

50376  
1974  
140

N° d'ordre : 451

50376  
1974  
140

# THESE

*présentée à*

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES  
ET TECHNIQUES DE LILLE

*pour obtenir le titre de*

DOCTEUR DE SPÉCIALITÉ

*par*

Daniel BOUCHER



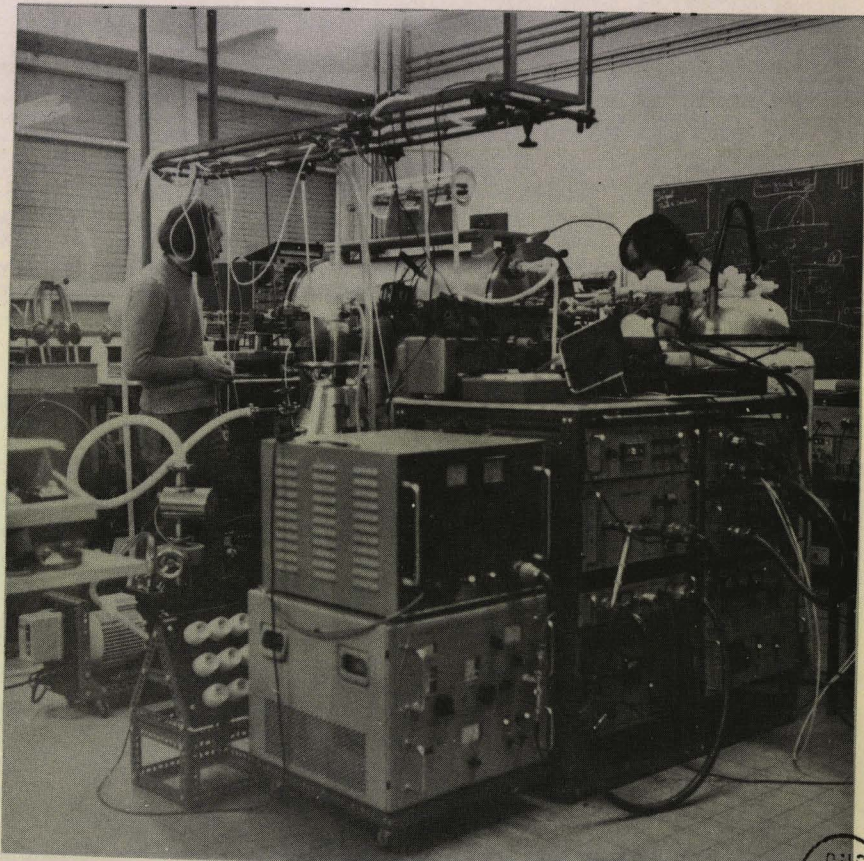
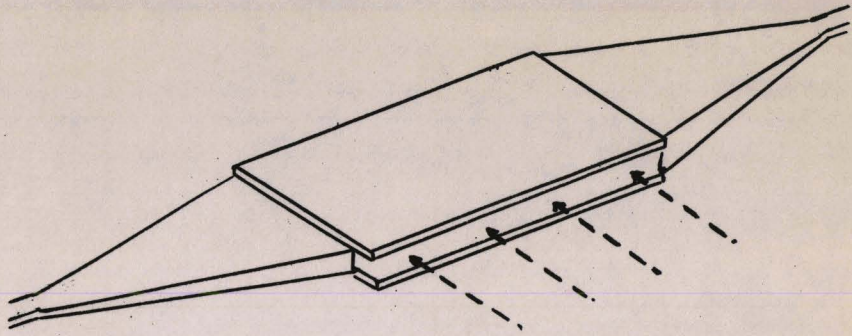
## REALISATION D'UN SPECTROMETRE HERTZIEN A JET MOLECULAIRE



*Soutenue le 19 mars 1974 devant la Commission d'examen*

*Membres du Jury*

M.	WERTHEIMER	Président
M.	DUBRULLE	Rapporteur
M.	MACKÉ	Examineur
M.	THEOBALD	Membre invité



« Trahit sua quemque voluptas »

Virgile

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 à qui je tiens à exprimer toute ma reconnaissance pour l'intérêt qu'il a sans cesse porté à ce travail, ainsi que pour ses nombreux conseils et critiques.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur DUBRULLE, qui a été à l'origine de cette étude et m'a guidé par ses précieuses suggestions.

Je remercie tout particulièrement Monsieur MACKÉ pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de juger ce travail.

Monsieur le Professeur THEOBALD, Directeur du laboratoire de Spectroscopie Hertzienne de l'Université de Besançon a accepté de se joindre au jury. Qu'il trouve ici l'expression de mes sincères remerciements.

Je tiens également à exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur le Professeur JOURNEL pour la confiance qu'il m'a témoigné en m'accueillant dans son équipe.

Je remercie tous les membres du laboratoire pour la sympathique ambiance de travail qu'il ont créée, et en particulier J. BURIE et F. ROHART pour leur collaboration amicale.

Je remercie également le personnel spécialisé de l'U.E.R. de Physique et notamment, les techniciens de l'atelier de mécanique qui ont largement contribué à la réalisation du matériel.

Je ne saurais oublier enfin ceux qui ont contribué à la confection matérielle du présent mémoire et en particulier Madame LECROART qui s'est chargée de la dactylographie du manuscrit. Je leur adresse tous mes remerciements.

ERRATUM

- Page 5 ligne 17 lire  $\frac{\sqrt{2n} 2}{50} \approx \frac{1}{60}$
- Page 6 ligne 16 lire  $b = \frac{E | < p | \mu | q > |}{2\hbar}$
- Page 11 ligne 7 lire  $2\Delta\nu \approx \frac{1}{\tau}$
- Page 54 lire champ électrique Stark 2500 V/cm
- Page 55 lire champ électrique Stark 500 V/cm
- Page 58 ligne 7 lire .... l'appareil ....  
ligne 8 lire .... Super hétérodyne ...  
ligne 19 lire .... présentent cependant l'inconvénient de  
n'être efficaces  
.... diodes Schottky ....
- Page 59 ligne 8 lire antimoniure d'indium  
ligne 11 lire à l'aide d'un seul appareil

Bibliographie

- Réf. 16 lire DAVID - RICHARDT  
Réf. 18 lire GIORMAINE  
Réf. 33 lire SHIMANOUCHE

- P L A N -  
-----

- INTRODUCTION -	
I - PROFIL DE RAIE EN REGIME DE JET	3
A - Largeur naturelle	3
B - Elargissement par effet Doppler	4
C - Elargissement dû à la distribution de vitesse	5
D - Elargissement dû à la modulation	10
E - Elargissement par instabilité de source	10
II - CHOIX DE LA TECHNIQUE	12
III - DESCRIPTION DU SPECTROMETRE	15
A - Production du jet	
1 - Principe de l'appareil	15
2 - Enceinte à vide - pompage	17
3 - Choix des matériaux	20
4 - Définition du faisceau - Calcul des paramètres physiques	23
5 - Dispositifs de régulation en température	31
6 - Correction des intensités de transition observées	33
7 - Cellule d'absorption - Système hyperfréquence	33
B - Détection - Traitement du signal	34
1 - Utilisation d'une détection super-hétérodyne	34
2 - Calcul du rapport signal/ bruit théorique	35
3 - Montage expérimental	41
4 - Prévision expérimentale du rapport signal/bruit	42
5 - Mesure des fréquences	46
IV - APPLICATION A LA TRANSITION $J = 3, K = 0 \rightarrow J = 4, K = 0$ DE L'ACETONITRILE DANS L'ETAT FONDAMENTAL DE VIBRATION	
- CONCLUSION -	48
- BIBLIOGRAPHIE -	60

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

-----

Dans le cadre le plus général de la spectrométrie des gaz, les observations s'opèrent à des pressions d'échantillon telles que l'élargissement des transitions est dû principalement aux chocs entre molécules dans la plupart des cas.

Le domaine hertzien est en ce sens un domaine privilégié. La bonne sensibilité des détecteurs dans la gamme microonde permet des observations à pression suffisamment basse pour que la contribution principale à la largeur de raie soit celle de l'effet Doppler.

Cet élargissement est tel, cependant, que les informations fournies par la spectrométrie hertzienne restent souvent insuffisantes pour une étude fine des structures. On peut considérer en particulier que l'on n'a pas accès, dans la plupart des cas, à la structure quadripolaire ou à la structure magnétique hyperfine par les moyens classiques.

Par ailleurs, l'utilisation des oscillateurs stabilisés en phase et des systèmes de mesure de fréquence permettant une incertitude relative de  $10^{-8}$  sur une fréquence de l'ordre de 100 GHz fait apparaître la résolution des spectromètres classiques comme médiocre devant les possibilités métrologiques.

Nous nous sommes proposés de réaliser un spectromètre offrant une bonne concordance entre la résolution et la précision de mesure.

La cause d'élargissement à réduire étant l'effet Doppler, un résultat ne peut être obtenu qu'en imposant aux molécules de l'échantillon gazeux étudié une composante de vitesse privilégiée dans la direction perpendiculaire à la propagation du rayonnement microonde. Pour réaliser cette condition, le gaz est introduit sous la forme d'un jet multicanaux entre les plateaux d'une cellule plan parallèle. La divergence de chaque jet élémentaire a pu être limitée à 1/50 rd.

Dans une première partie, nous avons discuté les diverses causes d'élargissement de transition pour les molécules d'un jet.

Ces conditions étant précisées, nous avons, dans une seconde partie, examiné les réalisations antérieures de spectromètres à jet moléculaire et envisagé les améliorations à y apporter.

Dans la troisième partie nous avons décrit le spectromètre construit. Nous avons calculé la densité moléculaire dans la zone d'interaction puis l'intensité de signal auxquelles le système réalisé doit conduire. Ces estimations amènent à constater que, comme c'est généralement le cas dans les appareils à haute résolution, les améliorations obtenues l'ont été aux dépens de la sensibilité. Nous avons dû développer une chaîne de traitement du signal en conséquence. Le principe de la détection super hétérodyne a été retenu. Nous avons décrit l'appareillage utilisé et nous avons calculé ses caractéristiques d'ensemble.

Dans la partie suivante nous avons envisagé les méthodes possibles pour la mesure des fréquences. La résolution que nous avons atteinte nous amène en effet à considérer comme désormais insuffisantes la précision et la stabilité de nos étalons habituels.

Dans la dernière partie, nous donnons un exemple d'exploitation du spectromètre. L'ensemble des paramètres expérimentaux a été explicité pour la transition  $J = 3, K = 0 \rightarrow J = 4, K = 0$  de l'acétonitrile ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ). L'appareil permet une résolution très large de la structure quadripolaire due au spin du noyau d'azote.

Sur la transition étudiée, cette structure est inobservable par les moyens classiques de la spectroscopie hertzienne.

- I - PROFIL DE RAIE EN REGIME DE JET  
-----

En spectrométrie micro-onde où les pressions de travail sont couramment de l'ordre de  $10^{-2}$  Torr, l'élargissement par chocs intermoléculaires est souvent un effet secondaire devant l'élargissement dû à l'effet Doppler. Les contributions de ces deux effets sont, en toute hypothèse, les seules observables dans la plupart des cas. Les autres causes d'élargissement soit, par ordre d'importance croissante, la largeur naturelle et l'élargissement de modulation sont généralement négligeables.

Les élargissements par saturation et par collisions molécules-parois sont particuliers dans la mesure où leur importance peut être très atténuée par le choix des conditions expérimentales [5]

En régime de jet, on admet que les chocs intermoléculaires n'existent pas. Par construction on procède en sorte que les molécules ne puissent traverser qu'une fois la zone d'interaction. Les chocs molécule-paroi sont donc inexistant également. Nous discuterons ici les diverses causes de largeur de transition pour les molécules d'un jet.

A - Largeur naturelle [1], [3]

La cause de cet élargissement est la probabilité d'émission spontanée qui limite, pour la molécule isolée, la durée de vie d'un état  $|n\rangle$ . La durée de vie dans l'état est liée à la largeur de niveau par le principe d'incertitude.

$$\Delta E \Delta t \geq \hbar$$

L'élargissement en fréquence sur une transition mettant en cause ce niveau est alors

$$\Delta \nu = \frac{\Delta E}{h} = \frac{1}{2\pi\Delta t} \quad (I - 1 -)$$

Pour une molécule dans un état  $|n\rangle$  qui peut avoir des transitions spontanées vers les états  $|i\rangle$ , la durée de vie naturelle dans l'état est donnée par:

$$\Delta t = \sum_i \frac{3hc^3}{64\pi^4 \nu_{ni}^3 |\langle n|\mu|i\rangle|^2}$$



où  $\nu_{ni}$  est la fréquence de la transition résonnante entre l'état  $|n\rangle$  et l'état  $|i\rangle$ .

$\mu$  est le moment dipolaire de la molécule.

La relation (I - 1) mène alors à

$$\Delta\nu = \sum_i \frac{32\pi^3 \nu_{ni}^3}{3hc^3} |\langle n|\mu|i\rangle|^2$$

Soit : 
$$\Delta\nu = \sum_i 1,86 \cdot 10^{-38} \nu_{ni}^3 |\langle n|\mu|i\rangle|^2$$

Le nombre d'états  $|i\rangle$  vers lesquels une molécule dans l'état  $|n\rangle$  peut transiter spontanément avec une probabilité notable est par nature très réduit.

On peut considérer que pour une transition à la fréquence de 100 GHz, la largeur naturelle de transition est de l'ordre de  $10^{-4}$  Hz, donc parfaitement négligeable.

### B - Elargissement par effet Doppler [1], [3]

C'est cette cause que l'on tente d'éliminer par une méthode de jet. Nous allons donc discuter cet effet dans le cas général et estimer dans quelles proportions il peut être réduit.

Une molécule ayant une transition résonnante de fréquence  $\nu_0$ , absorbe, pour cette résonance, le rayonnement à la fréquence:

$$\nu = \nu_0 \left[ 1 + \frac{v}{c} \right] \quad (I - 2 -)$$

où  $v$  est la projection de la vitesse de la molécule selon l'axe de la direction de propagation du rayonnement micro-onde.

Les molécules d'un gaz à l'équilibre thermodynamique admettent une distribution de vitesse du type de Maxwell-Boltzmann. La formule (I - 2 -) conduit, dans ces conditions, à un profil de raie

$$S(\nu, \nu_0) = S_0 \exp \left[ - \frac{mc^2}{2kT} \left( \frac{\nu - \nu_0}{\nu_0} \right)^2 \right] \quad (I - 3 -)$$

$k$  : Constante de Boltzmann

$T$  : Température absolue du gaz

$m$  : Masse de la molécule

$C$  : Vitesse de la lumière.

I - 3 - conduit à une largeur de transition à mi hauteur :

$$2\Delta\nu = \frac{2\nu}{c} \sqrt{\frac{2kT\ln 2}{m}} \quad ( I - 4 - )$$

En régime de jet, on sélectionne les molécules dont la trajectoire diffère de l'axe de l'injecteur d'une quantité inférieure à un angle  $\alpha$  choisi en fonction de la résolution souhaitée. Si cet angle  $\alpha$  peut être amené à  $\frac{1}{50}$  rd, l'axe de l'injecteur étant supposé parfaitement perpendiculaire à la direction de propagation du rayonnement, une molécule de vitesse  $v_0$  présentera, selon la direction de propagation du rayonnement, une composante maximum

$$v = \frac{v_0}{50}$$

Pour un calcul d'ordre de grandeur nous pouvons nous contenter d'assimiler  $v_0$  à la vitesse la plus probable pour les molécules du jet soit:

$$v_0 = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

A défaut d'hypothèses supplémentaires sur la distribution des composantes de vitesse, nous considérerons donc l'élargissement Doppler comme étant

$$2\Delta\nu = 2\nu_0 \left[ \frac{1}{50c} \sqrt{\frac{2kT}{m}} \right]$$

Un tel jet réduit donc l'élargissement dû à l'effet Doppler d'un facteur

$$\sqrt{\ln 2 / 50} \approx 1/60$$

### C - Elargissement dû à la distribution de vitesse

Pour un gaz à l'équilibre thermodynamique, on interprète l'élargissement par collision en admettant que les molécules interagissent avec le rayonnement uniquement pendant les intervalles temps séparant 2 chocs consécutifs, ces intervalles étant répartis suivant une distribution de Poisson.

Comme nous l'avons précisé, il ne se produit pas, dans un jet, de chocs intermoléculaires. Il existe cependant une cause d'élargissement qui dérive du même processus.

En effet, en régime de jet, les molécules traversent une fois la zone où règne le rayonnement et ce, dans la dimension  $l$  finie. Les temps d'interaction

molécule-rayonnement seront, dans ces conditions, répartis en fonction de la distribution des vitesses dans le jet.

$$f(v) dv = \frac{2 \exp \left[ -v^2/\alpha^2 \right]}{\alpha^4} v^3 dv \quad (\text{I} - 5 -)$$

Cette expression donne la fraction du nombre total des molécules ayant une vitesse comprise entre  $v$  et  $v + dv$  à l'issue d'un tube injecteur

$$\alpha = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

est la vitesse la plus probable pour une molécule du jet.

1°) - Détermination du profil de raie dû à la distribution de vitesse

[6], [19], [37]

Soit  $\nu_{pq}$  la fréquence de la transition résonnante entre un état  $|p\rangle$  et un état  $|q\rangle$  et  $\omega_{pq}$  la pulsation correspondante.

Sous l'action d'un rayonnement électromagnétique de fréquence  $\nu$  ( dont la pulsation est  $\omega$  ), la probabilité de transition de  $|p\rangle$  vers  $|q\rangle$  est au cours du temps [4]:

$$P_{pq} = \frac{(2b)^2}{(\omega_0 - \omega)^2 + (2b)^2} \sin^2 \left\{ \frac{1}{2} [(\omega_0 - \omega)^2 + (2b)^2]^{1/2} t \right\} \quad (\text{I} - 6 -)$$

où  $|b| = \frac{E |\langle p | \mu | q \rangle|}{2\hbar}$

$E$  est l'amplitude du champ électrique.

On pose :  $\sin \theta = -\frac{2b}{a}$

$$a = [(\omega_0 - \omega)^2 + (2b)^2]^{1/2}$$

$$y = \frac{\nu}{\alpha}$$

Moyennant ces conventions, la distribution de vitesse I - 5 peut s'écrire:

$$f(y) dy = 2 \exp [-y^2] y^3 dy$$

La probabilité de transition au cours du temps,  $P_{pq}$  s'écrit:

$$P_{pq} = \sin^2 \theta \sin^2 \left( \frac{a\ell}{2\alpha y} \right) dy$$

x	I(x)	x	I(x)
0	0.50000	6.4	-0.0493
0.1	0.49751	6.6	-0.0307
0.2	0.49019	6.8	-0.0132
0.3	0.47832	7.0	0.00286
0.4	0.46229	7.2	0.01749
0.6	0.41950	7.4	0.03061
0.8	0.36543	7.6	0.04220
1.0	0.30366	7.8	0.05224
1.2	0.23746	8.0	0.06078
1.4	0.16972	8.5	0.07562
1.6	0.10288	9.0	0.08221
1.8	0.03892	9.5	0.08191
2.0	-0.02062	10.0	0.07626
2.2	-0.0746	10.5	0.06684
2.4	-0.1221	11.0	0.05507
2.6	-0.1629	11.5	0.04224
2.8	-0.1966	12.0	0.02937
3.0	-0.2233	12.5	0.01727
3.2	-0.2432	13.0	0.00650
3.4	-0.2565	13.5	-0.00259
3.6	-0.2639	14.0	-0.00982
3.8	-0.2657	14.5	-0.01517
4.0	-0.2626	15.0	-0.01872
4.2	-0.2552	15.5	-0.02065
4.4	-0.2441	16.0	-0.02118
4.6	-0.2299	16.5	-0.02057
4.8	-0.2132	17.0	-0.01906
5.0	-0.1945	17.5	-0.01691
5.2	-0.1745	18.0	-0.01435
5.4	-0.1536	18.5	-0.01159
5.6	-0.1322	19.0	-0.00879
5.8	-0.1108	19.5	-0.00609
6.0	-0.0896	20.0	-0.00360
6.2	-0.0691		



Pour obtenir le profil de raie, on doit faire le calcul de la moyenne de la probabilité de transition au cours du temps sur la distribution de vitesses qui fixe par le fait, la distribution des temps d'interaction.

$$S_{pq} = 2 \int_0^{\infty} \exp[-y^2] y^3 \sin^2 \theta \sin^2 \left( \frac{a\ell}{2\alpha y} \right) dy$$

Si l'on pose:

$$I(x) = \int_0^{\infty} \exp[-y^2] y^3 \cos \left( \frac{x}{y} \right) dy$$

Spq peut être écrite:

$$S_{pq} = \sin^2 \theta \left[ \frac{1}{2} - I \left( \frac{a\ell}{\alpha} \right) \right] \quad (I - 7 -)$$

La fonction I(x) a été tabulée par Kruse et Ramsey [6]. Sa courbe de variation est représentée à la figure [I].

A la résonance  $\omega = \omega_0$ , la probabilité de transition au centre  $S_{0pq}$  s'écrit alors, en vertu des conventions précédemment posées.

$$S_{0pq} = \frac{1}{2} - I \left( \frac{2b\ell}{\alpha} \right)$$

La figure [1] montre que la fonction I(x) passe par un minimum pour  $x = 3,8$ .

L'intensité de transition à la résonance passe donc par un maximum pour la même valeur.

Pour cette valeur de x, la largeur de transition à mi hauteur est :

$$2\Delta\nu = \frac{2b \times 1,787}{2\pi} \quad (I - 8 -)$$

Ce qui peut également s'écrire:

$$2\Delta\nu = 1,787 \frac{|\langle p | \mu E | q \rangle|}{h}$$

Pour l'intensité maximum à la résonance, I - 8 conduit à l'expression :

$$2\Delta\nu = 1,787 \times \frac{3,8\alpha}{2\pi \ell} \quad (1 - 9)$$

$\tau = \frac{\ell}{\alpha}$  fixe le temps d'interaction le plus probable, et l'on arrive :

$$2\Delta\nu \cdot \tau = 1,072$$

La forme I - 9 fixe l'élargissement dû à la distribution des temps d'interaction,  $2\Delta\nu$ , pour l'intensité maximum à la résonance.

2°) Cas des très faibles puissances.

De façon à fixer l'importance de l'élargissement de saturation, nous allons estimer la valeur du produit  $2\Delta\nu \cdot \tau$  lorsque la puissance de source tend vers 0. Nous pourrions alors comparer cette valeur à celle obtenue en I - 9.

La probabilité de transition I - 7 peut être écrite, avec les conventions posées:

$$Spq = \frac{4b^2}{a^2} \left| \frac{1}{2} - I \left( \frac{a\ell}{\alpha} \right) \right|$$

Lorsque  $x \rightarrow 0$ ,  $I(x)$  tend vers la valeur  $\frac{1}{2} - \frac{x^2}{4}$ , on en déduit la valeur vers laquelle tend la probabilité de transition à la résonance lorsque la puissance de source devient très petite ( $E \rightarrow 0$ ) soit:

$$Spq(0) = \frac{b^2 \ell^2}{\alpha^2}$$

En posant  $(\omega_0 - \omega) = \gamma$  on trouve pour  $Spq(\gamma)$  lorsque  $E \rightarrow 0$

$$Spq(\gamma) = Spq(0) \cdot f(\gamma)$$

$$\text{où } f(\gamma) = \frac{4\alpha^2}{\ell^2 \gamma^2} \left| \frac{1}{2} - I \left( \frac{\ell|\gamma|}{\alpha} \right) \right|$$

La mi hauteur du profil de raie correspond à  $f(\gamma) = \frac{f}{2}$ , ce qui s'obtient pour  $\frac{\ell|\gamma|}{\alpha} = 2$

Cette relation mène à  $2\Delta\nu \cdot \tau \approx 0,6$  lorsque  $E \rightarrow 0$ .

En fonction de ce résultat nous avons choisi d'utiliser comme puissance de source 0,7 fois la puissance qui réalise la probabilité de transition maximum à la résonance.

Cette valeur réalise un compromis satisfaisant entre les impératifs contradictoires qui consistent à bénéficier à la fois

d'une intensité de transition favorable tout en se garantissant des effets de saturation .

#### D - Elargissement dû à la modulation |1|, |3|

Le spectromètre réalisé est un spectromètre à modulation du type Hugues et Wilson. La modulation de l'absorption contribue donc à l'élargissement de transition. Cet élargissement ne présentant pas de particularité en régime de jet, nous n'en détaillerons pas le processus.

La valeur est donnée par :

$$2\Delta\nu = 2\Delta\nu_0 \left[ 1 + \frac{1}{4} \left( \frac{\nu_{\text{mod}}}{2\Delta\nu_0} \right)^2 \right]$$

$\Delta\nu_0$  étant la largeur de la transition non modulée et  $\nu_{\text{mod}}$  la fréquence de modulation.

La fréquence de modulation peut, dans toutes les expériences que nous réalisons être choisie inférieure ou égale à  $\frac{2\Delta\nu_0}{5}$ . La modulation intervient, dans ces conditions pour moins de 1% dans la largeur de raie.

#### E - Elargissement par instabilité de source

Nous utiliserons toujours, comme source hyperfréquence, au klystron stabilisé en phase par un procédé de stabilisation à double étage. La précision relative sur la fréquence de source est, dans ces conditions, la précision relative du quartz pilote de l'étalon basse de la stabilisation ( CHAP III - B).

La précision relative du quartz, pour les fluctuations à court terme est  $10^{-9}$ .

L'élargissement par instabilité de source est donc

$$2\Delta\nu = 10^{-9} \nu_0$$

- Tableau récapitulatif -

Nature de l'effet.	Elargissement	Remarques
Largeur naturelle	$\approx 10^{-4}$ Hz	
Chocs molécules-parois	nul	
Chocs molécules-molécules	négligeable	
Effet Doppler	$2\Delta\nu = v \left[ \frac{1}{50c} \sqrt{\frac{2kT}{m}} \right]$	Pour un faisceau divergent de 1/50 rd $l = 0,1$ m
Elargissement lié au temps d'interaction	$2\Delta\nu = \frac{1}{\Delta\tau} = \sqrt{\frac{2kT}{m}} \times \frac{1}{l}$	
Modulation	$2\Delta\nu = 2\Delta\nu_0 \left[ 1 + \frac{1}{4} \left( \frac{v_{mod}}{2\Delta\nu_0} \right)^2 \right]$	
Instabilité de source	$2\Delta\nu_0 = 10^{-9} \nu_0$	

- TABLEAU 1 -

Pour une méthode de jet, on parvient donc à limiter simultanément les effets des 2 causes principales d'élargissement rencontrées habituellement. La résolution est limitée par l'élargissement lié au temps d'interaction qui fixe en dernier ressort, les possibilités de tous les spectromètres à haute résolution.





- II - CHOIX DE LA TECHNIQUE [6], [26], [27]

---

Le procédé de spectrométrie par jet ayant été retenu, nous allons faire un rapide historique des méthodes employées jusqu'à présent. Nous discuterons les améliorations que nous proposons, pour les appareils les plus modernes en fonction des résultats du chapitre précédent.

Les premiers jets ont été développés pour l'étude des résonances atomiques et moléculaires. Deux équipes ont principalement travaillé ces techniques. Celle de STERN, à Hambourg dans les années 1920 et, plus récemment, aux environs de 1940, celle de RABI aux Etats Unis.

Les appareils construits pour l'étude des résonances ne sont pas adaptés à la spectrométrie micro-onde. La méthode consiste à modifier, par passage dans une zone de perturbation, l'état quantique des molécules d'un jet très fin. A l'issue de la zone de perturbation on impose, par utilisation de sélecteurs, des trajectoires différentes aux molécules qui se trouvent dans des états quantiques différents. On détecte ensuite la présence ou l'absence de molécules sur les trajectoires correspondant aux divers états pour déterminer si la perturbation a été efficace. La détection s'effectue " par la matière" en utilisant une jauge de Pirani, une jauge de Bayard-Alpert, ou un spectromètre de masse [7], [26], [27].

En spectrométrie micro-onde, on détecte directement la quantité de puissance qu'absorbe le gaz lorsqu'il est soumis à l'action d'un rayonnement de fréquence choisie. Les densités moléculaires réalisées dans les appareils dont il est fait mention précédemment ne permettent pas de produire des absorptions détectables.

L'utilisation des résultats expérimentaux et théoriques sur la technologie des injecteurs réalisés par Zacharias [8] et Knudsen [41] sont cependant à la base de toutes les réalisations de spectromètres à jet moléculaire. Knudsen a donné la répartition spatiale des molécules à l'issue du " tube Long" et Zacharias a conçu le premier injecteur de ce type.

Strandberg a présenté, en 1952 [9], [10], les premières expériences de spectrométrie micro-onde sur un jet d'Ammoniac produit en injectant le gaz à travers un réseau de tubes de Zacharias disposés parallèlement.

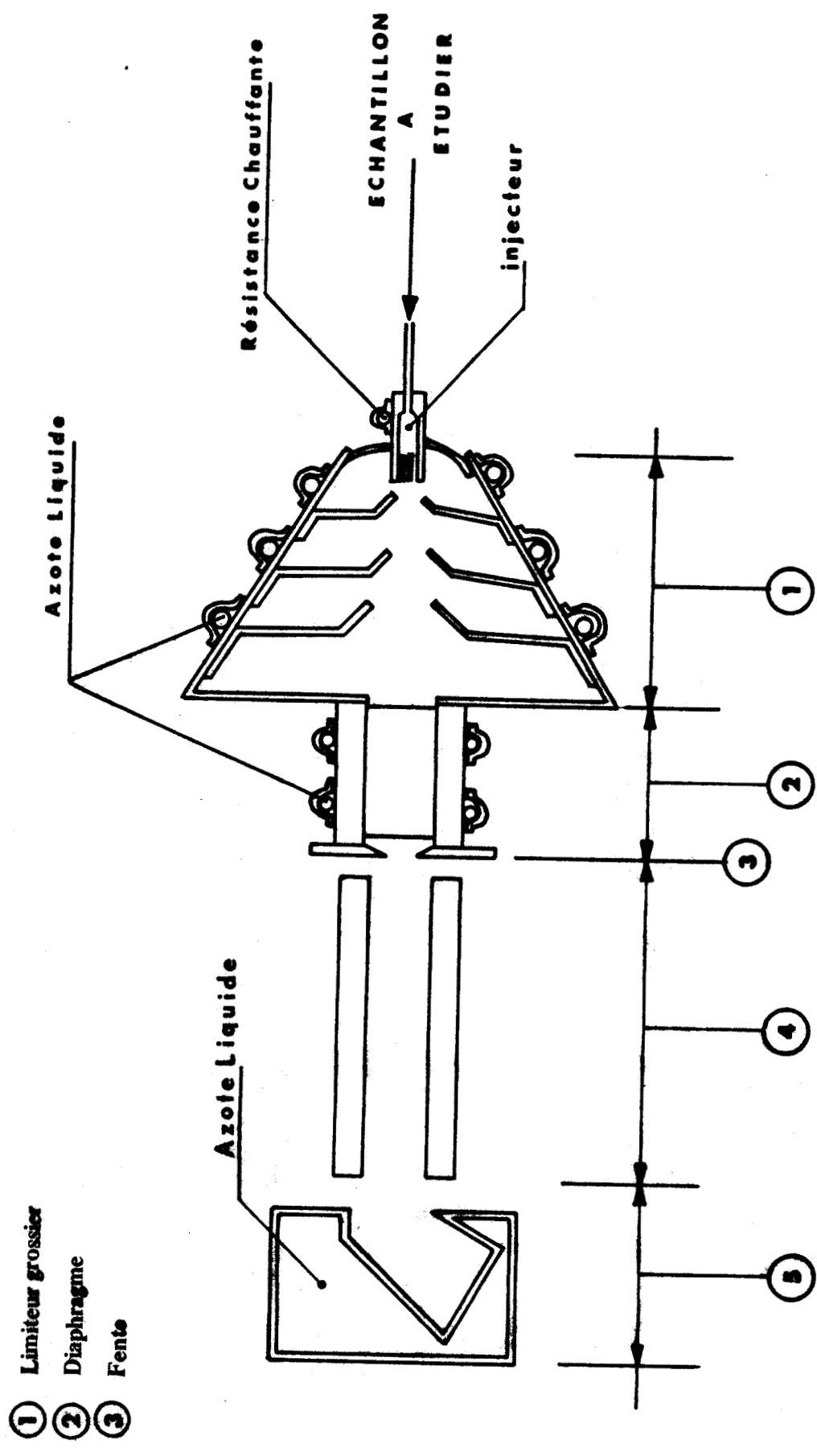
En 1962, Rusk et Gordy [11], [12], [13], utilisent un appareil conçu suivant une technique très voisine. Le gaz est injecté par un réseau de tubes de Zacharias empilés parallèlement et débouchant à travers la paroi d'un guide d'onde. Un fort pompage est exercé par la paroi opposée.

En 1966, Huiszonn [14], [15] améliore considérablement le procédé. Il dispose devant le réseau de Zacharias un diaphragme porté à la température de l'azote liquide. Toutes les molécules issues de l'injecteur avec un écart de trajectoire de plus de  $1/50$  de radian par rapport à la direction principale sont alors piégées.

Nous emploierons une technique similaire. Il est en effet inutile de réduire davantage la divergence du faisceau. Un faisceau plus étroit ne peut être obtenu qu'en rendant le diaphragme plus sélectif. Le nombre de molécules piégées est alors considérablement augmenté ce qui rend la sensibilité de l'appareil très critique.

Par ailleurs, comme le montre le tableau [1], avec une divergence de  $1/50$ rd l'élargissement Doppler atteint, en ordre de grandeur, l'élargissement lié au temps d'interaction. Il devient souhaitable, dans ces conditions d'agir sur les deux effets simultanément. Pour réduire l'élargissement lié au temps d'interaction on doit allonger celui-ci. La vitesse des molécules étant un paramètre très rigide, on ne peut agir qu'en augmentant la distance parcourue dans le champ micro-onde. Les implications sur le volume d'enceinte et les capacités de pompage nécessaires pour obtenir simplement une amélioration d'un facteur 3 sont telles que nous n'avons pas entrepris de modifications en ce sens.

Nous avons tenté, principalement d'améliorer la sensibilité du système en travaillant le procédé d'injection du gaz. Les résultats obtenus seront discutés dans les chapitres suivants.



**SCHEMA DE PRINCIPE DE L'APPA REIL**  
 (COUPE TRANSVERSALE)

Figure - 2 -

- ① Limiteur grossier
- ② Diaphragme
- ③ Fente

- ④ zone d'interaction
- ⑤ Piège à azote liquide



### - III - DESCRIPTION DU SPECTROMÈTRE -

Le spectromètre peut être considéré comme composé de deux ensembles:

- L'ensemble de production du jet pour lequel la réalisation est surtout mécanique et que nous détaillerons dans une première partie.
- L'appareillage électronique auquel nous consacrerons la seconde partie de ce chapitre. Nous y discuterons de la chaîne de traitement du signal et de la méthode de mesure des fréquences.

#### A - Production du jet

##### 1°)- Principe de l'appareil [fig. II]

Au niveau de schéma de principe, le jet est soumis successivement à l'action de 4 dispositifs principaux.

- Les injecteurs: Conformément à la méthode retenue, les injecteurs peuvent être assimilés à un empilage de tubes de Zacharias. Leur diamètre est de 340 $\mu$ m et leur longueur de 10 mm.

- Les limiteurs spatiaux: Leur rôle est de ne laisser pénétrer dans la zone d'interaction que des molécules n'ayant, par rapport à l'axe des injecteurs qu'une divergence maximum de 1/50 rd.

Ces limiteurs, au nombre de 3, sont réalisés suivant la même technique qui consiste à piéger, sur une paroi portée à la température de l'azote liquide, les molécules n'ayant pas la direction requise.

Le refroidissement de ces systèmes réalisés dans des matériaux présentant de fortes conductibilités thermiques (III - A - 4), est assuré par contact avec des conduites à l'intérieur desquelles une circulation d'azote liquide est constamment entretenue.

Le jet doit traverser, en premier lieu, un limiteur grossier (I) [Fig. II] dont la fonction est d'éliminer les molécules ayant une direction très différente de celle envisagée. On évite ainsi la propagation de ces molécules dans l'enceinte, ce qui aurait pour effet, d'une part, d'en faire monter la pression pendant le fonctionnement du spectromètre, d'autre part de perturber le jet dans la zone d'interaction avec des molécules ayant des directions de propagation aléatoires.

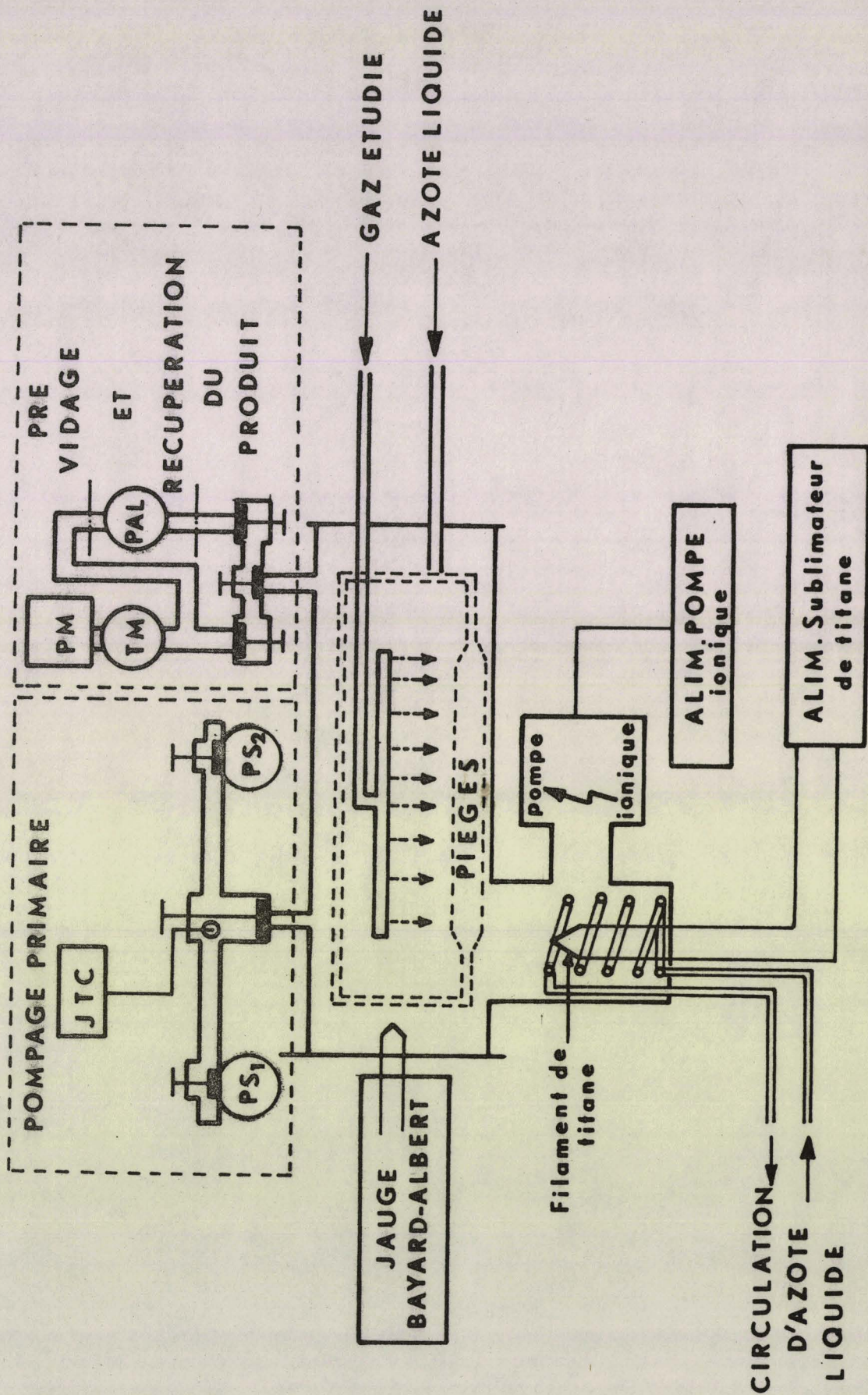


Figure - 3 -

# BATI DE POMPAGE



Le diaphragme (II) [Fig. II], constitué d'un ensemble de plaques verticales écartées entre elles de 1 mm a été placé à la sortie du limiteur grossier.

Une fente (III) [Fig. II] dont la largeur est variable réduit, après le diaphragme, la largeur du faisceau de façon à éviter la collision des molécules du jet avec les plateaux de la cellule d'interaction.

- La zone d'interaction: Elle est limitée par les plateaux d'une cellule plan parallèle.

Les essais en hyperfréquence sont donnés en(III- A-7).

- Un piège à azote liquide: Son rôle est de capter les molécules du jet après leur passage dans la zone d'interaction. Le piège a un profil dessiné de sorte qu'une molécule ne puisse en ressortir qu'après plusieurs chocs. Pour un grand nombre de gaz les molécules se trouvent piégées dans des proportions allant de 60% à 90% par choc contre une paroi à la température de l'azote liquide [30].

Il apparait donc qu'une molécule a une probabilité très voisine de 0 de revenir dans la zone d'interaction après un premier passage.

Le système de production du jet est contenu dans une enceinte à vide que nous allons maintenant décrire.

## 2°)- Enceinte à vide-pompage [16]

Les pressions nécessaires à la production d'un jet dans de bonnes conditions nous ont conduits à rejeter les solutions classiques et en particulier les pompes à diffusion d'huile.

Avec les pièges à azote liquide, le vide limite de ces systèmes se situe dans l'échelle des  $10^{-7}$  Torr. Cet ordre de grandeur est également celui des pressions de travail envisagées.

Pour maintenir l'enceinte, dont le volume est d'environ 200 litres à une pression de  $5 \cdot 10^{-7}$  Torr, il aurait été nécessaire d'utiliser 4 pompes à diffusion d'huile d'un débit de 1000 l/s.

Nous avons préféré utiliser un bati de pompage conçu selon les techniques de l'Ultra-vide. Ce bati a été réalisé à notre demande par la société RIBER.

Une représentation schématique en est donnée [fig III].

- L'enceinte -

L'enceinte elle même est un tube d'acier inoxydable de 45 cm de diamètre et de 120cm de longueur. L'épaisseur de paroi est 0,1 cm.

Le tube est fermé par deux flasques amovibles en acier inoxydable dont l'une supporte, en porte à faux, tout le système de production du jet.

L'étanchéité est assurée, entre les flasques et le tube par des joints viton à section en L. Tous les passages ( Passage de gaz, d'Azote liquide, connexions électriques) sont ménagées à travers la flasque qui supporte le spectromètre. L'étanchéité, pour toutes les traversées est assurée par des joints ultra vide en cuivre.

Le vide limite de l'enceinte se situe dans l'échelle des  $10^{-9}$  Torr.

- Prévidage -

Avant de procéder au pompage de l'enceinte, on opère un prévidage à l'aide d'une pompe primaire mécanique ( Alcatel -  $30 \text{ m}^3/\text{H}$ ) qui permet d'amener, en quelques minutes, la pression à  $10^{-2}$  Torr.

Entre la pompe primaire et l'enceinte est intercalé un filtre à tamis moléculaire ( RIBER - FTML - 38) qui évite la contamination de l'enceinte par remontée de vapeurs d'huile.

- Pompage primaire -

Le pompage primaire est assuré, comme il est courant en ultra-vide, par deux pompes à sorption ( RIBER - PA - 50). Le principe de ces systèmes repose sur la propriété qu'on certains corps ( les zéolithes) d'absorber des volumes de gaz considérables lorsqu'ils sont portés à basse température.

Les pompes à sorbtion n'absorbent que très difficilement les gaz rares et l'hydrogène. De ce fait leur vide limite est de l'ordre de  $10^{-3}$  Torr.

- Pompage secondaire -

La pression d'enceinte atteinte par utilisation des pompes à sorbtion permet l'amorçage dans de bonnes conditions, du pompage secondaire. Celui-ci est assuré par une pompe ionique de débit 200l/s associée à un pompage getter.

Le pompage getter est un pompage à adsorption sur des couches métalliques. Certains métaux adsorbent, en effet de façon plus ou moins sélective, des gaz de façon à constituer des mélanges [17]. Ce phénomène se produit à basse température. Le "getter" employé est le titane. Sous l'enceinte est suspendu un puits de sublimation qui contient 4 filaments de titane. Le passage d'un courant de forte intensité (43 à 47 A) permet de sublimer le titane par effet Joule. Une couche de métal se dépose sur la paroi du puits et est renouvelée de manière automatique selon un cycle de durée réglable. Un serpentin que l'on peut alimenter en eau ou en azote liquide amène la couche de titane à basse température.

Ainsi que nous l'avons précisé, le pompage getter agit de façon sélective. En particulier il n'a pas d'action sur l'argon. Pour cette raison on doit lui adjoindre un pompage ionique. La pompe ionique utilisée est du type magnétique à cathode froide. Ces pompes fonctionnent suivant le principe des jauges de Penning. Quelques électrons sont extraits des cathodes par les rayons cosmiques.

Le champ magnétique leur imprime un mouvement hélicoïdal qui a pour effet d'allonger considérablement leur trajectoires. L'ionisation par chocs devient alors importante et s'auto entretient. Les particules ionisées sont adsorbées ou absorbées par les surfaces métalliques de la pompe.

Le débit de pompage de l'installation, pour des pressions de  $10^{-7}$  Torr est de 4000l/s, lorsque le serpentin du puits de sublimation de titane est alimenté en azote liquide.

Lorsque le spectromètre est en opération, les divers pièges sont portés à la température de l'azote liquide et assurent un pompage cryogénique complémentaire portant le débit à environ 5000l/s. En combinant toutes les possibilités de pompage on peut faire passer la pression d'enceinte de la pression atmosphérique à  $10^{-7}$  Torr en 1 heure.

La pression de travail est en général de l'ordre de  $10^{-8}$  Torr. L'efficacité des pièges permet de n'observer aucune remontée de pression lors de l'injection du gaz.



### - Mesure de la pression -

La pression peut être mesurée de façon continue entre la pression atmosphérique et  $10^{-11}$  Torr.

- De 760 à 1 Torr par un manomètre de Bourdon.
- De 1 à  $10^{-3}$  Torr. On utilise une jauge à thermo couple (JTC-6T-RIBER)
- De  $10^{-3}$  à  $10^{-11}$  Torr, c'est-à-dire dans une zone correspondant au pompage secondaire, les pressions sont mesurées par une jauge de Bayard-Alpert (JBA-11A. RIBER).

### - Récupération des produits -

Par la conception même de l'appareil, en fin d'opération, le produit injecté est totalement piégé, dans l'enceinte, sur les diverses parois froides.

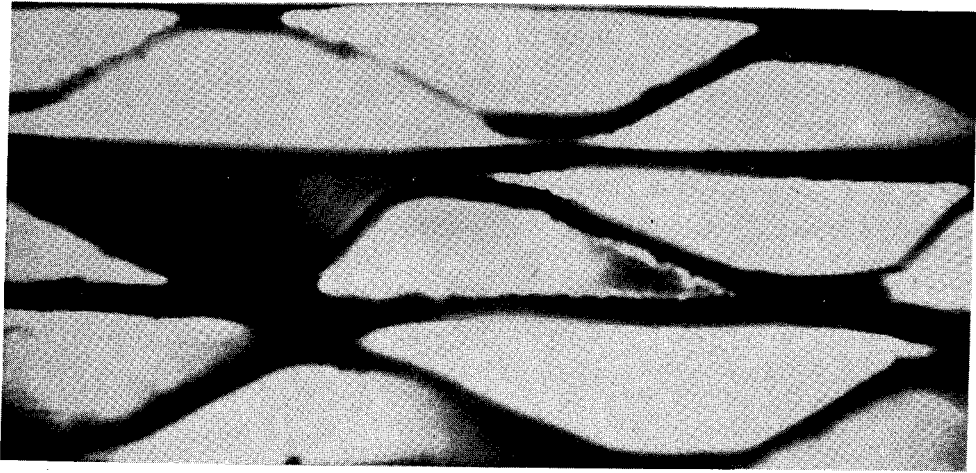
Afin de pouvoir réutiliser le produit lors de manipulations ultérieures, un procédé de récupération a été prévu. Après la manipulation on laisse le spectromètre reprendre la température ambiante tout en pompant sur l'enceinte à travers un piège à azote liquide.

### 3°- Choix des matériaux -

En raison des pressions de travail envisagées ( $10^{-8}$  Torr), des précautions ont dû être prises à la fois pour le choix des matériaux et pour les traitements de surface à y apporter.

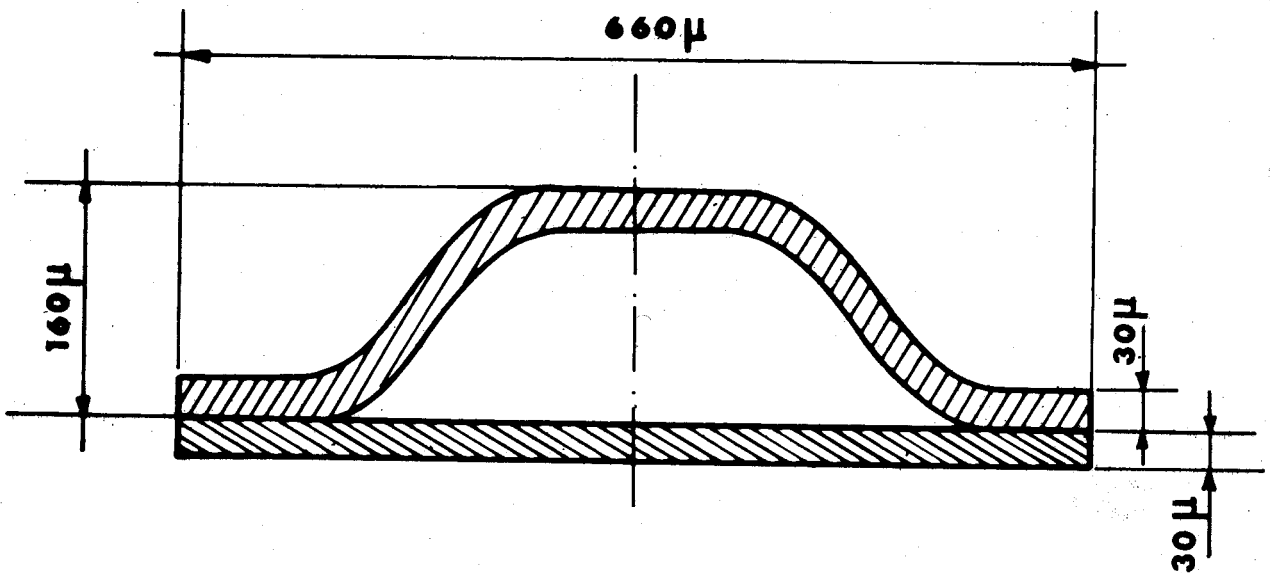
L'ensemble mécanique a été exécuté avec des matériaux présentant les taux de dégazage les plus favorables.

- l'acier inoxydable
- Le cuivre lorsqu'une bonne conduction thermique était souhaitée, comme dans le cas des diaphragmes et des pièges, ou, également lorsqu'une faible résistivité électrique était nécessaire ( raccords pyramidaux, lignes de transmission micro-onde).
- Le micaver ( quartz et silice) a été utilisé pour tous les supports devant réaliser un isolement thermique ou électrique. Ce matériau est une céramique. L'utilisation de plastiques n'a pas été possible en raison de leurs trop fortes tension de vapeur.



Photographie des trous d'injection grandissement  $\approx 100$

Figure - 4 a -



forme et dimensions des trous d'injection



Figure - 4 b -

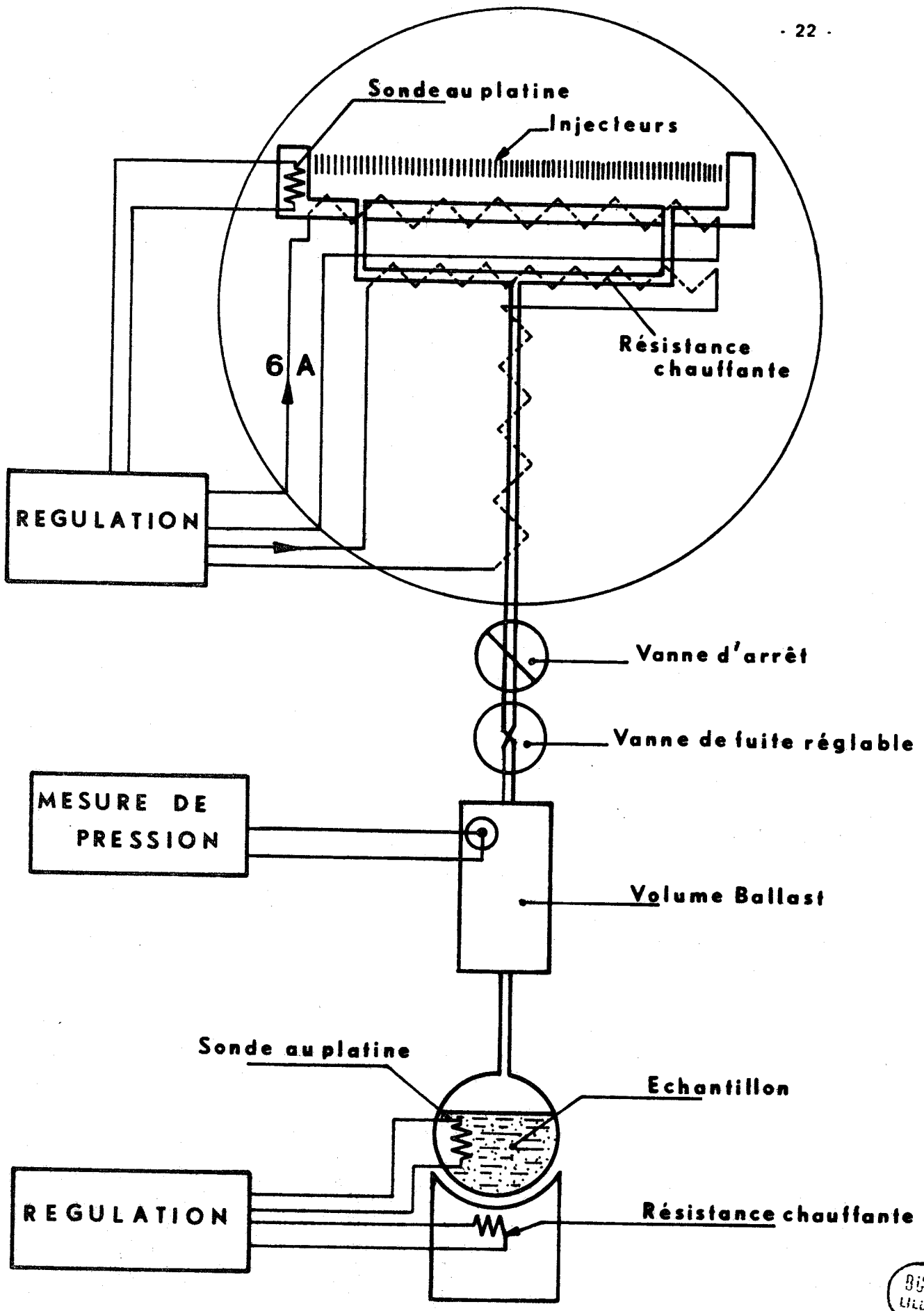


Figure - 5 -

# SCHEMA DE PRINCIPE DE L'INJECTION



Avant le montage, un dégraissage très soigné de tous les composants a été effectué. Cette opération a été réalisée par passage successif de chaque élément d'abord dans un bain de RBS-25 ( Traitement chimique des surfaces) puis dans un bain de trichloréthylène et un bain d'alcool éthylique.

Moyennant l'ensemble de ces précautions, après un étuvage de 3 jours à 150° des pressions de l'ordre de  $10^{-9}$  Torr ont été atteintes.

#### 4°- Définition du faisceau. Calcul des paramètres physiques -

L'application du schéma de principe qui consiste, pour la fabrication des injecteurs à empiler un grand nombre de tubes de petit diamètre est difficilement réalisable techniquement. Nous avons été amenés à utiliser, pour la section des injecteurs, le profil donné par la fig. [IV - a]

Ce profil a été obtenu en formant des feuilles de nickel de 3/100 mm d'épaisseur par passage entre 2 engrenages de module 0,2.

L'injecteur est ensuite construit en superposant sur une épaisseur de 5mm successivement une feuille formée et une feuille plane. Le résultat auquel nous sommes arrivés est illustré par la figure [IV - b], qui représente le système grossi 100 fois.

Sur les 450 mm de longueur, on obtient ainsi 32600 injecteurs élémentaires.

Le montage total du système d'injection de gaz est donné fig. |V|. En arrière des injecteurs est ménagée une chambre haute pression alimentée par 2 arrivées de gaz de façon à obtenir une diffusion homogène dans toute la zone d'interaction.

Entre la chambre haute pression et la réserve de gaz, on interpose une vanne de fuite réglable ( RIBBER - VFT) et un volume ballast de 40 litres qui permet d'éviter l'apparition de fluctuations périodiques dans la pression d'alimentation.

#### - Loi de distribution des molécules à la sortie de l'injecteur -

Les paramètres physiques du faisceau obtenu à la sortie d'un tube de Zacharias circulaire ont été discutés par Giormaide et Wang [18].

On appelle:

- a: le rayon du tube ( en mètres)
- L: la longueur du tube ( en mètres)
- $n(z)$ : le nombre de molécules par  $m^3$  à l'intérieur du tube
- $n_0$ : le nombre de molécules par  $m^3$  du côté- haute pression du tube
- A: la surface de la section droite du tube en  $m^2$
- $d\omega$ : l'élément d'angle solide en stéradians
- $\theta$ : l'angle entre une direction donnée et l'axe du tube
- $\bar{c}$ : la vitesse moyenne des molécules en mètres par seconde
- $\lambda$ : le libre parcours moyen, en mètres
- $I(\theta)$ : l'intensité du jet dans la direction  $\theta$  en molécules x stéradian<sup>-1</sup> x seconde<sup>-1</sup>
- Z: la distance dans le tube mesurée à partir de l'extrémité basse pression
- N: le nombre de molécules qui traversent le tube en 1 seconde
- $\bar{\lambda}$ : la moyenne du libre parcours moyen sur la longueur du tube.

$$\bar{\lambda} = L \left[ \int_0^L \frac{dz}{\lambda(z)} \right]^{-1}$$

$\sigma$ : diamètre moléculaire

Si le tube n'est pas circulaire, on montre que, sous réserve que sa section soit constante sur toute la longueur les formules démontrées seront valables en prenant  $a = \frac{P}{2\pi}$  où P est le périmètre d'une section droite du tube.

Nous allons discuter la distribution moléculaire à l'issue du tube long après avoir explicité les hypothèses de travail.

- Nous travaillerons dans l'hypothèse de la source opaque<sup>(\*)</sup>, c'est-à-dire dans le cas où une molécule a une probabilité très voisine de 0 de franchir le tube sans subir de choc. Nous sommes conduits à retenir ce modèle théorique dans la mesure où le libre parcours moyen est petit devant la longueur du tube au moins au voisinage de l'extrémité haute pression de ce tube.

- La pression est considérée comme nulle du côté basse pression de l'injecteur. Nous travaillerons dans l'hypothèse où le libre parcours moyen vérifie  $\lambda \gg a$  sur une distance  $L_0$  telle que :

$$L_0 \gg a$$

(\*) Une source est dite opaque, lorsque  $\bar{\lambda} \ll L$  ( $\lambda \gg a$  à l'extrémité basse pression du tube)

Dans cette zone on dit que s'établit un flux de Knudsen.  
 ( L'hypothèse précédente est la plus générale. Elle se ramène généralement au cas où  $\lambda > a$  sur toute la longueur du tube pour nos pressions de travail).

- On admettra en outre que, dans la zone de Knudsen, la densité moléculaire  $n(z)$  est proportionnelle à  $z$

$$n(z) = r \cdot z \quad (\text{III} - 1 -)$$

où  $r$  est donné par

$$r = \frac{3N}{2\pi \bar{c} a^3} \quad (\text{III} - 2 -)$$

Moyennant ces hypothèses, \* le nombre des molécules issues par seconde d'un des tubes élémentaires, dans l'élément d'angle solide  $d\omega$  est donné par:

$$I(\theta) d\omega = \frac{2^{1/4} a^2 r^{1/2} \bar{c} \cos^{3/2} \theta d\omega}{6 \pi^{3/2}} \int_0^1 (1 - z'^2)^{1/2} \int_0^k z' \exp(-y^2) dy dz' \quad (\text{III} - 3 -)$$

$$\text{où } z' = \frac{z \operatorname{tg} \theta}{2a}$$

$$k = \frac{2a}{\operatorname{tg} \theta} \left( \frac{\pi \sigma^2 r}{\sqrt{2} \cos \theta} \right)^{1/2}$$

On pose 
$$f(k) = \int_0^1 (1 - z'^2)^{1/2} \int_0^k z' \exp(-y^2) dy dz'$$

Cette fonction tend très rapidement vers une asymptote de valeur 0,696.

Les valeurs prises par  $k$  dans le problème présent permettant de considérer que  $f(k)$  a constamment cette valeur.

$$f(k) = 0,696 \quad (\text{III} - 4 -)$$

\* La distribution  $I(\theta) d\omega$  donné ci-dessus est valable pour les hypothèses retenues lorsque le critère  $L > \frac{2,5 \cdot 2^{3/4} \bar{c}^{1/2} a^{3/2}}{3 \sigma(N)^{1/2}}$  est vérifié ce qui, pour nous est toujours le cas.

# MONTAGE DU DIAPHRAGME

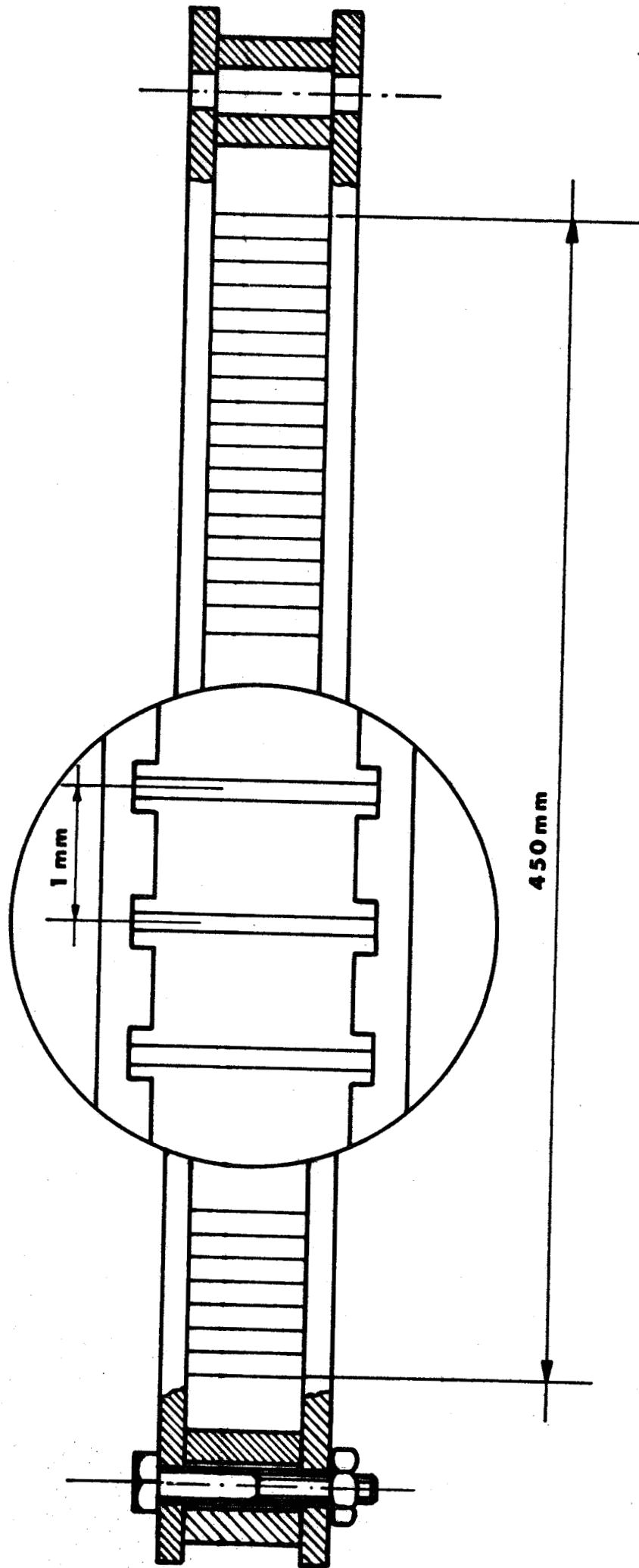


Figure - 6 -



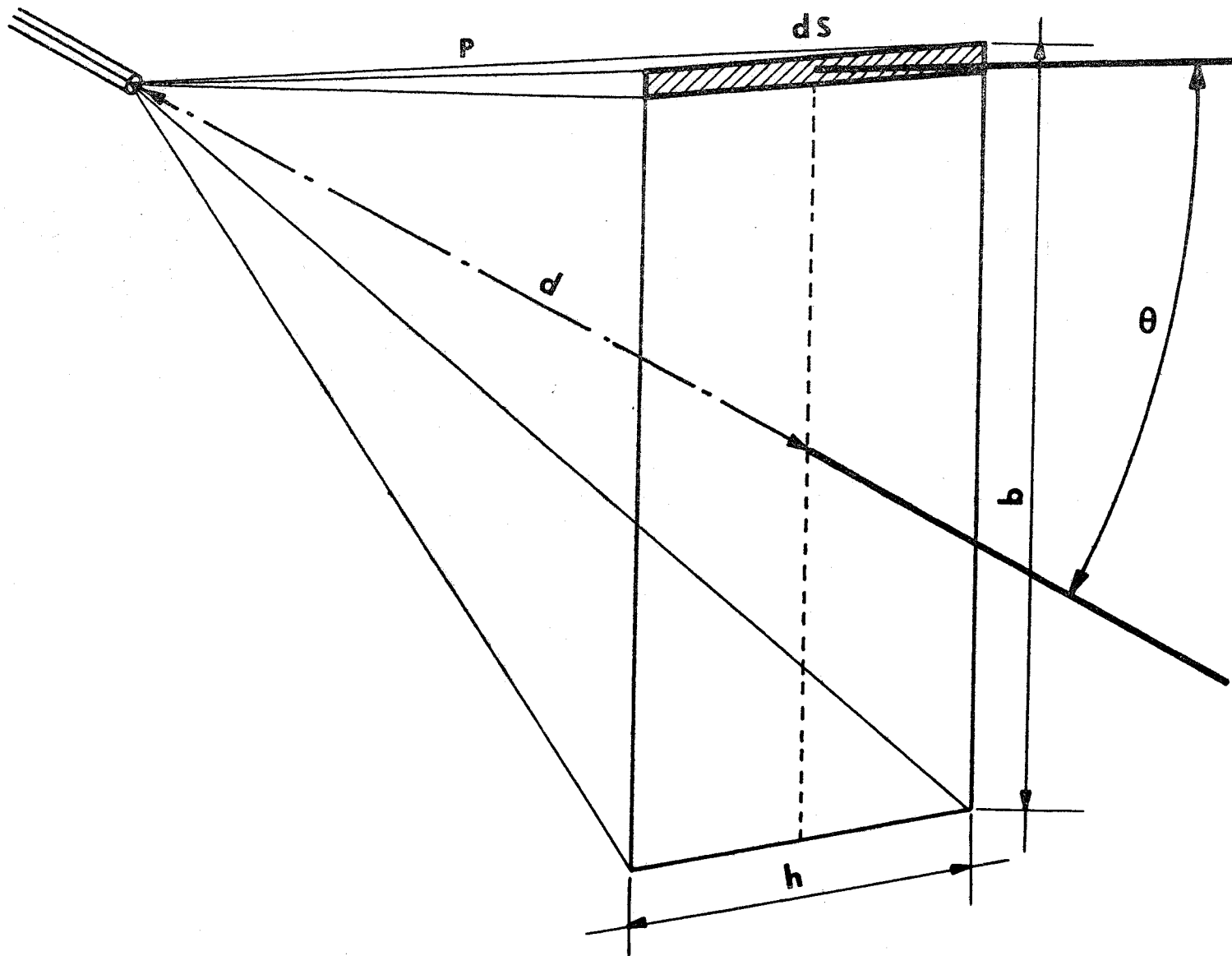


Figure - 7 -

OUVERTURE LIMITEE PAR LA FENTE ET 2 PLAQUES DU DIAPHRAGME





- Estimation de l'intensité du jet -

La sensibilité du spectromètre se déduit directement de la densité moléculaire dans la zone de modulation. Nous allons calculer cette densité en estimant le nombre de molécules issues des injecteurs dans la "fenêtre" définie par le diaphragme et la fente.

Cette fenêtre est limitée horizontalement par les 2 couteaux mobiles de la fente ajustés pour une ouverture de 3mm.

Le diaphragme ( fig. [VI] ) est un assemblage mécanique réalisé en creusant 500 rainures parallèles de 2/10 mm de largeur dans 2 plaques de cuivre de 550 mm de longueur et 50 mm de largeur. Ces deux plaques sont assemblées mécaniquement en regard, retenant 500 lamelles de cuivre de 50 mm de longueur 10 mm de largeur et 15/100 mm d'épaisseur.

L'extrémité du diaphragme, qui coïncide avec les couteaux est située à  $d = 130$  mm de la sortie de l'injecteur ( fig. [II] )

En utilisant les notations précisées par la fig. [VII] et si l'on considère que l'axe géométrique du tube traverse la "fenêtre" en son centre. (\*)

$$d\omega = ds \frac{\cos\theta}{p}$$

$$d\omega = 2 \frac{h}{d} \cos\theta d\theta$$

Ce qui, compte tenu de III - 3 conduit à

$$I(\theta) d\theta = \frac{2^{5/4} a^2 r^{1/2} c}{6\pi^{3/2}} f(k) \frac{h}{d} \cos^{5/2}\theta d\theta \quad (III - 5 -)$$

Le nombre de molécules issues d'un canal élémentaire et pouvant pénétrer en 1 seconde dans la zone d'interaction s'exprime alors par :

$$N = \frac{2^{5/4} a^2 r^{1/2} c}{6\pi^{3/2}} \frac{h}{d} \int_{-\text{arc tg } \frac{b}{2d}}^{\text{arc tg } \frac{b}{2d}} f(k) \cos^{5/2}\theta d\theta \quad (III - 6 -)$$

(\*) Au niveau de l'estimation des ordres de grandeur, et en raison des difficultés posées par le calcul exact, cette hypothèse sera supposée vérifiée pour tous les canaux injecteurs.

Compte tenu des dimensions de la fenêtre vis à vis de la distance d, il est tout à fait légitime de considérer

$$\begin{aligned} \cos\theta &\approx 1 \\ \text{arc tg } \frac{b}{2d} &\approx \frac{b}{2d} \end{aligned}$$

III - 4 et III - 6 conduisent alors à

$$\mathcal{N} = \frac{2^{5/4} a^2 r^{1/2} c}{6\pi^{3/2}} \frac{h}{d} \times 0,696 \left[ 2 \times \frac{b}{2d} \right] \quad (\text{III} - 7 - )$$

Soit, avec  $r = \frac{3N}{2\pi c a^3}$

$$\mathcal{N} = 0,205 \frac{h \times b}{\sigma d^2} c^{1/2} a^{1/2} N^{1/2} \quad (\text{III} - 8 - )$$

Le calcul explicite de  $\mathcal{N}$  peut être mené à son terme par la connaissance de N : nombre de molécules issues par seconde d'un canal injecteur.

Lorsque l'échantillon à étudier se présente en phase liquide à pression et température ordinaire il est contenu, pour être injecté dans le spectromètre, dans un récipient de verre gradué en volume.

$\mathcal{N}$  est alors déduit du temps t mis pour injecter une mole de gaz dans l'appareil.

Le nombre d'injecteurs élémentaires étant 32600 .  
on obtient:

$$N = \frac{6,02 \cdot 10^{23}}{t \times 32600} \quad (\text{III} - 9 - )$$

Lorsque le produit à étudier est gazeux à pression et température ordinaire on n'en dispose généralement qu'en bouteilles métalliques.

La méthode prévue précédemment pour la détermination du nombre de molécules issues par seconde d'un canal injecteur ne s'applique donc pas.

Une manipulation annexe doit alors être entreprise pour évaluer cette quantité.

On remplit le volume ballast, V, de gaz à une pression supérieure à la pression d'injection prévue.

On laisse ensuite le gaz passer à travers les injecteurs sous l'effet de la seule pression de ballast, et on enregistre l'évolution de cette pression p au cours du temps.

On relève sur la courbe obtenue la valeur de  $\frac{dp}{dt}$  pour la pression de travail envisagée  $p_0$ .

L'application de la loi de Mariotte permet de déduire

$$\left[\frac{dp}{dt}\right]_{p_0} = \frac{1}{N_A} \frac{22,4}{V} \frac{T}{273} \times 760 \times 32600 N_{(p_0)}$$

où

$N_A$  est le nombre d'Avogadro

T la température du gaz dans le volume ballast

La quantité cherchée,  $N_{(p_0)}$  s'exprime alors:

$$N_{(p_0)} = \left[\frac{dp}{dt}\right]_{p_0} \cdot N_a \frac{V}{22,4} \frac{273}{T} \times \frac{1}{760} \times \frac{1}{32600} \quad (\text{III} - 10 -)$$

En définitive, le nombre R de molécules traversant, par seconde la zone d'interaction est donné par:

$$R = 32600 \times 0,205 \frac{h \cdot b}{\sigma d^2} \bar{c}^{1/2} a^{1/2} N^{1/2}$$

Ce qui peut également s'écrire:

$$R = 6683 \frac{h \cdot b}{\sigma d^2} \sqrt{\frac{8 kT}{\pi m}} a^{1/2} N^{1/2} \quad (\text{III} - 11 -)$$

- 5°) - Dispositifs de régulation en température -

Le système, en l'absence de dispositions expérimentales particulières subit, au cours d'une même manipulation, une évolution thermique qui ne permet pas d'assurer la stabilité des mesures.

Nous allons analyser ici les compensations et les corrections qu'il a été nécessaire de prévoir.

L'isolement thermique de l'injecteur, par rapport aux divers éléments refroidis à l'azote liquide a été tout particulièrement soigné.

On constate cependant une diminution constante de sa température au cours de la mise en froid du système. Sans compensation, l'injecteur ainsi que ses tuyauteries d'alimentation se mettent ainsi, par rayonnement à l'équilibre thermique avec les pièges.

Par ailleurs lorsque le flux gazeux est établi dans les injecteurs, un abaissement brutal de leur température est constaté.

La formule [III -11] fixe l'influence du paramètre température d'injection dans l'estimation de la sensibilité du spectromètre.

Une régulation de la température de l'injecteur a dû être développée.

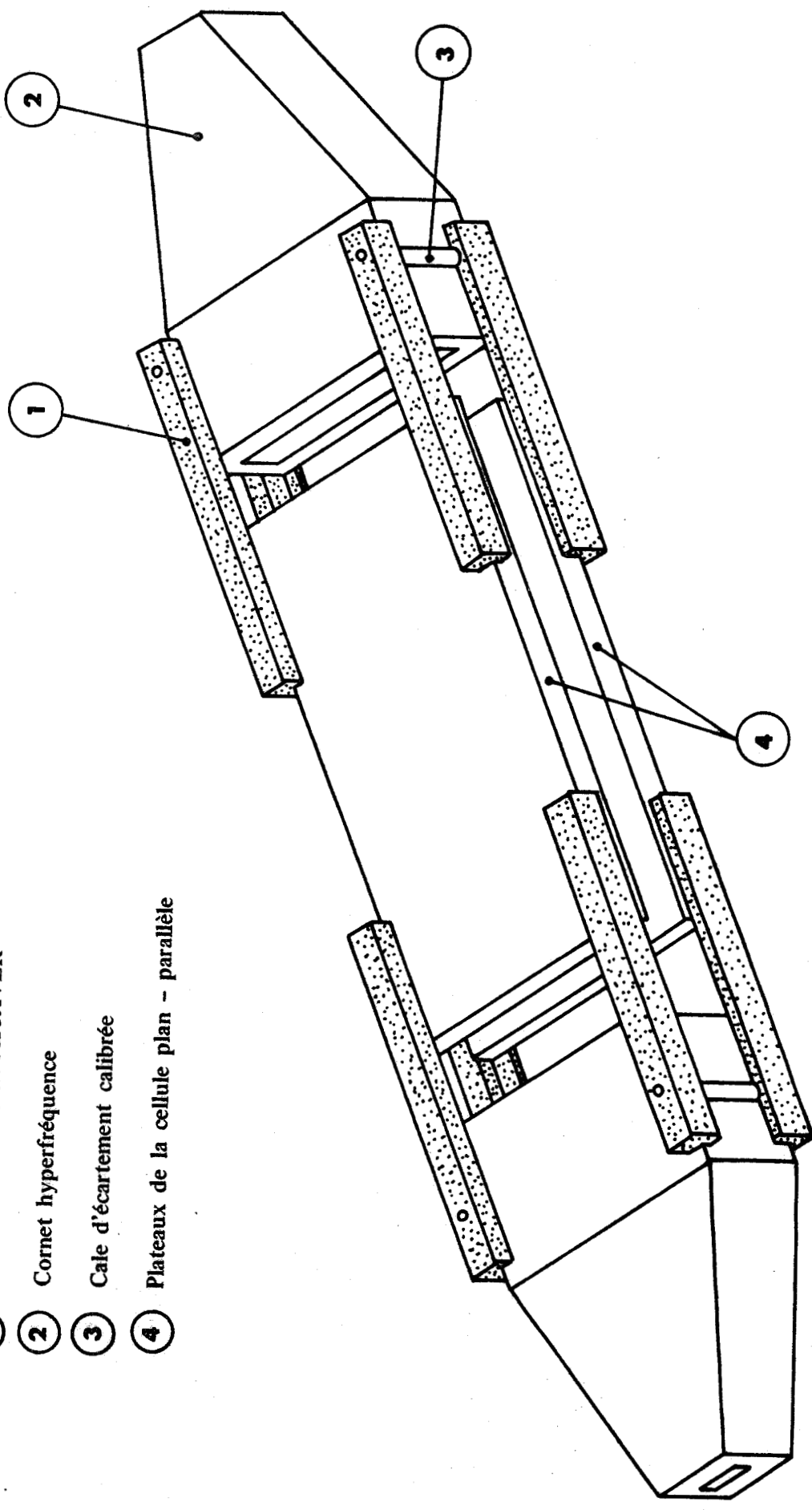
Une sonde au platine ( Degussa-W 85 -K1) agit en capteur de température.

L'apport de chaleur est assuré par un fil résistant de  $2\Omega$  isolé par des perles en stéatite, maintenu en contact avec une paroi de l'injecteur.

La résistance ainsi constituée est alimentée par tout ou rien par un courant de 6A dont l'établissement est commandé par la régulation.

La température de l'injecteur est stabilisée à  $\pm 3^\circ$  entre  $-80^\circ\text{C}$ . et  $+80^\circ\text{C}$  . La température optimale d'injection doit être déterminée expérimentalement pour chaque gaz. On doit en effet adopter un compromis entre la nécessité d'obtenir un flux de molécules important et une vitesse moyenne pour ces molécules aussi faible que possible de façon à limiter, pour les transitions observées, l'élargissement du type temps d'interaction .

- ① Barre d'isolement en MICAVER
- ② Cornet hyperfréquence
- ③ Cate d'écartement calibrée
- ④ Plateaux de la cellule plan - parallèle



# CELLULE D'INTERACTION

Figure - 8 -



Une régulation a dû être également développée pour assurer la stabilité en température de l'échantillon à étudier. Lorsque le jet est produit à partir de la vapeur d'un produit liquide à température ordinaire, ce qui est le cas le plus courant, il est nécessaire, en effet, de compenser la chaleur latente de vaporisation pour maintenir un débit constant à l'injection.

La température du diaphragme et des pièges est également régulée. Les capteurs de température ici encore, sont des sondes en platine. La régulation s'opère par tout ou rien grâce à des électrovannes placées sur les alimentations en azote liquide et dont l'ouverture est commandée par la régulation.

#### - 6°)- Correction des intensités de transition observées -

La formule [III -11 -] permet de calculer la fraction du nombre total des molécules ayant une direction qui leur permet d'arriver dans la zone de modulation.

L'ordre de grandeur de cette fraction est 1/10000.

La quasi totalité des molécules va donc se trouver piégée sur le diaphragme. La sensibilité du spectromètre décroît ainsi au cours du temps par obstruction progressive du diaphragme.

Cette perméabilité devient à peu près nulle au bout d'une heure de fonctionnement.

Il convient ainsi, au cours d'un même enregistrement de corriger l'intensité relative des différents signaux observés.

Afin de pouvoir réaliser cette opération, on enregistre, au cours du temps, la décroissance de l'intensité au centre d'une transition de la molécule étudiée en maintenant la température du diaphragme à une valeur choisie.

La loi de correction est ainsi établie exactement.

#### 7°) - Cellule d'absorption - Système hyperfréquence-

La cellule d'absorption est du type plan parallèle. Les plateaux ont 50cm de longueur et 10 cm de largeur. Ils ont été réalisés en cuivre et ont une épaisseur de 15 mm afin de limiter les déformations soit à l'usinage soit au cours du temps. Ces plateaux sont maintenus entre-eux à un écartement de  $10 \pm 0,02$  mm par une monture en barres céramique (Micaver-Quartz et Silice) et des cales calibrées (fig. [VIII])

Sous vide, ce système permet aisément l'application d'une tension de 5000 volts entre les plateaux.

Les barres de micaver qui servent de monture aux plateaux de la cellule d'interaction sont également utilisées comme guide pour les cornets de couplage hyperfréquence ( fig. [VIII] ). Ceux-ci, en cuivre électrolytique ont été façonnés dans la masse. Ils ont pour longueur 300 mm et assurent la transition entre le guide d'onde 1,25 cm et les dimensions de la cellule d'absorption 10cm x 1 cm.

Dans le montage utilisé, les 2 pyramidaux sont libres en translations ce qui permet de faire varier la longueur de la cellule, donc de modifier la figure d'ondes stationnaires.

L'étanchéité, pour les passages hyperfréquence sous vide a été réalisée par une fenêtre de diélectrique pour hyperfréquences ( Fenwick ) collée à l'aide de résine ultra vide [Ultek Vac Seal].

Les coefficients de transmission ont été mesurés dans différentes gammes pour l'ensemble complet : transitions sous vide - pyramidaux - cellule d'interaction.

Les résultats des essais sont les suivants:

Fréquence	Perte d'insertion
160 GHz	17 db
76 GHz	14 db
48 GHz	12 db
22 GHz	12 db

### B - Détection - Traitement du signal -

Les prévisions théoriques du chapitre I nous permettent d'évaluer les puissances de source à utiliser dans les diverses études. Ces résultats vont nous permettre de justifier l'utilisation d'un spectromètre super hétérodyne. Nous exprimerons ensuite le rapport signal sur bruit théorique correspondant au montage retenu. L'installation sera décrite dans une troisième partie.

#### 1°)- Utilisation d'une détection super hétérodyne -

Nous avons montré, au chapitre I que l'intensité efficace de transition à la résonance, pour un jet, passait par un maximum lorsque la condition

$$3,8 = \ell \sqrt{\frac{m}{2kT}} \frac{E}{W} |\langle p | \mu | q \rangle|$$

était vérifiée .

On en déduit immédiatement

$$E = \frac{3,8 \text{ h}}{\ell} \sqrt{\frac{2kT}{m}} \frac{1}{|\langle p | \mu | q \rangle|} \quad (\text{III} - 12 - a)$$

La densité d'énergie entre les plateaux est, dans ces conditions:

$$D_E = \epsilon_0 E^2$$

Soit, pour la cellule de largeur  $\ell$  , d'écartement  $e$  entre les plateaux, une Puissance optimale d'irradiation

$$P = \ell \cdot e \epsilon_0 E^2 \times c \quad (\text{III} - 12 - b -)$$

Pour éviter la saturation nous utiliserons :  $P_0 = 0,7 P$  ( III - 13)  
 $c$  étant la vitesse de la lumière.

La puissance optimale de travail, comme le montre d'ailleurs l'expression [III - 12a] varie avec les molécules et les transitions observées.

On peut dire, cependant, pour fixer les ordres de grandeur, que cette puissance sera généralement comprise entre  $10^{-6}$  et  $10^{-9}$  Watt. Les caractéristiques des diodes détectrices rendent la détection classique tout à fait inadaptée à ces conditions [20].

Ce domaine de puissance est par contre celui où la détection superhétérodyne offre le maximum d'avantages, comme l'ont montré plusieurs études [21] [22].

2°) - Calcul du rapport signal sur bruit théorique-

- Puissance équivalente de bruit-

La puissance équivalente de bruit, pour les récepteurs super-hétérodyne, est généralement interprétée comme la puissance minimum détectable.

C'est cette puissance qui correspondrait, en effet, au rapport signal sur bruit unité.

Pour une détection super-hétérodyne avec, en bout de chaîne, un amplificateur à détection synchrone, la puissance équivalente de bruit est donnée par [23], [24], [39].

$$\Delta P_{\min} = (2\pi kT F_N \text{ BP})^{1/2} \quad (\text{III} - 14 -)$$



où - B est la bande de bruit du système. Pour nous, il s'agit donc de la bande passante de la détection synchrone :

$$B = \frac{\pi}{\tau}$$

$\tau$  étant la constante de temps d'intégration. Dans la plupart de nos expériences cette constante est prise égale à 3 secondes ce qui mène à

$$B \approx 1 \text{ Hz}$$

- P est la puissance de source
- $F_N$  est le facteur total de bruit

L'expression de  $F_N$  est

$$F_N = L_M (N_{FIF} + N_{FD} - 1) \quad (\text{III} - 15 - )$$

où

-  $L_M$  est le taux de conversion de la diode mélangeuse. ( Rapport entre la puissance de la fréquence intermédiaire issue de la diode et celle du rayonnement micro-onde qu'elle reçoit).

- $N_{FIF}$  est la figure de bruit de l'amplificateur fréquence intermédiaire.
- $N_{FD}$  est le facteur de bruit de la diode mélangeuse.

Ces deux dernières quantités sont définies comme le rapport de la puissance de bruit de sortie de l'élément considéré et de la puissance de bruit d'agitation thermique développée dans la bande passante du système dans lequel cet élément intervient.

Cette puissance de bruit d'agitation thermique est exprimée par:

$$P_{AT} = kT B$$

avec  $kT = 4. 10^{-21}$  Watt / Hertz à 293°K

- Puissance du signal -

La formule III - 11 permet d'estimer le nombre R de molécules soumises au champ micro-onde à un instant donné.

Avec les notations habituelles et compte tenu de la dégénérescence en M, nous désignerons par J,K l'état de rotation d'une molécule.

La puissance de signal est pour nous la puissance absorbée par le gaz lorsque le rayonnement micro-onde passe par la fréquence  $\nu$  correspondant à une transition résonante  $JK \rightarrow J'K'$ .

Si l'on appelle  $S$  le nombre de molécules produisant l'absorption efficace et  $\Delta P_S$  la puissance de signal, on a :

$$\Delta P_S = S \cdot h \cdot \nu \quad (III - 16)$$

Il nous reste à évaluer la quantité  $S$ .

La fraction du nombre total des molécules se trouvant, à l'intérieur de la zone de modulation dans l'état de rotation  $JK$  et dans l'état de vibration  $\nu$  est [1], [34].

$$F = f_{JK} \cdot f_\nu \quad (III - 17)$$

où  $f_{JK}$  donne la fraction du nombre total des molécules se trouvant dans l'état de rotation  $J,K$ , quel que soit leur état vibrationnel

$$f_{JK} = \frac{(2J+1) e^{-\frac{h W_{JK}}{kT}}}{\sum_{j=0}^{\infty} \sum_{K=-j}^j (2J+1) e^{-\frac{h W_{JK}}{kT}}}$$

$W_{JK}$  est l'énergie de rotation de la molécule dans l'état  $J,K$

Le dénominateur de cette expression est la fonction de partition de rotation qui peut, suivant les symétries de la molécule, prendre des formes simplifiées.

Dans le cas où la molécule possède plusieurs atomes identiques de spin non nul, qui s'échangent au cours de opérations de symétrie du système, on doit faire apparaître un poids statistique de spin  $S(I,K)$ . L'expression de la fonction  $f_{JK}$  est alors:

$$F_{JK} = \frac{S(I,K) (2J+1) e^{-\frac{h W_{JK}}{kT}}}{\sum_{j=0}^{\infty} \sum_{K=-j}^j S(I,K) (2J+1) e^{-\frac{h W_{JK}}{kT}}}$$

Le facteur  $S(I,K)$  peut prendre diverses formes et doit être explicité dans chaque cas.

L'expression de  $f_{(v)}$ , fraction du nombre total des molécules se trouvant dans l'état de rotation  $v$  est donnée par la formule:

$$f_v = e^{-W_v/kT} \prod_n (1 - e^{-h\omega_n/kT})^{-d_n}$$

$W_v$  est l'énergie de vibration de la molécule dans l'état  $v$ .

$d_n$  est la dégénérescence du mode de vibration  $n$  et  $\omega_n$  la pulsation correspondant à ce mode.

Le produit  $\prod$  est étendu à l'ensemble des modes de vibration et, pour chacun d'eux, à l'ensemble des degrés d'excitation.

La formule I - 7 nous permet, par ailleurs, de déterminer la probabilité de transition maximum à la résonance pour les molécules d'un jet.

Ce maximum a lieu, avec les notations du chapitre I pour  $\frac{2bl}{\alpha} = 3,8$

La valeur correspondante de  $I(\frac{2bl}{\alpha})$  est - 0,27.

La probabilité de transition à la résonance est donnée par la formule [Chapitre I] :

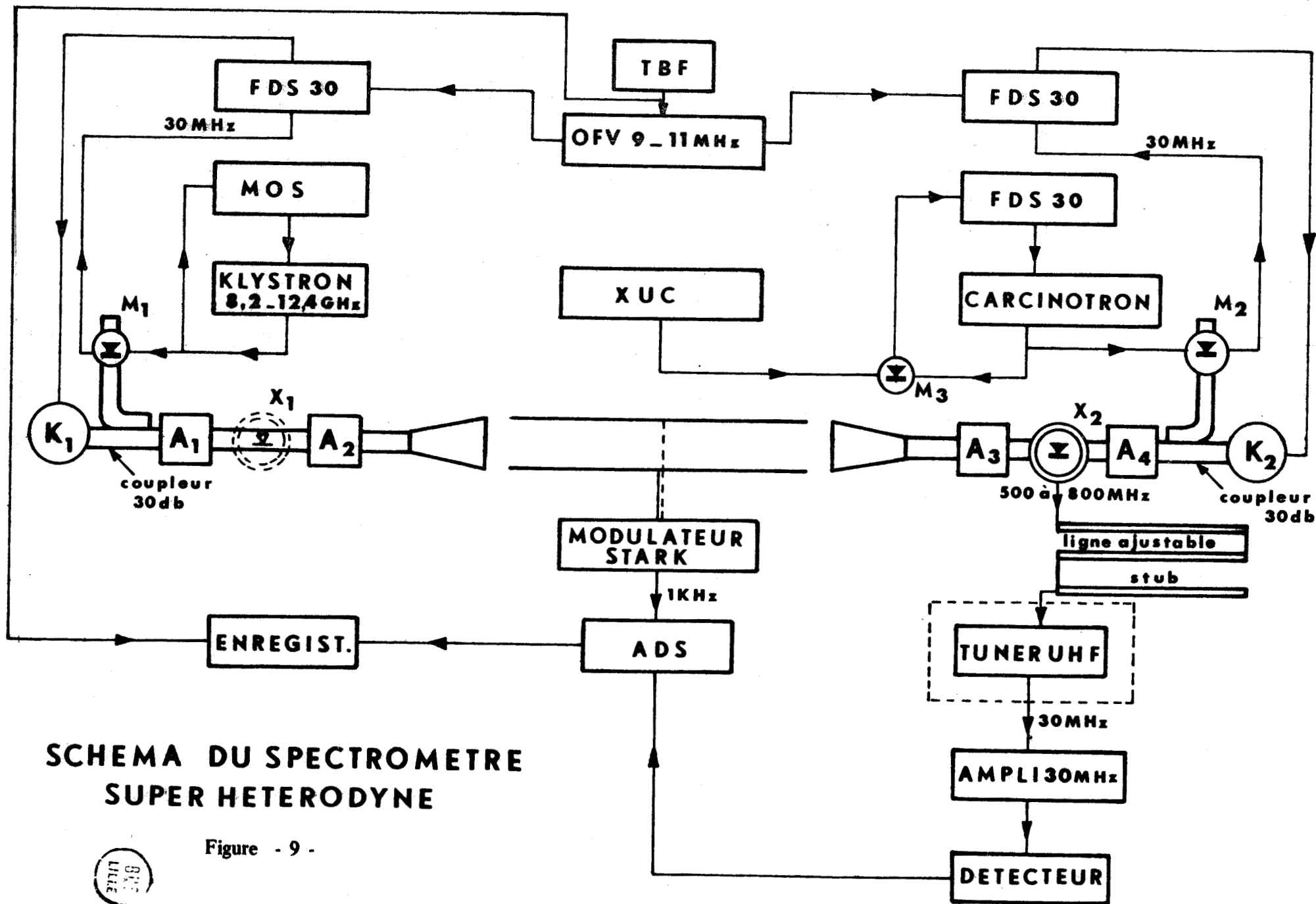
$$f_0 = \frac{1}{2} - I\left(\frac{2bl}{\alpha}\right)$$

La valeur maximum que peut prendre la probabilité de transition à la résonance est donc:

$$f_0 \text{ max} = 0,77$$

Les raies correspondant à des valeurs différentes de  $K$  peuvent coïncider plus ou moins mais, en haute résolution, on doit les considérer comme distinctes.

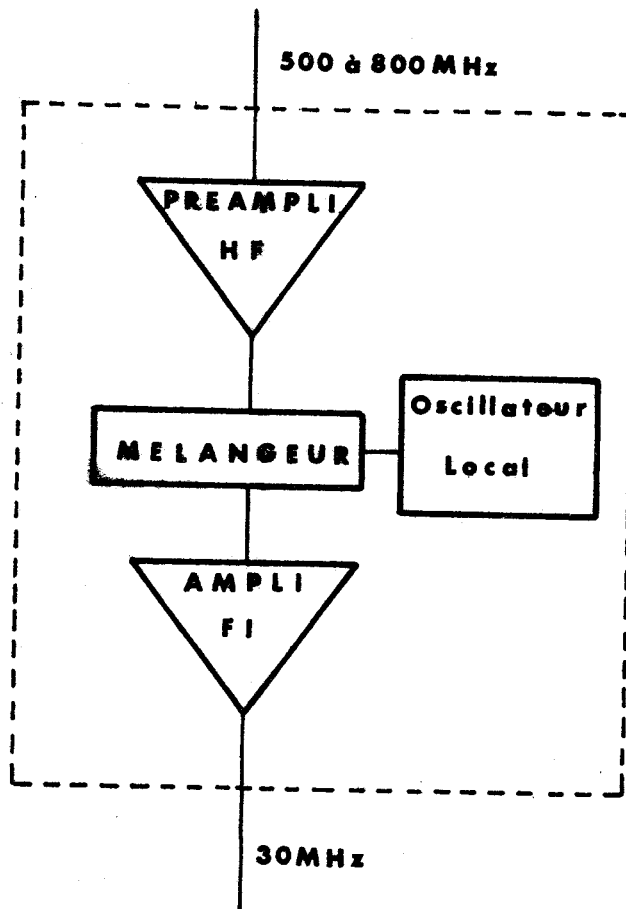
Compte tenu de la règle de sélection  $\Delta M = 0$ , le nombre maximum de molécules pouvant subir, sous l'action du rayonnement micro-onde, la transition  $J_K \rightarrow J_K$ ,



# SCHEMA DU SPECTROMETRE SUPER HETERODYNE

Figure - 9 -





### TUNER UHF

Figure - 10 -



dans l'état de vibration  $v$  est donné par :

$$S_{\max} = 0,77 \cdot R \left( f_{JK} - \frac{2J+1}{2J'+1} f_{J'K'} \right) f_v \quad (\text{III} - 18 -)$$

Pour éviter la saturation, nous utiliserons, comme puissance de source non pas la puissance optimale, mais celle définie par (III - 13 -). La probabilité de transition vaut alors 0,71

Le nombre d'absorbeurs sera ainsi

$$S = 0,71R \left( f_{JK} - \frac{2J+1}{2J'+1} f_{J'K'} \right) f_v \quad (\text{III} - 19 -)$$

au cours d'une transition entre les états  $J_{K,v}$  et  $J'_{K',v}$  induite par le rayonnement micro-onde.

Le rapport signal sur bruit théorique est alors donné par :

$$R_{S/B}^T = \frac{\Delta P_S}{\Delta P_{\min}} \quad (\text{III} - 20 -)$$

### 3°) Montage expérimental

Le schéma du spectromètre super-hétérodyne est donné fig [IX].

Ce montage a été utilisé à la fréquence de 76 GHz mais est en fait adapté à toute étude entre 10 et 80 GHz, c'est-à-dire dans la gamme où les klystrons travaillent en mode fondamental.

En régime harmonique, on trouve à la place de la diode  $X_2$  et en  $X_1$  des mélangeurs à cat Wisker.

On constate, sur la fig. [IX] que le spectromètre est du type à double changement de fréquence. La raison en est principalement d'ordre pratique. Nous ne disposons pas, en effet, de 2 klystrons présentant une gamme commune où suffisamment voisine pour pouvoir prendre la fréquence intermédiaire habituelle à 30 MHz.

Par ailleurs, le bruit de fréquence intermédiaire est dû surtout à l'oscillateur local. Ce bruit décroît lorsque, l'écart entre les fréquences des 2 oscillateurs augmente. Il est donc intéressant d'utiliser une fréquence intermédiaire aussi élevée que possible. [40].

La méthode du double changement de fréquence n'introduit pas de difficulté supplémentaire au niveau de l'estimation des facteurs de bruit. Le second changement de fréquence s'effectue à haut niveau ( On trouve un gain en puissance de 15 db entre les 2 changements de fréquence). Sa contribution au bruit d'ensemble est donc négligeable.

Le klystron source et l'oscillateur local sont stabilisés en phase par la méthode de stabilisation à deux étages utilisée habituellement dans le laboratoire [25].

Nous avons montré que la puissance de source influe de façon très critique sur l'intensité de transition. Pour toutes les études, ceci nécessite l'utilisation d'atténuateurs étalonnés à la fréquence de travail.

Le couplage entre la voie source et la voie oscillateur local s'effectue par l'intermédiaire d'un coupleur à 3 db. Le battement dont la fréquence est choisie, pour les raisons précisées précédemment entre 600 et 800 MHz est détecté par une diode SYLVANIA - 1N53 . Le second changement de fréquence est assuré par un tuner de télévision dont le schéma de principe est donné à la fig. |X|.

A la sortie du tuner UHF on obtient la fréquence intermédiaire à 30 MHz que l'on peut traiter par les méthodes classiques.

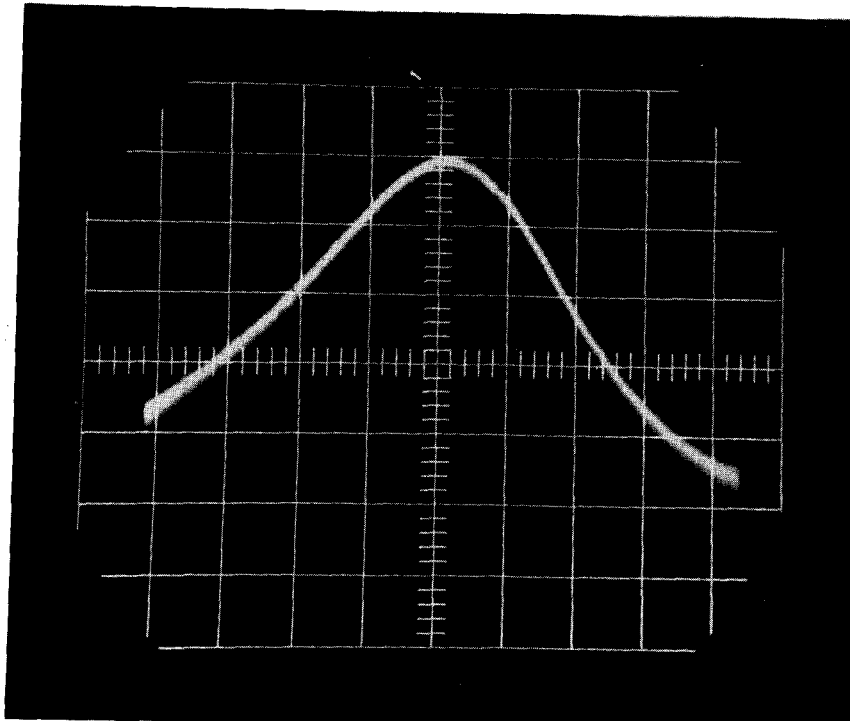
Cette fréquence intermédiaire est appliquée à l'entrée d'un amplificateur GENERAL-RADIO-391.

Cet amplificateur FI restitue, à sa sortie le signal de modulation basse fréquence que l'on traite par détection synchrone ( TEKELEK-AIRTRONIC TE - 9000).

#### 4°- Prévision expérimentale du rapport signal/ bruit-

Dans nos expériences, l'estimation a priori du rapport signal/ bruit est indispensable. L'intensité des signaux traités nécessite des constantes d'intégration de plusieurs secondes en détection synchrone. On doit donc utiliser des balayages très lents.

La constante de temps la plus généralement utilisée est 3 secondes. Pour les transitions présentant une structure, ceci conduit de façon courante à des balayages en 1000 secondes. Dans ces conditions l'oscilloscope n'est pas un moyen commode de visualisation des signaux. La durée possible pour une manipulation qui varie de 40 mm à 1H réduit fortement, en cours d'expérience la possibilité d'optimiser les paramètres expérimentaux par tâtonnement.



**Signal à la sortie  
de l'amplificateur 30 MHz**

**Puissance incidente  $\approx 10^{-8}$  Watt**

**Frequence signal incident : 73 590 MHz**

**Puissance oscillateur local  $\approx 10^{-2}$  Watt**

**Bande passante de l'amplificateur 30 MHz - 400 KHz**



**Figure - 11 -**



Les prévisions théoriques du paragraphe précédent permettent de lever les difficultés lorsque tous les paramètres relatifs au matériel employé sont connus et en particulier  $L_M$ ,  $N_{FIF}$ ,  $N_{FD}$  de la formule (III - 15) .

Si les caractéristiques de l'amplificateur peuvent être considérées comme sûres et stables dans le temps, il n'en va généralement pas de même pour les diodes détectrices.

En tout état de cause, l'estimation théorique du rapport signal/ bruit ne peut être mise en oeuvre que pour déterminer si l'observation d'un signal donné est compatible avec la sensibilité du spectromètre .

Si tel est le cas on procède à l'estimation de la puissance minimale de signal observable pour le montage réalisé par la méthode que nous allons décrire.

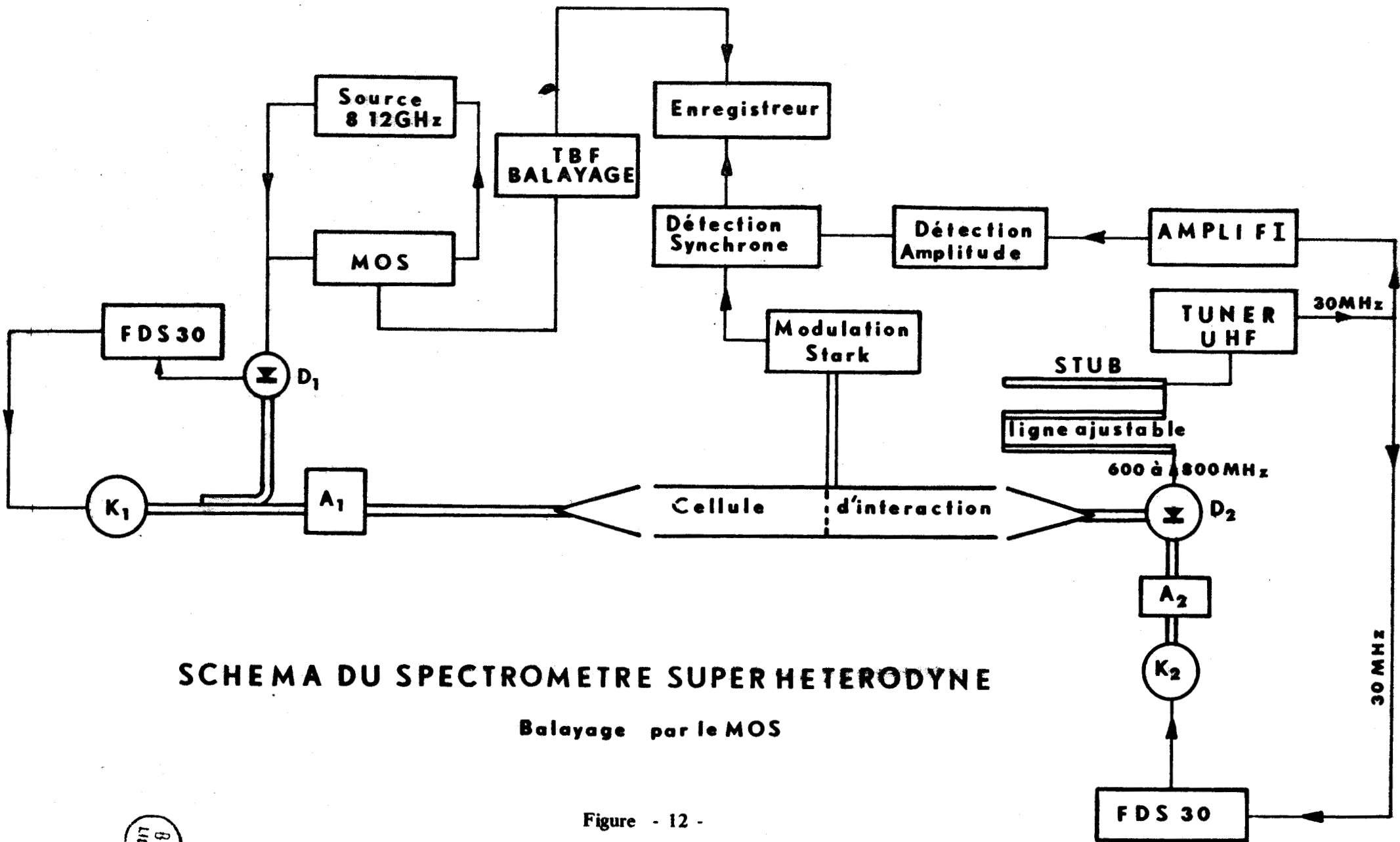
On effectue , pour le spectromètre représenté fig [IX], un balayage de la seule fréquence du klystron source. La fréquence intermédiaire issue de la diode détectrice se trouve donc elle-même balayée.

On peut donc observer la réponse du tuner UHF lorsque cette fréquence intermédiaire balayée est appliquée à son entrée.

La fig. [XI] donne un exemple de cette réponse pour une puissance de source de  $10^{-8}$  Watt. Lorsque le spectromètre est en fonctionnement, on peut représenter le signal comme une modulation de la puissance transmise par la cellule d'absorption. La profondeur de modulation est donnée par l'absorption et la fréquence par le principe de modulation de Hugues et Wilson.

Au niveau de la fréquence intermédiaire, il s'en déduit une modulation d'amplitude de même fréquence lorsque la source balaye la transition. La puissance minimum détectable peut, dans ces conditions, être estimée comme étant égale à la puissance de bruit relevée sur la courbe de réponse du tuner UHF décrite précédemment, cette puissance de bruit étant ramenée à la bande passante de la détection synchrone.

Exemple: Sur la fig. [XI], l'amplitude au centre de la courbe de réponse du tuner UHF correspond à une puissance de source de  $10^{-2}$  microwatt.



# SCHEMA DU SPECTROMETRE SUPER HETERODYNE

Balayage par le MOS

Figure - 12 -



L'amplitude de bruit correspond à 4% de l'amplitude au centre de la courbe de réponse soit en puissance à  $4 \cdot 10^{-4}$  microwatt.

La bande passante de la détection synchrone est 1Hz.

La bande passante du tuner UHF est 400KHz.

La puissance minimum détectable est ainsi

$$\Delta P_{\min}^{\text{exp}} = \frac{4 \cdot 10^{-10}}{\sqrt{400\ 000}} \quad \text{W}$$
$$\approx 10^{-12} \quad \text{W}$$

Le rapport signal sur bruit que l'expérience permet de prévoir est donné par :

$$R_{S/B}^{\text{exp}} = \frac{\Delta P_S}{\Delta P_{\min}^{\text{exp}}}$$

où  $\Delta P_S$  est déduite, ici encore, de III - 16 .

### 5°) - Mesure de fréquences -

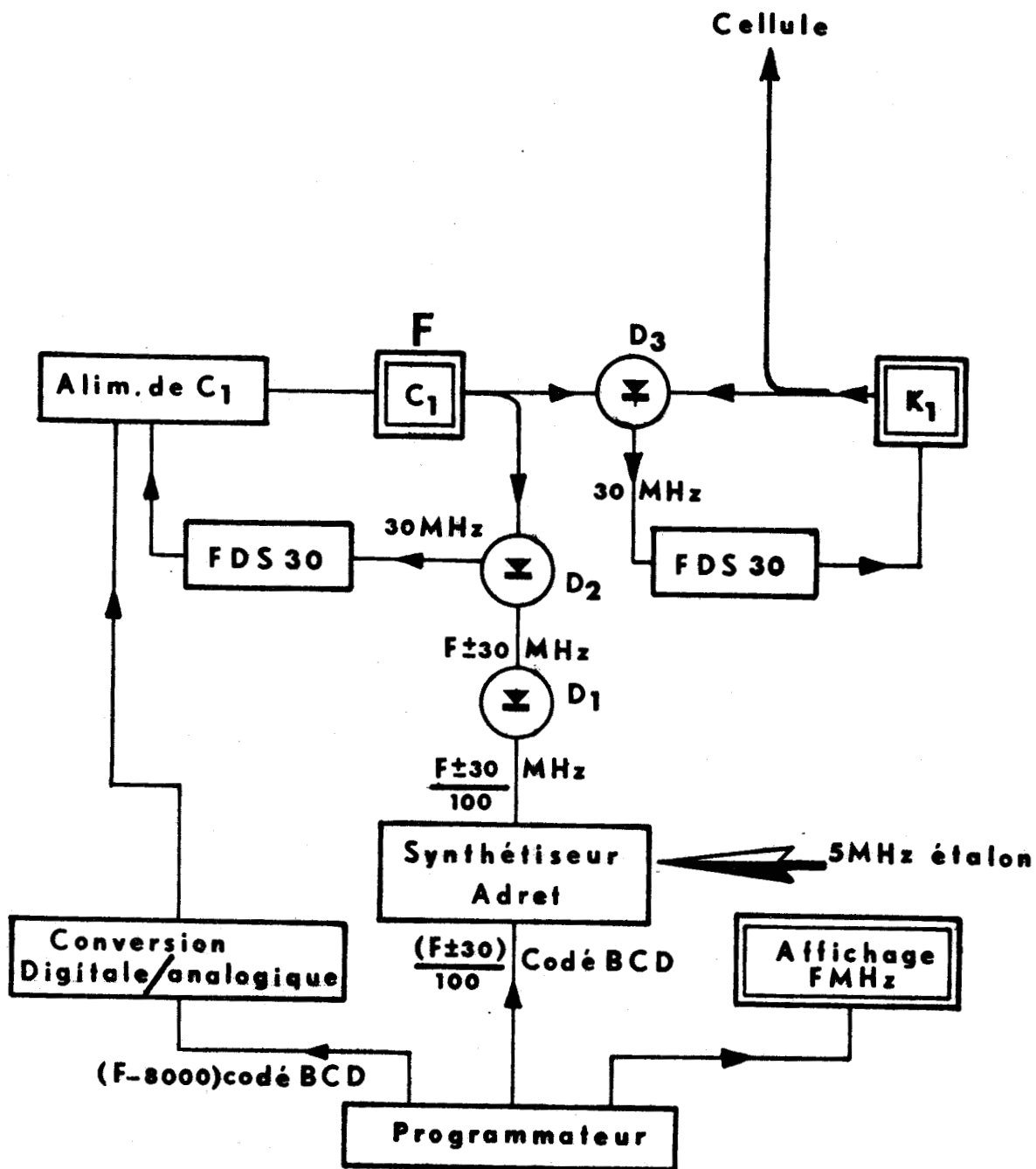
La méthode que nous utilisons habituellement pour la mesure des fréquences a été mise en échec dans l'expérience présente. Celle-ci consiste à mesurer la fréquence émise par le générateur MOS [ Microwave Systems ] que l'on balaye par une rampe de tension appliquée extérieurement . La fig. [XII] montre que le klystron source est balayé par asservissement.

Une partie du signal de sortie du tuner UHF est appliquée à l'entrée d'un synchroniseur FDS 30, qui asservit ainsi l'oscillateur local à 30 MHz de la source.

Par cette méthode, la fréquence de source se déduit de celle de MOS par la formule :

$$\nu_S = (n \nu_{\text{quartz}} \pm 40,884 \text{ MHz}) \cdot n' \pm 30 \text{ MHz}.$$

Pour une fréquence de source de 80 GHz , la fréquence du quartz étant variable autour de 15 MHz, on est conduits pour  $nn'$  à des valeurs de l'ordre de 6000.



- $K_1$  : Klystron source
- $C_1$  : Source programmable 8-12 GHz
- $D_1, D_2, D_3$  : Diodes mélangeuses
- FDS 30 : Synchriminateur Schomandl



MESURE DE FREQUENCE PAR LA METHODE DU SYNTHÉTISEUR.

La résolution du compteur de fréquence [Rochar A.110] est de  $\pm 1$  Hz sur la fréquence du quartz, ce qui mène à une incertitude de 12 KHz pour une fréquence de source de 80 GHz.

Cette incertitude est tout à fait incompatible avec la résolution attendue. Nous avons donc utilisé de préférence la méthode qui consiste à balayer la référence à 10 MHz des synchroniseurs de source et d'oscillateur local de façon synchrone fig. [IX]. La fréquence intermédiaire issue du battement de ces deux oscillateurs est donc constante.

La fréquence de source est ici déduite de la mesure de la référence des synchroniseurs. Celle-ci provient d'un oscillateur à fréquence variable et mesurée par le compteur ROCHAR A 110 avec une incertitude de  $\pm 1$  Hz. L'harmonique 3 de cette référence étant comparé en phase avec le battement à 30 MHz issu de la diode  $M_1$ , l'incertitude résultante sur la fréquence du klystron source est  $\pm 3$  Hz c'est-à-dire totalement négligeable.

La stabilité du klystron source reste cependant insuffisante en raison des fluctuations possibles de la fréquence du quartz du MOS. La stabilité relative de ce quartz est, à long terme de  $10^{-8}$ . Au niveau de la source, la fluctuation résultante atteint 1 KHz. Des dérives aussi importantes n'ont jamais été observées au cours d'un même enregistrement. La stabilité du MOS est cependant insuffisante pour la précision souhaitée.

Une mesure de fréquence d'un modèle nouveau a été développée pour atteindre cette précision. La stabilisation de l'oscillateur source sera assurée de la façon indiquée sur la figure [XIII].

La mesure de la fréquence de source se réduira à celle de la fréquence de sortie du syntétiseur Adret. Celle-ci sera connue avec une incertitude qui sera celle de la référence à 5 MHz du laboratoire [General Radio 115-B] soit  $10^{-9}$ .

L'incertitude relative sur la fréquence de la source sera également  $10^{-9}$  par cette méthode., ce qui correspond à 8 Hz sur une fréquence de 80 GHz. La précision de mesure requise sera alors obtenue.

- IV - APPLICATION A LA TRANSITION  $J=3, K=0 \rightarrow J=4, K=0$  DE

L'ACETONITRILE DANS L'ETAT FONDAMENTAL DE VIBRATION

Paramètres de structure de la molécule  $\text{CH}_3\text{CN}$ .

L'acétonitrile est une molécule du type toupie symétrique possédant la symétrie  $C_{3v}$ .

- Les constantes de rotation ont été déterminées pour la première fois par Gordy et Coll [38] puis précisées par A. Bauer [30]. Leurs valeurs sont les suivantes

$$A = 152400 \text{ MHz}$$

$$B = 8922 \text{ MHz}$$

- La valeur du moment dipolaire  $\mu = 3,913$  Debye a été proposée par P.A. Steiner [31]. Cette valeur a été déduite de l'étude de l'effet stark dans le domaine micro onde.

- Nous avons calculé le diamètre efficace de collision de la molécule d'acétonitrile en prenant pour base les résultats obtenus par Srivastava et Gautam sur l'élargissement des transitions par collision, dans le domaine micro onde.

La valeur trouvée est  $39,36 \text{ \AA}$  à  $300^\circ\text{K}$ .

-L'expression des poids statistiques de spin, pour une molécule possédant une symétrie du type  $C_3$  est : [1] [34]

\* Si K est nul ou multiple de 3

$$S(I,K) = \frac{1}{3} (2I+1) (4I^2+4I+3)$$

\* Si K n'est pas multiple de 3

$$S(I,K) = \frac{1}{3} (2I+1) (4I^2+1)$$

La forme de la fonction de partition, pour une molécule du type toupie symétrique conduit à écrire la fonction  $f_{JK}$ :

$$F_{JK} = S(I,K) \frac{2J+1}{3 (2I+1) (4I^2+4I+1)} \sqrt{\frac{B^2 A h^3}{\pi (kT)^3}} e^{-hW_R / kT}$$

où I est le spin de l'atome d'hydrogène soit  $\frac{1}{2}$  et  $W_R$  l'énergie de rotation du niveau JK

- Structure quadripolaire -

Le spin S du noyau d'azote est égal à 1 et le quadripole nucléaire n'est pas nul. Il en résulte pour les niveaux d'énergie de rotation une multiplicité  $2S+1 = 3$ .

Dans ces conditions, J n'est plus un bon nombre quantique. Il doit être remplacé par F, nombre quantique relatif à l'opérateur moment cinétique total, soit:

$$\vec{F} = \vec{J} + \vec{S}$$

Les fréquences de transition entre niveaux de structure quadripolaire ont été calculées par A. Bauer [30], et sont relevées dans le tableau II. La dernière colonne de ce tableau représente l'intensité de la transition  $F \rightarrow F'$  en pourcentage de l'intensité de la transition  $J \rightarrow J'$



F→F'	$\nu$	% de l'intensité de J→J'
4→ 5	73590,234 MHz	40,7 %
3→ 4	73590,201 MHz	31,3 %
2→ 3	73590,109 MHz	23,8 %
4→ 4	73588,774 MHz	2,08%
3→ 3	73592,035 MHz	2,08%
4→ 3	73590,608 MHz	0,033%

TABLEAU II

- Les fréquences de vibration ont été données par Nakagawa-Shimanouchi [33]. Elles ont été déterminées en spectrométrie infra-rouge.

Pour les vibrations de type  $A_1$ , les fréquences sont les suivantes

$$\begin{aligned} \nu_1 &= 2954 \text{ cm}^{-1} \\ \nu_2 &= 2267 \text{ cm}^{-1} \\ \nu_3 &= 1385 \text{ cm}^{-1} \\ \nu_4 &= 920 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

Pour les vibrations du type E

$$\begin{aligned} \nu_5 &= 3009 \text{ cm}^{-1} \\ \nu_6 &= 1453 \text{ cm}^{-1} \\ \nu_7 &= 1041 \text{ cm}^{-1} \\ \nu_8 &= 362 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

- Pour toutes les estimations d'ordres de grandeur, les paramètres liés au spectromètre qui ont été utilisés sont les suivants:

- Largeur de la zone d'interaction

$$l = 10^{-1} \text{ m}$$

- Hauteur de la zone d'interaction

$$l = 10^{-2} \text{ m}$$

- Ouverture de la fente

$$b = 3.10^{-3} \text{ m}$$

- Distance entre 2 plaques du diaphragme

$$h = 10^{-3} \text{ m}$$

- Distance entre la fente et la sortie de l'injecteur

$$d = 1,3. 10^{-1} \text{ m}$$

La température de l'injecteur a été maintenue à  $T = 300^\circ\text{K}$

- La vitesse la plus probable pour les molécules du jet,  $\alpha$ , est alors

$$\sqrt{\frac{2kT}{m}} = 348 \text{ m/s}$$

- La valeur de la vitesse moyenne  $\bar{c}$  est dans les mêmes conditions

$$\sqrt{\frac{8}{\pi} \frac{kT}{m}} = 393 \text{ m/s}$$

- Estimation des largeurs de raie -

a) Largeur due à l'effet Doppler

Il a été montré que l'ordre de grandeur de l'élargissement est fixe par:

$$2\Delta\nu_0 = 2\nu_0 \left[ \frac{1}{50c} \sqrt{\frac{2kT}{m}} \right]$$

= 3,5 khz dans les conditions de l'expérience.



b) Largeur liée au temps d'interaction

$$2\Delta\nu_H = \frac{1}{\tau}$$

où  $\tau$  est le temps de passage des molécules dans la zone d'interaction.  
La valeur moyenne de  $\tau$  peut alors être écrite

$$\tau = \frac{l}{v}$$

On peut admettre, au niveau des ordres de grandeur, que la largeur de raie résultant des 2 causes précédemment décrites est convenablement située par la règle empirique

$$2\Delta\nu = \sqrt{(2\Delta\nu_0)^2 + (2\Delta\nu_H)^2}$$

Ce qui conduit, dans le problème présent à une largeur

$$2\Delta\nu_0 = 5,5 \text{ KHz}$$

pour la largeur de la transition non modulée.

c) Elargissement dû à la modulation

La fréquence de modulation la plus basse que nous avons pu utiliser a été 2,5 kHz.

La largeur de raie après modulation est donnée par la formule

$$2\Delta\nu = 2\Delta\nu_0 \left[ 1 + \frac{1}{4} \left( \frac{\nu_{\text{mod}}}{2\Delta\nu_0} \right)^2 \right]$$

Le calcul conduit donc à admettre, en définitive une largeur de raie

$$\Delta\nu \approx 6 \text{ kHz}$$

dans les conditions expérimentales précédemment décrites.

La contribution de la modulation est :

$$6 \text{ kHz} - 5,5 \text{ kHz} = 0,5 \text{ kHz}$$

Note : Le tableau II permet le calcul des écarts en fréquence entre les transitions de structure quadripolaire relatives à la transition étudiée:

Ces écarts sont les suivants :

$$\Delta\nu(3 \rightarrow 4, 4 \rightarrow 5) = 33 \text{ kHz}$$

$$\Delta\nu(2 \rightarrow 3, 3 \rightarrow 4) = 92 \text{ kHz}$$

Les estimations précédentes permettent donc de prévoir la résolution de cette structure quadripolaire.

- Calcul de la puissance de source -

Pour éviter la saturation, il a été convenu de travailler avec la puissance de source .

$$P = 0,7 \ell . e . c . \epsilon_0 . E^2$$

où E est l'amplitude du champ électrique qui réalise la probabilité de transition maximum à la résonance soit

$$E = \frac{3,8 \hbar}{\ell | \langle J, K | \mu | J', K' \rangle |} \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

$| \langle J, K | \mu | J', K' \rangle |$  est une expression habituellement notées  $\mu^2 S_{JK \rightarrow J'K'}$  ou  $S_{JK \rightarrow J'K'}$  est interprétée comme la fonction intensité relative de transition.

L'exemple étudié présente une structure quadripolaire. L'intensité relative  $S_{JK \rightarrow J'K'}$  doit donc être pondérée, pour chacune des transitions de cette structure par le pourcentage indiqué au tableau II. La puissance de source doit alors, en toute rigueur, être évaluée pour chaque composante de la structure.

En fait, la structure quadripolaire relative à la transition  $J=3, K=0 \rightarrow J=4, K=0$  est étudiée de façon globale au cours d'un seul enregistrement.

La puissance de source est calculée dans ces conditions, en pondérant la fonction  $S_{JK \rightarrow J'K'}$  par le pourcentage moyen des transitions observables soit, ici, environ 30 %.

Pour une molécule du type toupie symétrique

$$S_{JK \rightarrow J+1, K} = \frac{(J+1)^2 - K^2}{(J+1)(2J+1)}$$

Dans le cas de la transition étudiée cette fonction prend la valeur 4/7

La puissance de source qui s'écrit:

$$P = \frac{10 c \epsilon_0 \hbar^2 e}{\ell \frac{30}{100} S_{JK \rightarrow J'K'} \mu^2} \left( \frac{2kT}{m} \right)$$

vaut alors  $3.10^{-8}$  Watt.

- Calcul de la puissance de signal -

L'expression du poids statistique de spin et celle de l'énergie de niveau conduisent, pour la toupie considérée à l'expression suivante pour  $f_{JK}$

$$f_{JK} = (4I^2 + 4I + 3) \frac{(2J+1)}{4I^2 + 4I + 1} \sqrt{\frac{B^2 A h^3}{\pi (kT)^3}} e^{-\frac{h|BJ(J+1) + (A-B)K^2|}{kT}}$$

La population relative de l'état  $J = 3, K = 0$  est alors :

$$f_{30} = 13,65 \cdot 10^{-4}$$

Celle de l'état  $J = 4, K = 0$  est, de même:

$$f_{40} = 17,35 \cdot 10^{-4}$$

La population relative de l'état fondamental de vibration est donnée, par ailleurs, par l'expression:

$$f_0 = \prod_n \left( 1 - e^{-\frac{h\omega_n}{kT}} \right)^{d_n}$$

Les fréquences de vibrations normales de l'acétonitrile conduisent, pour  $f_0$  à la valeur 0,7.

La puissance absorbée par les molécules du jet pour la transition considérée est alors exprimée par

$$\Delta P = 0,71 h\nu R \cdot f_0 \cdot \left( f_{30} - \frac{7}{9} f_{40} \right)$$

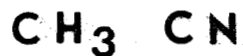
où la quantité  $R$ , nombre de molécule traversant par seconde la zone d'interaction, est :

$$R = 32600 \times 0,205 \frac{h \cdot b}{\sigma d^2} \bar{c}^{1/2} a^{1/2} N^{1/2}$$

Il faut 1800 secondes pour injecter dans le spectromètre  $220\text{cm}^3$  d'Acétonitrile (Densité 0,786), ce qui correspond à  $1,4 \cdot 10^{21}$  molécules par seconde.

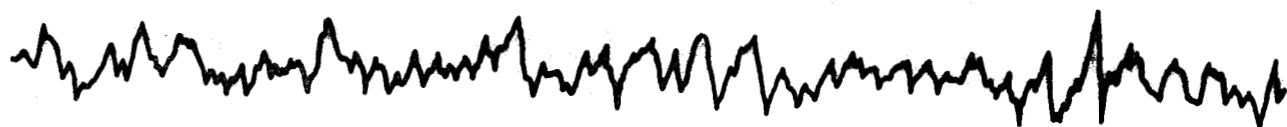
Le nombre de molécules traversant par seconde la zone d'interaction est dans ces conditions

$$R = 2 \cdot 10^{16} \text{ molécules par seconde.}$$

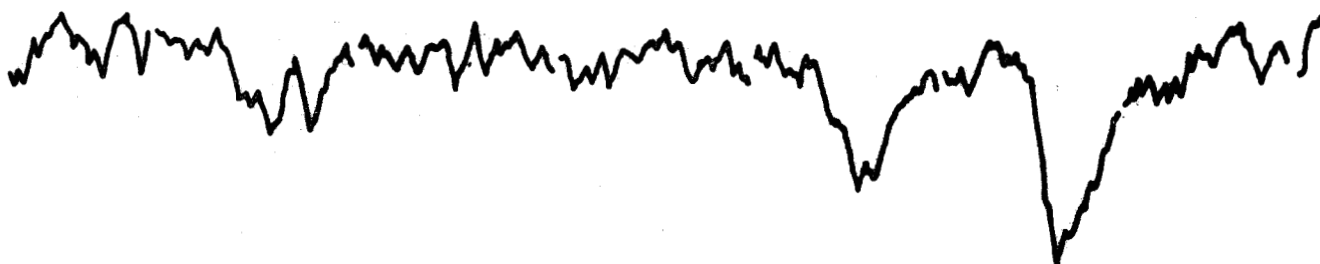


transition  $J=3 \rightarrow 4$   $K=0$

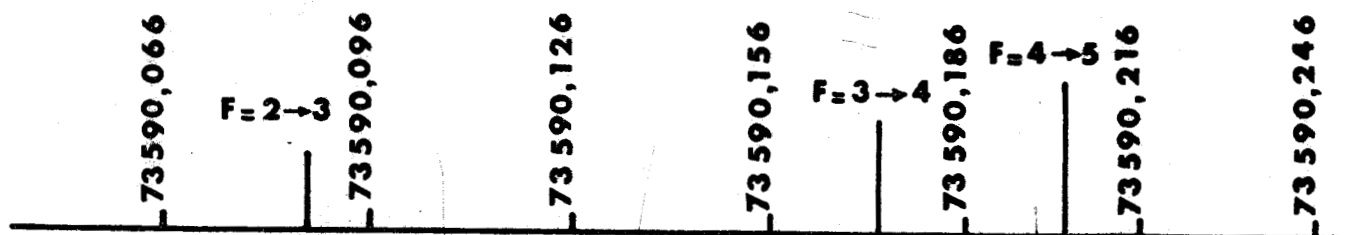
$B_{\text{out}}=1 \text{ Hz}$  ,  $V_B=0,2 \text{ mm/s}$  , Tension Stark  $2500 \text{ V/cm}$



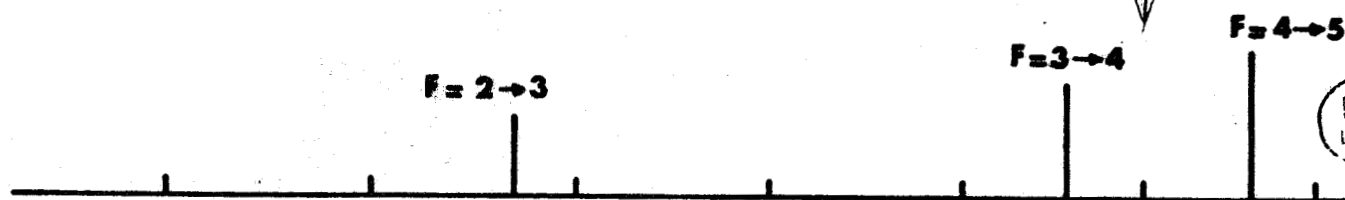
Enregistrement sans gaz



Enregistrement avec gaz



Spectre experimental

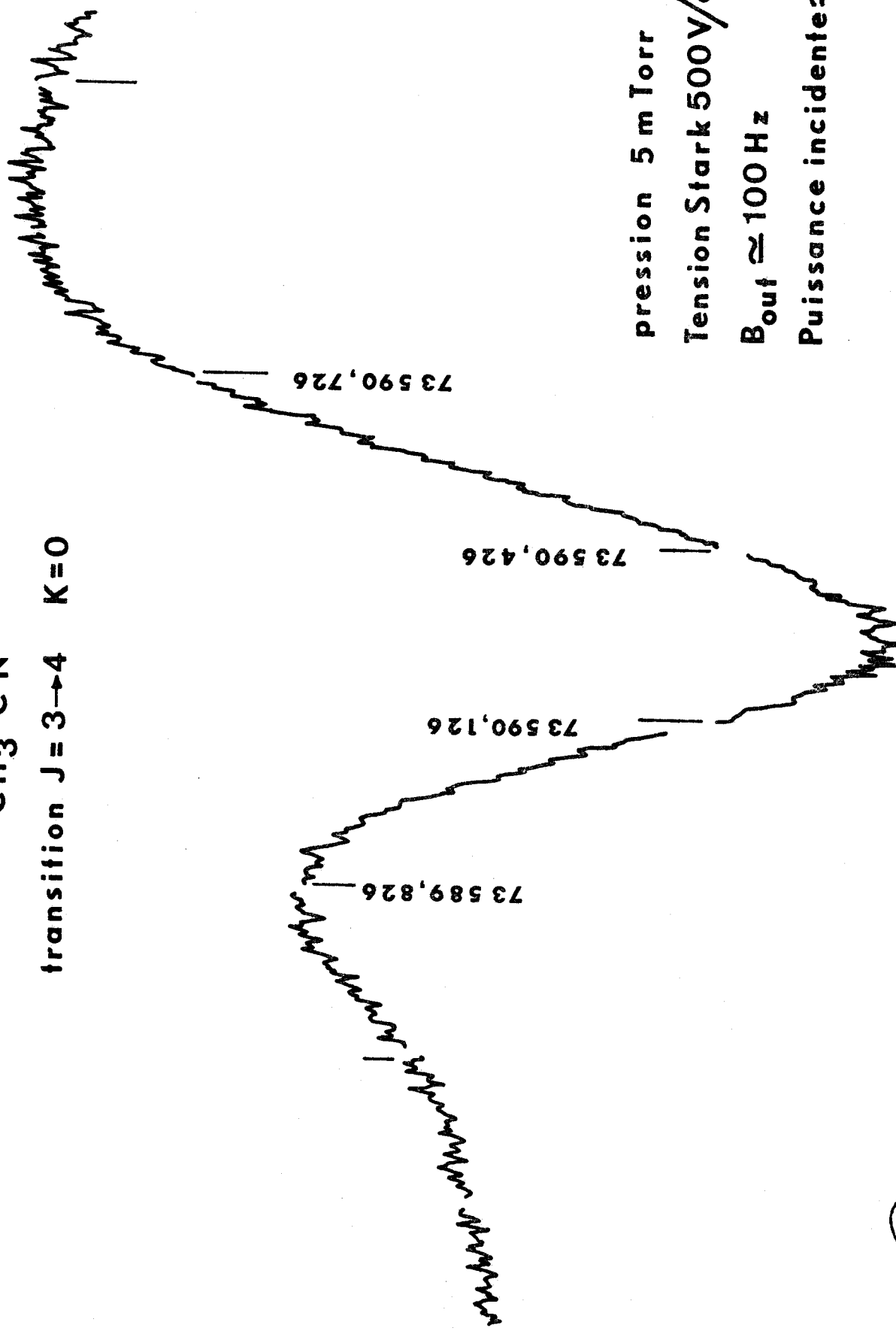


Spectre theorique

Figure - 14 -

CH<sub>3</sub> CN

transition J = 3 → 4 K = 0



pression 5 m Torr

Tension Stark 500V/cm

B<sub>out</sub> ≈ 100 Hz

Puissance incidente ≈ 10<sup>-8</sup> Watt



Figure - 15 -

La puissance absorbée est finalement

$$\Delta P = 1.10^{-11} \text{ Watt}$$

Pour chacune des composantes de structure quadripolaire, on a alors:

$$\Delta P_{4 \rightarrow 5} = 40,7 \% \Delta P \approx 4.10^{-12} \text{ W}$$

$$\Delta P_{3 \rightarrow 4} = 31,3 \% \Delta P \approx 3.10^{-12} \text{ W}$$

$$\Delta P_{2 \rightarrow 3} = 23,8 \% \Delta P \approx 2,4.10^{-12} \text{ W}$$

Note : La puissance absorbée par les molécules du jet pour les 3 autres transitions n'a plus lieu d'être calculée ici. Le calcul de la puissance de source a été traité en ne tenant compte que des transitions du type  $\Delta F=1$  qui ont des intensités voisines. Les probabilités de transition correspondant aux règles de sélection  $\Delta F = 0$  et  $\Delta F = -1$  vont donc être très faibles. Les raies correspondantes ne seront pas observables.

- Calcul du rapport signal/ bruit théorique -

Ce calcul ne peut être effectué ici. La diode détectrice utilisée est prévue pour une fréquence de travail de 40 GHz. Son taux de conversion et son facteur de bruit sont inconnus à 75 GHz.

- Estimation expérimentale de la puissance minimum détectable -

Les conditions de l'expérience sont celles présentées au chapitre [III - B.] La puissance minimum détectable peut être estimée à environ  $10^{-12}$  W.

La transition  $F = 4 \rightarrow F = 5$  peut donc être prévue avec un rapport signal/ bruit de 4 environ, les transitions  $F = 3 \rightarrow F = 4$  et  $F = 2 \rightarrow F = 3$  peuvent être attendues avec respectivement 3 et 2,5 pour ce même rapport.

- Résultats expérimentaux -

Le résultat expérimental est présenté à la fig. [XIV]. A titre de comparaison, la fig. XV montre le résultat obtenu, pour la même transition, avec un spectromètre Hugues et Wilson du type classique.

La largeur à mi hauteur de la raie est environ de 500 KHz pour une pression de travail de 5 millitorrs. Srivastava et Gautam ont estimé à 94,2 kHz par millitorr l'élargissement par chocs intermoléculaires pour la molécule d'acétonitrile [32]. La largeur résultante pour l'exemple traité est donc de 470 kHz. Celle-ci peut être réduite d'un facteur 3 environ en travaillant dans les conditions ultimes de pression, mais la résolution sera limitée, en définitive, par l'effet Doppler. La formule donnée au chapitre I pour un gaz à l'équilibre thermodynamique donne un élargissement Doppler de 175 kHz pour une fréquence de transition de 75 GHz.

L'enregistrement réalisé en régime de jet permet de vérifier la validité des approximations faites lors de l'estimation des ordres de grandeur. Le rapport signal sur bruit observé est plus faible que prévu. La raison principale en est certainement que les calculs ont été effectués dans l'hypothèse que toutes les molécules présentes dans la zone d'interaction à un instant donné subissent l'action du rayonnement électromagnétique calculé, ce qui n'est pas le cas pour le spectromètre dans son état actuel.

- CONCLUSION -

Ce travail a constitué pour nous une prise de contact avec la technique du jet moléculaire. L'objectif poursuivi qui était d'obtenir, dans le domaine micro-onde un pouvoir de résolution en bon accord avec la précision possible de la mesure peut être considéré comme atteint. Nous avons montré que la stabilité de nos étalons de fréquence habituels était même devenue insuffisante pour une exploitation rationnelle du matériel développé.

La sensibilité de l'appareil est par contre très faible. Malgré l'utilisation d'une détection super-hétérodyne, le spectromètre ne peut être actuellement utilisé que pour l'observation de transitions de très forte intensité. L'étape suivante de notre travail va être l'amélioration de cette sensibilité. Pour ce faire, il est possible d'agir à deux niveaux.

- La première possibilité est d'augmenter l'intensité du signal. La géométrie de la cellule plan parallèle a été soignée de façon à obtenir une transmission aussi bonne que possible, mais aucune étude de la répartition d'amplitude du champ micro-onde n'a été entreprise. Cette répartition peut être très améliorée par utilisation de lentilles hyperfréquence et d'adaptateurs d'impédance. L'augmentation de l'intensité de signal est obtenue alors par augmentation du nombre de molécules "effectivement" soumises au rayonnement micro-onde. Les adaptateurs d'impédance présentent cependant l'inconvénient de n'être efficace que dans un domaine de fréquence très étroit autour de la valeur pour laquelle ils ont été conçus. Il est donc nécessaire de les fabriquer pour chaque étude particulière |35||36|.

- Pour améliorer la sensibilité de l'appareil il est possible d'améliorer également les possibilités de la chaîne de détection.

Il n'a pas été possible, lors de l'étude présente, de disposer de diodes détectrices conçues pour la fréquence de travail. L'utilisation de diodes adaptées, en raison d'un taux de conversion plus favorable et d'un facteur de bruit moins important doit permettre, dans un premier temps, une amélioration notable du rapport signal/bruit tout en utilisant le même principe de détection.

Une étude systématique des possibilités des diodes schottky actuellement disponibles jusqu'à 170 GHz, va être entreprise dans ce but. C'est cependant aux fréquences plus élevées que l'intérêt du spectromètre est le plus grand. L'élargissement par effet Doppler qui est proportionnel à la fréquence de transition devient



alors très important. D'autre part, pour des raisons que les estimations de puissance de signal font très nettement apparaître ( chap. III) , la probabilité de trouver des raies de forte intensité est d'autant plus importante que la fréquence est plus élevée. De fait, une grande variété de molécules présente, au delà de 250 GHz des transitions très intenses. Nous avons pensé , pour ces raisons, qu'il était surtout intéressant de développer des détecteurs de bonne caractéristiques pour cette gamme de fréquence. Le système le plus avantageux est alors le détecteur bolométrique à cristal d'antimoine d'indium. Ce type de détecteur présente des caractéristiques de stabilité meilleures que celles des Cat Wisker ordinairement utilisés à partir de 100 GHz. Par ailleurs, ce procédé permet de couvrir à l'aide d'un seul appareil la gamme allant de 170 GHz jusqu'à l'infrarouge (100 $\mu$ m). La sensibilité de ce type de détecteur est telle, en outre, que le montage super hétérodyne doit pouvoir être évité dans un grand nombre de cas. La construction d'un détecteur de ce type va donc être entreprise.



- BIBLIOGRAPHIE -  
-----

- {1} CH. TOWNES et A.L. SCHAWLOW  
Microwave Spectroscopy Mc Graw Hill 1955
- {2} W.GORCY et COOK.  
Microwave Molecular Spectra, Wiley Interscience 1970
- {3} J.E. WOLLRAB  
Rotationnal Spectra and Molecular structure ACADEMIC-PRESS -New York 1967
- {4} L. LANDAU et E. LIFCHITZ.  
Mécanique quantique Editions de Moscou 1966.
- {5} J. LEMAIRE  
Doctorat de Spécialité , Lille 1967
- {6} N.F. RAMSEY  
Molecular Beams, Clarendon - Press, Oxford 1956
- {7} C. GENTY  
Thèse, Besançon, 1970
- {8} ZACHARIAS- JACCARINO  
Phys. Rev. 94, 751, 1954
- {9} M.W.P. STRANDBERG et H. DREICER  
Phys. Rev. 94 1393 - 1954
- {10} H.R. JOHNSON et M.W.P. STRANDBERG  
Phys. Rev. 85, 503 - 1952
- {11} A.K. GARRISON et W. GORDY  
Phys. Rev. 108, 899, 1957
- {12} J.R. RUSK et W. GORDY  
Phys. Rev. 127 - 817, 1962
- {13} P.L. CLOUSER et W. GORDY  
Phys. Rev. 134, 863, 1964
- {14} C. HUISZON  
Thèse de Doctorat Nismegen 1966
- {15} C. HUISZON  
Rev. Sc. Inst. 42, 1971, 477
- {16} DAVID RICARD  
Le vide- formation et contrôle Monographies Dunod

- {17} Electronics (80-86)-1950
- {18} J.A. GORMAIDE et T.C. WANG  
J. Applied Physics 31, 364 - 1960
- {19} H.C. TORREY  
Phys. Rev. 59, 293 - 1971
- {20} C.G. CANNON  
Schwarz Memorial Volume Hilger-Watts . Ltd, London
- {21} M.W.P. STRANDBERG, H.R. JOHNSON-ESHBACH  
Rev. Sc. Inst. 25-8 776- 1953
- {22} P.GLORIEUX  
D.E.A. Lille 1969
- {23} F.A. VAN DIJK  
Thèse de Doctorat Nijmegen 1971
- {24} W. GORDY  
Rev. Mod. Phys. 20, 1948- 668
- {25} J.L. DESTOMBES  
Doctorat de Spécialité Lille 1970
- {26} R. FRASER  
Molecular Beams Menthuen's Monographs. London
- {27} KF - SMITH  
Molecular Beams Menthuen's Monographs. London
- {28} M.W.P. STRANDBERG  
Microwave Spectroscopy John Wiley- New York 1954
- {29} H.A. STEINHERZ  
"High Vacuum Engineering" Reinhold publishing Corporation New York  
1963.
- {30} A. BAUER  
Thèse de Doctorat Lille 1970
- {31} P.A. STEINER  
Thesis Duke University 1965
- {32} G.P. STRIVASTAVE et H.O. GAUTAM  
Ind. Journal of Pure Phys. 10, 442-444 - 1972
- {33} I. NAKAGAWA, T. SHIMIANANCHI  
(Spectrochimica acta) 18, 513- 1962

- {34} G. HERZBERG  
Infrared and Raman Spectra Van Nostrands. Comp.
- {35} R.E. COLLINS - J. BROWN  
Proc. I.E.E. Monograph n° 149 1955
- {36} J. BROWN  
Microwave Lenses, Menthuen's Monographs, London
- {37} D. GILLET  
Thèse Besançon 1970
- {38} RING, H.D. EDWARDS, KESSLER, W. GORDY  
Phys. Rev. 72 162- 1947
- {39} STEWART E. MILLER  
Proc. Ire. p.341 - 1947
- {40} F. WENWORTH , J. DOZIEZ, J. RODGERS  
Microwave Journal P. 69 - 1964
- {41} KNUDSEN  
Ann. Phys. 28 ( 76 et 999) (1909).

