

N° d'ordre 638

50376
1977
21

50376
1977
21

THESE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES
ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE SPÉCIALITÉS

par

Jean - Pierre SPLINGARD

*

REALISATION D'UN LASER MOLECULAIRE

SUBMILLIMETRIQUE OPTIQUEMENT POMPÉ



Soutenue le 26 mai 1977 devant la Commission d'examen

Membres du Jury

M. R. WERTHEIMER	<i>Président</i>
M. J. BELLET	<i>Rapporteur</i>
M. J. LEMAIRE	<i>Examineur</i>
M. C. BORDÉ	<i>Membre invité</i>
F.R. PETERSEN	<i>Membre invité</i>



030 043993 0

ERRATA

Page 2 : ligne 4, lire

«amener la transition d'absorption en coïncidence.....»

Page 7 : ligne 21

$$\ll Q = \frac{2 \pi L}{\alpha \lambda}$$

α représentant les pentes de la cavité.»

Page 19 : ligne 23, lire

« He : 4 ℓ /mn.»

A ma Mère,

A ma Femme.

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, Laboratoire de Recherche associé au C.N.R.S., sous la direction de Monsieur le Professeur BELLET à qui je tiens à exprimer ma plus profonde gratitude.

Je suis heureux de pouvoir exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur le Professeur WERTHEIMER pour l'honneur qu'il a bien voulu me faire en présidant le jury.

Je remercie très vivement Monsieur LEMAIRE, d'avoir bien voulu juger ce travail.

Je remercie tout particulièrement Monsieur BORDE ainsi que Monsieur PETERSEN qui ont bien voulu accepter de se joindre au jury.

Que l'équipe du Laboratoire, dont la collaboration m'a aidé à mener à bien ce travail, soit associée à ces remerciements.

Je remercie également ceux qui ont contribué à la confection matérielle de ce mémoire et en particulier Mesdemoiselles CHOMBART et WALL qui se sont chargées de la frappe du manuscrit.

- SOMMAIRE -

INTRODUCTION

Chapitre I : Etude théorique du laser

1) <i>Pompage optique d'un gaz</i>	5
2) <i>Propagation du faisceau laser</i>	9
3) <i>Cavités lasers</i>	13

Chapitre II : Réalisation du laser submillimétrique

1) <i>Le laser de pompe</i>	19
2) <i>La cavité submillimétrique</i>	20
3) <i>Métrologie submillimétrique</i>	30

Chapitre III : Résultats expérimentaux

1) <i>Caractéristiques de l'émission laser</i>	34
2) <i>Mesure précise des fréquences d'émission du laser à acide formique</i>	40
3) <i>Mise en évidence d'un effet laser pour de nouvelles molécules</i>	44
4) <i>Identification du laser à acide formique</i>	46

CONCLUSION	52
-------------------------	----

BIBLIOGRAPHIE	53
----------------------------	----

- INTRODUCTION -

Les premières études concernant les lasers moléculaires submillimétriques ont débutées en 1962 avec la découverte des émissions lasers à $28 \mu\text{m}$ ^[1] et $133 \mu\text{m}$ ^[2] d'un mélange hélium-néon excité par une décharge électrique. Apparaissent ensuite les lasers moléculaires à décharge concernant les molécules d'eau^[6] et d'acide cyanhydrique^[21]. Il s'est avéré rapidement que peu de molécules pouvaient être excitées de cette manière car de nombreux problèmes apparaissaient : dissociation des molécules, temps de relaxation défavorables, ennuis divers liés à la décharge, excitation non sélective des niveaux de vibration rotation. Il existe actuellement une dizaine de lasers moléculaires submillimétriques excités par une décharge électrique^[1,39] dont seulement quelques uns sont identifiés (H_2O , HCN , SO_2).

C'est en 1970 qu'apparaissent les premiers lasers submillimétriques optiquement pompés^[57] qui, comparés aux précédents, offrent de nombreux avantages. Un nombre élevé de raies sont émises avec des puissances variant du micro-watt à quelques watts en continu ou de l'ordre de quelques dizaines de kilowatts en pulsé. Les fluctuations associées aux décharges, les glissements thermiques ainsi que la dissociation des molécules sont évités. Ce type de laser offre en plus une efficacité relativement bonne par le fait que l'énergie peut être apportée sélectivement aux niveaux intéressés à l'aide de sources infra-rouge maintenant bien développées et stables. Ils présentent en outre une propriété remarquable, d'un grand secours pour l'identification des transitions qui est de posséder une émission polarisée par rapport au champ de pompe et ceci indépendamment de toute optique.

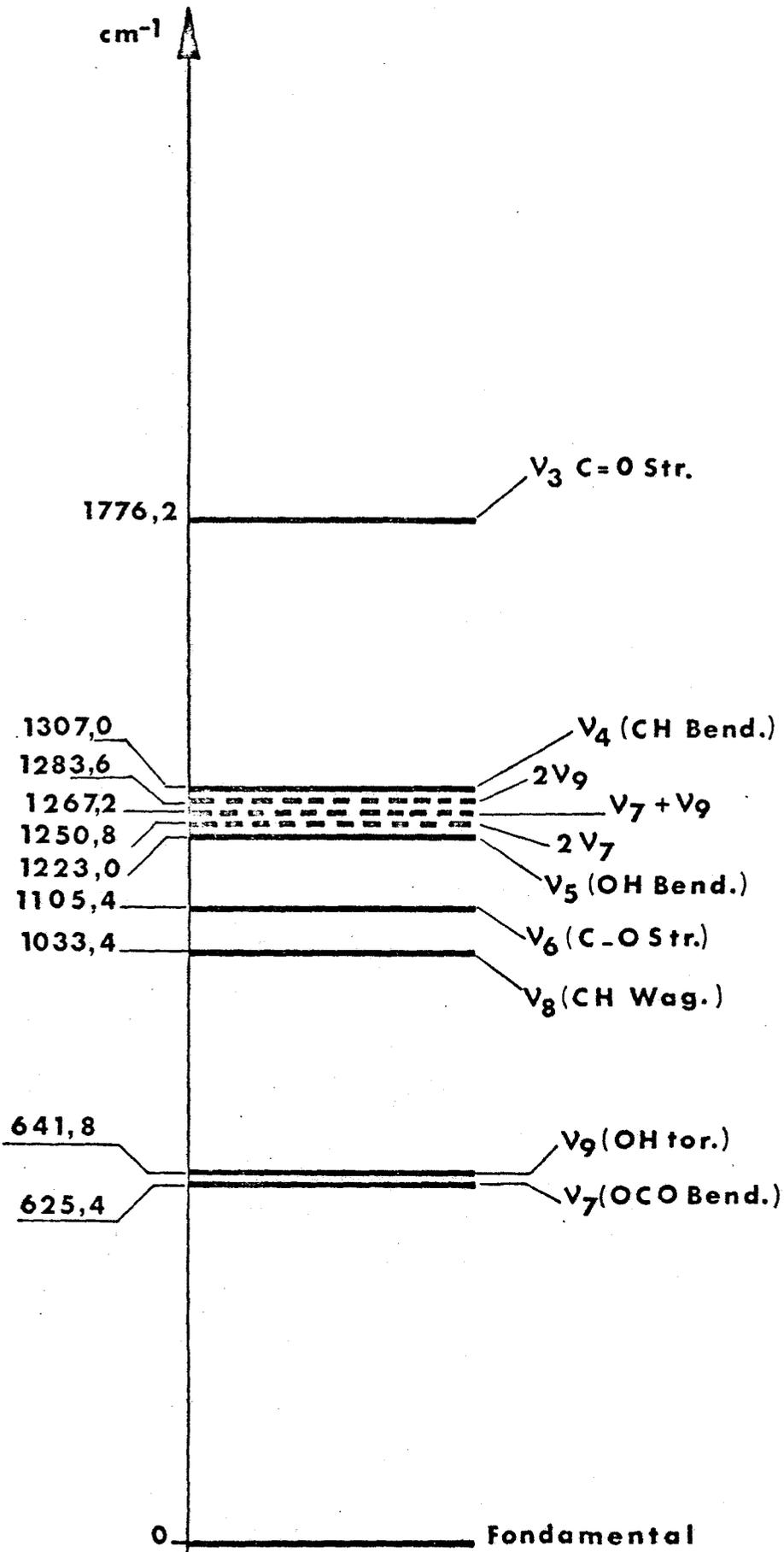
Jusqu'à présent, peu de modèles théoriques [51, 52, 73, 84] ont été proposés, la plupart des travaux se bornant à la recherche de nouvelles molécules susceptibles de "laser" et à l'optimisation des émissions submillimétriques. Cela a conduit à envisager différents types de cavités ouvertes ou guidées, différentes configurations et différents types de miroirs pour

celles-ci. De plus le problème de la coïncidence entre transition de pompe et d'absorption conduit à l'emploi de lasers de pompe à large bande de plus en plus puissants (laser TEA) et également à utiliser l'effet Stark pour amener la transition submillimétrique en coïncidence avec la raie de pompe I.R. Plusieurs centaines de raies ont été ainsi mesurées et répertoriées au cours de ces derniers mois dans des tables [93 à 96]. La plupart d'entre elles l'ont été de façon grossière avec une précision qui dépasse rarement 10^{-3} . En outre, nous avons relevé de nombreux désaccords entre ces articles par exemple en ce qui concerne l'acide formique et c'est l'une des raisons pour laquelle nous avons dû reprendre l'étude complète du laser à acide formique, l'autre, est que cette molécule est étudiée dans le Laboratoire par C. Samson [131] et par E. Willemot [128, 129], de nombreux états vibrationnels nous sont maintenant connus avec suffisamment de précision pour envisager une identification des transitions du laser submillimétrique. La figure I-1 résume la disposition des états vibrationnels de plus faible énergie.

HCOOH est une toupie faiblement asymétrique qui possède la symétrie C_s : le moment dipolaire de cette molécule $\mu = (1,415 \pm 0,01)$ Debye [130] possède une composante prépondérante suivant l'axe de moindre inertie $\mu_a = (1,391 \pm 0,001)D$ et une composante plus faible suivant l'axe de moyenne inertie $\mu_b = (0,26 \pm 0,04)D$.

Les centres de bandes des états ν_6 et ν_8 sont respectivement à 1105 cm^{-1} et 1033 cm^{-1} et tombent dans les bandes d'émission du laser à gaz carbonique dont les centres sont à $1063,74 \text{ cm}^{-1}$ et $960,97 \text{ cm}^{-1}$.

Dans un premier chapitre nous reprendrons le modèle à quatre niveaux développé par Henningsen [52] pour décrire le pompage optique, ainsi que les résultats théoriques de l'étude des cavités résonantes. Le second chapitre donne les caractéristiques de notre laser submillimétrique. Dans un troisième chapitre les principaux résultats expérimentaux obtenus sont résumés.



- Figure I-1 - Etats vibrationnels inférieurs de l'acide formique.

- Chapitre I -

ETUDE THEORIQUE DU LASER

Nous avons tout d'abord repris un modèle très simple pour expliquer le pompage optique d'un gaz. Il consiste en la résolution d'un système à quatre niveaux^[52] (§ 1).

Dans le domaine que nous nous proposons de couvrir ($\lambda = 20 \mu\text{m}$ à $2\ 000 \mu\text{m}$), se pose également le problème du choix de la cavité laser. Townes et Schawlow^[105] ont les premiers proposé d'utiliser un résonateur ouvert constitué de deux miroirs plans ou courbes. Cette cavité devant être telle que le champ se propageant à l'intérieur, subisse le moins de pertes possibles, pour cela il faut qu'elle possède un coefficient de qualité élevé afin de permettre au faisceau de pompe de se réfléchir un grand nombre de fois sur chaque miroir. Il faut de plus que les dimensions des miroirs satisfassent à la condition :

$$\frac{a_1 a_2}{\lambda d} \gg 1$$

a_1 et a_2 sont les rayons des miroirs, d la distance qui les sépare.

La première condition s'admet facilement, quant à la seconde, elle découle de notions d'optique ondulatoire : le demi-angle sous lequel l'un des miroirs voit l'autre, $\frac{a_1}{d}$ doit être beaucoup plus grand que le demi-angle $\left(\frac{\lambda}{2a_2}\right)$ de la figure de diffraction d'une onde prenant naissance sur le premier miroir. Ces conditions élémentaires développées par Yariv et Gordon^[106] ne suffisent pas pour définir les caractéristiques d'une cavité laser. Il existe de nombreux articles se rapportant à leurs études, nous avons essayé d'en dégager les idées principales en nous aidant du cours de J. Lemaire^[107]. Deux méthodes existent pour aborder le problème de l'étude de la répartition du champ à l'intérieur de la cavité, l'une basée sur les équations de Maxwell^[111] (§-2), l'autre basée sur le principe d'Huyghens^[108, 110, 112, 113] (§-3).

I) POMPAGE OPTIQUE D'UN GAZ

Le système à quatre niveaux utilisé est représenté très schématiquement sur la figure I-2. Chaque niveau de vibration est composé d'un grand nombre de niveaux de rotation caractérisés pour les toupies asymétriques par les nombres quantiques J, K_{-1}, K_{+1} (dans la notation de Mulliken). En terme de population, le rayonnement d'un laser infrarouge est utilisé pour repeupler le niveau de rotation d'un état vibrationnel supérieur caractérisé par (J, K) à partir d'un niveau de rotation d'un état vibrationnel inférieur caractérisé par (J', K') . Puisque la population thermique du premier est plus faible, on réalise en général de cette façon une inversion de population entre les niveaux (J, K) et (J', K') . Une émission peut alors avoir lieu entre ceux-ci pourvu que la molécule possède un moment dipolaire permanent.

Il existe de nombreuses émissions laser I.R., et un certain nombre de molécules sont susceptibles d'absorber le rayonnement correspondant. Il n'y a donc aucune difficulté de principe quant à la réalisation d'un laser pompé.

• Nous supposerons que les états de rotation 1 et 2 (Fig. I-2) sont suffisamment au-dessus de l'état fondamental pour n'être pas peuplés thermiquement. Le niveau 3 regroupe tous les niveaux de rotation de l'état vibrationnel supérieur n'entrant pas directement en jeu dans l'effet laser.

Les équations régissant les populations N_i de ce système s'écrivent :

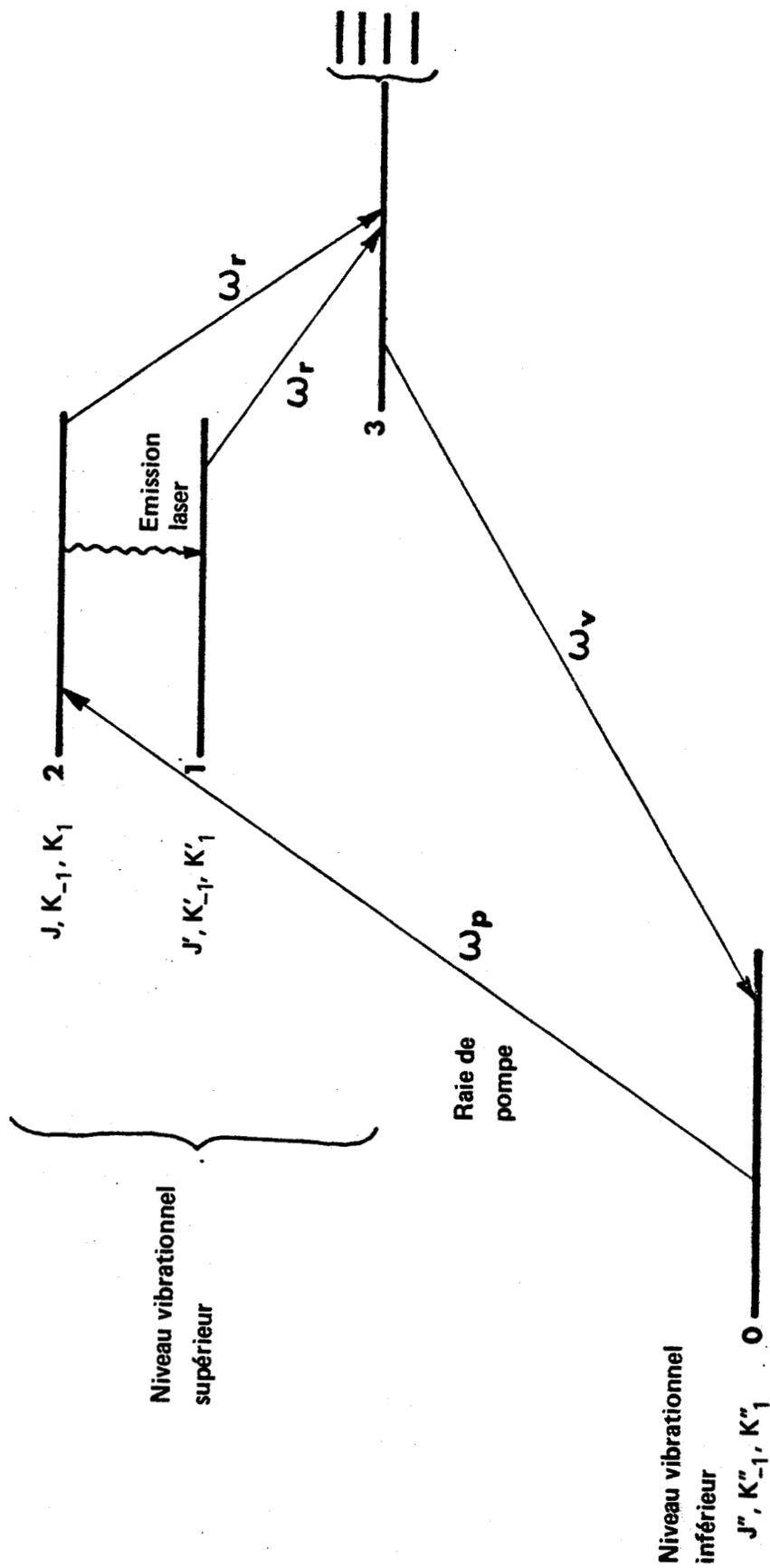
$$\frac{dN_0}{dt} = \omega_v N_3 - \omega_p N_0 + \omega_r N_2 \quad (1a)$$

$$\frac{dN_1}{dt} = B_{21} n \left(N_2 - \frac{g_2}{g_1} N_1 \right) - \omega_r N_1 \quad (1b)$$

$$\frac{dN_2}{dt} = \omega_p N_0 - \omega_r N_2 - B_{21} n \left(N_2 - \frac{g_2}{g_1} N_1 \right) \quad (1c)$$

$$\frac{dn}{dt} = - 2\pi\gamma n + B_{21} n \left(N_2 - \frac{g_2}{g_1} N_1 \right) \quad (1d)$$

$$N = N_0 + N_1 + N_2 + N_3 \quad (1e)$$



- Figure I-2 - Schéma de principe de pompage optique.

- N est le nombre total de molécules par unité de volume dans l'état inférieur en l'absence de pompage ;
- n est le nombre de photons FIR (Far Infrared) par unité de volume ;
- g_1 et g_2 sont les dégénérescences des niveaux 1 et 2 ;
- ω_p est le coefficient de pompage de l'état fondamental 0 vers le niveau 2 de l'état vibrationnel excité ;
- dans le système d'équations précédent, sont également prises en compte les collisions entre molécules responsables de la redistribution de celles-ci entre tous les niveaux de rotation d'un même état de vibration (excepté entre les niveaux 1 et 2 où nous la négligerons). Elles se produisent au taux ω_r qui s'écrit si nous faisons l'hypothèse d'un élargissement homogène de la raie submillimétrique :

$$\omega_r = \pi \Delta\nu = \pi C p$$

$\Delta\nu$ est la largeur de la transition 1 → 2 ,

C est une constante,

p la pression.

- ω_v est le coefficient de relaxation du niveau 3 vers le niveau 0 ;
- γ est la demi-largeur de la courbe de réponse de la cavité et mesure les pertes de celle-ci. Le coefficient de qualité Q de la cavité est donné par :

$$Q = \frac{2\pi L}{\alpha \lambda}$$

L étant la longueur de cavité ;

- B_{21} est le coefficient d'Einstein pour l'émission induite, il est donné par :

$$B_{21} = \frac{c^3}{4\pi^2 \nu^2 t_{sp} \Delta\nu} f(\nu)$$

$f(\nu)$ est le facteur de forme de la raie (Lorentz).

Remarques

Dans le système d'équations précédent, nous n'avons pas tenu compte des termes provenant de l'émission spontanée puisqu'aux fréquences FIR, la durée de vie des états est de l'ordre de la seconde :

$$\frac{1}{t_{sp}} = \frac{2}{\epsilon_0} \frac{g_1}{g_2} \frac{8\pi^3}{h\lambda_{FIR}^3} \mu^2$$

par exemple pour $\mu = 1,4$ Debye et $\lambda = 100 \mu\text{m}$ $t_{sp} = 0,55$ s.

Nous ferons l'hypothèse que la transition $0 \rightarrow 2$ n'est pas saturée, nous pouvons alors négliger le dernier terme : $+\omega_p N_2$ de l'équation (1a).

• La résolution de ce système, à l'équilibre, c'est-à-dire lorsque toutes les dérivées par rapport au temps s'annulent, conduit à l'expression (2) de la densité de photons FIR présente dans la cavité :

$$n = \frac{g_1}{g_1 + g_2} \frac{\omega_r}{B_{21}} \left(\frac{N B_{21} \omega_p}{2\pi \gamma \omega_r (1 + \omega_p/\omega_v)} - 1 \right) \quad (2)$$

On admettra qu'il y a saturation du gain comme si la transition FIR était élargie de façon homogène.

On montre alors que la puissance émise par le laser peut s'écrire sous la forme [104] :

$$P_{FIR} = \frac{1}{2} t P_S \left(\frac{2 \cdot L \cdot g}{t + a} - 1 \right) = \frac{1}{2} n c A h \nu_{FIR} \quad (3)$$

- A est la surface du trou de couplage ;

- P_S représente la puissance laser à la saturation :

$$P_S = h \frac{Vc}{L} \frac{g_1}{g_1 + g_2} \frac{\omega_r}{B_{21}} \quad (4)$$

- g correspond au gain par unité de longueur

$$g = \frac{B_{21}}{c\omega_r} \frac{N \omega_p}{1 + \omega_p/\omega_v} \quad (5)$$

- t représente les pertes de couplage pour un aller et retour du rayonnement dans une cavité submillimétrique de longueur L et de volume V ;

- a correspond à toutes les autres pertes.

En introduisant la pression p et la puissance de pompe U , l'expression (3) devient :

$$P_{\text{FIR}} = t_Q \frac{\nu}{\nu_p} \left(\frac{1}{t+a} \frac{p/p_S}{1+p/p_S} \frac{U}{1+U/U_S} - \frac{p^2}{G} \right) \quad (6)$$

avec

$$G = \frac{L c^2 \xi}{2\pi^3 \nu^2 t_{\text{sp}} C V h \nu_p} F(\nu)$$

$$Q = \xi \frac{g_1}{g_1 + g_2}$$

- ξ est la fraction de la puissance de pompe totale absorbée servant à pomper la transition $0 \rightarrow 2$;
- p_S est la pression à laquelle les pertes propres de la cavité (diffraction, couplage ...) égalent l'absorption du gaz ;
- U_S est le paramètre de saturation de la transition de pompe.

La puissance submillimétrique émise P_{FIR} croît donc linéairement avec U lorsque $U \ll U_S$; elle est saturée lorsque $U \gg U_S$.

Pour une puissance de pompe donnée, P_{FIR} est proportionnelle à p , passe par un maximum puis décroît.

II) PROPAGATION DU FAISCEAU LASER ^[111]

• Les faisceaux lasers présentent de nombreux points communs avec les ondes planes, ils en diffèrent cependant par une distribution non uniforme mais concentrée près de l'axe et par un front d'onde légèrement courbé. Dans ce paragraphe, nous négligerons les pertes par diffraction, c'est-à-dire que nous supposerons la cavité de dimension infinie. Partant de ceci, nous cherchons une solution de l'équation de propagation d'une onde :

$$\Delta U + k^2 U = 0 \quad \text{avec} \quad \begin{cases} E(r, z, t) = E_0 U(r, z) e^{j\Omega t} \\ k = 2\pi/\lambda \end{cases} \quad (7)$$

sous la forme suivante :

$$U = \psi(r, z) \exp - jkz \quad (8)$$

$\psi(r, z)$ que l'on suppose varier lentement avec z , est introduite pour traduire l'écart du faisceau laser par rapport à une onde plane, cette fonction est de la forme :

$$\psi(r, z) = \exp - j \left\{ P(z) + \frac{kr^2}{2q(z)} \right\} \quad (9)$$

- $P(z)$ représente le retard de phase complexe lié à la propagation du faisceau ;
- $q(z)$ est un paramètre complexe qui traduit la variation gaussienne de l'intensité du champ avec la distance r de l'axe optique de la cavité et avec le rayon de courbure du front d'onde.

Nous poserons :

$$\frac{1}{q(z)} = \frac{1}{R(z)} - \frac{j\lambda}{\pi\omega^2(z)} \quad (10)$$

La résolution de l'équation (7) nous conduit à l'une des solutions possibles du champ :

$$E(r, z) = E_0 \frac{\omega_0}{\omega} \exp \left\{ - j(kz - \phi) - r^2 \left(\frac{1}{\omega^2} + \frac{jk}{2R} \right) \right\} \quad (11)$$

avec $\phi = \text{Arctg } \lambda z / \pi \omega_0^2$

$$\omega^2(z) = \omega_0^2 \left[1 + \left(\frac{z}{z_0} \right)^2 \right] \quad (12)$$

$$R(z) = z \left[1 + \left(\frac{z_0}{z} \right)^2 \right] \quad (13)$$

$$z_0 = \pi \frac{\omega_0^2}{\lambda}$$

- $\omega(z)$ est la distance à laquelle l'amplitude du champ est réduite à $1/e$ de sa valeur maximale (Fig. I-3) ;
- $2\omega(z)$ nous donne le diamètre du faisceau en un point z de l'axe et $2\omega_0$ son diamètre minimum, là où le front d'onde devient plan (l'origine de l'axe des z est prise en ce point) ;

- $R(z)$ est le rayon de courbure du front d'onde ($j \frac{kr^2}{2R}$ représentant le retard de phase en un point situé à la distance r de l'axe). La figure I-4 représente l'extension du faisceau à l'intérieur de la cavité, elle varie avec z mais dans chaque section plane elle reste gaussienne.

La solution de l'équation de propagation que nous venons de donner n'est pas unique, elle représente le faisceau gaussien en mode fondamental et caractérise le fonctionnement de nombreux lasers.

D'autres solutions existent qui présentent des propriétés analogues ; elles forment un ensemble complet et orthogonal à partir duquel nous pourrions exprimer toute distribution de champ.

La démarche est exactement la même que la précédente ; nous cherchons cette fois des solutions du type :

$$\psi(r, \varphi, z) = g(r/\omega) \exp \left\{ -j \left(p + \frac{k}{2q} r^2 + \ell \varphi \right) \right\} \quad (14)$$

(dans un système de coordonnées cylindriques).

On montre alors que l'équation différentielle vérifiée par la fonction g admet pour solution les polynômes de Laguerre associés L_p^ℓ .

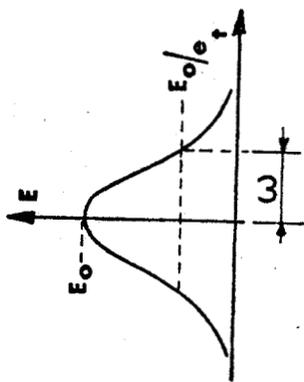
Le champ, dans une section plane perpendiculaire à l'axe z est alors décrit par le produit d'une fonction gaussienne et d'un polynôme de Laguerre. Chaque valeur de p et ℓ donnant naissance à un mode de propagation différent.

La distribution du champ s'écrit alors :

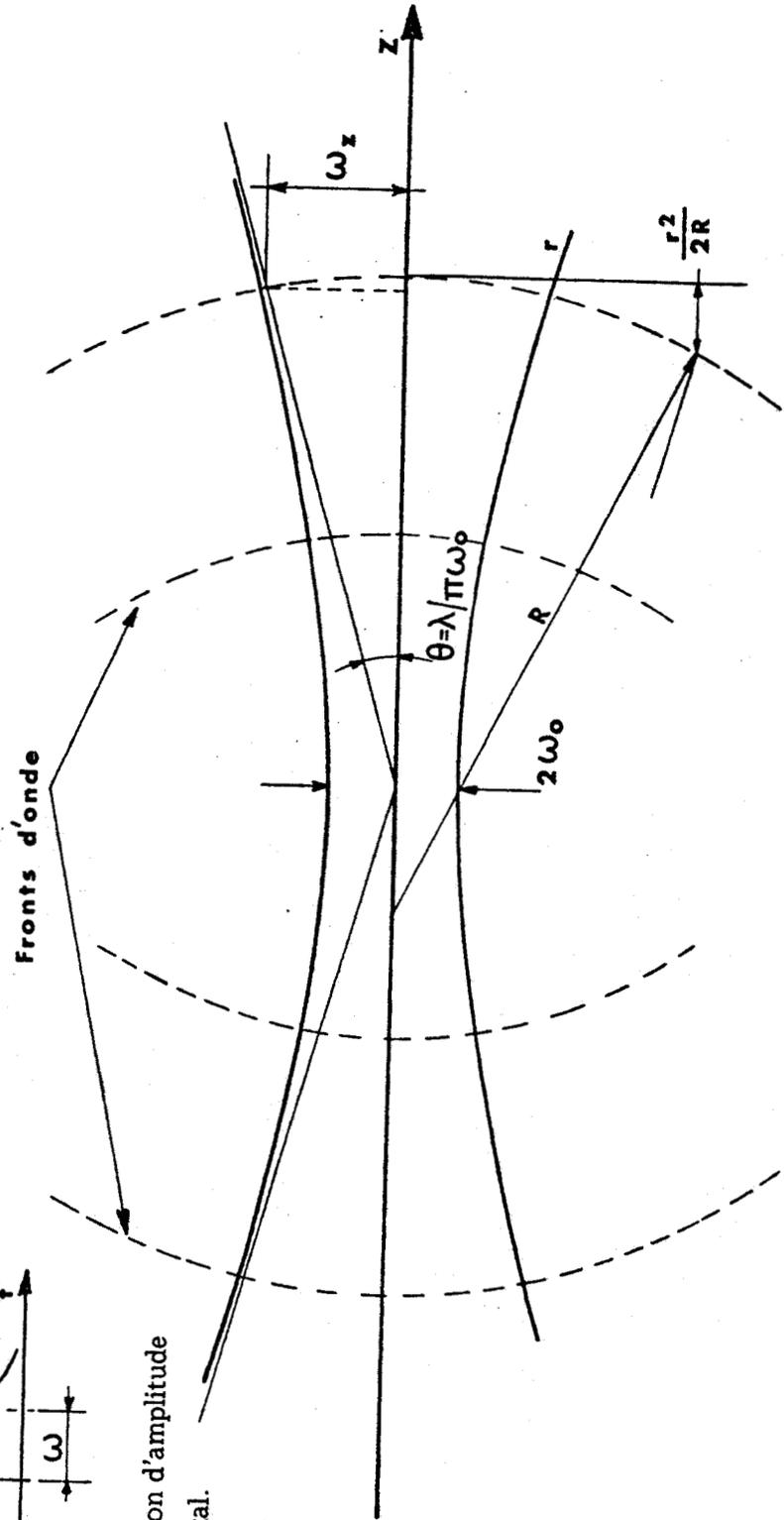
$$E(r, \varphi, z) = E_0 \frac{\omega_0}{\omega} \left(\sqrt{2} \frac{r}{\omega} \right)^\ell L_p^\ell \left(\frac{2r^2}{\omega^2} \right) \exp \left\{ -j(kz - \phi) - r^2 \left(\frac{1}{\omega^2} + \frac{jk}{2R} \right) - j\ell\varphi \right\} \quad (15)$$

On montre également que l'étendue du faisceau dans une section plane est la même pour tous les modes, elle est donnée par (12). Il en est de même du rayon de courbure du front d'onde qui est donné par (13). Par contre le déphasage ϕ lié à la propagation du faisceau dépend de p et ℓ :

$$\phi = (2p + \ell + 1) \text{Arctg} \lambda z / \pi \omega_0^2$$



- Figure I-3 - Distribution d'amplitude du mode fondamental.



- Figure I-4 - Extension du faisceau.



• Jusqu'à présent nous n'avons pas tenu compte des pertes par diffraction qu'entraînent les dimensions finies des miroirs (nous les avons supposées infinies). Nous allons maintenant les introduire, nous obtiendrons certains critères qui nous aideront à choisir les dimensions à donner à notre cavité.

Les résultats que nous déduirons de cette étude seront applicables aux résonateurs actifs si toutefois, le gain du milieu amplificateur n'est pas trop grand [121, 122].

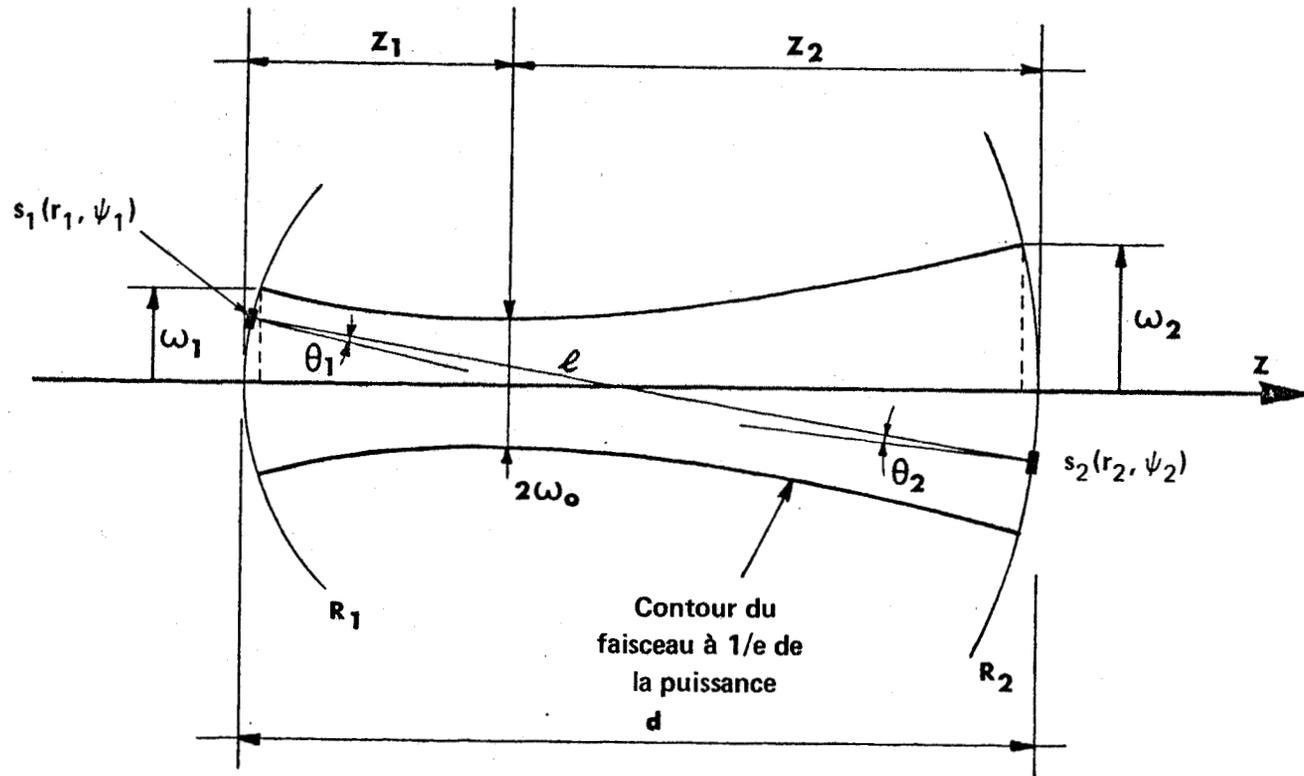
III) LES CAVITES LASERS

• Le problème des résonateurs ouverts est difficile, mais peut être simplifié à l'aide de quelques hypothèses.

Nous supposons que les dimensions de la cavité sont grandes devant la longueur d'onde et que le champ est transverse (onde TEM). La formulation de la diffraction selon la loi de Fresnel - Kirchhoff [116] permet d'obtenir une paire d'équations intégrales qui relie les champs des deux miroirs [108, 110] :

$$\begin{aligned} \gamma_1 E_1(s_1) &= \int_{S_2} K_2(s_1, s_2) E_2(s_2) dS_2 \\ \gamma_2 E_2(s_2) &= \int_{S_1} K_1(s_1, s_2) E_1(s_1) dS_1 \end{aligned} \tag{16}$$

Les intégrations sont faites sur les surfaces de chacun des miroirs. Dans l'équation (16), s_1 et s_2 représentent les coordonnées transverses de deux points situés sur chacun des réflecteurs (Fig. I-5), E_1 et E_2 sont les distributions relatives de champs sur ceux-ci, γ est un paramètre complexe qui donne l'atténuation et le déphasage subis par l'onde pendant un trajet dans la cavité. Aucune solution analytique n'a encore été trouvée dans le cas général, mais seulement dans quelques cas particuliers : pour des résonateurs confocaux dont les miroirs sphériques ont même ouverture carrée [110] ou circulaire [112] ou pour des résonateurs plans [108]. Ces théories ont été généralisées au cas de miroirs d'ouvertures rectangulaires inégales et de rayons de courbure différents [113].



— Figure I-5 — Extension du faisceau à l'intérieur de la cavité.

Pour des miroirs circulaires, on montre que les solutions approchées sont des produits d'une gaussienne et d'un polynôme de Laguerre [113].

La condition d'oscillation s'obtient à partir de l'expression (15) du champ. Une résonance apparaît lorsque le déphasage correspondant à la traversée de la cavité est un multiple entier de π , il faut donc que l'on ait :

$$-kz_1 + (2p + \ell + 1) \operatorname{Arctg} \frac{z_1}{\pi \omega_0} + kz_2 - (2p + \ell + 1) \operatorname{Arctg} \frac{z_2}{\pi \omega_0} = \pi q \quad (17)$$

nous avons pris l'origine des phases là où le front d'onde devient plan, repéré par les distances z_1 et z_2 qui le sépare des miroirs. Après quelques transformations, il vient :

$$\frac{2dv}{c} = q + \frac{(2p + \ell + 1)}{\pi} \operatorname{Arcos} \sqrt{\left(1 - \frac{d}{R_1}\right) \left(1 - \frac{d}{R_2}\right)} \quad (18)$$

Remarquons qu'il faut que $g_1 = \left(1 - \frac{d}{R_1}\right)$ et $g_2 = \left(1 - \frac{d}{R_2}\right)$ soient de même signe pour que cette relation soit vérifiée, c'est-à-dire que l'on ait :

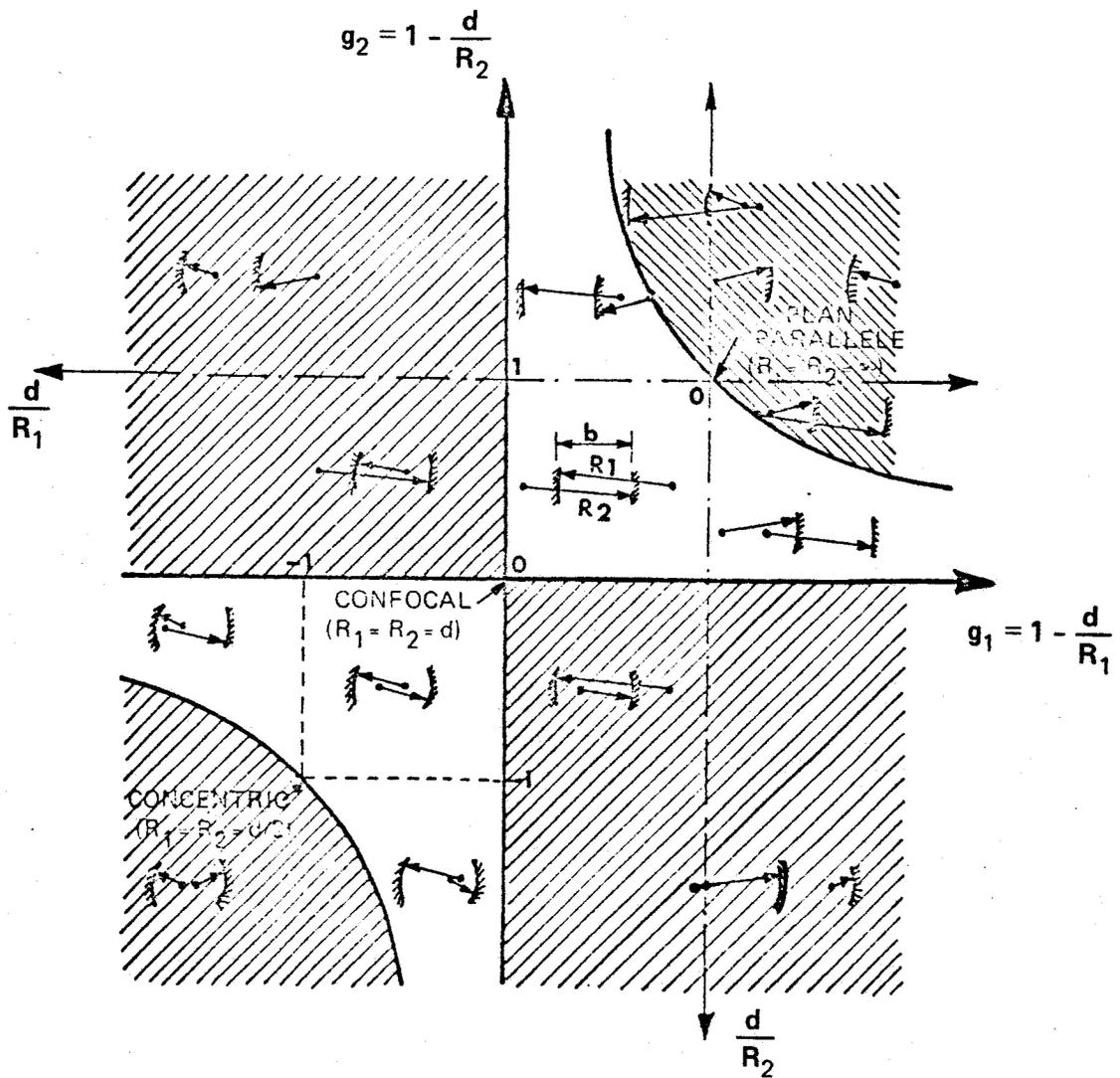
$$0 < \left(1 - \frac{d}{R_1}\right) \left(1 - \frac{d}{R_2}\right) < 1 \quad (19)$$

En traçant les variations de g_2 en fonction de g_1 (Fig. I-6), nous obtenons deux régions, dans l'une le résonateur sera stable, dans l'autre instable, présentera des pertes minimales ou maximales rendant son utilisation possible ou non.

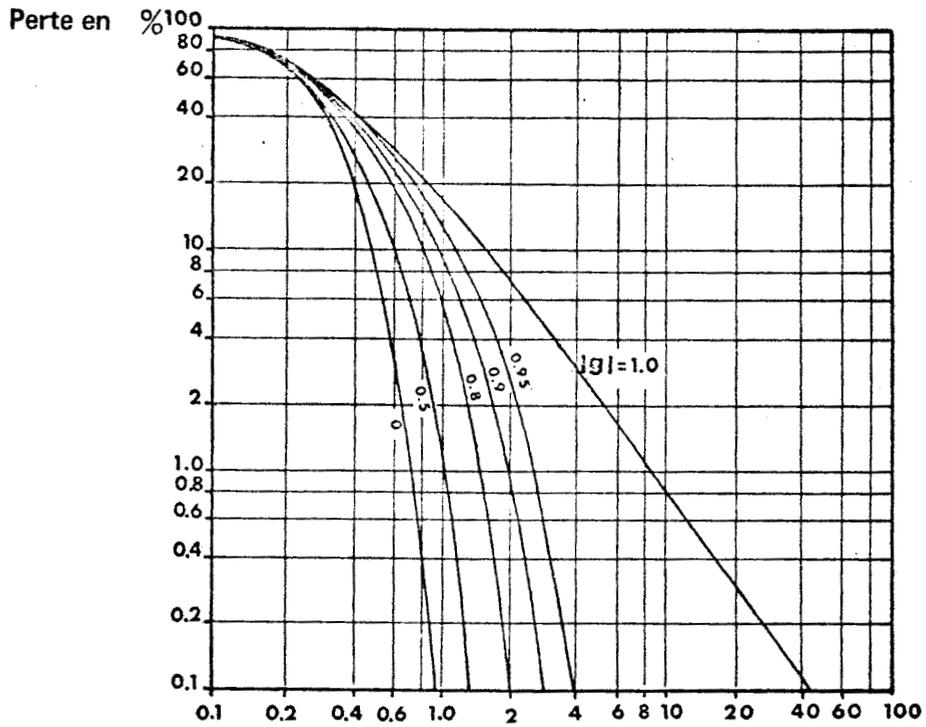
Le choix d'un résonateur est guidé par ses pertes par diffraction. Le paramètre important à ce point de vue est le nombre de Fresnel $N = \frac{a^2}{\lambda d}$ (a étant le rayon des miroirs).

Sur les figures 7 et 8 sont représentés les pourcentages des pertes en mode fondamental, par passage simple, en fonction du nombre de Fresnel pour des cavités symétriques et semi-symétriques [112].

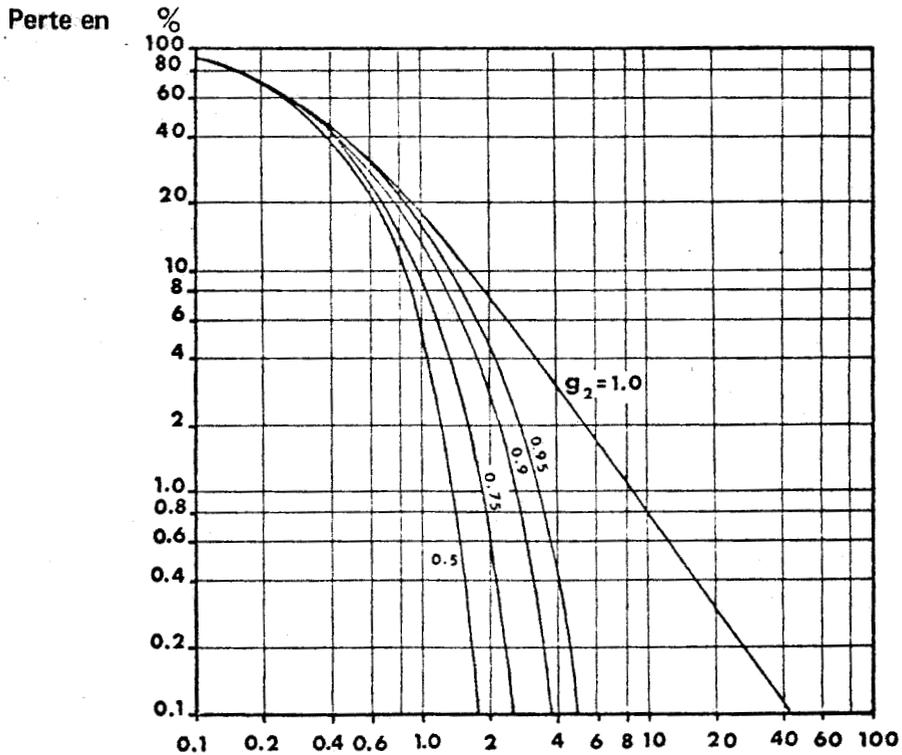
Lorsque N sera grand, la cavité présentera des pertes par diffraction faible. Par contre lorsque N sera voisin de l'unité, elles deviendront importantes.



- Figure I-6 - Diagramme de stabilité : les zones hachurées correspondent à un résonateur instable.



- Figure I-7 - Cavité symétrique.



- Figure I-8 - Cavité semi-symétrique.

Pourcentage de perte par passage simple pour le mode fondamental.



- Chapitre II -

REALISATION DU LASER SUBMILLIMETRIQUE

La cavité submillimétrique et le laser de pompe constituent les éléments de base du montage. La métrologie submillimétrique est quant à elle essentielle en ce qui concerne l'identification du laser. Ce sont ces trois points que nous développerons dans ce chapitre.

I) LE LASER DE POMPE

Le laser de pompe est un laser à CO_2 à décharges identique à celui construit dans le laboratoire par J. Houriez^[125].

L'alimentation dont nous disposons est réglée en courant, elle peut délivrer un courant maximum de 100 mA sous une tension de 15 kV.

Le tube à décharge est refroidi par une circulation d'eau, sa longueur est de 1,5 m, son diamètre de 12 mm. Il est fermé à chaque extrémité par des fenêtres de chlorure de sodium placées sous incidence de Brewster pour une longueur d'onde moyenne de 10,6 μm .

La cavité laser est constituée d'une part d'un élément dispersif, réseau PTRSF 300 blazé à 10,6 μm comportant 71 traits par millimètre, et utilisé dans l'ordre un dans les conditions de Littrow, et d'autre part d'un miroir concave semi-réfléchissant en séléniure de zinc (pouvoir réflecteur de 89 %, rayon de courbure 10 m). Cette cavité est stabilisée en longueur par une structure en invar.

Le laser monomode (TEM_{00}) et monoraie délivre une puissance de l'ordre de 4 à 5 W dans les bandes 9,6 μm et 10 μm . Les débits de gaz les plus couramment utilisés sont les suivants : CO_2 : 1,5 l/mn, N_2 : 1,5 l/mn, H_2 : 4 l/mn.

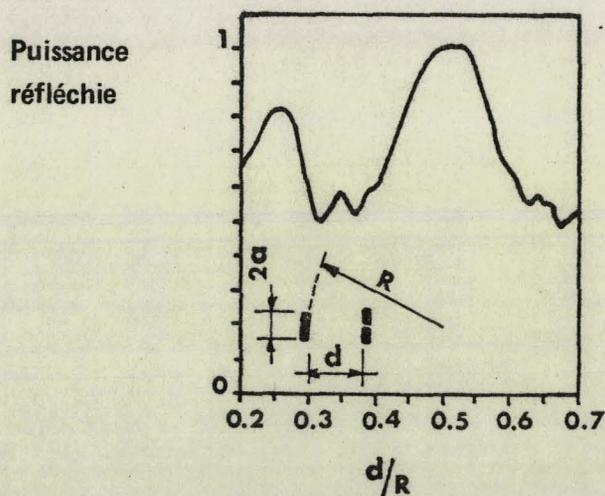
La puissance IR émise est mesurée avec un wattmètre commercial (Scientech 3 600) et les raies repérées à l'aide d'un monochromateur Huet M 65.

Un vide primaire est établi dans la cavité à l'aide d'une pompe à palettes à grand débit (35 m³/h).

II) CAVITE SUBMILLIMETRIQUE

• La cavité submillimétrique est un résonateur du type Pérot-Fabry proche de la configuration semi-confocale. Ceci est nécessaire si l'on veut que le rayonnement de pompe puisse être fortement absorbé par le gaz. Il faudra en effet, s'écarter légèrement de la configuration semi-confocale, pour celle-ci le rayonnement de pompe se trouve refocalisé dans le trou de couplage et rejeté au dehors de la cavité après seulement un petit nombre d'aller et retour à l'intérieur du résonateur.

Si on se réfère à la figure II-2 [74] on voit que les valeurs du rapport de la longueur de cavité au rayon de courbure du miroir sphérique pour lesquelles l'absorption est maximale se situent entre 0,3 et 0,4 ou encore entre 0,6 et 0,7.



- Figure II-1 - Puissance relative de pompe non absorbée dans un résonateur faiblement absorbant en fonction du rapport d/R .

• La cavité laser (Fig. II-2 et II-3) est formée de deux miroirs en aluminium polis mécaniquement ; sa longueur est d'environ 1,40 m. Le miroir plan d'un diamètre de 10 cm peut être translaté sur plusieurs longueurs d'onde et sa position est repérée à l'aide d'une vis micrométrique. Ceci permet une mesure grossière des émissions du laser submillimétrique ; la précision est de l'ordre de 1 à 2 microns (Chapitre III, §.2). Le miroir sphérique quant à lui possède un rayon de courbure de 3 m et un diamètre de 14 cm. Il est percé en son centre d'un trou de 2 mm permettant le passage des rayonnements de pompe et submillimétrique.

Ces deux miroirs sont montés sur cadrans ce qui permet les réglages de parallélisme. L'ensemble de la mécanique est placée sous vide dans une enceinte en verre.

La séparation des rayonnements IR et FIR à la sortie du laser s'effectue à l'aide d'un miroir de laiton placé à 45° et percé en son centre d'un trou de 2 mm permettant le passage du faisceau de pompe (Fig. II-3). Deux fenêtres ferment cette cavité, l'une en téflon (ou quartz) transparente au rayonnement submillimétrique, l'autre en séléniure de zinc transparente au rayonnement infrarouge.

L'installation à vide est constituée d'une pompe primaire à palettes et d'une pompe secondaire à diffusion d'huile ; la pression est mesurée à l'aide d'une jauge de Pirani (la précision de mesure est de quelque m-Torr).

Le tableau suivant résume les caractéristiques de la cavité :

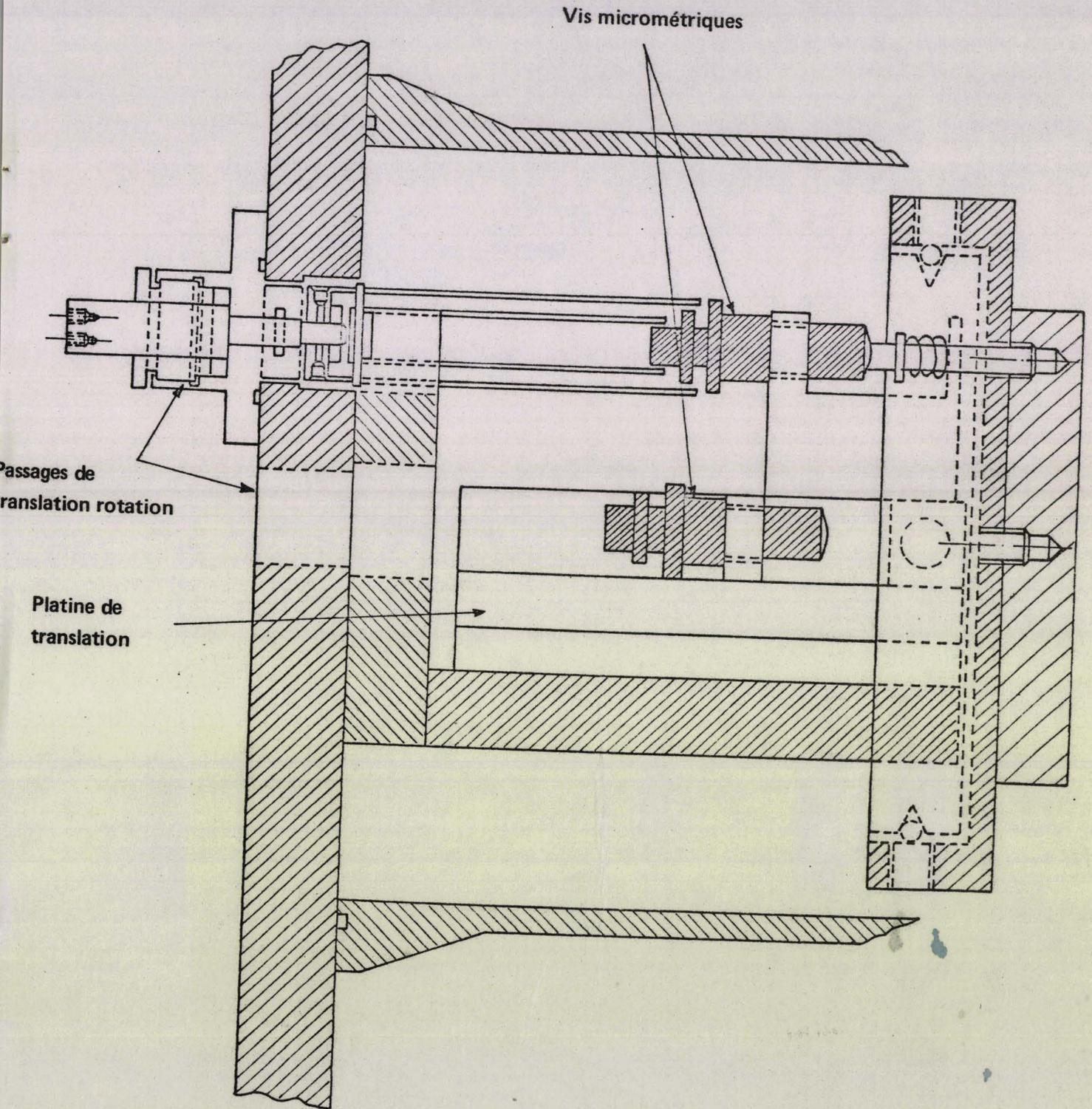
Miroir plan

diamètre :	$2 a_1 = 10 \text{ cm}$
facteur de stabilité :	$g_1 = 1$
dimension du faisceau :	$\omega_0 \approx 2,2 \text{ cm à } 1\,000 \mu\text{m}$
	$\omega_0 \approx 0,68 \text{ cm à } 100 \mu\text{m}$

Miroir sphérique

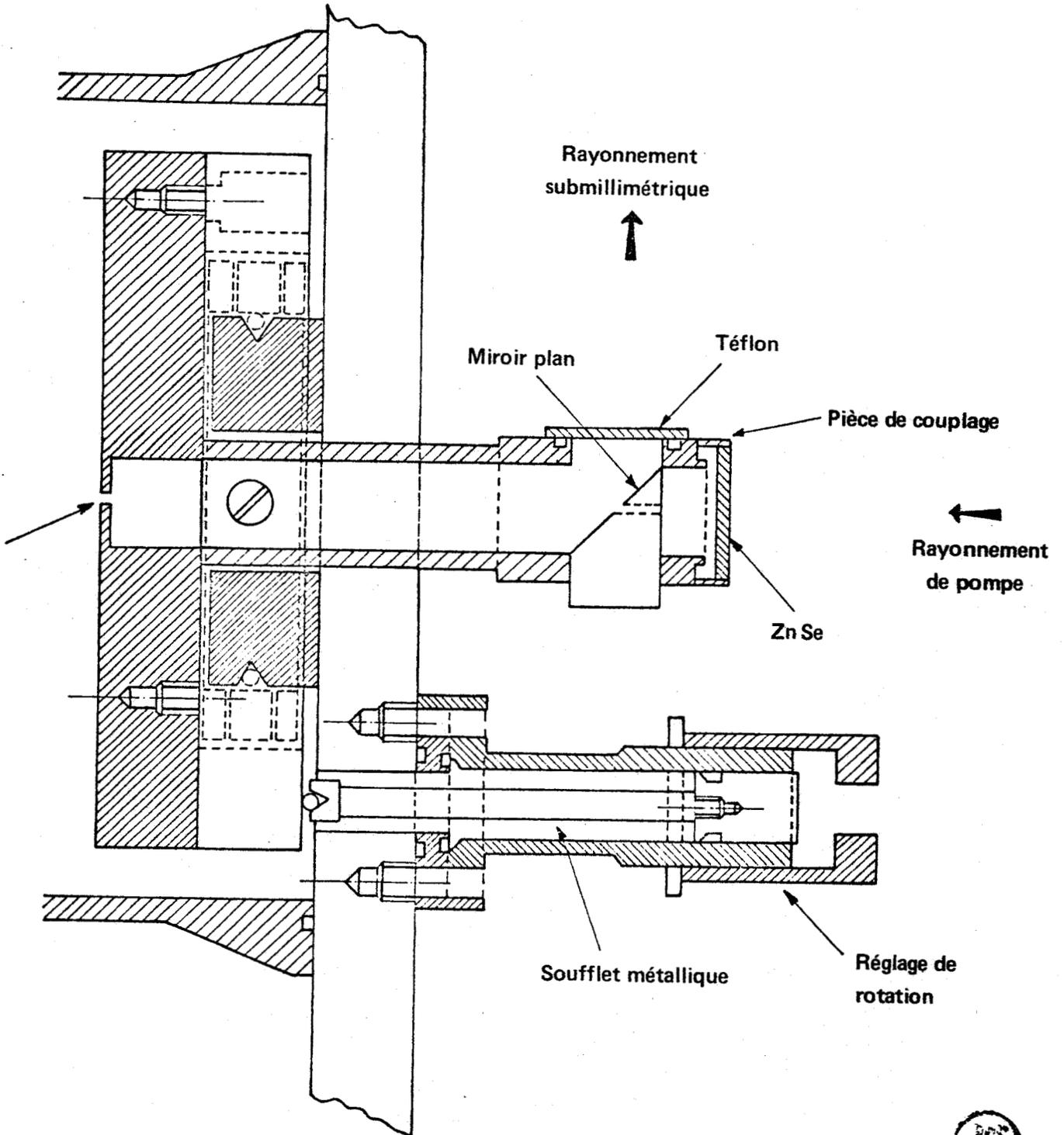
diamètre :	$2 a_2 = 14 \text{ cm}$
rayon de courbure :	$R_2 = 3 \text{ m} \quad d \sim 1,40$
facteur de stabilité :	$g_2 = 0,54$
dimension du faisceau :	$\omega_1 \approx 2,9 \text{ cm à } 1\,000 \mu\text{m}$
	$\omega_1 \approx 0,9 \text{ cm à } 100 \mu\text{m}$
trou de couplage :	$\phi = 2 \text{ mm}$

La figure II-4 permet de suivre la variation du diamètre du faisceau laser en fonction de la longueur d'onde.



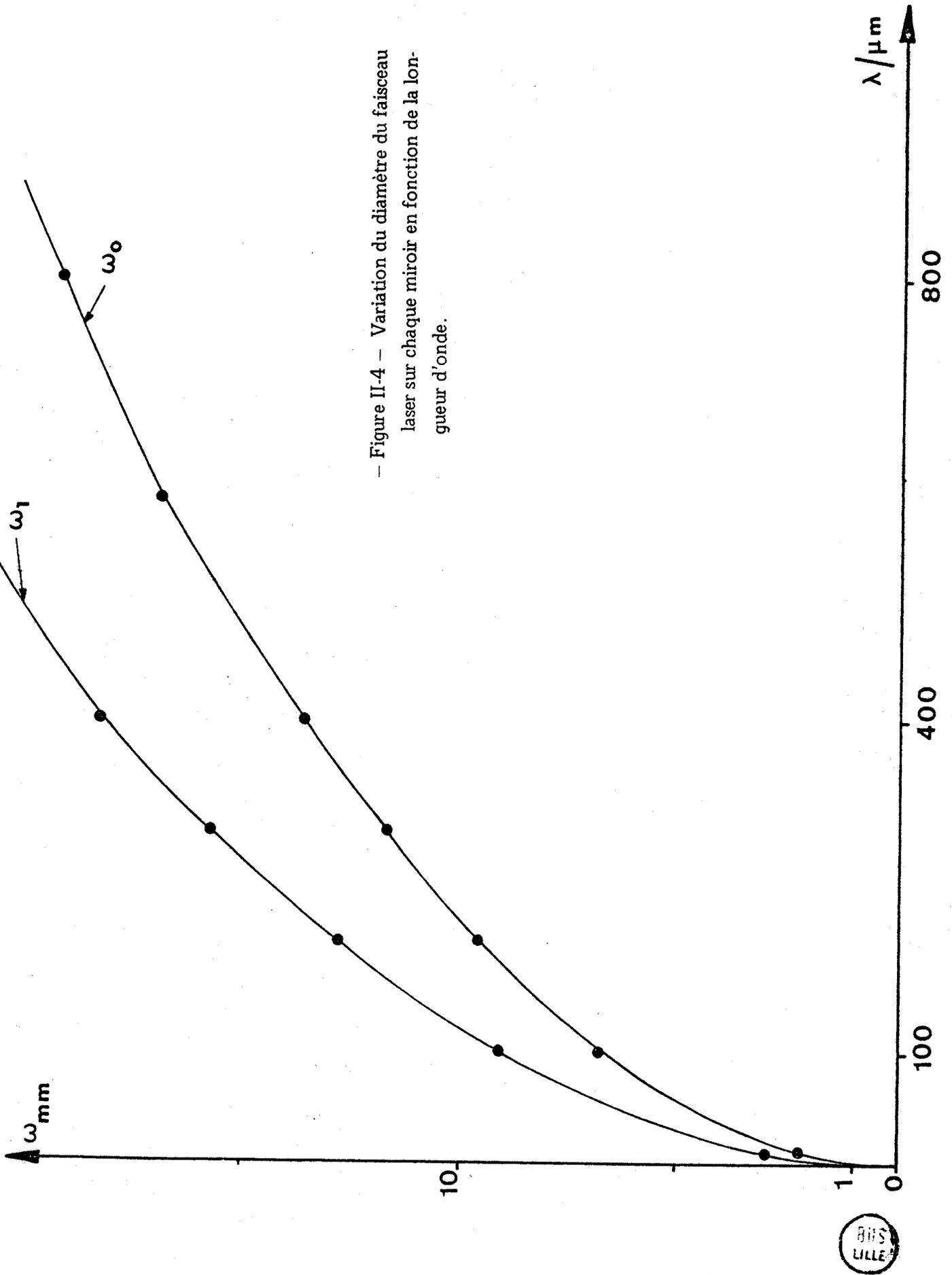
- Figure II-2 - Cavité submillimétrique. Miroir plan.





- Figure II-3 - Cavité submillimétrique. Miroir sphérique.





- Figure II-4 - Variation du diamètre du faisceau laser sur chaque miroir en fonction de la longueur d'onde.

• L'alignement des lentilles, miroirs de renvoi, des cavités submillimétriques et du laser CO₂ s'effectue à l'aide d'un laser He-Ne de même que le réglage du parallélisme des miroirs du laser FIR.

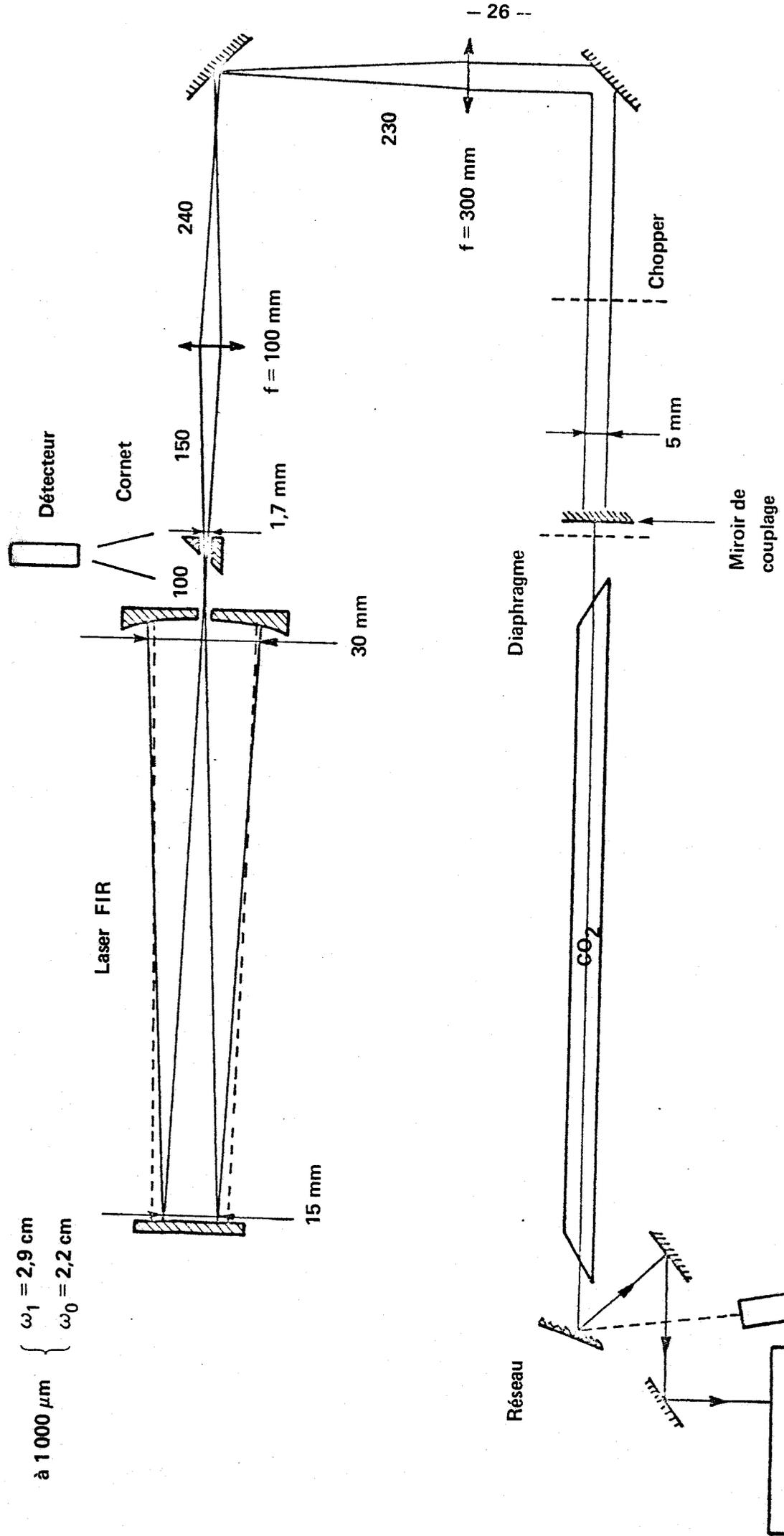
Nous avons représenté très schématiquement dans la figure II-5 la marche du rayonnement IR ainsi que le volume actif de gaz (en pointillé) en prenant comme base les positions expérimentales des lentilles et un diamètre de 5 mm pour le faisceau de pompe au niveau du miroir de couplage du laser CO₂.

Les lentilles sont tout d'abord positionnées de manière à avoir une tache de quelques centimètres sur le miroir plan à l'aide du laser hélium - Néon et ainsi obtenir plusieurs réflexions sur chaque miroir de la cavité ce qui permet le réglage du parallélisme. Leurs positions sont ensuite ajustées de façon à optimiser la puissance FIR. Le faisceau de pompe à l'intérieur de la cavité submillimétrique est alors légèrement divergeant et irradie presque uniquement le volume actif de gaz.

• Le nombre de Fresnel de cette cavité est de 2,6 (à 1 000 μm) ; son volume de mode, c'est-à-dire le volume de milieu actif est donné par l'intégrale :

$$V = \int_0^z \int_0^{2\pi} \int_0^{\omega(z)} r \cdot dr \cdot d\theta \cdot dz$$

$r \cdot dr \cdot d\theta \cdot dz$ représente l'élément de volume en coordonnées polaires, $\omega(z)$ est donné par l'expression (5) du Chapitre I. Le calcul donne un volume égal à 2 500 cm³ alors que le volume total de la cavité est de 26 000 cm³. On s'aperçoit qu'en fait, une très faible partie du gaz enfermé dans la cavité prend part à l'effet laser.



— Figure II-5 — Schéma de la manipulation.

• Nous pouvons à partir des courbes de pertes données par Li^[112] (fig I-7) et des relations d'équivalence entre résonateurs^[115] estimer les pertes théoriques d'une telle cavité. Pour cela nous allons chercher les caractéristiques d'un résonateur confocal équivalent au notre.

Deux cavités seront équivalentes, si leurs pertes sont identiques, c'est-à-dire si elles possèdent le même nombre de Fresnel et si leurs facteurs de stabilité sont reliés, en ce qui nous concerne, par la relation :

$$g_{2 \text{ eq}} = g_2 \frac{a_2}{a_1}$$

Nous en déduisons les caractéristiques du résonateur confocal équivalent :

$$\begin{aligned} N &= 2,6 \\ g &= 0,8 \\ 2a &= 14 \text{ cm} \\ R &= 9,5 \text{ m} \\ d &= 1,90 \end{aligned}$$

Les pertes de cette cavité sont alors inférieures à 0,2 % (fig I-7).

On peut également avoir un ordre de grandeur des pertes par couplage t en faisant le rapport de la surface du trou de couplage à la surface du faisceau FIR au niveau du miroir, en faisant l'hypothèse d'une répartition uniforme de l'énergie incidente. La puissance arrivant sur celui-ci par unité de temps est donnée par :

$$P = \frac{1}{2} n c \left(\pi \frac{\omega_1^2}{4} \right) h \nu_{\text{FIR}}$$

où n est la densité de photons FIR présente dans la cavité, ω_1 est le diamètre du faisceau sur le miroir ($\omega_1 \sim 18 \text{ mm}$ à $393 \mu\text{m}$).

La puissance émise est :

$$P_{\text{FIR}} = \frac{1}{2} n c \left(\pi \frac{\phi^2}{4} \right) h \nu_{\text{FIR}}$$

ϕ étant le diamètre du trou de couplage, ($\phi = 2 \text{ mm}$).

Ce qui nous donne un coefficient de couplage de l'ordre de 1,2 % (à $393 \mu\text{m}$).

Nous pouvons alors estimer les pertes totales de la cavité, [absorption, diffraction ($\sim 0,2\%$), couplage ($> 1,2\%$), diffusion...] à 2% .

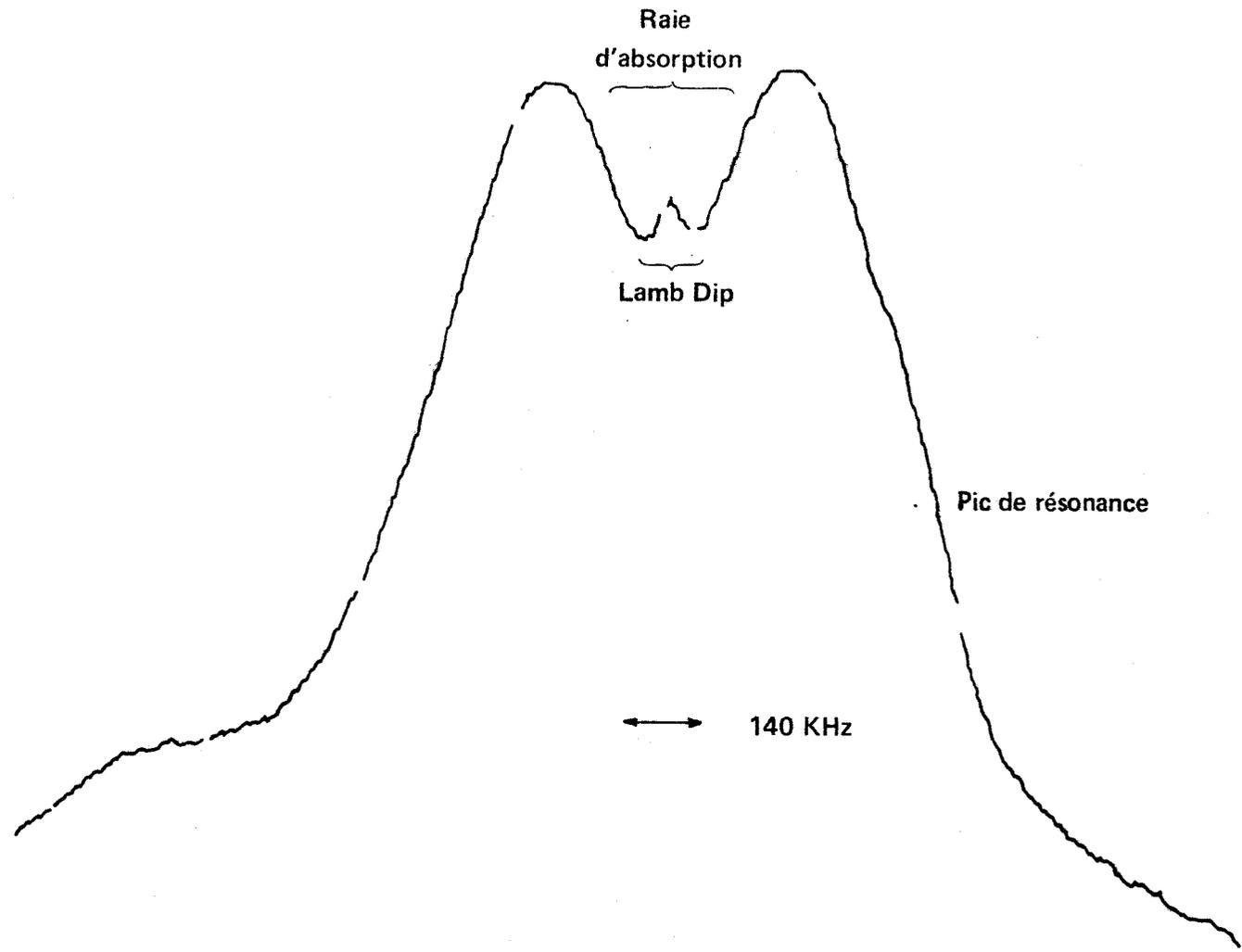
Le coefficient de qualité de cette cavité est alors de l'ordre du million (à $400\ \mu\text{m}$).

• Parallèlement à cette cavité a été construit un autre interféromètre dont l'étude a fait l'objet de mon rapport de DEA^[132] et qui a servi jusqu'à présent à des manipulations d'absorption saturée (Lamb Dip) vers $200\ \text{GHz}$ (CH_3CN , CH_3I), ces manipulations pourraient être envisagées en submillimétrique moyennant quelques transformations au niveau du couplage de la cavité.

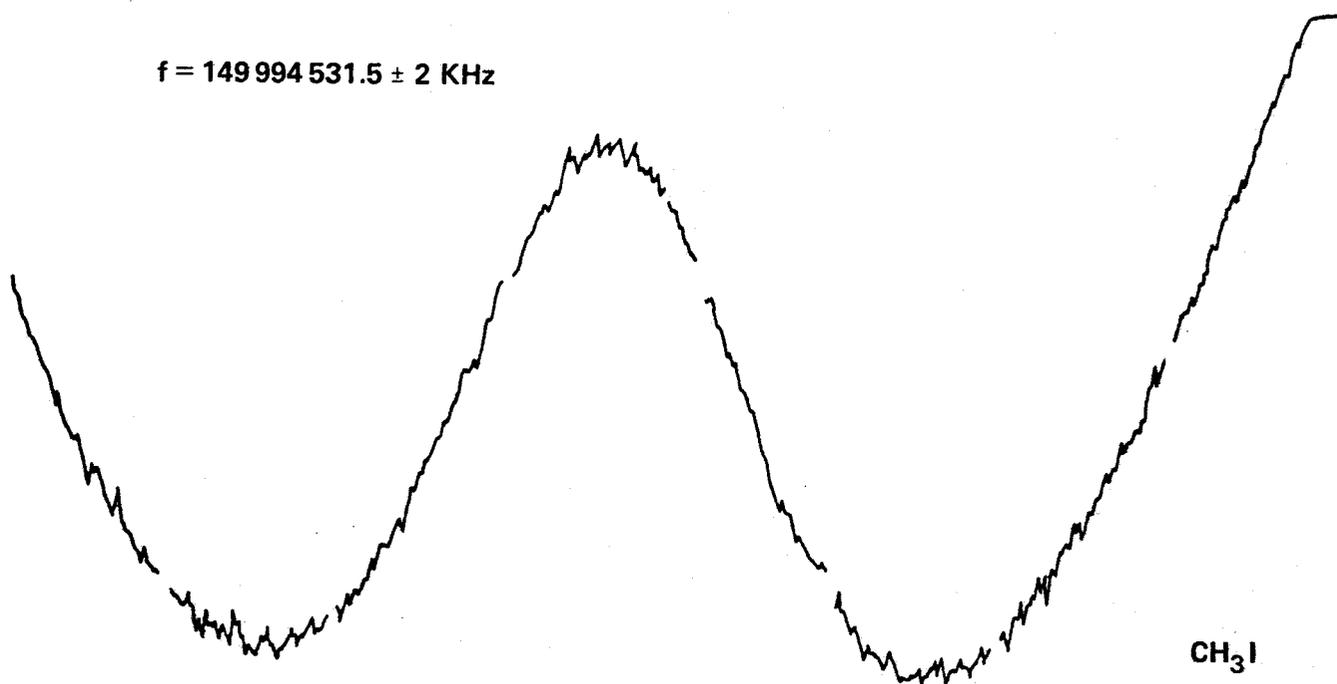
Les caractéristiques de cet interféromètre sont les suivantes :

cavité semi-confocale :	$Q \sim 500\ 000$	(à $120\ \text{GHz}$)	
miroir plan :	diamètre :	16	cm
miroir sphérique :	diamètre :	25	cm
	Rayon de courbure :	1,60	m
	facteur de stabilité :	$g = 0,52$	
	2 trous de couplage :	$\phi = 2$	mm

La figure II-6 donne un exemple des résultats obtenus en ondes millimétriques pour la molécule de CH_3I .



$f = 149\,994\,531.5 \pm 2 \text{ KHz}$



CH_3I
 $J=9 \quad |K|=3$
 $F = 13/2 \rightarrow F = 15/2$

- Figure II-6 -



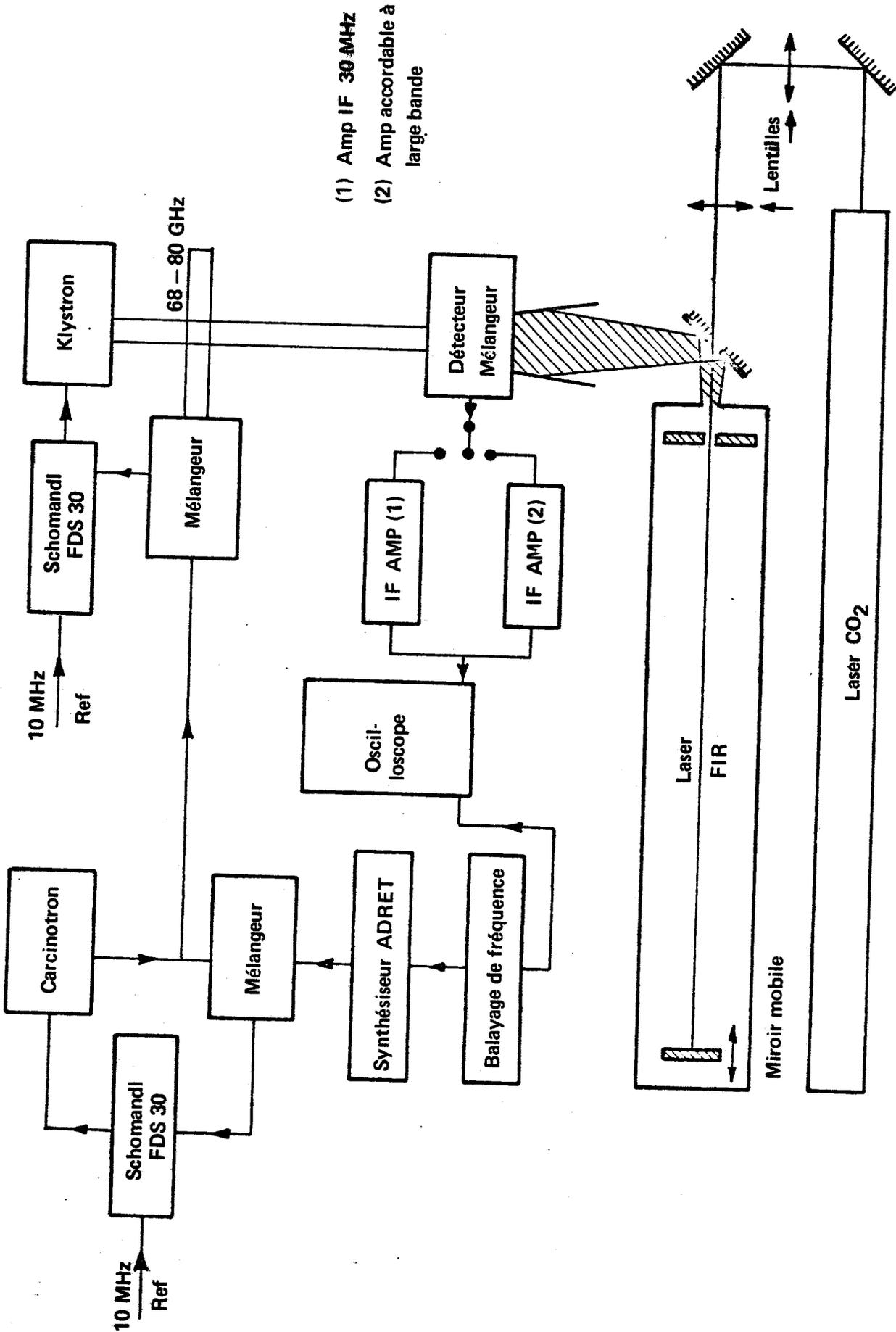
III) METROLOGIE SUBMILLIMETRIQUE

Le rayonnement infrarouge est focalisé à l'entrée de la cavité submillimétrique à l'aide de deux lentilles en sélénure de zinc de focales 300 et 100 mm ; cette association permet de faire varier l'ouverture du faisceau et ainsi d'optimiser la puissance de l'émission FIR. Le rayonnement est collecté à l'aide d'un cornet et envoyé sur un détecteur pyroélectrique TGS de sensibilité $1\ 500\text{ V}\cdot\text{W}^{-1}$. Ce détecteur d'emploi très aisé, est utilisé dans la recherche d'émissions lasers nouvelles et la mesure grossière de leurs longueurs d'onde (Chapitre II, §.2). Le signal est visualisé en modulant mécaniquement le faisceau I.R.

Des mesures plus précises utilisent un détecteur à pointe tungstène silicium (custom Microwave MU 98 - 35). Ces mesures ont été effectuées par battement du rayonnement submillimétrique et d'un harmonique d'un klystron millimétrique de type varian dans la bande 68 - 80 GHz stabilisé en fréquence sur les harmoniques d'un klystron de la bande X (8 à 12 GHz) dont la fréquence peut être balayée très lentement. La jonction métal semi-conducteur joue un double rôle : génération des harmoniques du rayonnement millimétrique et mélange des deux signaux. Le battement est alors envoyé sur un amplificateur centré sur une fréquence fixe (30 MHz) dont la bande passante est de l'ordre de 5 kHz, sa sensibilité est de 5 μV . Le rang d'harmonique est déterminé par la mesure approchée de la longueur d'onde de l'émission submillimétrique obtenue par translation du miroir plan.

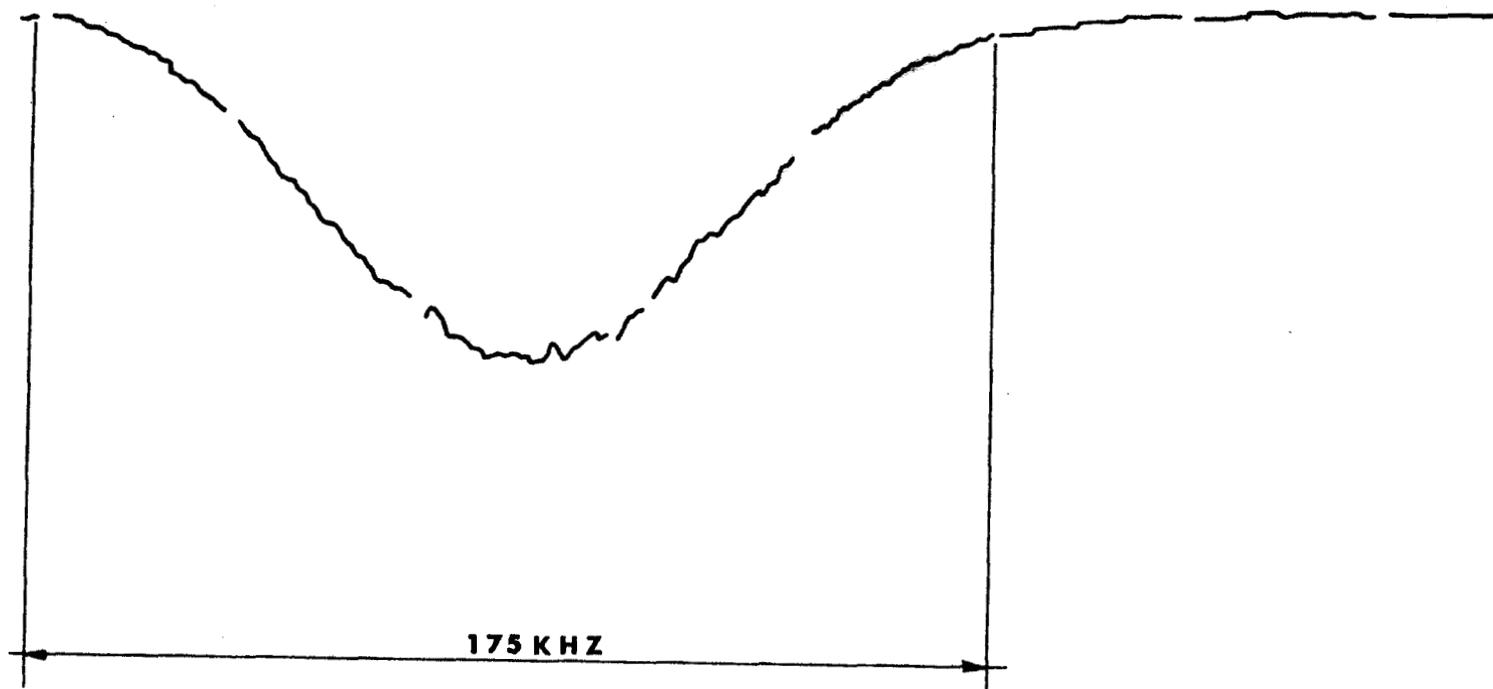
Ce dispositif (Fig. II-7) nous a permis de mesurer les émissions les plus intenses de l'acide formique ^[47] et de mettre en évidence la stabilité mécanique de notre laser. La figure II-8 représente l'enregistrement du battement de la raie à 793 μm de H^{13}COOH et de l'harmonique 5 d'un klystron (68 - 74 GHz). La longueur du laser est maintenue constante et c'est la source millimétrique qui est balayée. La largeur de la courbe (175 kHz) donne donc une estimation de la stabilité de la source submillimétrique. Cette courbe caractérise le spectre émis lors d'une analyse à moyen terme (la durée de l'enregistrement est d'environ une minute).

La cavité n'étant pas stabilisée en longueur, on constate une dérive de celle-ci ; c'est la raison pour laquelle la largeur de l'enregistrement est aussi importante.



- Figure II-7 - Schéma de l'installation.





- Figure II-8 - Enregistrement du battement de la raie $793 \mu\text{m}$ de H^{13}COOH
et de l'harmonique 5 d'un klystron 74-80 GHz.

BUS
LITE

• Par la suite lorsque nous avons voulu mesurer des raies d'intensité plus faible, nous nous sommes heurtés à des difficultés dues au faible niveau du signal recueilli. Dès lors, nous avons été amenés à choisir un récepteur plus adapté que le précédent.

Il est en fait composé de deux amplificateurs distincts de bande passante 1 MHz et 10 MHz accordables sur trois bandes de fréquence :

165 à 225 MHz	B.P. 10 MHz ou 1 MHz
471 à 823 MHz	B.P. 10 MHz ou 1 MHz
40 à 70 MHz	B.P. 6 MHz ou 1 MHz

La sensibilité de cet amplificateur est de l'ordre de 10 μ V.

Quelque soit le type d'amplificateur utilisé, la précision de la mesure est de 0,5 MHz à 1 MHz suivant le rang d'harmonique utilisé.

Une bonne stabilité du laser submillimétrique en amplitude nécessite un excellent réglage et une bonne stabilisation du laser à CO₂.

Pour cela les lasers submillimétrique et à CO₂ ont été placés sur une dalle de marbre qui repose elle-même sur huit chambres à air qui isolent l'ensemble des vibrations du bâtiment.

Si M est la masse de la dalle chargée, g l'accélération de la pesanteur, ω_0 la fréquence de résonance de vibration, R le rayon moyen des chambres, a celui de leur section, p_0 la pression à l'intérieur et N le nombre de chambres utilisées, on montre que^[133] :

$$Mg \approx 4\pi R p_0 a N \left(2 - \frac{g}{a\omega_0^2} \right)^{1/2}$$

Cette équation se simplifie quand l'écrasement des chambres sous le poids de la dalle modifie leur diamètre d'environ 10 % :

$$Np_0 aR \approx 1,8 Mg$$

et
$$\omega_0^2 \approx \frac{g}{1,8 a}$$

en prenant a = 8 cm, R = 15 cm, on obtient une pression de 150 g/cm² et une fréquence de résonance $\omega_0 \sim 0,8$ Hz. Cette fréquence de résonance très basse permet le filtrage des vibrations mécaniques.

- Chapitre III -

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Dans le premier chapitre, nous avons proposé un modèle simple permettant de rendre compte de l'émission laser. La première partie de ce nouveau chapitre consiste à comparer les résultats expérimentaux et théoriques. Nous particulariserons ensuite le problème à quelques molécules et notamment au cas de la molécule d'acide formique.

1) CARACTERISTIQUES DE L'EMISSION LASER

• La première constatation que nous pouvons faire, et nous en avons déjà fait la remarque dans le premier chapitre, est le faible taux de conversion du rayonnement de pompe en rayonnement submillimétrique.

La limite supérieure de conversion d'une puissance $IR P_p$ à la fréquence ν_p en une émission FIR à la fréquence ν_{FIR} est donnée par [83] :

$$P_{FIR} = \frac{1}{2} \left(\frac{\nu_{FIR}}{\nu_p} \right) P_p \quad (1)$$

A $400 \mu m$, un laser à CO_2 de 3W opérant à $10 \mu m$ est donc susceptible de donner une puissance FIR de 37mW.

Expérimentalement, ce que nous recueillons n'est qu'environ le centième de cette valeur. Par exemple, pour l'une des raies les plus intenses de l'acide formique, $\lambda = 393,6 \mu m$, la puissance recueillie dans ces conditions n'est que de l'ordre de 0,2mW. Plusieurs hypothèses ont été formulées pour expliquer ceci : échauffement du gaz [55], absorption du rayonnement submillimétrique dans des états excités [84], faible absorption de la radiation de pompe [85].

Il ne faut pas non plus oublier les pertes subies par le rayonnement de pompe le long du trajet qui l'amène à la cavité submillimétrique et dont la somme n'est certainement pas négligeable. Parmi celles-ci, nous pouvons citer principalement :

- les pertes par réflexion sur les lentilles,
- les pertes au niveau des trous de couplage,
- les pertes au niveau des miroirs de la cavité.

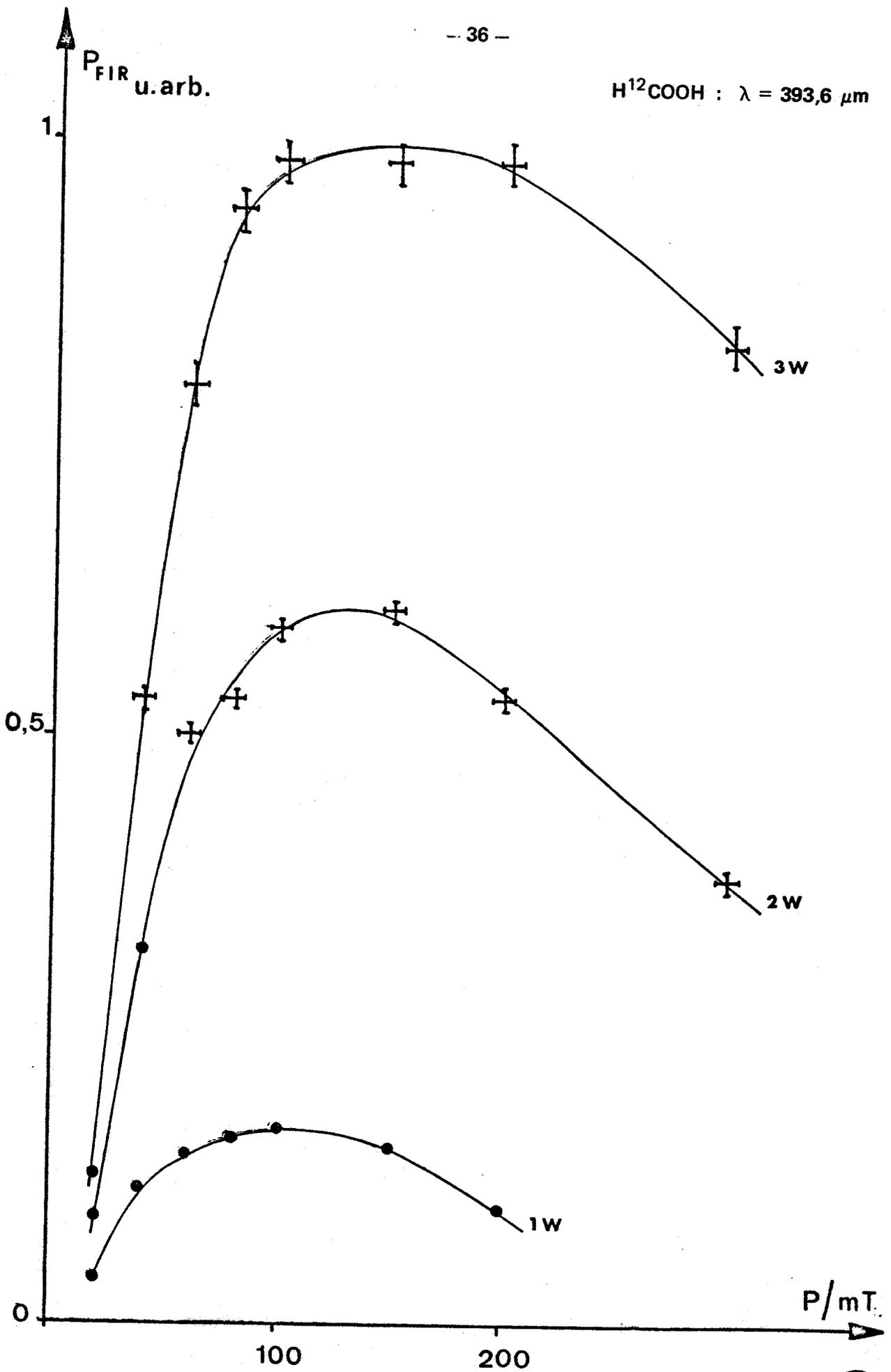
- Nous avons relevé la puissance de sortie du laser submillimétrique à l'aide du détecteur pyroélectrique en fonction de la pression pour différentes puissances de pompe (Fig. III-1,2). La puissance submillimétrique croît avec la pression, passe par un maximum puis décroît jusqu'à s'annuler.

- Nous avons également tracé les courbes donnant cette fois la puissance submillimétrique en fonction de la puissance de pompe pour une pression donnée (Fig. III-3,4). Ces courbes font nettement apparaître l'importance des phénomènes de saturation qui deviennent prépondérants pour des pressions inférieures à 50 m Torr.

Il est cependant à noter qu'en faisant varier la puissance du laser CO_2 , nous avons modifié chaque fois l'étendue du faisceau IR et par conséquent modifié à chaque fois le volume du gaz pompé ce qui peut rendre délicat la comparaison des différentes courbes.

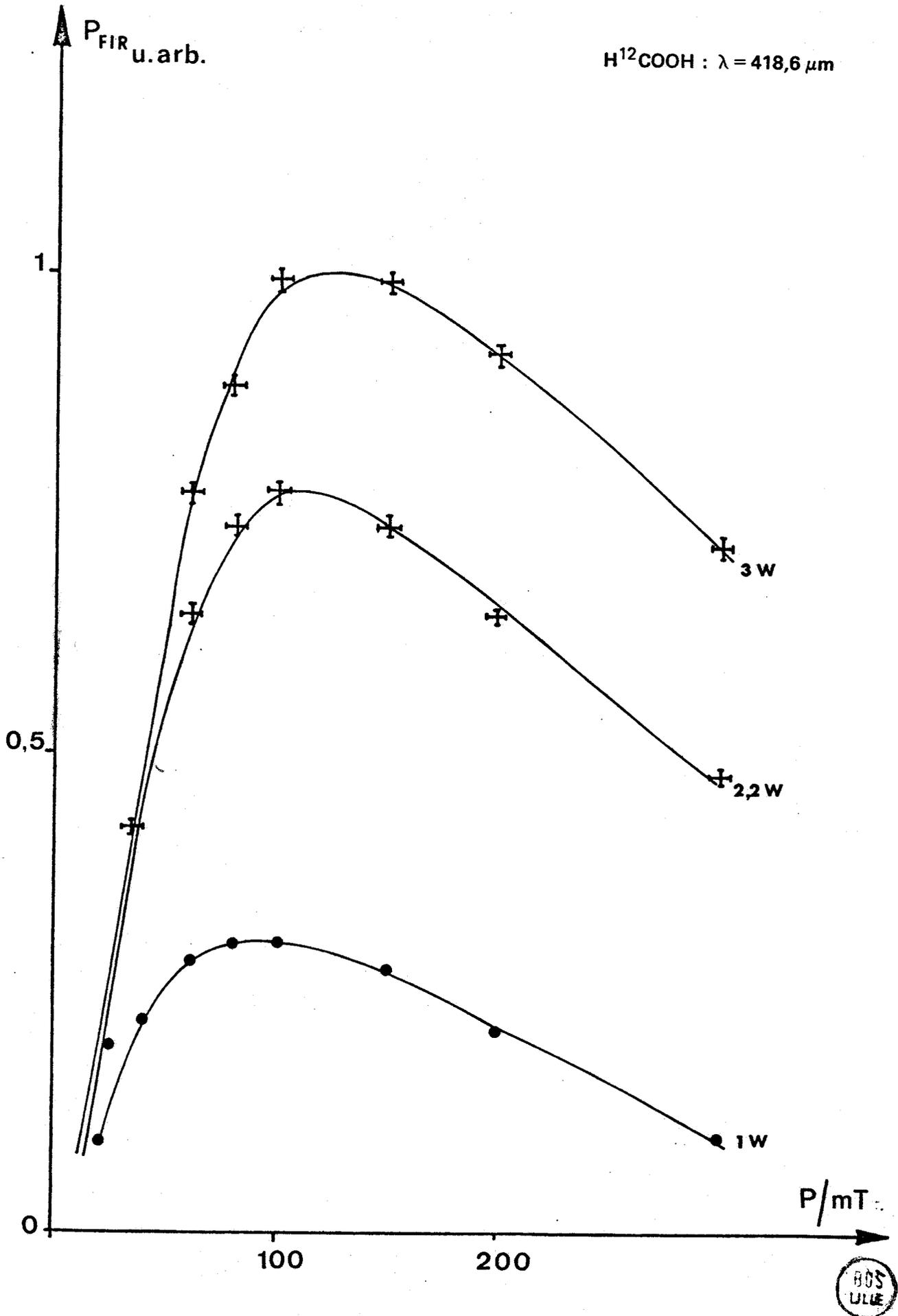
Le modèle théorique développé au premier chapitre, quoique très simplifié, rend compte assez bien de ces résultats expérimentaux.

$H^{12}COOH : \lambda = 393,6 \mu m$



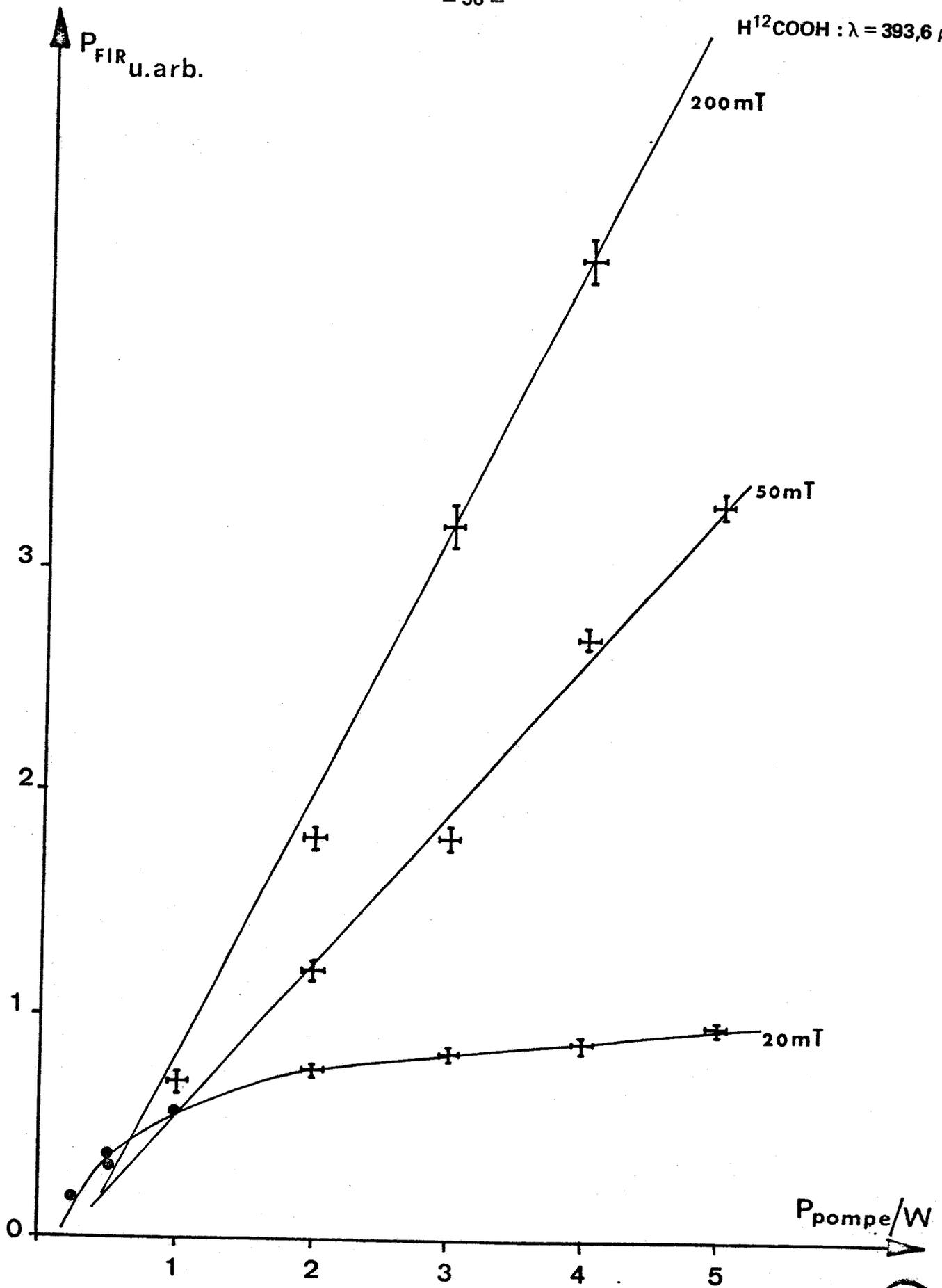
- Figure III-1 - Puissance submillimétrique émise en fonction de la pression pour une puissance de pompe donnée.





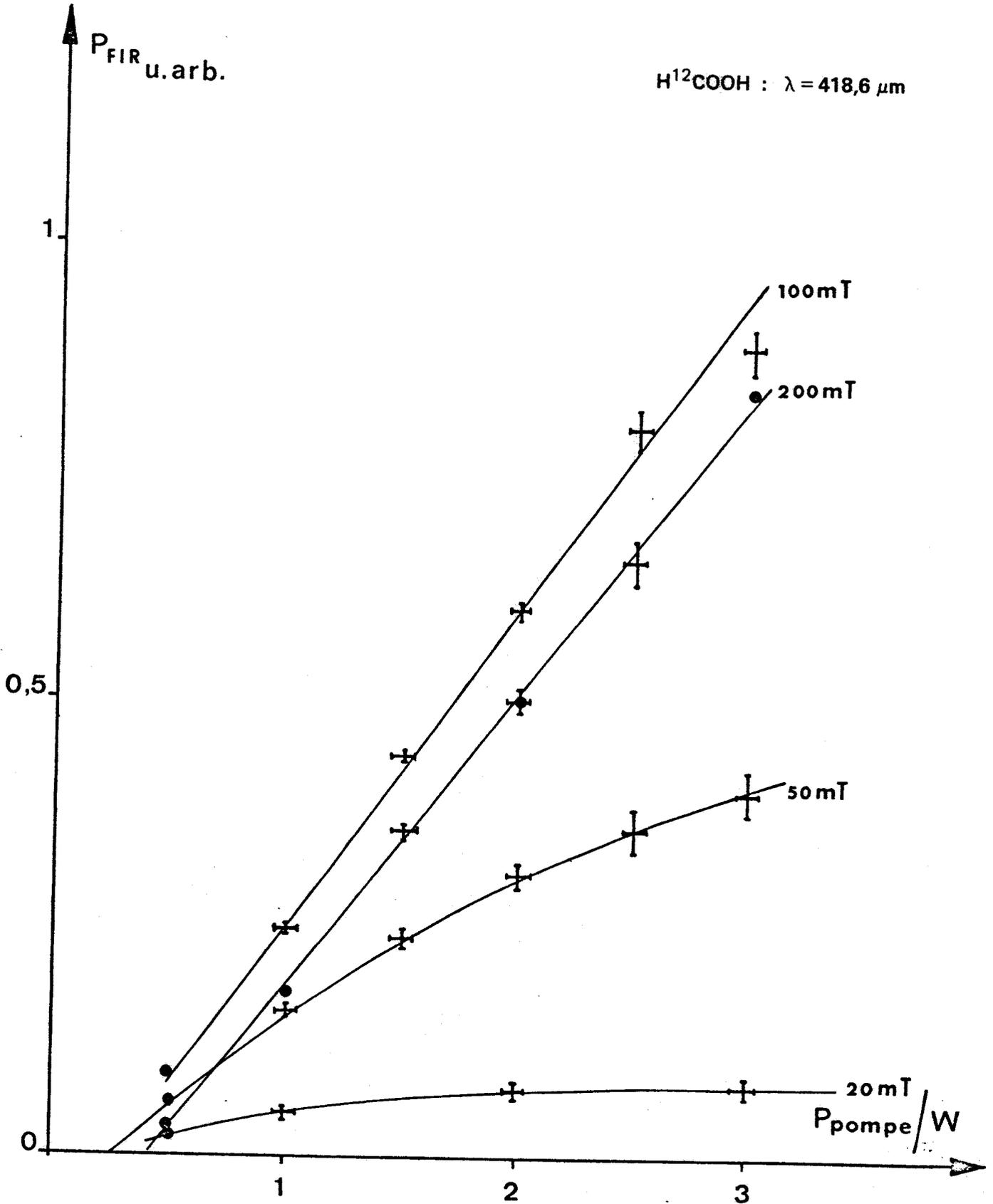
- Figure III-2 - Puissance submillimétrique émise en fonction de la pression pour une puissance de pompe donnée.

$H^{12}COOH : \lambda = 393,6 \mu m$



- Figure III-3 - Puissance submillimétrique émise en fonction de la puissance de pompe pour une pression donnée.





- Figure III-4 - Puissance submillimétrique émise en fonction de la puissance de pompe pour une pression donnée.



II) MESURE PRECISE DES FREQUENCES D'EMISSION DU LASER A ACIDE FORMIQUE

- Les seules mesures dont nous disposions au début de cette étude concernaient les lasers submillimétriques H_2O , HCN , D_2O et CH_3OH .

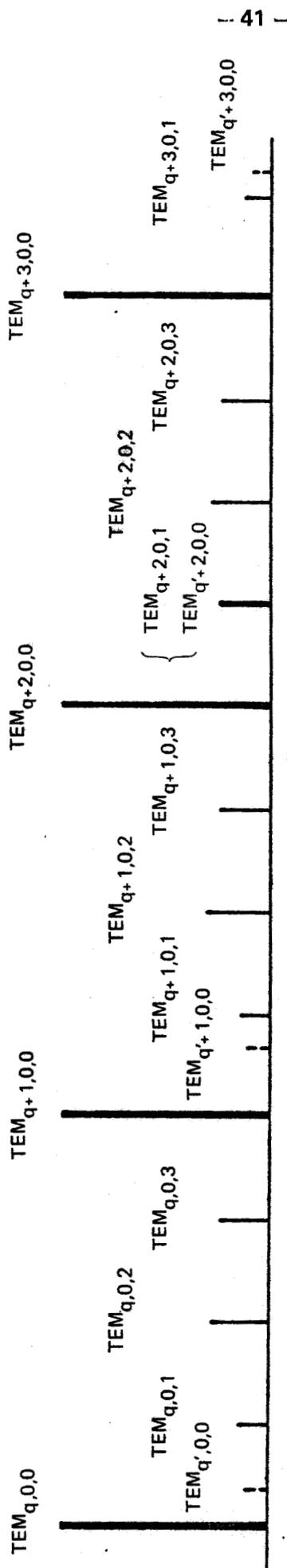
Des détecteurs à pointes ou des diodes Schottky beaucoup moins fragiles que les précédents sont alors utilisés pour réaliser le battement entre la fréquence submillimétrique et la fréquence de référence [97, 103].

En ce qui concerne l'acide formique, les mesures de longueurs d'onde dont nous disposions étaient imprécises, l'erreur atteignant le micron. De plus il existait de nombreux désaccords entre les différentes publications notamment en ce qui concernait l'attribution des raies de pompe. Comme l'identification de ce laser nous paraissait possible, nous avons repris systématiquement les mesures des raies de H^{12}COOH .

A la fin de cette étude, H.E. Radford [96] nous a communiqué ses propres résultats (9 raies) concernant cette molécule. Ceux-ci sont en excellent accord avec les nôtres ainsi qu'avec les résultats de G. Kramer [96 bis] (2 raies). L'écart le plus important entre deux mesures d'une même raie étant de 1,6 MHz.

- Nous avons regroupé dans le tableau I les fréquences d'émission continue du laser à acide formique mesurées à l'aide du dispositif décrit précédemment (Chapitre II, §.3). Entre 380 et 1 200 GHz, 29 raies sont ainsi cataloguées. Parmi celles-ci, 18 ont été mesurées avec précision, l'erreur ne dépassant pas alors 0,5 à 1 MHz [47, 48]. Six raies qui correspondent au travail de S.F. Duybko [49] n'ont pas été observées, peut être la puissance de pompe utilisée était-elle trop faible ?

- Au cours de ce travail, l'étude systématique de l'interférogramme de la cavité nous a été très utile. On s'aperçoit que certaines résonances, au lieu de rester équidistantes les unes des autres, se déplacent dans le diagramme (Fig. III-5). On a ainsi parfois observé la superposition de 2, ou même 3, systèmes de résonance mettant ainsi en évidence plusieurs émissions submillimétriques excitées par la même raie IR. Nous verrons que souvent ce sont des cascades d'émissions primaires (Fig. III-6, 7) qui, en dépeuplant le niveau supérieur, en faveur du niveau de rotation adjacent, pourront engendrer entre



— Figure III-5 — Interférogramme des raies 742,6 μm et 786,2 μm (9,6 μm R(40)) de l'acide formique H^12COOH .

- interférogramme de la raie la plus intense (742,6 μm),
- ... interférogramme de la raie la moins intense (786,2 μm).



- Tableau I - Mesure précise des fréquences
du laser à acide formique.

Raie de pompe	Longueur d'onde	Fréquence FIR	Pression	Intensité relative	Polarisation
9 P 20 [49]	254.5 [49]				
9 P 30 [49]	278.5				
9 R 4	302.3	991 776.9	80	Med	//
10 R 22 [49]	311.0				
9 R 12	336	—	250	Wk	
9 R 18	393.6	761 607.6	100	St	//
9 R 42	396	—	60	Wk	
9 P 26 [49]	405.0				
9 R 18	405.6	739 161.0 [96]			
9 R 22	418.6	716 155.8	100	St	//
9 R 6 [49]	421.0				
9 R 22	432.1	693 788.5	60	Wk	
9 R 20	432.6	692 949.5	80	St	//
9 P 16 *	438	—	60	Wk	
9 R 20	445.9	672 335.5	80	Wk	
9 R 22	446.5	671 419.5 [96]			
9 R 16	446.9	670 867.2	100	Wk	
9 R 38	458.5	653 822.2	60	Med	⊥
9 R 28	513.0	584 388.2	60	Med	//
9 P 16	515.2	581 930.3	100	Wk	
9 P 16	533.7	561 748.6	40	Wk	
9 R 28	534	—	60	Wk	
9 R 22	580.4	516 538.7	60	Wk	
9 P 38 [49]	582.0				
9 R 30	669.5	447 765.0	100	Wk	//
9 R 40	742.6	403 721.6	40	Wk	//
9 R 24	744.0	402 919.6	60	Wk	//
9 R 24	761 [77]				
9 R 40	786.2	381 336.9	10	Wk	

* Les conditions expérimentales rendent incertaine l'attribution de la raie de pompe.

La pression indiquée correspond à la pression correspondant au maximum de l'émission submillimétrique.



ce dernier et le suivant une inversion de population pouvant donner lieu à son tour, à une émission stimulée. Les erreurs rencontrées dans les différentes publications concernant $H^{12}COOH$ ont pour cause principale ces "cascades". Il faut sans doute y ajouter le fait que plusieurs émissions submillimétriques séparées par moins de 1 GHz sont pompées par des raies IR voisines.

• Nous avons également fait figuré dans le tableau I, la polarisation relative des rayonnements FIR et IR. Il ne fut pas toujours possible de la déterminer étant donné que l'analyseur rudimentaire employé, construit au Laboratoire par juxtaposition de fils de cuivre $1/100^{i\text{ème}}$ mm entourés d'une gaine de soie, présentait une forte absorption dans les deux directions de polarisation ce qui laissait un doute pour les raies de faible intensité.

Dans le cas simple des molécules du type toupie symétrique, cette information est une donnée importante car elle nous apporte certaines règles de sélection [57, 74] que nous avons résumées dans le tableau suivant.

Transition de pompe	Branche Q $\Delta J = 0$	Branche R ou P $\Delta J = \mp 1$
Polarisation relative :		
<u>Parallèle</u>	Branche Q	Branche R ou P
<u>Perpendiculaire</u>	Branche R ou P	Branche Q

En ce qui concerne l'acide formique qui est une toupie asymétrique, les choses sont beaucoup plus complexes et ce tableau ne peut être utilisé que pour en vérifier les résultats.

III) MISE EN EVIDENCE D'UN EFFET LASER POUR DE NOUVELLES MOLECULES

• Nous avons naturellement essayé de travailler ensuite avec différentes substitutions isotopiques de la molécule d'acide formique étudiées en microonde dans le Laboratoire [135]. Le tableau suivant résume les centres de bande IR concernant les formes isotopiques $H^{12}COOH$, $HCOOD$ et $DCOOD$. A notre connaissance, les centres de bande relatifs à $H^{13}COOH$ n'ont pas encore été calculés.

cm^{-1}	$HCOOH$ [136]	$HCOOD$ [136]	$DCOOD$ [137]
ν_4 (CH Bend)	1 307.0	1 247	945
ν_5 (OH Bend) (D)	1 223.0	972.2	1 040
ν_6 (CO Str)	1 105.4	1 177.7	1 171
ν_8 (CH Wag)	1 033.4	1 010.8	873

Nous avons effectivement observé de nouvelles raies lasers résumées dans le tableau II pour $DCOOD$, dans le tableau III pour $HCOOD$ et dans le tableau IV pour $H^{13}COOH$. A l'exception de ce dernier cas, toutes les mesures sont obtenues par déplacement du miroir mobile de l'interféromètre, il leur correspond donc une erreur de l'ordre de $1 \mu m$.

Dans le Laboratoire sont également développées des études microonde concernant le formaldéhyde et différentes substitutions isotopiques [138].

Raie de pompe	Longueur d'onde	Pression	Intensité relative
10 R 24	305	100	Med
10 R 40	349	70	Med
10 R 12	381	60	Med
10 P 8	492	40	Wk
10 P 34	526	100	Wk
10 R 26	569	100	St
10 R 20	790	50	Wk
9 P 16	937	60	Wk

- Tableau II - Laser DCOOD

Raie de pompe	Longueur d'onde	Pression	Intensité relative
10 P 36	462	100	Med
10 R 32	925	35	Wk

- Tableau III - Laser HCOOD

Raie de pompe	Longueur d'onde	Fréquence FIR	Pression	Intensité relative
9 P 16	260	—	200	Wk
9 P 6	313	—	100	Wk
9 R 22	448.5	668 383.6	250	Med
10 R 46 *	480	—	80	Wk
9 P 12	788.9	380 004.0	100	Med
9 R 30	1 030.4	290 953.8	65	Wk

- Tableau IV - Laser H¹³COOH

* Les conditions expérimentales rendent incertaine l'attribution de la raie de pompe.



Le tableau suivant résume les centres de bande IR des formes deutérées de H_2CO .

cm^{-1}	H_2CO	HD CO	D_2CO
ν_6	1249.08	1041	989.2519
ν_4	1167.21	1074	938.0345
ν_3			1105.7

Un effet laser a déjà été mis en évidence pour H_2CO excité par une décharge électrique [36].

Le tableau V résume les raies obtenues pour HD CO et D_2CO entre 195 μm et 753 μm .

• Le trimère cyclique du formaldéhyde $(H_2CO)_3$ présente une bande d'absorption très importante dans la région 9,6 μm - 10,6 μm . Nous avons également observé pour cette molécule de nombreuses raies dont les longueurs d'onde sont résumées dans le tableau VI. Un laser plus puissant permettrait d'augmenter ce spectre qui apparaît comme très riche.

IV) IDENTIFICATION DU LASER A ACIDE FORMIQUE

• Les mesures précises faites systématiquement pour la molécule $H^{12}COOH$ ont permis l'identification du laser à acide formique. Il n'est pas question ici de développer la totalité des calculs relatifs à ce problème qui devient alors un sujet de spectroscopie moléculaire.

Gaz	Raie de pompe	Longueur d'onde	Pression	Intensité relative
D ₂ CO	9 R 14	233	30	Wk
	9 R 24	245	35	Med
	10 P 8	279	35	Wk
	9 P 32 *	{ 733 408673.8 MHz	40	Wk
	9 R 32	{ 753 398299.6 MHz	40	Wk
	HD CO	9 R 26	195	80
	9 P 8	196	80	Wk

- Tableau V -

Gaz	Raie de pompe	Longueur d'onde	Pression	Intensité relative
(H ₂ CO) ₃	9 R 30	384	100	Wk
	10 P 44	433	100	Wk
	9 R 22	460	100	Wk
	10 P 40	512	80	Wk
	10 R 22	619	40	Wk
	10 P 34	680	70	Wk
	9 R 16	696	35	Wk
	9 R 32	712	45	Wk
	10 P 18	750	50	Wk
	9 P 32 *	815	50	Wk
	9 R 26	890	40	Wk
	9 R 20	891	40	Wk
	9 R 24	{ 949 315928.6 MHz	—	—



- Tableau VI -

L'étude des spectres microondes des états vibrationnels excités ν_6 et ν_8 [129] associée aux mesures précises des transitions submillimétriques permettent l'identification d'une grande partie des transitions mesurées.

Cette identification se trouve grandement facilitée par la découverte et l'étude systématique de raies pompées par la même raie IR. Ce sont bien souvent des cascades de l'émission submillimétrique primaire (Fig. III-6, 7). Nous avons mis en évidence cinq cascades sur les raies $742,6 \mu\text{m}$ (R(40) $9,6 \mu\text{m}$) ; $513,0 \mu\text{m}$ (9 R(28) $9,6 \mu\text{m}$) ; $418,6 \mu\text{m}$ (R(22) $9,6 \mu\text{m}$) ; $432,6 \mu\text{m}$ (R(20) $9,6 \mu\text{m}$).

Les transitions FIR sont du type R_a et pour la plupart attribuées à l'état ν_6 dont le centre de bande a été ainsi calculé à $1104,8 \text{cm}^{-1}$. Une seule raie, $533,7$ (P(16) $9,6 \mu\text{m}$), a été attribuée à l'état ν_8 , résultat que nous devons prendre avec prudence étant donné que nous n'avons identifié qu'une raie de cet état. Cinq raies n'ont pas encore été identifiées :

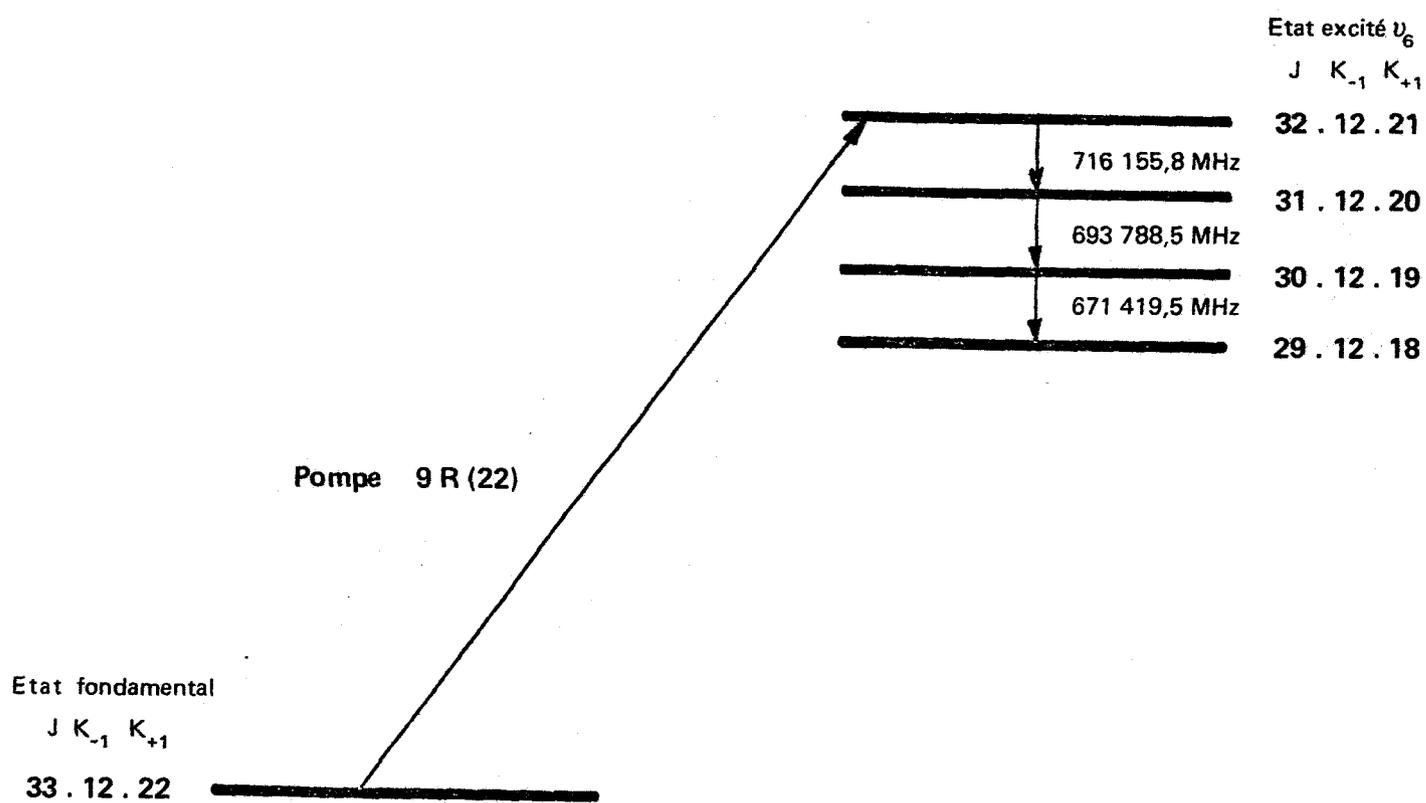
9,6 μm	R(42)	$\lambda = 396 \mu\text{m}$	
	R(30)	$\lambda = 669,5 \mu\text{m}$	$\nu = 447\,765,0 \text{ MHz}$
	R(16)	$\lambda = 446,9 \mu\text{m}$	$\nu = 670\,867,2 \text{ MHz}$
	R(12)	$\lambda = 336 \mu\text{m}$	
	P(16) ?	$\lambda = 438 \mu\text{m}$	

Pour cette dernière, l'attribution de la raie de pompe est plus douteuse à cause de difficultés expérimentales. Nous avons rassemblé dans le tableau VII, l'ensemble des résultats obtenus.

Pompe	Laser H ¹² COOH					
	μm	Fréquence Mhz	Absorption		Emission	
			Fond J _{K-1} K ₊₁	ν_6 J _{K-1} K ₊₁	ν_6 J _{K-1} K ₊₁	ν_6 J _{K-1} K ₊₁
9 R (42)	396	—	—	—	—	—
9 R (40)	742,6	403 721,6	19. 3.17 → 18. 3.16	18. 3.16 → 17. 3.15		
" "	786,2	381 336,9	"	17. 3.15 → 16. 3.14		
9 R (38)	458,5	653 822,2	30. 2.28 → 30. 1.29	30. 1.29 → 29. 1.28		
9 R (30)	669,5	447 765,0	—	—		
9 R (28)	513,0	584 388,2	27. 5.23 → 26. 5.22	26. 5.22 → 25. 5.21		
" "	534	—	"	25. 5.21 → 24. 5.20		
9 R (24)	744,0	402 919,6	17. 9. 9 → 18. 8.10	18. 8.10 → 17. 8. 9		
9 R (22)	418,6	716 155,8	33.12.22 → 32.12.21	32.12.21 → 31.12.20		
" "	432,1	693 788,5	"	31.12.20 → 30.12.19		
" "	446,5	671 419,5	"	30.12.19 → 29.12.18		
" "	580,4	516 538,7	23. 6.18 → 23. 5.19	23. 5.19 → 22. 5.18		
9 R (20)	432,6	692 949,5	34. 0.34 → 33. 0.33	33. 0.33 → 32. 0.32		
" "	445,9	672 335,5	"	32. 0.32 → 31. 0.31		
9 R (18)	393,6	761 607,6	35. 9.27 → 34. 9.26	34. 9.26 → 33. 9.25		
" "	405,6	739 161,0	"	33. 9.25 → 32. 9.24		
9 R (16)	446,9	670 867,2	—	—		
9 R (12)	336	—	—	—		
9 R (4)	302,3	991 776,9	45. 6.40 → 44. 6.39	44. 6.39 → 43. 6.38		
9 P (16)	515,2	581 930,3	26.13.13 → 26.12.14	26.12.14 → 25.12.13		
			Fond	ν_8	ν_8	ν_8
9 P (16)	533,7	561 748,6	24. 7.18 → 25. 7.19	25. 7.19 → 24. 7.18		
9 P (16) ?	438	—	?	?		

BUS
VILLE

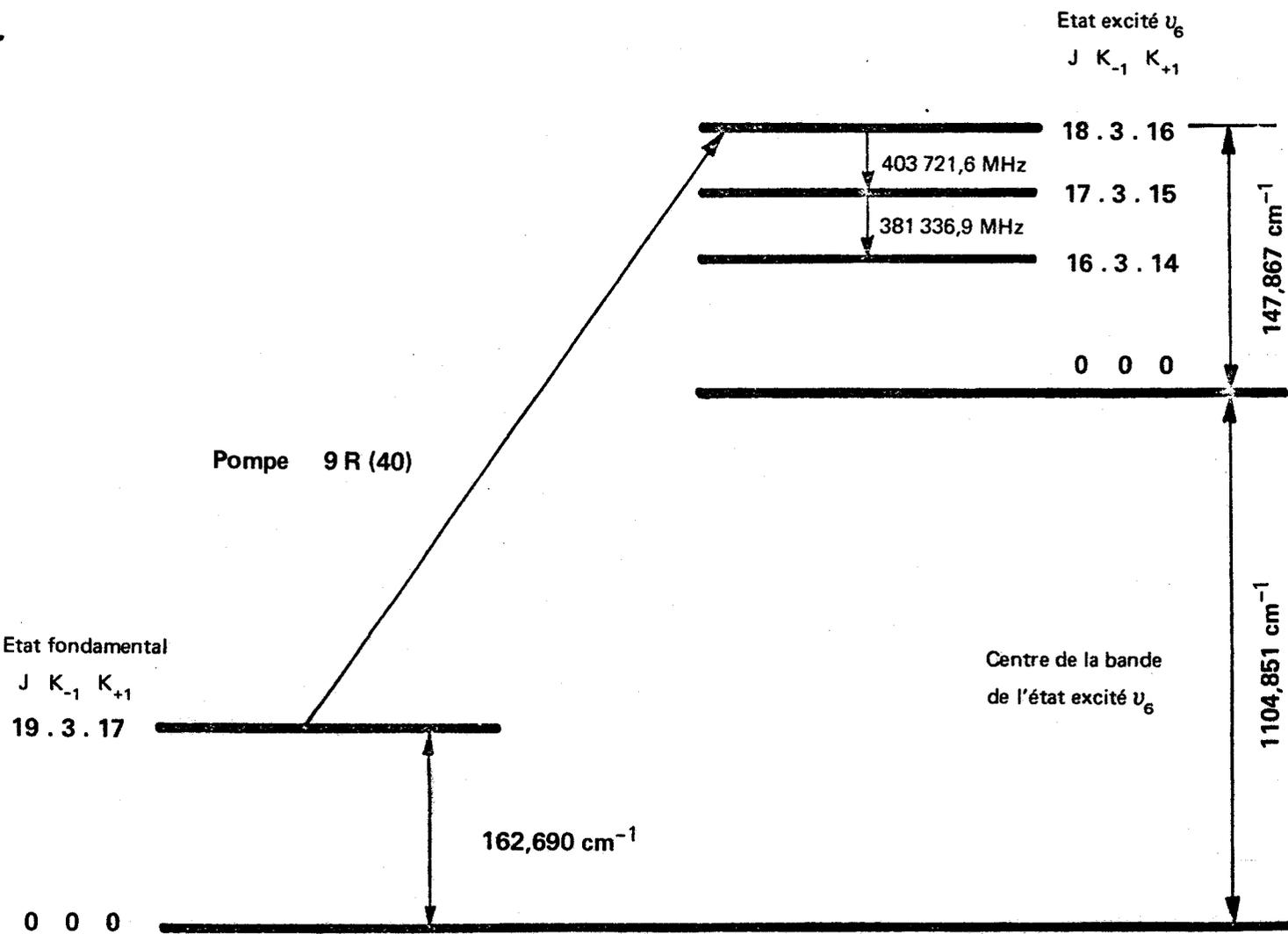
- Tableau VII -



- Figure III-6 - Raies laser $H^{12}COOH$:

418,6 μm ; 432,1 μm ; 446,5 μm .





- Figure III-7 - Raies laser H^{12}COOH :

742,6 μm ; 786,2 μm .

- CONCLUSION -

Nous avons construit un laser submillimétrique optiquement pompé constitué d'une cavité semi-confocale dont nous avons montré la stabilité. Ce laser utilisable sur un large domaine de fréquence délivre une puissance de sortie continue de l'ordre du milliwatt (par exemple $\lambda = 393,6 \mu\text{m}$ de H^{12}COOH).

La métrologie submillimétrique mise en place associée aux études microondes développées dans le Laboratoire, nous ont permis de proposer une identification pour le cas particulier de la molécule du type toupie asymétrique H^{12}COOH . Nous avons ainsi attribué 16 raies à l'état ν_6 , une à l'état ν_8 , cinq autres restant non identifiées, la plupart faute de mesure précise.

Nous avons pour la première fois montré que les substitutions isotopiques deutérées du formaldéhyde, le trioxane, les substitutions isotopiques deutérées et en ^{13}C de l'acide formique pouvaient également "laser". Nous avons ainsi relevé entre $195 \mu\text{m}$ et $1030 \mu\text{m}$, 40 raies que nous n'avons pour la plupart que grossièrement mesurées étant donné que peu d'entre elles étaient susceptibles d'être identifiées dans l'immédiat, exception faite de D_2CO dont l'identification est en cours.

Un certain nombre de manipulations peuvent dès à présent être envisagées dans des domaines très divers.

Les premières concernent l'amélioration du laser actuel. Il est possible de remplacer le laser de pompe actuel par un autre plus puissant ou par un laser haute pression. Il est également possible d'améliorer la métrologie submillimétrique, le dispositif actuel permettant des mesures aisées jusqu'à 1000 GHz , au delà ces dernières s'avèrent plus difficiles.

Nous envisageons également d'essayer de faire laser de nouvelles molécules ainsi que de développer des lasers submillimétriques guidés.

D'autres manipulations sont encore en préparation : absorption saturée, spectrométrie par jet.

Un autre type d'étude relatif aux phénomènes de relaxation, aux problèmes de chocs, de mélanges de gaz, des manipulations de double irradiation peut être aussi entrepris. Il permettrait de mieux connaître le mécanisme de pompage optique (de l'acide formique en particulier).

- BIBLIOGRAPHIE -

LASERS SUBMILLIMÉTRIQUES A DECHARGE

Molécules

He-Ne

- 1 - Gas maser operation at wavelengths out to 28 microns
R.A. Mc Farlane and al.
Quantum Electronics Vol.3, New York Colombia Press, p 573-1964.
- 2 - CW optical maser action up to 133 μm in neon discharge.
C.K.N Patel, W.L. Faust and al.
Procc. I.E.E.E. Vol.32, p 713, june 1964.
- 3 - Neon gas maser lines at 68,329 microns and 85,047 microns
R.A. Mc Farlane, W.L. Faust, C.K. Patel, CG. Garrett.
Procc. I.E.E.E. 52, p 318, 1964.
- 4 - Laser action up to 57, 355 microns in gaseous discharges
(Ne, He-Ne).
C.K. Patel, W.L. Faust, R.A. Farlane, C.G. Garrett.
Appl. Phys. Lett. 4, p 18, 1964.

H₂O

- 5 - Single wavelength operation of a pulsed water vapor laser.
W.Q. Jeffers.
Appl. Phys. Lett. 11, p 178, 1967.
- 6 - A stimulate emission source at 0,34 millimeter wavelength.
H.A. Gebbie and al.
Nature. p 685, 16 may 1964.
- 7 - Absolute frequency measurements of the 118,6 μm water
vapor laser transition.
L. Frenkel, T. Sullivan and al.
Appl. Phys. Lett. Vol.11, p 344, 1 dec. 1967.

- 8 - Identification of the water vapor laser lines.
W.S. Benedict.
Appl. Phys. Lett. Vol.12, n° 5, p 170, 1 march 1968.
- 9 - Molecular level parameters and proposed identifications
for CW water vapor laser.
M.A. Pollack, W.J. Tomlinson.
Appl. Phys. Lett. Vol.12 n° 5, p 173, 1 march 1968.
- 10 - Relaxation phenomena in the water vapor laser.
W.Q. Jeffers, P.D. Coleman.
Appl. Phys. Lett. Vol.13 n° 8, p 250, 15 oct. 1968.
- 11 - A pulsed Brewster window water vapor laser operating
between 20 and 120 μm .
C.J. Johnson.
I.E.E.E. Vol. QE4 n°10, p 701, oct. 1968.
- 12 - Correlation effects in H_2O and D_2O laser transitions.
D.P. Akitt, W.Q. Jeffers.
J. Appl. Phys. Vol.40 n°1, p 429, jan. 1969
- 13 - A single line, FIR water laser.
G.D. Downey, D.W. Robinson
Chem. Phys. Lett. Vol. 24, p 108, 1974
- 14 - Continuous wave submillimeter oscillation in H_2O , D_2O
and CH_3CN .
W.M. Mueller, G.T. Flesher.
Appl. Phys. Lett. Vol.8, p 217, 1966.
- 15 - Submillimeter gas laser.
G.T. Flesher, W. M. Mueller.
Procc. I.E.E.E. Vol.54, p 543, 1966.
- 16 - FIR laser gain resulting from rotational perturbations.
M.A. Pollack.
I.E.E.E. Vol QE5 n°12, dec. 1969.
- 17 - The water vapor laser.
W.S. Benedict, M.A. Pollack, W.J. Tomlinson.
I.E.E.E. Vol. QE5 n° 2, p 108, feb. 1969.

HCN

- 18 - High power operation of pulsed H₂O laser.
R.A. Mc Farlane, L.H. Fretz.
Appl. Phys. Lett. Vol.14, p 385, 15 june 1969.
- 19 - Excitation mechanism of the H₂O laser.
Appl. Phys. Lett. Vol.19, p 510, dec. 1971.
J.P. Pichamuthu and al.
- 20 - Excitation processes and relaxation rates in the pulsed H₂O laser.
W.J. Sarjeant and al.
Appl. Opt. Vol.11, p 735, april 1972.
- 21 - Stimulated emission in the band spectrum of nitrogene.
L.E.S. Mathias, J.T. Parker.
Appl. Phys. Lett. Vol.3, p 16, 1963.
- 22 - Stimulated emission up to 0,538 mm wavelength from cyanic compounds.
H. Steffen, J. Steffen, J.F. Moser, F.K. Kneubühl.
Phys. Lett. Vol.20 n°1, p 20, 15 jan. 1966.
- CH₃CN ; C₆H₅CN ; CH₃SCN ; C₂H₅OCN ; NH₂CN ;
BrCN ; ICN.
- 23 - On the explanation of the so called CN laser.
D.R. Lide, A.G. Maki.
Appl. Phys. Lett. Vol.11 n°2, p 62, 15 july 1967.
- 24 - Assignment of some DCN and HCN laser lines.
A.G. Maki.
Appl. Phys. Lett. Vol.12 n°4, p 122, 15 feb. 1968.
- 25 - Absolute frequency measurements of new CW DCN submilli-
meter laser lines.
L.O. Hocker, A. Javan.
Appl. Phys. Lett. Vol.12 n°4, p 124, 15 feb. 1968.
-
- 26 - C.W. Gain Characteristics of the 890 GHz HCM laser line.
V.J. Corcoran and al.
I.E.E.E. J. Quant. Electronics, p 292, june 1969.

- 27 - The CW gain characteristics of several gas mixtures at 337 μm .
O.M. Stafsudd, Y.C. Yeh.
I.E.E.E. Vol. QE5, n°7, p 377, july 1969.
- 28 - Lois d'échelle pour la conception optimale des lasers HCN (337 μm) continus utilisant l'effet de guide d'onde.
P. Belland. Thèse de Doctorat d'état. Paris VI. nov. 1975.
- SO₂
H₂S
OCS
- 29 - New interpretation of the FIR SO₂ laser spectrum.
G. Steenbeckeliers, J. Bellet.
J. Appl. Phys. Vol.46 n°6, p 2620, june 1975.
- 30 - SO₂ submillimeter laser generating at 0,141 and 0,193 mm.
S.F. Dyubko.
J.E.T.P. Lett. Vol.1 p 320, 1968.
- 31 - SO₂ submillimeter laser.
T.M. Hard.
Appl. Phys. Lett. Vol.14, p 130, 1969.
- 32 - FIR lasing in H₂S, OCS and SO₂.
J.C. Hassler, P.D. Coleman.
Appl. Phys. Lett. Vol.14 n°4, p 135, 15 feb. 1969.
- 33 - Assignment of the FIR SO₂ laser lines.
G. Hubner and al.
Appl. Phys. Lett. Vol.18, p 511, june 1971.
- HF, HCl
HBr
- 34 - FIR laser emission in gas discharges containing baron trihalides.
D.P. Akitt, J.T. Yardley.
I.E.E.E. Vol. QE6 n°2, feb. 1970.
- NH₃
- 35 - Laser emission in amonia.
D.P. Akitt, C.F. Wittig.
J. Appl. Phys. Vol.40 n°2, p 902, feb. 1969.
- H₂CO
- 36 - FIR laser oscillations from H₂CO.
Y. Horiuchi, A. Murai.
I.E.E.E. J. Quant. Electronics, p 547, sept. 1976.

D₂O

- 37 - Resonator interferometry of pulsed submillimeter wave lasers.
H. Steffen, F.K. Kneubühl.
I.E.E.E. Vol. QE4 n°12, dec. 1968.
- 38 - Stimulated emission in the FIR from water vapor and deuterium oxide discharges.
L.E.S. Mathias, A. Crocker.
Phys. Lett. 13. p 35. 1964.
- 39 - The FIR stimulated emission spectrum of D₂O.
W.Q. Jeffers, P.D. Coleman.
Procc. I.E.E.E. 55, p 1222, 1967.

LASERS SUBMILLIMETRIQUES OPTIQUEMENT POMPES EN CAVITES

Molécules

a) *Fonctionnement continu.*

Réalisations expérimentales, mesures

- | | |
|--|--|
| CH_3OH | <p>40 - Low threshold CW submillimeter and millimeter wave laser action in CO_2 laser pumped $\text{C}_2\text{H}_4\text{F}_2$, $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2$ and CH_3OH.
D.T. Hodges, R.D. Reel, D.H. Barker.
I.E.E.E. J. Quant. Electronics. p 1159. dec. 1973.</p> <p>41 - CW submillimeter laser action in optically pumped methyl fluoride, methyl alcohol and vinyl chloride gases.
T.Y. Chang, T.J. Bridges, E.G. Burkhardt.
Appl. Phys. Lett. Vol.17 n°6, p 249, 15 sept. 1970.</p> <p>42 - Stark effect applicable to optically pumped FIR laser.
P.C. Claspy, K.P. Koo.
I.E.E.E. J. Quant. Electronics. p 647. oct. 1976.</p> |
| CH_3I | <p>43 - Submillimeter laser emission of CH_3I molecules excited by CO_2 laser radiation.
S.F. Dyubko, V.A. Svich, L.D. Fesenko.
Opt. Spectrosc. Vol.37 n°1. p 118, july 1974.</p> |
| NH_3
pompé par
H_2O | <p>44 - CW laser action at 81,5 and 263,4 μm in optically pumped ammonia gas.
T.Y. Chang, T.J. Bridges, E.G. Burkhardt.
Appl. Phys. Lett. Vol.17 n°9, p 357, 1 nov. 1970.</p> <p>45 - CW submillimeter laser generation in optically pumped Stark-tuned NH_3.
H.R. Fetterman, H.R. Schlossberg, C.D. Parker.
Appl. Phys. Lett. Vol.23 n°12, p 685, 15 dec. 1973.</p> |

- HF
pompé par
laser HF
- 46 - Anisotropic ultrahigh gain emission observed in rotational transitions in optically pumped HF gas.
N. Skribianowitz, I.P. Herman, R.M. Osgood and al.
Appl. Phys. Lett. Vol.20 n°11, june 1972.
- HCOOH
- 47 - Mesure précise des émissions continues du laser submillimétrique à acide formique.
D. Dangoisse, A. Deldalle, J.P. Splingard, J. Bellet
C.R. Accad. Sc. Paris, t. 283, Série B, 13 sept. 1976.
- 48 - Accurate measurements of CW optically pumped FIR laser lines of formic acid molecule and its isotopic species. $H^{13}COOH$, $HCOOD$, $DCOOD$.
A. Deldalle, D. Dangoisse, J.P. Splingard, J. Bellet.
A paraître dans Optics Communications.
- 49 - Submillimeter laser using formic acid vapor pumped with carbon dioxide laser.
S.F. Dyubko, V.A. Svich, L.D. Fesenko.
Sov. J. Quant. Electron. n°3 p 446, 1974.
- D_2CO , $HDCO$
 $(H_2CO)_3$
- 50 - CW Optically pumped laser action in D_2CO , $HDCO$, $(H_2CO)_3$.
D. Dangoisse, A. Deldalle, J.P. Splingard, J. Bellet.
A paraître dans Journal of Quantum electronics.
- $C_2H_4F_2$, $C_2H_2F_2$; C_2H_3Cl ; CH_3F
- Théorie
- gaz mono-
atomique
- 51 - Theory of an optically pumped gas laser.
J.J. Healy, T.F. Morse.
J. Quant. Spectrosc. Radia. Transfer. Vol.13, p 253, 1973.
- CH_3OH
- 52 - The optically pumped FIR laser : Rate equations and diagnostic experiments.
J.O. Henningsen, H.G. Jensen
I.E.E.E. Vol.QE11 n°6, june 1975, p 248.

NH₃

- 53 - On the transverse mode in an optically pumped FIR NH₃ laser.
N. Yamanaha, Y. Homma, A. Tanaka, and al.
Jap. J. appl. Phys. Vol.13 n°5, p 843, may 1974.

HCOOH

- 54 - Pump saturation in molecular FIR lasers.
C.O. Weiss.
I.E.E.E. Vol.QE12 n°10, p 580, oct. 1976.
- 55 - Vibrational relaxation in the HCOOH FIR laser.
C.O. Weiss, G. Kramer.
Appl. Phys. n°9, p 175, 1976.

b) Fonctionnement pulsé.

Réalisations expérimentales, mesures.

CH₃F

- 56 - Characteristics of a 30 kW peak 496 μm methyl fluoride laser.
F. Brown, S.R. Horman, A. Palewsky.
Opt. Commun. Vol.9, n°1, p 28 sept. 1973.
- 57 - Laser action at 452, 496 and 541 μm in optically pumped CH₃F.
T.Y. Chang, T.J. Bridges.
Opt. Commun. Vol.1 n°9, p 423, april 1970.
- 58 - FIR superradiant laser action in methyl fluoride.
D.E. Evans, L.E. Sharp.
Appl. Phys. Lett. Vol.26 n°11, p 630, 1 june 1975.
- 59 - Tunable FIR methyl fluoride laser using transverse optical pumping.
F. Brown, J. Kronheim, E. Silver.
Appl. Phys. Lett. Vol.25 n°7, p 394, 1 oct. 1974.
- 60 - Intense superradiant emission at 496 μm from optically pumped methyl fluoride.
T.A. De Temple, T.K. Plant, P.D. Ccleman.
Appl. Phys. Lett. Vol.22 n°12, p 644, 15 june 1973.

- 61 - Millimeter and submillimeter wave laser action in symmetric top molecules optically pumped via parallel absorption bands.
T.Y. Chang, J.D. Mc. Gee.
Appl. Phys. Lett. Vol.19 n°4, p 103, 15 aug. 1971.
- 62 - Submillimeter lasers optically pumped off resonance.
H.R. Fetterman.
Opt. Commun. Vol.6 n°2, p 156, oct. 1972.
- HCOOH
- 63 - New optically pumped FIR lasers.
T.K. Plant, P.D. Coleman, T.A. De Temple.
I.E.E.E. Vol.QE9, p 962, sept. 1973.
- 64 - New submillimeter laser lines in optically pumped gas molecules.
R.J. Wagner, A.J. Zelano, L.H. Ngai.
Opt. Commun. Vol.8 n°1, p 46, may 1973.
- CH₃CN
- 65 - Millimeter and submillimeter wave laser action in symmetric top molecules optically pumped via perpendicular absorption bands.
T.Y. Chang, J.D. Mc Gee.
I.E.E.E. J. Quant. Electronics, p 62, jan. 1976.
- OCS
- 66 - Optically pumped vibrational transition laser in OCS.
H.R. Schlossberg.
Appl. Phys. Lett. Vol.26 n°6, p 316, 15 march 1975.
- SF₆
- 67 - Optically pumped 15,90 μ m SF₆ laser.
W.E. Barch, H.R. Fetterman.
Opt. Commun. Vol.15 n°3, p 358, nov./dec. 1975.
- 68 - Laser induced infrared fluorescence : thermal heating, mass diffusion and collisional relaxation in SF₆.
R.D. Bates, J.T. Knudtson, G.W. Flynn.
J. Chem. Phys. Vol.57 n°10, p 4174, 15 nov. 1972.

D₂O

- 69 - Optical pumping and tunable laser spectroscopy of the ν_2 band of D₂O.
F. Feilmann, R.L. Sheffield, J.R. Leite and al.
Appl. Phys. Lett. Vol.26 n°1, p 19, jan. 1975.
- 70 - FIR superradiant laser action in heavy water.
D.E. Evans, L.E. Sharp, W.A. Peebles, G. Taylor.
Opt. Commun. Vol.18 n°4, p 479, sept. 1976.

CH₃Cl ; CH₃OH ; CH₃Br ; CH₃CCN ; CH₃I ; NH₃ ;
CH₃CHF₂ ; CH₃CF₃ ; CH₃CH₂F ; C₂H₄(OH)₂ ;
CH₃OCH₃ ; CH₃NH₂ ; ¹³CH₃F ; CH₃CCN ; C₂H₅F ;
C₂H₄F₂ ; C₂H₃F₃ ; C₂H₆O ; C₂H₆O₂.

Théorie.

CH₃F

- 71 - Effects of buffer gases on an optically pumped CH₃F FIR laser.
T.Y. Chang, C. Lin.
J. Opt. Soc. Am. Vol.66 n°4, p 362, april 1976.
- 72 - High power optically pumped FIR laser.
F. Brown.
Inf. Phys. Vol.16 p 171, 1976.
- 73 - Pulsed operation of an optically FIR molecular laser.
H.J.A. Bluysen, R.E. Mc. Intosch and al.
I.E.E.E. Vol. QE11, n°7, p 341, july 1975.
- 74 - Optically pumped submillimeter wave Sources.
T.Y. Chang.
I.E.E.E. Vol.MTT 22 n°12, p 983, dec. 1974.

CH₃I

- 75 - Assignment of submillimeter laser lines in CH₃I.
G. Grasser.
Opt. Commun. Vol.14 n°1, p 67, may 1975.

CH₃Br

- 76 - Rotational analysis of CH₃Br ν_6 perpendicular band through FIR laser lines.
J.C. Deroche, C. Betrencourt-Stirneman.
Molecular Physics 1976.

LASERS SUBMILLIMETRIQUES OPTIQUEMENT POMPES GUIDES

Molécules

a) *Fonctionnement continu.*

Réalisations expérimentales, mesures

- HCOOH 77 - New CW lines from a submillimeter waveguide laser.
H.E. Radford.
I.E.E.E. Vol.QE11 n°5, p 213, may 1975.
- CH₃CN 78 - Optically pumped FIR and millimeter waveguide lasers.
A. Tanaka, A. Tanimoto, N. Murata, M. Yamanaka.
Japan. J. Appl. Phys. Vol.13 n°9, p 1491, 1974.
- CH₃OH 79 - Mode properties of optically pumped infrared waveguide lasers.
R.A. Wood, N. Brignall, C.R. Pidgeon, F. Al. Berkdan.
Inf. Phys. Vol.16, p 201, 1976.
- 80 - New FIR laser lines from CO₂ laser pumped CH₃OH gas by using a copper waveguide cavity.
A. Tanaka, M. Yamanaka, H. Yashinaga.
I.E.E.E. J. of Quant. Electronics, p 853, oct. 1975.
- 81 - FIR frequency synthesis with stabilized CO₂ lasers : accurate measurements of the water vapor and methyl alcohol laser frequency.
F.R. Petersen, K.M. Evenson, D.A. Jennings and coll.
I.E.E.E. Vol.QE11 n°10, p 838, oct. 1975.
- 2 - Waveguide laser for the FIR pumped by a CO₂ laser.
D.T. Hodges, T.S. Hartwick.
Appl. Phys. Lett. Vol.23 n°5, p 252, sept. 1976.

H_2O ; $C_2H_2F_2$; NH_3 ; C_2H_3Cl ; C_2H_3CN ;
 CH_3NH_2 ; CH_3CH_2F ; CH_2CHCN ; CH_2CHCl ; CH_3Cl .

Théorie

CH_3OH
 CH_3F

83 - Efficient high power operation of the CW FIR waveguide laser.

D.T. Hodges, F.B. Foote, R.D. Reel.

Appl. Phys. Lett. Vol.29 n°10, p 662, 15 nov. 1976.

CH_3F

84 - Continuous wave CH_3F waveguide laser at 497 μm theory and experiments.

T.A. De Temple, E.J. Danielewicz.

I.E.E.E. Vol. QE12 n°1, p 40, jan. 1976.

85 - Basic physical mechanisms determining performance of the CH_3F laser.

D.T. Hodges, J.R. Tucker, T.S. Hartwick.

Inf. Phys. Vol.16, p 175, 1976.

86 - Pump absorption and saturation in the CH_3F 496 μm laser.

D.T. Hodges, J.R. Tucker.

Appl. Phys. Lett. Vol.27 n°12, p 667, 15 déc. 1975.

b) Fonctionnement pulsé.

Réalisations expérimentales, mesures

CH_3F

87 - High power optically pumped FIR lasers.

T.K. Plant, L.A. Newman.

I.E.E.E. Trans. Microwave Theo. and Tech, p 988, dec.1974.

88 - Configuration for high power pulse CH_3F 496 μm lasers.

T.K. Plant, T.A. De Temple.

J. Appl. Phys. Vol.47 n°7, p 3042, july 1976.

89 - A high intensity narrow bandwidth pulsed submillimeter laser for plasma diagnostics.

D.E. Evans, L.E. Sharp, W.A. Peebles, G. Taylor.

I.E.E.E. Vol. QE13 n°2, p 54, feb. 1977.

CH₃OH

90 - One watt FIR CH₃OH laser.

J.R. Izatt, L. Bean, G.F. Caudle.

Opt. Commun. Vol.44 n°4, p 385, aug. 1975.

NH₃ ; D₂O ; CH₃CN ; CH₃Cl ; CH₃Br.

Théorie

CH₃F

91 - Rate equations for an optically pumped FIR laser.

R.J. Temkins, D.R. Cohn.

Opt. Commun. Vol.16 n°2, p 213, feb. 1976.

92 - The waveguide laser : A review.

J.J. Degnan.

Appl. Phys. Vol.11, p 1, 1976.

TABLES DE FREQUENCES CONCERNANT LES
LASERS SUBMILLIMETRIQUES

- 93 - Table of laser lines in gases and vapors.
R. Beck, W. English, K. Gürs.
Springer. Series in Optical Sciences - New York 1976.
- 94 - Submillimeter laser wavelength tables.
M. Rosenbluh, R.J. Temkin, K.J. Batton.
Appl. Optics. Vol.15 n°11, nov. 1976, p 2635.
- 95 - Tabulation of optically pumped FIR laser lines and applications to atmospheric transmission.
J.J. Gallagher, M.D. Bleu, B. Beam, S. Perkowitz.
Inf. Phys. Vol.17 n°1, p 43, jan. 1977.
- 96 - Heterodyne measurements of submillimeter laser spectrometer frequencies.
H.E. Radford, F.R. Petersen, D.A. Jennings, J.A. Mucha.
I.E.E.E. Vol.QE13 n°3, p 92, march 1977.
- 96 bis - Frequencies of some optically pumped submillimeter laser lines.
G. Kramer, C.O. Weiss.
Appl. Phys. vol.10, p 187, 1976.

METROLOGIE DES LASERS SUBMILLIMETRIQUES

Molécules

- H₂O
- 97 - Absolute frequency measurement of the 220 μ m water vapor laser transition.
M.A. Pollack, L. Frenkel, T. Sullivan.
Phys. Lett. Vol.26 A n°8, p 381, march 1968.
- 98 - Absolute frequency measurement of the 28 and 78 μ m CW water vapor laser lines.
K.M. Evenson, J.S. Wells, L.M. Matarrese, L.B. Elwell.
Appl. Phys. Lett. Vol.16 n°4, p 159, feb. 1970.
- D₂O
- 99 - FIR frequency synthesis with stabilized CO₂ lasers : Accurate Measurements of the water vapor and Methyl alcohol laser frequencies.
F.R. Petersen, K.M. Evenson, D.A. Jennings.
I.E.E.E. Vol.QE11 n°10, p 838, oct. 1975.
- CH₃OH
- 100 - Submillimeter detection and mixing using Schottky diodes.
H.R. Fetterman, B.J. Clifton, P.E. Tannenwald, C.D. Parker.
Appl. Phys. Lett. Vol.24 n°2, p 70, jan. 1974.
- HCN
- 101 - Line narrowing in a phase locked laser.
R.E. Cupp, V.J. Corcoran, J.J. Gallagher.
I.E.E.E. Journal of Quantum Electronics, p 241, April 1976.
- 102 - Submillimeter detection using a Schottky diode with a long wire antenna.
K. Mizuno, R. Kuwahara, S. Ono.
Appl. Phys. Lett. Vol.26 n°11, p 605, june 1975.
- 103 - High order submillimeter mixing in point contact and Schottky diodes.
B.F.J. Zuidberg, A. Dymanus.
Appl. Phys. Lett. Vol.29 n°10, p 643, nov. 1976.
- 103 bis - Improved coupling to infrared whiskered diodes by use of antenna theory.
L.M. Matarrese, K.M. Evenson.
Applied Phys. Lett. vol.17 n°1, p 8, 1970.

RESONATEURS OPTIQUES

- 104 - Gain saturation and output power of optical masers.
W.W. Rigrod.
J. Appl. Phys. Vol.34 n°9, p 2602, sept. 1963.
- 105 - Infrared and optical masers.
A.L. Schawlow, C.H. Townes.
Phys. Rev. Vol.112 n°6, p 1940, 15 dec. 1958.
- 106 - The laser.
A. Yariv, J.P. Gordon.
Procc. of the I.E.E.E. vol.51 n°1, p 4, jan. 1963.
- 107 - Cours de D.E.A. à la faculté des Sciences de Lille, 1976.
J. Lemaire.
- 108 - Modes in a maser interferometer with curved and tilted mirrors.
A.G. Fox, T. Li.
Procc. of the I.E.E.E. Vol.51, p 80, jan. 1963.
- 109 - Resonant modes in a maser interferometer.
A.G. Fox, T. Li.
B.S.T.J. Vol.40, p 453, march 1961.
- 110 - Confocal multimode resonator for millimeter through optical wavelength masers.
G.D. Boyd, J.P. Gordon.
B.S.T.J. Vol.40, p 489, march 1961.
- 111 - Laser brems and resonators.
H. Kogelnik, T. Li.
Procc. of the I.E.E.E. Vol.54 n°10, p 1312, oct. 1966.
- 112 - Diffraction loss and selection of modes in maser resonators with circular mirrors.
T. Li.
B.S.T.J. Vol.44, p 917, may-june 1965.

- 113 - Generalized confocal resonator theory.
G.D. Boyd, H. Kogelnik.
B.S.T.J., Vol.41, p 1347, july 1962.
- 114 - Imaging of optical mode resonators with internal lenses.
H. Kogelnik.
B.S.T.J., Vol.44, p 455, march 1965.
- 115 - Equivalence relations among spherical mirror optical resonators.
J.P. Gordon, H. Kogelnik.
B.S.T.J., Vol.43 n°6, p 2873, nov. 1964.
- 116 - Principles of optics.
M. Born, E. Wolf, p 375, Pergamon Press.
- 117 - Proposed fiber cavities for optical masers.
E. Snitzer.
J. Appl. Phys. Vol.32 n°1, p 36, jan. 1961.
- 118 - Choice of mirror curvatures for gas laser cavities.
D.C. Sinclair.
Appl. Optics. Vol.3 n°9, p 1067, sept. 1964.
- 119 - Hybrid output mirror for optically pumped FIR lasers.
E.J. Danielewicz, T.K. Plant, T.A. De Temple.
Opt. Commun. Vol.13 n°4; p 366, april 1975.
- 120 - Variable metal mesh coupler for FIR lasers.
R. Ulrich, T.J. Bridges, M.A. Pollack.
Appl. Opt. Vol.9 n°11, p 2511, nov. 1970.
- 121 - Mode stability of lasers and periodic optical systems.
L.W. Casperson.
I.E.E.E. Vol.QE10, n°9, p 629, sept. 1974.
- 122 - The stability of modes in a laser resonator which contains an active medium.
L.W. Casperson, U. Ganiel.
I.E.E.E. Vol.QE13 n°2, feb. 1977.
- 123 - Finite aperture waveguide laser resonators.
J.J. Degnan, D.R. Hall.
I.E.E.E. Vol.QE9 n°9, p 901, sept. 1973.
- 124 - Coupling lasers in hollow waveguide laser resonators.
R.L. Abrams.
I.E.E.E. Vol.QE8 n°11, p 838, nov.1972.

D I V E R S

- 125 - Contribution à la réalisation d'un laser à anhydride carbonique de grande stabilité.
J. Houriez.
Thèse 3e Cycle, Lille, 1971.
- 126 - Microwave Spectroscopy.
C.H. Townes and A.L. Schawlow.
New-York, p 336 - 375, 1955.
- 127 - A 337 μ m HCN laser interferometer for plasma diagnostics.
N.R. Heckenberg.
J. Appl. Phys. vol.44 n°10, p 4522, oct. 1973.
- 128 - Résonance de Coriolis entre états vibrationnels excités des molécules du type asymétrique.
E. Willemot.
Thèse 3e Cycle, Lille, 1972.
- 129 - E. Willemot.
Congrès International de Tubinghen, mars 1977.
- 130 - Etude du spectre de rotation des isotopes deutérés de la molécule d'acide formique.
A. Deldalle.
Thèse 3e Cycle, Lille, 1969.
- 131 - Etude des spectres de rotations pures de la molécule d'acide formique. Cas d'une résonance de Coriolis entre états vibrationnels excités.
C. Samson.
Thèse d'Etat, Lille, 1971.
- 132 - Contribution à l'étude d'une cavité résonante du type Pérot-Fabry.
J.P. Splingard.
Rapport de D.E.A., Lille, 1975.
- 133 - Etude des phénomènes de diffusion de la lumière par spectroscopie Fabry-Pérot à haute résolution et grande sensibilité.
D. Beysens.
Revue de Physique Appliquée, Tome 8, p 175, juin 1973.

- 134 - Hole burning effects in He-Ne optical maser.
W.R. Bennet, JR.
Phys. Review vol.126, p 580, april 1962.
- 135 - E. Willemot.
A paraître.
- 136 - Are these two structural isomers of formic acid ?
I.C. Hisatsune, J. Heicklen.
Canadian J. Spect. 18, p 135, 1973.
- 137 - Infrared spectra and vibrational assignment of monomeric formic acid.
R.C. Millikan, K.S. Pitzer.
J. Chem. Phys. 27, p 1305, 1957.
- 138 - D. Dangoisse.
A paraître.

