mT), nous admettons que lors de chaque collision moléculaire, il n'y a que deux molécules en présence ; les chocs au cours desquels un plus grand nombre de molécules interagissent simultanément apparaissent à des pressions plus fortes. Au cours d'une collision intermoléculaire, chaque molécule a la possibilité d'effectuer une transition induite par collision. Par exemple, après un choc avec une molécule partenaire (J_1, K_1) , une molécule dans l'état (J, K) se retrouve dans un état (J', K') . Le diagramme correspondant est représenté sur la figure [35].

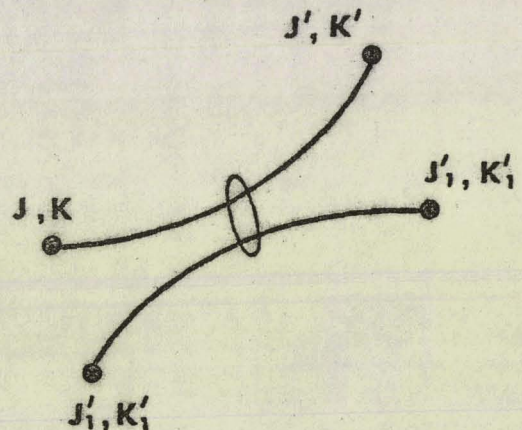


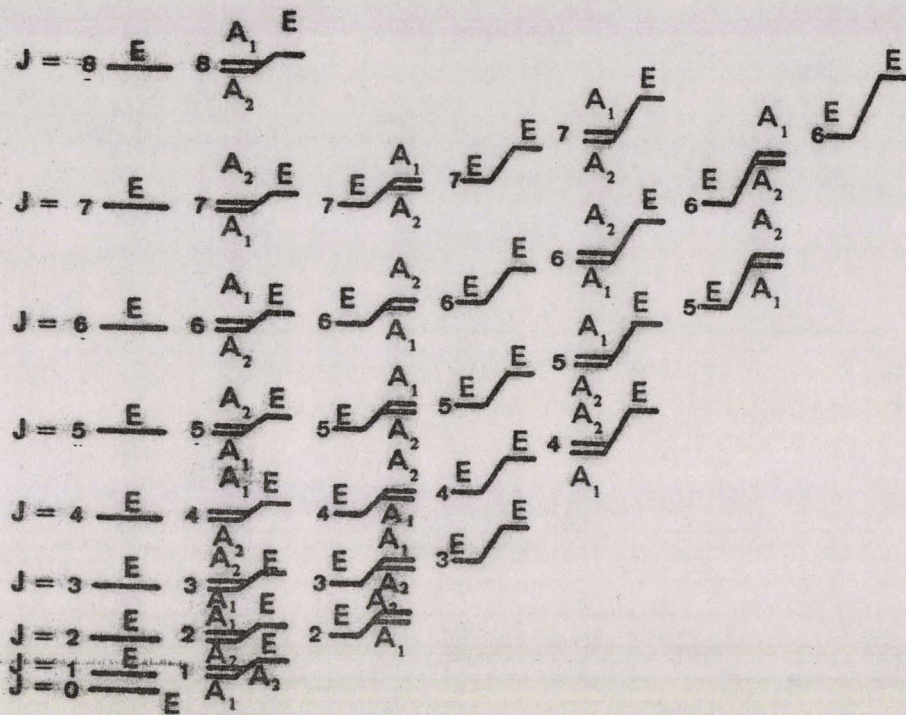
Figure : 35

On peut montrer en se basant sur des lois générales de symétrie [48] que les transitions induites par collision entre molécules polaires doivent respecter la règle de sélection $\Delta K = K' - K = pn$ où n est l'ordre de l'axe de symétrie moléculaire le plus élevé.

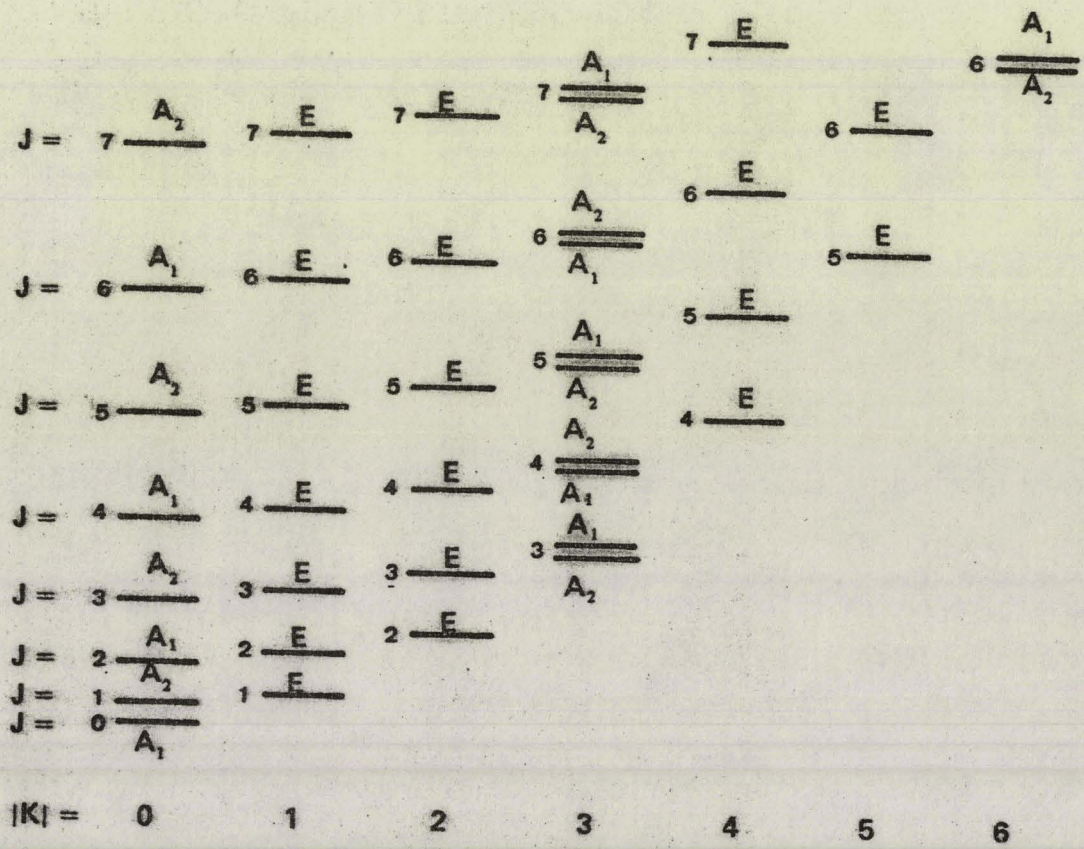
Pour les règles de sélection sur J , nous considérerons deux cas extrêmes :

a) les chocs relativement faibles (à grand paramètre d'impact) : Les deux molécules en présence au cours du choc sont polaires. L'interaction principale entre ces deux molécules est une interaction de type dipolaire élec-

Figure : 34 — Disposition et type de symétrie des niveaux d'énergie d'après TARRAGO (47)



$ K-L = 1$	0	2	1	3	2	4	3	5	4	6	5	7
$ K = 0$	1		2		3		4		5		6	



trique. En général, les règles de sélection correspondantes sur les transitions induites par collision sont aussi celles de type dipolaire, à savoir :

$$\Delta J = 0, \pm 1 \quad \Delta K \text{ ou } \Delta |K-l| = 0$$

$$+ \leftrightarrow - \quad - \leftrightarrow - \quad + \leftrightarrow +$$

b) les chocs relativement forts (à plus faible paramètre d'impact) : La probabilité qu'ils aient lieu augmente lorsque la pression croît. Pour obtenir les règles de sélection sur J et sur la parité, il faut faire appel aux termes d'ordre plus élevé du développement du hamiltonien d'interaction entre les deux molécules. Suivant l'importance relative de ces différents termes, des règles de sélection différentes pour J sont obtenues. Seule la règle de sélection $\Delta K = pn$ semble générale [48]. Notons qu'au cours d'un choc fort, l'énergie d'interaction est grande ; ceci favorise la possibilité d'avoir des transitions $\Delta K = pn$ pour lesquelles p n'est pas nul.

2°) Les chocs molécule-paroi.

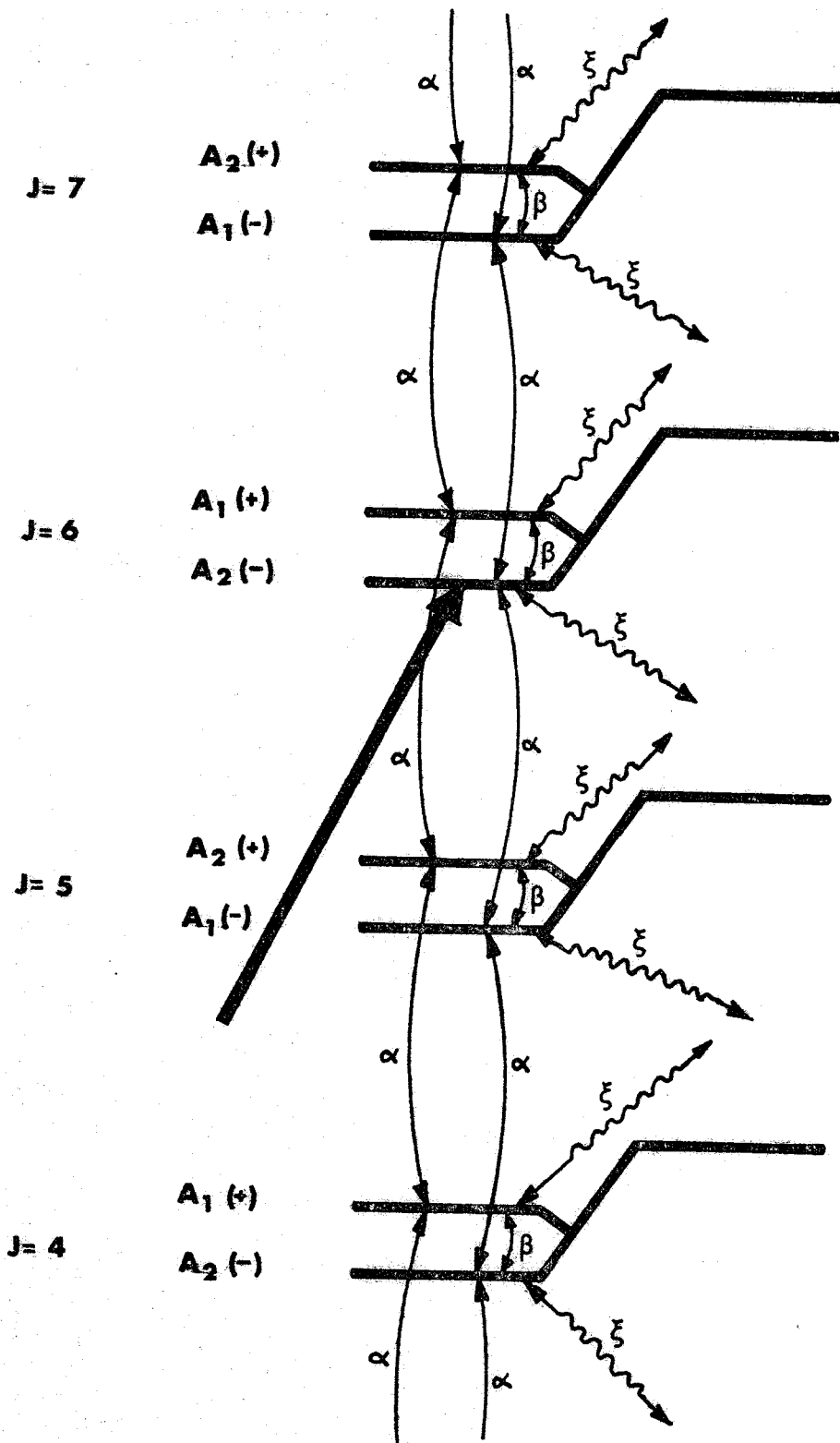
Nous admettrons qu'une molécule rencontrant une paroi du guide d'onde change de niveau d'énergie et qu'il n'y a aucune règle particulière régissant la transition qu'elle subit.

La probabilité de se retrouver dans un niveau d'énergie donné après un choc molécule-paroi suit la répartition de Boltzmann correspondant à la température ambiante.

3°) L'interaction avec la radiation du corps noir. Cette interaction très faible sera négligée.

Le diagramme montrant la disposition des niveaux d'énergie de la colonne $|K-l| = 0$ de l'état excité et les transitions induites par collision atteignant ces niveaux est représenté figure [36]. Les transitions α et β sont de type dipolaire, les transitions ξ tiennent compte des chocs relativement forts et des effets de parois donc des transitions qui ne sont pas de type dipolaire.

A l'équilibre thermodynamique, la population n_{JK}° du niveau



Colonne $|K - \ell| = 0$, $V_6 = 1$



Figure : 36 — Représentation des différentes transitions induites par collision.

J, K est stationnaire au cours du temps : $\frac{\partial n_{JK}^{\circ}}{\partial t} = 0$. Si on appelle k_{ij} la probabilité de transition du niveau i au niveau j par unité de temps, la stationnarité de la population du niveau i au cours du temps s'exprime aussi par :

$$\sum_j (k_{ij} n_i^{\circ} - k_{ji} n_j^{\circ}) = \dot{n}_j^{\circ} = 0$$

où j caractérise tous les niveaux connectés au niveau i par les transitions induites par collision. Nous obtenons une équation qui fixe la population de chaque niveau en faisant intervenir les populations des autres niveaux. Dans cette équation, les k_{ij} doivent satisfaire au principe de microréversibilité {56,57}.

$$\frac{k_{ji}}{k_{ij}} = \exp \left| \frac{(E_j - E_i)}{kT} \right|$$

En présence de rayonnement de pompe, les populations sont encore stationnaires. Pour observer ce nouvel équilibre, nous effectuons la différence des absorptions hertziennes en présence et en absence de rayonnement de pompe. Dans ce but, le rayonnement laser est modulé par tout ou rien à la fréquence de 225 Hz. L'observation du nouvel équilibre s'effectue donc pendant un temps de $\frac{1}{2 \times 225}$ s durant chaque cycle de modulation de pompe. Puisque la fréquence des transitions induites par collision, à la pression de travail, est de l'ordre de 10^{-6} s, les populations moléculaires atteignent rapidement un état stationnaire et l'observation se fait donc bien sur le gaz en équilibre.

Dans ces conditions, la population du niveau i est encore donnée par :

$$\sum_j (k_{ij} n_i - k_{ji} n_j) = \dot{n}_i = 0$$

où maintenant n_i et n_j sont les nouvelles populations.

Les probabilités k_{ij} de passer d'un niveau i à un niveau j dépendent entr'autre de la probabilité de trouver une molécule partenaire pour que cette transition ait lieu. Le changement du nombre de molécules partenaires entraîne donc un changement de la valeur de k_{ij} . L'effet correspondant a déjà été observé dans un autre gaz { 9}. Il est néanmoins très faible comparativement aux effets directs des transitions induites par collision ; c'est pourquoi, nous

négligerons les variations des termes k_{ij} .

Nous appelons $k_{\alpha\uparrow}$ les taux par unité de temps des transitions de rotation $J \rightarrow J+1$ et $k_{\alpha\downarrow}$ les taux des transitions $J \rightarrow J-1$. De même $k_{\beta\uparrow}$ correspond au processus $J, \psi^- \rightarrow J, \psi^+$ et $k_{\beta\downarrow}$ à celui $J, \psi^+ \rightarrow J, \psi^-$. D'après le principe de microréversibilité :

$$\frac{k_{\alpha\downarrow}}{k_{\alpha\uparrow}} = \exp \left[\frac{E(J+1) - E(J)}{kT} \right]$$

et

$$\frac{k_{\beta\downarrow}}{k_{\beta\uparrow}} = \exp \left[\frac{E(J, \psi^+) - E(J, \psi^-)}{kT} \right]$$

L'écart $E(J, \psi^+) - E(J, \psi^-)$ est très petit devant kT , on peut donc poser $k_{\beta\downarrow} \approx k_{\beta\uparrow} \approx k_{\beta}$.

L'énergie $E(J+1) - E(J)$ qui correspond à la fréquence d'une transition rotationnelle est faible devant kT pour les transitions sondées, il est donc encore justifié d'admettre que $k_{\alpha\downarrow} = k_{\alpha\uparrow} = k_{\alpha}$.

Nous supposerons, de plus, que tous les k_{α} sont égaux entre eux, c'est-à-dire qu'ils ne dépendent pas de J et qu'il en est de même pour les k_{β} et les k_{ξ} .

La condition d'équilibre pour un niveau (J, ψ^+) , que nous noterons $(J, +)$ pour alléger l'écriture, s'exprime par :

$$k_{\alpha\downarrow} n_{J-1}^+ + k_{\alpha\uparrow} n_{(J+1)}^+ + k_{\beta\uparrow} n_{(J)}^- + k_{\xi} \tilde{N} - \left[k_{\alpha\downarrow} + k_{\alpha\uparrow} + k_{\beta\downarrow} \right] n_{(J)}^+ - k_{\xi} n_{(J)}^+ = 0$$

où \tilde{N} a la dimension d'une population et est introduit pour rendre compte des transferts de population avec le niveau considéré ne respectant pas les règles de sélection de type dipolaire.

$k_{\xi} \tilde{N}$ caractérise principalement les phénomènes de collision molécule paroi pour lesquels nous avons admis qu'il n'y avait pas de règle de sélection préférentielle. Aux pressions considérées, cette grandeur ne varie pas lorsqu'on applique le rayonnement laser.

Pour le niveau $(J, -)$, la condition d'équilibre est donnée par :

$$k_{\alpha\downarrow} n_{(J-1)}^- + k_{\alpha\uparrow} n_{(J+1)}^- + k_{\beta\downarrow} n_{(J)}^+ + k_{\xi} \tilde{N} \\ - \left[k_{\alpha\downarrow} + k_{\alpha\uparrow} + k_{\beta\downarrow} \right] n_{(J)}^- - k_{\xi} n_{(J)}^- = 0$$

Les approximations précédentes nous conduisent à écrire :

$$k_{\alpha} \left[n_{(J-1)}^+ + n_{(J+1)}^+ \right] + k_{\beta} n_{(J)}^- + k_{\xi} \tilde{N} \\ - \left[2k_{\alpha} + k_{\beta} \right] n_{(J)}^+ - k_{\xi} n_{(J)}^+ = 0$$

$$\text{et } k_{\alpha} \left[n_{(J-1)}^- + n_{(J+1)}^- \right] + k_{\beta} n_{(J)}^+ + k_{\xi} \tilde{N} \\ - \left[2k_{\alpha} + k_{\beta} \right] n_{(J)}^- - k_{\xi} n_{(J)}^- = 0$$

En l'absence de rayonnement de pompe, l'équilibre est traduit par les équations suivantes :

$$k_{\alpha} \left[n_{(J-1)}^{\circ+} + n_{(J+1)}^{\circ+} \right] + k_{\beta} n_{(J)}^{\circ-} + k_{\xi} \tilde{N} \\ - \left[2k_{\alpha} + k_{\beta} \right] n_{(J)}^{\circ+} - k_{\xi} n_{(J)}^{\circ+} = 0$$

$$\text{et } k_{\alpha} \left[n_{(J-1)}^{\circ-} + n_{(J+1)}^{\circ-} \right] + k_{\beta} n_{(J)}^{\circ+} + k_{\xi} \tilde{N} \\ - \left[2k_{\alpha} + k_{\beta} \right] n_{(J)}^{\circ-} - k_{\xi} n_{(J)}^{\circ-} = 0$$

Les variations de population provoquées par le "pompage" sont fournies en retranchant les équations correspondant à chacun des états d'équilibre.

$$k_{\alpha} \left[\Delta n_{(J-1)}^+ + \Delta n_{(J+1)}^+ \right] + k_{\beta} \Delta n_{(J)}^- \\ - \left[2k_{\alpha} + k_{\beta} \right] \Delta n_{(J)}^+ - k_{\xi} \Delta n_{(J)}^+ = 0$$

$$\text{et } k_{\alpha} \left[\Delta n_{(J-1)}^{-} + \Delta n_{(J+1)}^{-} \right] + k_{\beta} \Delta n_J^{+} - \left[2k_{\alpha} + k_{\beta} \right] \Delta n_J^{-} - k_{\xi} \Delta n_J^{-} = 0$$

où Δn représente l'écart $n - n^{\circ}$

Afin d'obtenir la répartition des variations de population, il faut résoudre le système d'équations. Chaque valeur de J fournit deux équations et les couples d'équations sont liés. La méthode de résolution utilisée généralement est une méthode d'approximations successives qui donne le résultat cherché sous forme de développement limité. Il est intéressant, pour bien se rendre compte de l'influence des différents paramètres, de résoudre ce système d'équations en raisonnant sur un problème électrique analogue {52} où les lois de KIRCHOFF correspondent aux équations fixant les populations des niveaux.

Chaque niveau d'énergie de la molécule est représenté par le noeud d'un réseau. Les conductances placées dans les branches du réseau sont équivalentes aux transitions autorisées par collision. Les potentiels aux différents noeuds traduisent les variations de population des niveaux d'énergie par rapport à l'équilibre de Boltzmann.

Avec les transitions induites par collision que l'on considère, le schéma électrique est constitué de doubles quadripoles associés en série [fig. 37]. C'est avec cet analogue électrique que nous continuerons la discussion. Puisque les variations de population par rapport à l'équilibre de Boltzmann sont traduites en différences de potentiel, l'analogue du potentiel de référence (masse) sera la population à l'équilibre de Boltzmann. Nous supposons que l'effet du "pompage" est d'apporter des molécules dans l'état $J = 6$, $|K-l| = 0$ ψ^{-} : l'analogue électrique est donc une f.e.m. E fournissant un potentiel au noeud correspondant du réseau. La valeur de ce potentiel dépend de l'efficacité du pompage. Les conductances $(R_{\alpha})^{-1}$ et $(R_{\beta})^{-1}$ sont les analogues des taux des transitions de type α et β qui suivent les règles de sélection de type dipolaire électrique. Des résistances connectent les noeuds du circuit avec la masse : elles traduisent l'effet des transitions de type ξ qui sont dues principalement aux chocs molécule-paroi. Il faudrait, en toute rigueur, tenir compte des transitions induites par collision qui sont dues aux chocs molécule-molécule relativement forts. Ces transitions respectent la règle $\Delta|K-l| = pn$; l'analogue fait

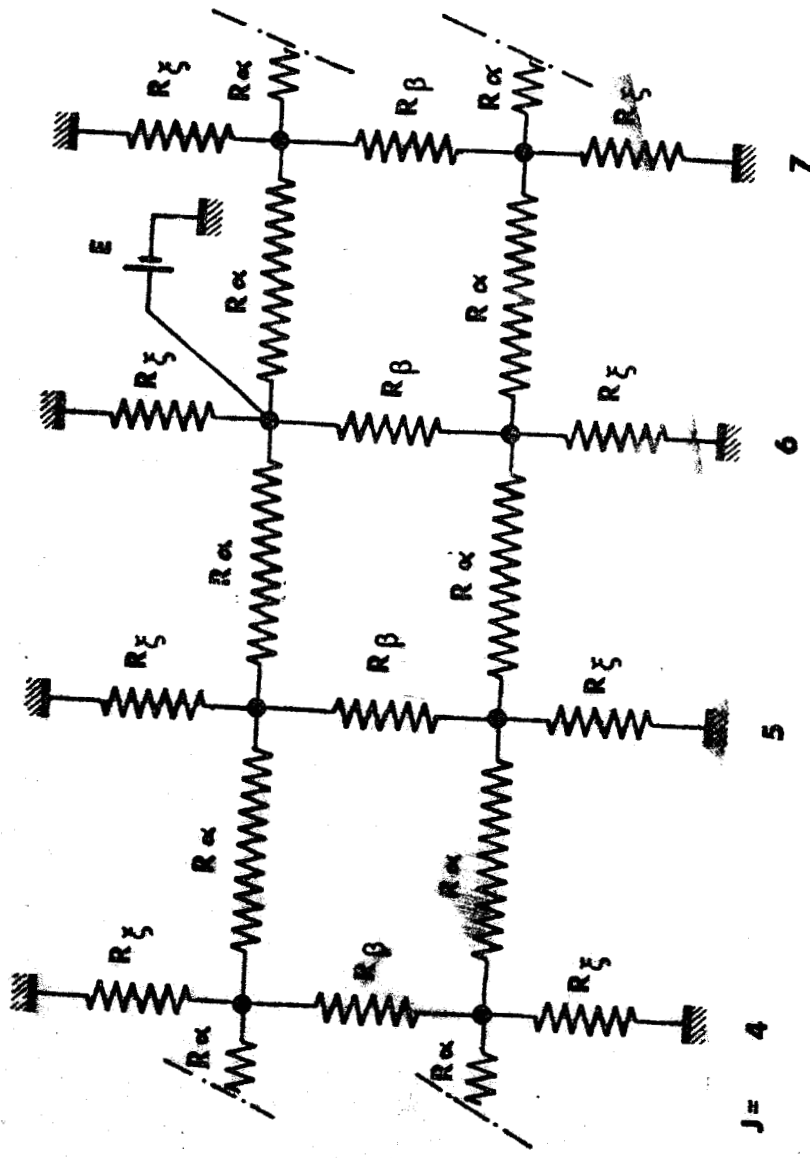


Figure : 37 - Représentation du schéma électrique équivalent.



donc intervenir de nouvelles colonnes qui correspondent à des valeurs de $|K-l|$ différentes ($|K-l|$ multiple de trois). L'équivalent électrique est constitué de résistances connectant les noeuds du système à de nouvelles lignes résistives. Expérimentalement, les variations d'intensité des transitions pour lesquelles $|K-l|$ est multiple de trois sont faibles ; le potentiel de ces lignes équivalentes est donc pratiquement constant ou très faible. Nous admettrons, pour simplifier le problème que les taux des transitions de type $|K-l| = pn$ sont négligeables.

Le réseau équivalent qui est retenu est un réseau formé de doubles quadripoles associés en série. La résolution nécessite de traiter le problème au moyen de matrices carrées de rang quatre que l'on est amené à diagonaliser et à inverser. Certaines observations expérimentales et la symétrie du réseau permettent de simplifier encore le modèle pour le résoudre de façon simple par une méthode d'approximations successives. Le niveau supérieur de la transition de pompe est le niveau $J = 6$, $|K-l| = 0$, ψ^- et les modifications d'intensité détectées sur les transitions $J \rightarrow J+1$, $|K-l| = 0$, $\psi^+ \rightarrow \psi^+$ sont faibles par rapport à celles relevées sur les transitions $J \rightarrow J+1$, $|K-l| = 0$, $\psi^- \rightarrow \psi^-$. Tout se passe comme si le "pompage" infrarouge ne modifie que très faiblement les populations des niveaux ψ^+ . Nous admettrons donc que les transitions induites par collision entre les niveaux ψ^+ et ψ^- sont lentes comparativement à celles qui connectent deux états ψ^+ ou deux états ψ^- et, dans un premier temps, nous supposons donc que R_β est infini.

Le réseau est maintenant constitué de quadripoles élémentaires [fig. 38] associés en série [fig. 39] dont la matrice impédance est :

$$\begin{pmatrix} V_1 \\ \\ \\ V'_1 \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{R_\alpha + 2R_\xi}{2 + \frac{R_\alpha}{2R_\xi}} & -\frac{2R_\xi}{2 + \frac{R_\alpha}{2R_\xi}} \\ \\ \frac{2R_\xi}{2 + \frac{R_\alpha}{2R_\xi}} & \frac{2R_\xi + R_\alpha}{2 + \frac{R_\alpha}{2R_\xi}} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} i_1 \\ \\ \\ i'_1 \end{pmatrix}$$

Pour la suite du calcul, il est commode de poser $R_a = R_\alpha$
 et $R_g = 2R_\xi$.

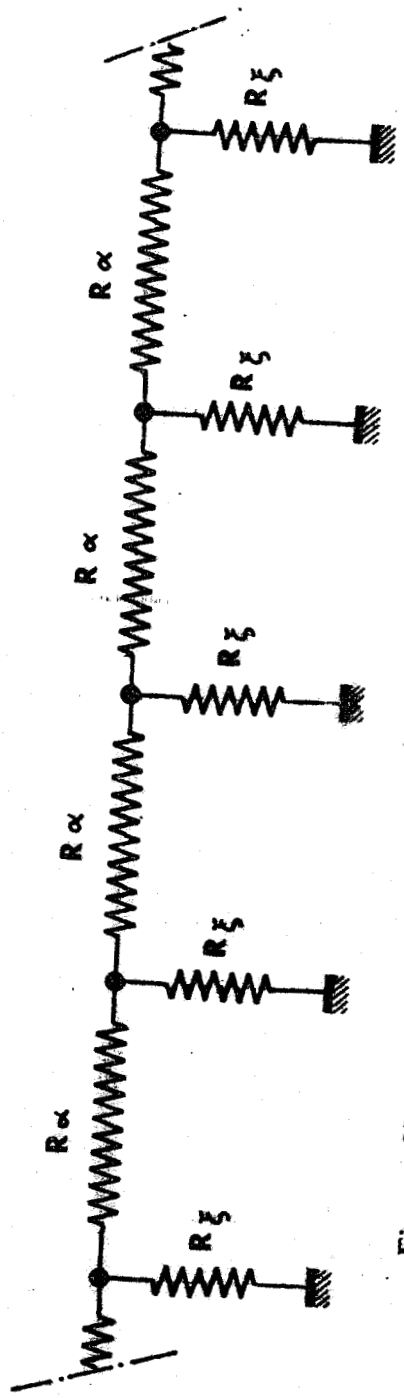


Figure : 39 - Représentation du réseau équivalent simplifié

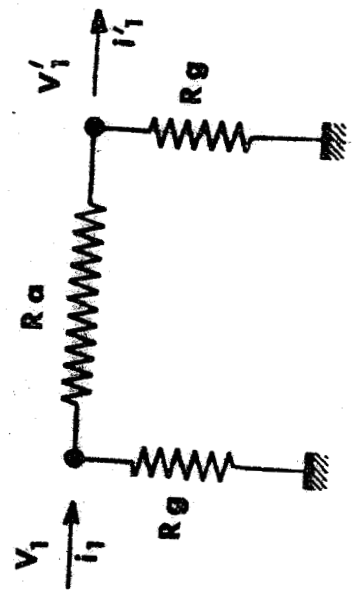


Figure : 38 - Représentation du quadripole élémentaire.



L'impédance caractéristique vaut :
$$R_c = \frac{R_a}{\sqrt{\frac{R_a}{R_g} \left(2 + \frac{R_a}{R_g} \right)}}$$

La matrice de transfert M s'obtient facilement :

$$M = \begin{pmatrix} 1 + \frac{R_a}{R_g} & -R_a \\ -\left(\frac{2}{R_g} + \frac{R_a}{R_g^2} \right) & 1 + \frac{R_a}{R_g} \end{pmatrix}$$

et ses valeurs propres sont :
$$\lambda^{\pm} = \left(1 + \frac{R_a}{R_g} \right) \pm \sqrt{\frac{R_a}{R_g} \left(2 + \frac{R_a}{R_g} \right)}$$

Nous pouvons décomposer la matrice M en un produit de matrices $M = T M_{\lambda} T^{-1}$ où M_{λ} est la réduite diagonale et T la matrice de changement de base s'exprimant par :

$$T = \begin{pmatrix} -R_a & R_a \\ \sqrt{\frac{R_a}{R_g} \left(2 + \frac{R_a}{R_g} \right)} & \sqrt{\frac{R_a}{R_g} \left(2 + \frac{R_a}{R_g} \right)} \end{pmatrix}$$

A ce stade, il est intéressant d'effectuer une numérotation des niveaux d'énergie [fig. 39]. Pour cela, le noeud J = 6 correspondant au niveau supérieur de la transition pompée sera le niveau s = 0 et le noeud J sera numéroté s = 6-J. Soit V_6 le potentiel du noeud J = 6, le potentiel du noeud J est alors donné par :

$$\begin{pmatrix} V_J \\ i_J \end{pmatrix} = M^{6-J} \begin{pmatrix} V_6 \\ i_6 \end{pmatrix} = T M_{\lambda}^{6-J} T^{-1} \begin{pmatrix} V_6 \\ i_6 \end{pmatrix}$$

$$\text{où } TM^{6-J} T^{-1} = \frac{1}{2} \left[\begin{array}{cc} (\lambda^+)^{6-J} + (\lambda^-)^{6-J} & \frac{R_a}{\sqrt{\frac{R_a}{R_g} \left(2 + \frac{R_a}{R_g} \right)}} (\lambda^-)^{6-J} - (\lambda^+)^{6-J} \\ \frac{\sqrt{\frac{R_a}{R_g} \left(2 + \frac{R_a}{R_g} \right)}}{R_a} (\lambda^-)^{6-J} - (\lambda^+)^{6-J} & (\lambda^+)^{6-J} + (\lambda^-)^{6-J} \end{array} \right]$$

Si on suppose, pour simplifier, la ligne infinie ou chargée sur son impédance itérative, la variation du potentiel entre deux noeuds consécutifs est alors donnée par :

$$V_{J-1} - V_J = V_6 (\lambda^-)^{6-J} (\lambda^- - 1)$$

Cette équation exprime de façon simple les potentiels correspondant aux variations de population des niveaux J et J-1 en fonction du paramètre λ^- qui dépend des taux des transitions induites par collision.

La variation relative $\eta_{J-1 \rightarrow J}$ est donnée par :

$$\eta_{J-1 \rightarrow J} = \left(\frac{\Delta I}{I} \right)_{J-1 \rightarrow J} = \frac{\delta n_J - \delta n_{J-1}}{n_J^0 - n_{J-1}^0}$$

La population à l'équilibre du niveau J-1 peut s'écrire :

$$n_{J-1}^0 = (2J-1) \Gamma e^{-\frac{h}{kT} \left[\nu_p + BJ (J-1) \right]}$$

où (2J-1) tient compte de la dégénérescence du niveau et où Γ est un facteur de normalisation.

La population du niveau J s'exprime de manière semblable :

$$n_J^{\circ} = (2J+1) \Gamma e^{-\frac{h}{kT} [\nu_p + B J(J+1)]}$$

Le dénominateur de l'expression de $\eta_{J-1 \rightarrow J}$ peut se mettre sous la forme :

$$n_J^{\circ} - n_{J-1}^{\circ} = \Gamma e^{-\frac{h}{kT} [\nu_p + B J(J-1)]} \left[2 - \frac{h}{kT} 2B J(2J+1) \right]$$

Le rapport $\eta_{J-1 \rightarrow J}$ peut s'exprimer alors en fonction des résultats obtenus par l'analogie électrique.

$$\eta_{J-1 \rightarrow J} = \frac{\Delta n_J^{\circ} (\lambda^-)^{6-J} (\lambda^- - 1)}{\Gamma e^{-\frac{h}{kT} [\nu_p + B J(J-1)]} \left[\frac{h}{kT} 2B J(2J+1) - 2 \right]}$$

où on admet $\frac{hBJ}{kT} \ll 1$

Les valeurs expérimentales des $\eta_{J-1 \rightarrow J}$ qui ont été relevées sont les suivantes :

$$\eta_{5 \rightarrow 6} \approx -1700 \% ; \quad \eta_{4 \rightarrow 5} \approx -700 \% ; \quad \eta_{3 \rightarrow 4} \approx -250 \%$$

Les conditions expérimentales sont les mêmes qu'au paragraphe II-2.1.

Il est possible, à partir de ces données, de déterminer pour ces conditions, la valeur de λ^- en effectuant les rapports des variations relatives d'intensité de transitions successives et en admettant que $BJ(J-1) \ll \nu_p$

$$\frac{\eta_{J-1 \rightarrow J}}{\eta_{J-2 \rightarrow J-1}} = \frac{\frac{hB}{kT} [4J^2 - 6J+2] - 2}{\lambda^- \left[\frac{hB}{kT} (4J^2 + 2J) - 2 \right]}$$

En utilisant les rapports $\frac{\eta_{5 \rightarrow 6}}{\eta_{4 \rightarrow 5}}$ et $\frac{\eta_{4 \rightarrow 5}}{\eta_{3 \rightarrow 4}}$, on obtient pour λ^- les valeurs suivantes : 0,43 et 0,37.

Etant donné les approximations faites et les incertitudes sur les rapports $\eta_{J \rightarrow J+1}$, la décroissance des $\eta_{J \rightarrow J+1}$ successifs fournie par notre modèle paraît satisfaisante. Il est difficile de sonder et de faire des mesures des variations d'intensité sur les transitions de rotation $J \rightarrow J+1$ pour lesquelles $J+1 < 3$ ou $J > 7$, on ne peut donc confronter plus en détail le phénomène de cascade qui se produit sur les niveaux $|K-\ell| = 0$ et la théorie de base faite ici. Cependant, la valeur moyenne de λ^- permet d'accéder au rapport des taux de transitions $\frac{k_\xi}{k_\alpha}$: nous obtenons $k_\xi = 0,93 k_\alpha$.

Il est possible d'obtenir ces taux de transitions en valeur absolue. En effet, la largeur en fréquence $\Delta\nu$ des transitions microondes dépend du temps de vie moyen τ de la molécule dans chacun des niveaux d'énergie, τ est défini par $\tau = \frac{1}{\pi\Delta\nu}$.

L'analogie électrique nous conduit à associer le temps de vie moyen τ à l'impédance totale du circuit : $\frac{R_c}{2}$; puisque $\Delta\nu$ vaut 360 KHz, τ est proche de 10^{-6} s. La relation supplémentaire s'écrit donc :

$$k_\alpha \sqrt{\frac{k_\xi}{k_\alpha} \left(4 + \frac{k_\xi}{k_\alpha} \right)} = 10^6$$

où les taux de transition sont exprimés par seconde. Les valeurs absolues des taux de transitions sont donc :

$$k_\alpha \approx 0,47 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$$

$$k_\xi \approx 0,44 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$$

Ces valeurs font ressortir l'importance des transitions induites par collision de type α dans les processus de relaxation de la molécule au sein du gaz à faible pression.

Les transitions induites par collision de type β sont à l'origine de variations d'intensité des transitions de rotation $J, \psi^+ \rightarrow J+1, \psi^+$. D'après la disposition des éléments du circuit analogue [fig. 37], ces variations d'intensité sont de même sens que celles des transitions $J, \psi^- \rightarrow J+1, \psi^-$; à savoir que si J est supérieur à 6, elles sont positives et que si $J+1$ est inférieur à 6, elles sont négatives. Or, expérimentalement, les variations d'intensité qui ont été enregistrées sur les transitions $J, \psi^+ \rightarrow J+1, \psi^+$ sont toutes

des augmentations d'intensité. Nous ne pouvons donc rendre compte des observations en considérant uniquement les transitions induites par collision de type β .

Un autre phénomène doit provoquer un effet qui s'ajoute à celui des transitions de type β . Il peut être considéré comme un repeuplement global de l'ensemble des niveaux $|K - \ell| = 0, \psi^+$. Comme nous le verrons dans la partie suivante (§ II-3), ce repeuplement affecte les colonnes caractérisées par une valeur de $|K - \ell|$ qui diffère d'un multiple de 3 par rapport à la valeur de $|K - \ell| = 0$ du niveau supérieur de la transition de pompe. La colonne $|K - \ell| = 0 \psi^+$ à laquelle nous nous intéressons est donc, selon notre modèle, connectée à l'ensemble des niveaux $|K - \ell| = 0 \psi^-$ par deux types de transition :

- Les transitions de type β
- Les transitions de type $\Delta |K - \ell| = 3 p$

Il n'est donc pas possible de déterminer à partir des variations relatives d'intensité les taux de transition de type β sans avoir séparé les contributions des deux processus. Cependant, il serait possible d'obtenir une limite supérieure de la valeur de k_β en supposant par exemple que la totalité de la variation d'intensité relative η des transitions $J, \psi^+ \rightarrow J, \psi^+$ avec $j \geq 6$ est due au processus de type β . L'influence des transitions de type β est surtout sensible sur les variations d'intensité des transitions $J, \psi^+ \rightarrow J+1, \psi^+$ pour lesquelles J ou $J+1$ est égal à la valeur de $J = 6$ du niveau supérieur de la transition de pompe. Il serait alors nécessaire de relever les variations relatives d'intensité η sur les transitions $|K - \ell| = 0$ $J \rightarrow J+1 \psi^+$ telles que J est supérieur ou égal à 6 pour obtenir une majoration du taux k_β . Ceci est actuellement envisagé. A ce stade une étude systématique de l'évolution des modifications d'intensité des transitions en fonction de divers paramètres expérimentaux comme la pression s'avère également intéressante. Elle devrait permettre de séparer les contributions des différents processus aux modifications d'intensité et d'étudier l'évolution des taux des différentes transitions induites par collision en fonction de la pression.

II.-3. SYSTEME A QUATRE NIVEAUX D'ORDRE SUPERIEUR

Nous nous sommes limités jusqu'alors aux transitions de sonde caractérisées par des valeurs de K ou $|K-l|$ égales à celles de la transition de pompe (dans la disposition envisagée, K et $|K-l|$ sont nuls). En fait, ces transitions ne sont pas les seules à être modifiées par l'action du "pompage" provoqué par l'émission P_{10} .

Nous avons vu, dans le premier chapitre, qu'il est possible de détecter des modifications d'intensité sur des transitions caractérisées par une valeur de K (ou $|K-l|$) multiple de 3. En l'absence de "chauffage", seules ces transitions sont affectées. Les signaux sont également détectés sur d'autres transitions de rotation $J, K \rightarrow J+1, K$ dont la valeur de K est multiple de 3. Sans effectuer de relevé systématique, nous avons cependant noté, au cours des expériences, plusieurs de ces signaux sur des transitions de valeur de J différente. Tous les signaux correspondent à des valeurs de K (ou $|K-l|$) multiples de 3. Les transitions affectées ainsi que le signe de leur variation sont représentés sur la figure |40|.

L'étude détaillée de ces signaux n'a pas été entreprise néanmoins, plusieurs remarques qualitatives peuvent être faites :

- Les modifications d'intensité dépendent fortement de la pression de gaz. Une pression minimale est nécessaire pour observer ces signaux. Cette pression minimale paraît supérieure à celle requise pour observer le phénomène de cascade qui se produit dans la colonne K ou $|K-l| = 0$. Les modifications d'intensité apparaissent lorsque la pression est suffisamment faible pour ne pas donner naissance aux signaux non sélectifs résultant d'un effet thermique global de l'irradiation infrarouge (chauffage). Ainsi, aucune modification d'intensité n'est détectée sur les transitions de l'espèce isotopique 79 du CH_3Br .

- Les modifications d'intensité sont des diminutions lorsqu'elles affectent des transitions de l'état fondamental et des augmentations lorsqu'elles ont lieu sur des transitions de l'état excité $v_6 = 1$.

Contrairement aux signaux observés sur les transitions $J \rightarrow J+1, K$ (ou $|K-l| = 0$) qui sont positifs ou négatifs suivant la valeur de J pour un état de vibration donné, les signaux obtenus pour les systèmes à quatre niveaux d'ordre supérieur sont de même signe à l'intérieur d'un même état de vibration.

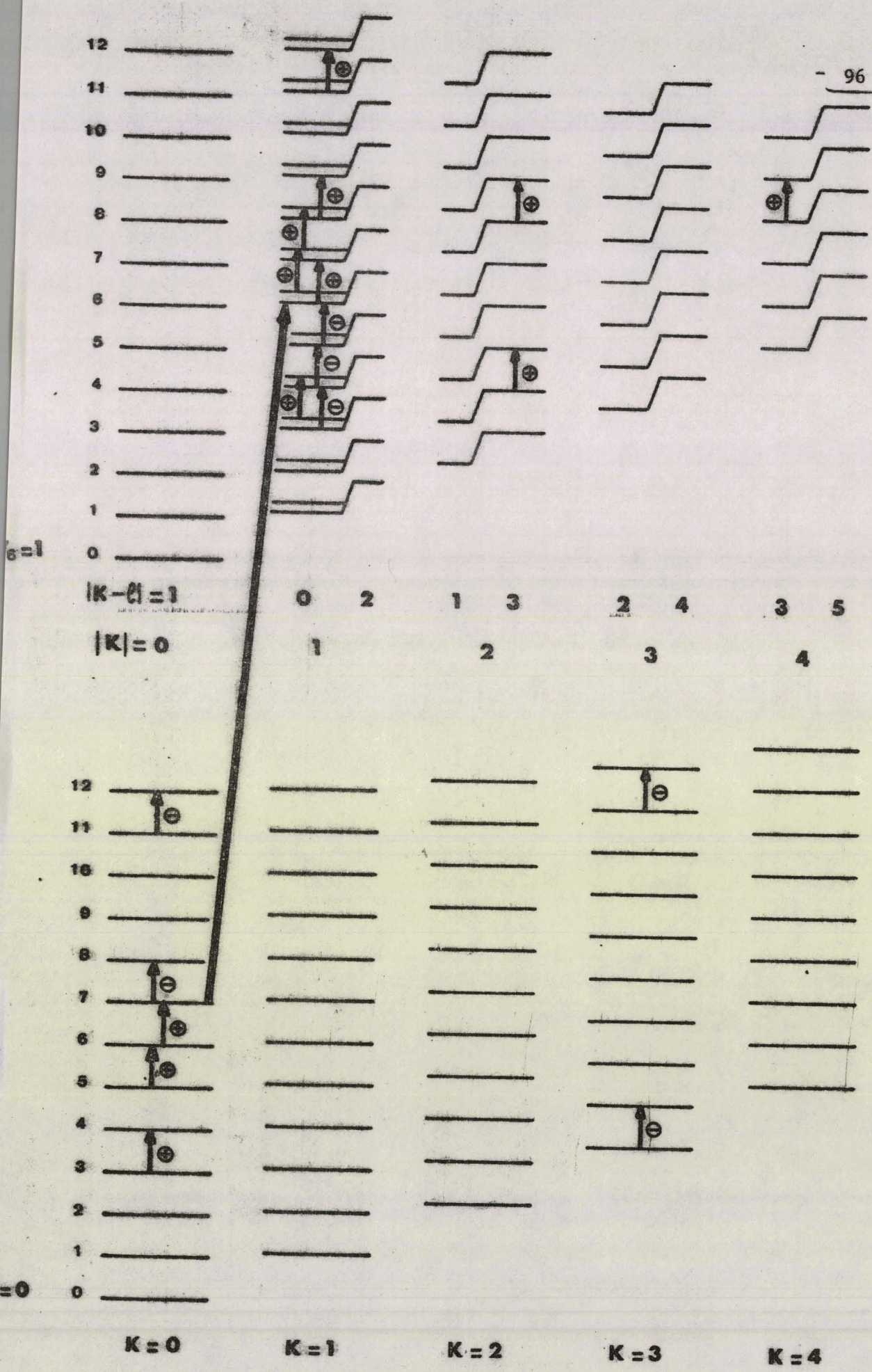


Figure : 40 - Transitions présentant un signal de double résonance.

De ce fait, ils semblent traduire une variation de la population globale des niveaux J, K (ou $|K-l|$) pour lesquels K (ou $|K-l|$) est multiple de trois. Etant donné que cette variation de population est une diminution pour les niveaux $K = 3p$ ($p \neq 0$) de l'état fondamental et une augmentation pour les niveaux de l'état excité de vibration $v_6 = 1$ tels que $|K-l| = 3p$, elles s'expliquent bien à partir de l'hypothèse des transitions induites par collision régies par la règle de type $\Delta K = 3p$. Ces transitions ont déjà été mises en évidence principalement dans les mélanges NH_3 - gaz rare par OKA {54} au cours d'expériences de double irradiation hertzien-hertzien.

Il est possible que l'utilisation d'un rayonnement de pompe du domaine infrarouge favorise l'observation de ces signaux. En effet, les transitions induites par collision s'effectuent à l'intérieur d'un même état de vibration et il semble que nous soyons en présence d'un faible dépeuplement (ou repeuplement) global des colonnes constituées des niveaux K (ou $|K-l| = 3p$). Dans le cas où les deux niveaux "pompe" appartiennent à un même état de vibration (rayonnement de pompe du domaine hertzien), les transitions induites par collision de type $\Delta K = 3p$ ont des effets qui s'opposent. Leur observation est rendue plus difficile. Ceci justifie peut-être le fait que les transitions induites par collision n'ont jamais été détectées par double irradiation hertzien-hertzien dans un gaz pur.

CONCLUSION

Les premiers résultats expérimentaux de double résonance ont été obtenus en irradiant le CH_3Br avec les trois émissions infrarouges P 10, R 14 et P 38 de la bande $\nu_3 - \nu_1$, du laser à CO_2 et en sondant la transition de rotation $J = 3 \rightarrow 4$ du domaine microonde. Après une confrontation de ces résultats avec d'autres résultats antérieurs, une étude du spectre de rotation et du spectre de vibration de la bande ν_6 s'est avérée nécessaire.

Les fréquences des transitions $J = 3 \rightarrow 4$, $J = 9 \rightarrow 10$ et $J = 11 \rightarrow 12$ du spectre de rotation ont été mesurées. De nouvelles constantes moléculaires en ont été déduites pour les états de vibration $\nu_3 = 1$ du $\text{CH}_3^{79}\text{Br}$ et $\nu_6 = 1$ du $\text{CH}_3^{81}\text{Br}$. Le spectre calculé s'est avéré en accord avec le spectre expérimental.

L'exploitation d'informations concernant la bande perpendiculaire ν_6 du CH_3Br nous a permis d'utiliser les fréquences des émissions laser qui sont connues très précisément en temps qu'étalons de fréquence dans ce cas et de déterminer le centre de bande avec une très bonne précision. La valeur trouvée qui est de $954,810 \text{ cm}^{-1}$ diffère quelque peu de celle antérieurement connue et qui a été déterminée par spectroscopie conventionnelle.

A partir de ces résultats, le calcul systématique des fréquences des transitions infrarouges a été effectué et nous a permis d'émettre des hypothèses quant à l'identification des deux quasicoïncidences avec les transitions R 14 et P 38. La confirmation expérimentale n'a pas été obtenue principalement à cause des fréquences microondes élevées nécessaires et non réalisables actuellement au laboratoire. Cependant les résultats expérimentaux concordent avec les identifications proposées.

Dans une seconde partie, nous avons exploité la coïncidence entre l'émission P 10 et la transition $R_{P_0}(7)$. Dans le cadre d'un système à trois niveaux, des phénomènes liés à la molécule isolée ont été étudiés et ont conduit à la détermination du signe de la constante de dédoublement de type l de l'état de vibration $\nu_6 = 1$, à l'estimation du moment dipolaire induit par la vibration et à la mise en évidence d'une inversion de population.

Par contre, l'étude des signaux dans la disposition du système à quatre niveaux permet une approche du problème des relaxations moléculaires. En particulier, d'un point de vue qualitatif, les transitions induites par collision dont certains taux sont estimés respectent de façon préférentielle les règles de sélection $\Delta J = 0$ ou ± 1 , et ΔK (ou $|K-l|$) = 0 qui sont celles de l'interaction dipolaire, mais des transitions ΔK (ou $|K-l|$) = 3 p permettent d'interpréter d'autres signaux enregistrés.

La technique de double irradiation infrarouge microonde se révèle puissante car elle permet d'obtenir des renseignements sur les interactions moléculaires plus précis que ceux acquis à partir des études de largeur de raie.

L'exploitation des deux coïncidences obtenues avec les émissions P 38 et R 14 permettra de prolonger ce travail en autorisant l'étude de dispositions complémentaires dans le cas de systèmes à quatre niveaux.

On peut espérer dans un avenir proche, un développement important des sources infrarouges disponibles, ce qui aura pour effet de ne plus être tributaire de coïncidences fortuites. Il sera alors possible d'étudier d'autres dispositions, en particulier de sonder des transitions infrarouges.



Appendice

Fréquences des transitions de rotation de l'état $v_3 = 1$
 du $\text{CH}_3^{79}\text{Br}$ utilisées pour la détermination des paramètres
 moléculaires (valeur en MHz)

J = 3 → 4

K	$2F_2 \leftarrow 2F_1$	F_c	F_M	D F
0	9 7	75 956,57	75 956,68	0,11
1	11 9	75 951,42	75 951,50	0,08
1	9 7	75 965,80	75 965,85	0,05
1	5 3	75 958,81	75 959,18	0,37
1	7 7	75 922,87	75 922,93	0,06
2	11 9	75 935,89	75 935,96	0,07
2	9 7	75 993,55	75 993,55	0,01
2	5 3	75 915,45	75 915,50	0,05
3	11 9	75 909,96	75 910,00	0,04

J = 9 → 10

0	19 17	189 870,39	189 870,59	0,21
0	17 15	189 870,39	189 870,59	0,21
1	23 21	189 865,25	189 865,35	0,11
1	21 19	189 866,12	189 866,24	0,12
1	17 15	189 867,28	189 867,38	0,11
2	23 21	189 856,52	189 856,58	0,07
2	21 19	189 860,01	189 860,03	0,02
2	19 17	189 861,45	189 861,52	0,07
2	17 15	189 857,94	189 857,90	-0,04
3	23 21	189 841,97	189 842,07	0,10
3	21 19	189 849,83	189 849,86	0,03
3	19 17	189 850,27	189 850,23	-0,04
3	17 15	189 842,38	189 842,34	-0,04
4	23 21	189 821,60	189 821,58	-0,02
4	21 19	189 835,58	189 835,58	-0,01
4	19 17	189 834,63	189 834,55	-0,08
4	17 15	189 820,60	189 820,53	-0,07



K	$2F_2 \leftarrow 2F_1$		F_c	F_M	D F
5	23	21	189 795,41	189 795,41	-0,00
5	21	19	189 817,27	189 817,21	-0,06
5	19	17	189 814,51	189 814,45	-0,07
5	17	15	189 792,60	189 792,50	-0,10
6	23	21	189 763,40	189 763,32	-0,08
6	19	17	189 789,92	189 789,84	-0,08
6	17	15	189 758,39	189 758,28	-0,11
7	23	21	189 725,56	189 724,61	-0,96
7	21	19	189 768,44	189 768,30	-0,14
7	19	17	189 760,86	189 760,72	-0,14
7	17	15	189 717,95	189 717,92	-0,04
8	19	17	189 727,31	189 727,27	-0,04
8	17	15	189 671,31	189 671,25	-0,07
9	23	21	189 632,42	189 632,54	0,12
9	17	15	189 618,47	189 618,51	0,05
J = 11 → 12					
0	27	25	227 821,29	227 821,37	0,08
0	25	23	227 821,29	227 821,37	0,08
0	23	21	227 822,82	227 822,93	0,11
0	21	19	227 822,82	227 822,93	0,11
1	27	25	227 818,01	227 818,21	0,21
1	25	23	227 818,51	227 818,65	0,14
1	23	21	227 819,95	227 820,00	0,05
1	21	19	227 819,45	227 819,58	0,13
2	27	25	227 808,17	227 808,20	0,03
2	25	23	227 810,18	227 810,26	0,08
2	23	21	227 811,34	227 811,37	0,03
2	21	19	227 809,31	227 809,44	0,13
3	27	25	227 791,76	227 791,82	0,05
3	25	23	227 796,30	227 796,29	-0,00
3	23	21	227 796,98	227 796,98	0,00
3	21	19	227 792,43	227 792,40	-0,02
4	27	25	227 770,70	227 770,70	0,00
4	25	23	227 770,06	227 770,02	-0,04



K	$2F_2 \leftarrow 2F_1$		F_c	F_M	D F
4	27	25	227 768,79	227 768,70	-0,10
4	25	23	227 776,86	227 776,82	-0,04
4	23	21	227 776,87	227 776,82	-0,06
4	21	19	227 768,78	227 768,70	-0,09
5	27	25	227 739,26	227 739,17	-0,09
5	25	23	227 751,87	227 751,72	-0,15
5	23	21	227 751,03	227 750,94	-0,09
5	21	19	227 738,39	227 738,28	-0,11
6	27	25	227 703,17	227 703,08	-0,10
6	25	23	227 721,33	227 721,23	-0,10
6	23	21	227 719,44	227 719,25	-0,19
6	21	19	227 701,24	227 701,09	-0,15
7	27	25	227 660,52	227 660,42	-0,10
7	25	23	227 685,24	227 685,08	-0,15
7	23	21	227 682,10	227 681,94	-0,15
7	21	19	227 657,33	227 657,21	-0,13
8	27	25	227 611,30	227 611,23	-0,07
8	25	23	227 643,60	227 643,51	-0,09
8	23	21	227 639,01	227 638,89	-0,13
8	21	19	227 606,68	227 606,59	-0,09
9	27	25	227 555,51	227 555,62	0,11
9	25	23	227 596,41	227 596,43	0,03
9	23	21	227 590,18	227 590,21	0,03
9	21	19	227 549,28	227 549,31	0,03
10	27	25	227 493,16	227 493,47	0,31
10	25	23	227 543,67	227 544,02	0,35
10	23	21	227 535,60	227 535,92	0,32
10	21	19	227 485,13	227 483,41	0,29



Liste des fréquences corrigées de la structure
quadripolaire des transitions de l'état $v_6 = 1$ utilisées
pour le calcul (valeurs en MHz)

$J = 3 \rightarrow 4$

$ K $	$ K-2 $	F_M	F_c	$F_M - F_c$
2	1	75 980,38	75 980,44	-0,06
0	1	75 980,01	75 980,01	0,00
1	2	75 976,76	75 976,72	0,04
2	3	75 971,39	75 971,37	0,02

$J = 11 \rightarrow 12$

$ K $	$ K-2 $	F_M	F_c	$F_M - F_c$
2	1	227 880,75	227 880,82	-0,07
0	1	227 879,15	227 879,30	-0,15
3	2	227 872,24	227 872,13	0,11
1	2	227 869,66	227 869,48	0,18
4	3	227 857,34	227 857,33	0,01
2	3	227 853,50	227 853,45	0,05
5	4	227 836,25	227 836,36	-0,11
3	4	227 831,29	227 831,24	0,05
6	5	227 809,17	227 809,23	-0,06
4	5	227 802,83	227 802,86	-0,03
7	6	227 775,94	227 775,94	0,00
5	6	227 768,24	227 768,31	-0,07
8	7	227 736,57	227 736,48	0,09



APPENDICE

Expression littérale des fréquences des transitions infrarouges d'une bande perpendiculaire.

Les transitions infrarouges concernées connectent les niveaux de rotation de l'état fondamental avec les niveaux de rotation de l'état de vibration $\nu_6 = 1$. Le moment dipolaire de transition étant celui induit par la vibration dégénérée, il est perpendiculaire à l'axe d'ordre 3 et donne naissance aux règles de sélection des bandes perpendiculaires ; soit :

$$\Delta K = \pm 1 \quad ; \quad J = 0, \pm 1$$

La bande se présente alors comme une superposition de séries de raies appelées sous-bandes qui sont centrées autour d'une fréquence définie par :

$$\begin{aligned} \nu^{sb} = \nu_0 + & \left[A'_v (1 - 2\xi_1) - B'_v \right] \pm 2 \left[A'_v (1 - \xi_1) - B'_v - 2 D'_K \right] K \\ & + \left[(A'_v - B'_v) - (A'' - B'') - 6 D'_K \right] K^2 \mp 4 D'_K K^3 + (D''_K - D'_K) K^4 \end{aligned}$$

où $\Delta K = + 1$ correspond aux sous bandes R et $\Delta K = - 1$ aux sous bandes P.

Les "et" sont relatifs à l'état excité et à l'état fondamental respectivement

Les positions des différentes raies de chaque sous bande sont données par :

$$\begin{aligned} \nu = \nu^{sb} + & (B' - D'_{JK} K^2) J' (J' + 1) - D'_J J'^2 (J' + 1)^2 \\ & - (B'' - D''_{JK} K^2) J'' (J'' + 1) + D''_J J''^2 (J'' + 1)^2 \end{aligned}$$

- Les branches R sont obtenues lorsque $\Delta J = J' - J'' = + 1$, les branches P lorsque $J' - J'' = - 1$ et Q lorsque $J' - J'' = 0$.

Si $K = 0$, à cette expression, il convient d'ajouter dans le cas d'une branche Q :

dans le cas d'une branche Q : $- 2 q J'$

dans le cas d'une branche R : $2 q J'$

APPENDICE

Constantes moléculaires pour l'état fondamental
 et l'état excité $v_6 = 1$ du $\text{CH}_3^{81}\text{Br}$

B''	9531,831 MHz	B'	9497,972 MHz
D'' _J	0,0098 MHz	D' _J	0,00987 MHz
D'' _{JK}	0,1274 MHz	D' _{JK}	0,1285 MHz
D'' _K (1)	2,5458 MHz	D' _K (1)	2,7188 MHz
A''(2)	5,12908 cm ⁻¹		
A'-A''(1)	28,36.10 ⁻³ cm ⁻¹		
A _z (1)	1,13305 cm ⁻¹		
q_6^t	- 2,225 MHz		

(1) valeurs fournies par BEN SARI ZIZI {40}

(2) valeurs fournies par BARNETT et EDWARDS {53}



BIBLIOGRAPHIE

- {1} AUTLER et TOWNES Phys. Rev. 78, p. 340, 1950
- {2} A. BATTAGLIA, A. GOZZINI et E. POLACCO Nuovo Cimento 14, p. 1076, 1959
- {3} J. MESSELYN Thèse de Doctorat Lille 1968
- {4} B. MACKE Thèse de Doctorat Lille 1970
- {5} B. MACKE, J. MESSELYN et R. WERTHEIMER J. de Phys. 30 p. 665, 1969
- {6} G. W. FLYNN J. Mol. Spectr. 28 p. 1, 1968
- {7} A. JAVAN Phys. Rev. 107 p. 1579, 1957
- {8} T. YAJIMA J. Phys. Soc. Jap. 16 n° 8 p. 1594, 1961
- {9} J. LEMAIRE Thèse de Doctorat Lille 1974
- {10} W. DEMSTRÖDER Phys. Reports 7 C, 225 1973
- {11} A.M. RONN and D.R. LIDE Jr. J. Chem. Phys. 47 p. 3669, 1967
- {12} J. LEMAIRE, J. HOURIEZ, J. BELLET et J. THIBAUT C.R. Acad. Sc. t 268 p. 922, 1969
- {13} M. FOURRIER, M. REDON, A. VAN LERBERGHE et C. BORDE, C.R. Acad. Sc. t. 270 537, 1970
- {14} M. FOURRIER, M. REDON, A. VAN LERBERGHE et C. BORDE Rev. Phys. Appl. 6, 263, 1971
- {15} L. FRENKEL, H. MARANTZ et T. SULLIVAN Phys. Rev. A 3, p. 1640, 1971
- {16} T. SHIMIZU and T. OKA J. Chem. Phys. 53 n° 6 p. 2536, 1970
- {17} F. SHIMIZU J. Chem. Phys. 52, p. 3572, 1970 et 53, p. 1149 1970
- {18} M. FOURRIER, A. VAN LERBERGHE et M. REDON C.R. Acad. Sc. t 273 p. 816, 1971
- {19} W. A. KREINER, M. RÖMHELD et M.D. RUDOLPH Z. Naturforsch 28 a, p. 1707, 1973
- {20} J. LEMAIRE, J. HOURIEZ et F. HERLEMONT J.Q.S.R.T., 13 p. 923, 1973
- {21} W.A. KREINER et H. JONES J. Mol. Spect. à paraître
- {22} J. LEMAIRE, J. HOURIEZ, F. HERLEMONT and J. THIBAUT Chem. Phys. Lett. 19, p. 373, 1973
- {23} J. LEMAIRE, J. THIBAUT, F. HERLEMONT, J. HOURIEZ Mol. Phys. 27, p. 611, 1974

- {24} J. LEMAIRE, J. HOURIEZ, J. THIBAUT et B. MAILLARD J. de Phys. 32, p. 35, 1971
- {25} J. THIBAUT Thèse 3° Cycle Lille 1971
- {26} J. HOURIEZ Thèse 3° Cycle Lille 1971
- {27} Y. MORINO and C. HIROSE J. of Mol. Spectr. 24, p. 204, 1967
- {28} G. HERZBERG Molecular Spectra and Molecular Structure II Van Nostram and Co. Princetown New Jersey 1945
- {29} E. W. JONES, R.J.L. POPPLEWELL and H.W. THOMPSON Spectrochim. Acta 22, p. 647, 1966
- {30} C.H. TOWNES and A.L. SHALOW Microwave Spectroscopy Mc Graw-Hill 1955
- {31} H.B.G. CASIMIR On the Interaction between Atomic Nuclei and Electrons, Teylers Tweede Genootschap Haarlem - Holland
- {32} B. MAILLARD D.E.A. Lille 1969
- {33} J.E. WOLLRAB Rotational Spectra and Molecular Structure Academic Press New York 1967
- {34} T.E. SULLIVAN and L. FRENKEL J. Mol. Spectr. 39, p. 185, 1971
- {35} M.L. GRENIER-BESSON et G. AMAT J. Mol. Spectr. 8, p. 22, 1962
- {36} G. TARRAGO et S. MAES C.R. Acad. Sci. Paris, t 266, p. 699, 1968
- {37} A. BAUER Thèse de Doctorat Lille 1970
- {38} M. GODON Thèse de 3° Cycle Lille 1974
- {39} H. H. NIELSEN J. Phys. Rad. 15, p. 601, 1954
- {40} N. BEN SARI-ZIZI Thèse 3° Cycle PARIS VI 1973
- {41} G. WINNEWISSER, F.O. SHIMIZU and T. SHIMIZU I.E.E.E. J. of Q.E. 8 n° 6 P. 603, 1972
- {42} T.Y. CHANG Opt. Com. 2, 77, 1970
- {43} T. OKA and T. SHIMIZU Appl. Phys. Lett. 19, p. 88, 1971
- {44} S.M. FREUND, J. W.C. JOHNS, A.R. W. Mc KELLAR and T. OKA J. Chem. Phys. 59, p. 3445, 1973
- {45} K. YEHARA, T. SHIMIZU and K. SHIMODA I.E.E.E. J. of Q.E. 4, p. 728, 1968

- {46} F. SHIMIZU J. Chem. Phys. 52, p. 3572, 1970
- {47} G. TARRAGO Thèse de Doctorat PARIS 1965
- {48} T. OKA à paraître
- {49} T.Y. CHANG, T.J. BRIDGES and E.G. BURKHARDT Appl. Phys. Lett. 17, p. 249, 1970 et 17, p. 357, 1970
- {50} T.Y. CHANG and T.J. BRIDGES Opt. Com. 1, p. 423, 1970
- {51} T. SHIMIZU and T. OKA, Phys. Rev. 2, p. 1177 1970
- {52} R.M. LEES and T. OKA, J. Chem. Phys. 51, p. 3027, 1969
- {53} T.L. BARNETT et T.H. EDWARDS J. of Mol. Spect. 20, p. 352, 1966
- {54} T. OKA J. Chem. Phys. 49, p. 3135, 1968
- {55} J.A. ROBERTS, T.K. TUNG et C.C. LIN J. Chem. Phys. 48, p. 4046, 1968
- {56} M.L. UNLAND et W.H. FLYGARE J. Chem. Phys. 45 p. 2421, 1966
- {57} T. OKA J. Chem. Phys. 47 p. 13, 1967

Ce travail a été effectué à l'U.E.R. de Physique de l'Université des Sciences et Techniques de Lille dans le laboratoire de Spectroscopie Hertzienne, Equipe de Recherche Associée au C.N.R.S., dirigé par Monsieur le Professeur WERTHEIMER qui a bien voulu me faire l'honneur de présider le Jury. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur LEMAIRE qui m'a accueilli au sein de l'équipe qu'il anime et qui a dirigé ce travail avec compétence et avec un intérêt continu.

Mes plus vifs remerciements vont à Monsieur le Professeur BELLET et à Mademoiselle BAUER, Chargée de Recherches au C.N.R.S., qui ont bien voulu juger ce travail de jury.

Je remercie également Monsieur GRANER, Maître de Recherches au C.N.R.S. et Monsieur FOURRIER de l'Université de PARIS VI qui m'ont fait l'honneur de se joindre au jury.

Toute ma reconnaissance est acquise aux membres de l'équipe du laboratoire, en particulier à Jean HOURIEZ, et Jacques THIBAUT pour leur étroite et sympathique collaboration.

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

TABLE DES MATIERES

Introduction	1
I - Résultats obtenus pour différentes irradiations laser	
1 - Rappel des résultats antérieurs	4
2 - Installation expérimentale	
1) Installation infrarouge	7
2) Cellules de double irradiation et couplage des rayonnements	8
3) Installation hyperfréquence	9
3 - Résultats expérimentaux	13
4 - Interprétation préliminaire	15
5 - Etude du spectre de rotation	
1) Position du problème	24
2) Rappel sur le spectre de l'état fondamental	26
3) Spectre de rotation de l'état $\nu_3 = 1$	29
4) Spectre de rotation de l'état $\nu_6 = 1$	34
6 - Etude du spectre infrarouge	44
7 - Analyse qualitative des résultats préliminaires	50
II - Etude détaillée des phénomènes obtenus avec l'émission P 10	
1- Systèmes à trois niveaux	
1) Mise en évidence d'une inversion de population	61
2) Détermination du signe de q_6^t	66
3) Estimation du moment dipolaire induit par la vibration $\nu_6 = 1$	70
2 - Premier type de système à quatre niveaux	
1) Résultats expérimentaux : inversions de population sur d'autres transitions	74
2) Analyse des résultats	78
3 - Système à quatre niveaux d'ordre supérieur	95
Conclusion	

Appendices

- Fréquences des transitions de rotation de l'état $v_3 = 1$ du $\text{CH}_3^{79}\text{Br}$ utilisées pour la détermination des paramètres moléculaires 100
- Fréquences corrigées de la structure quadripolaire des transitions de l'état $v_6 = 1$ du $\text{CH}_3^{81}\text{Br}$ utilisées pour la détermination des paramètres moléculaires 103
- Expression littérale de la fréquence des transitions d'une bande perpendiculaire 104
- Constantes moléculaires pour l'état fondamental et l'état excité $v_6 = 1$ du $\text{CH}_3^{81}\text{Br}$ 105

Bibliographie

106

