

N° d'ordre 796

50376
1979
112

50376
1979
112

THESE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES
ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE SPECIALITE

par

BERNARD LEMOINE

*

SPECTROSCOPIE MICROONDE ET PROCESSUS D'EXCITATION

DU RADICAL HYDROXYLE DANS L'ETAT $V=1$

ETUDE AU LABORATOIRE ET RECHERCHE RADIOASTRONOMIQUE



Soutenue le 27 Novembre 1979 devant la Commission d'examen

Membres du Jury

M. R. WERTHEIMER	Président
M. G. JOURNEL	Rapporteur
M. NGUYEN QUANG RIEU	Examineur
M. J.L. DESTOMBES	Examineur
M. J. SCHAMPS	Membre invité

U. E. R. DE PHYSIQUE FONDAMENTALE

Ce travail a été effectué au sein du laboratoire de Spectroscopie Hertzienne de l'U.E.R. de Physique Fondamentale de Lille I, laboratoire associé au C.N.R.S. dirigé par Monsieur le Professeur R. WERTHEIMER, au sein d'une équipe animée par Monsieur G. JOURNEL. Je tiens à leur exprimer ici ma profonde gratitude pour la confiance qu'ils m'ont accordée.

Je remercie particulièrement Monsieur J.L. DESTOMBES et Madame C. DEMUYNCK qui sont à l'origine de ce travail, et qui en ont suivi les différentes étapes.

Je remercie également Monsieur NGUYEN-Q-RIEU et Monsieur SCHAMPS qui ont accepté de se joindre au jury.

J'exprime toute ma reconnaissance à toute l'équipe du laboratoire, en particulier à Messieurs R. BUSTREEL et N. IMOULOUDENE pour leur précieuse collaboration, ainsi qu'aux équipes de Bordeaux et Meudon, Messieurs A. BAUDRY et J. BRILLET, et Madame A.M. LE SQUEREN qui m'ont permis de mener à bien l'étude radioastronomique.

Que toute ma sympathie soit acquise à tous les membres du laboratoire, aux différents ateliers et services de l'U.E.R., à Monsieur M. RAFFAUD qui a reproduit les figures de ce mémoire, et à Madame P. PIENNE qui s'est chargée de la frappe du manuscrit.

S O M M A I R E

=====

INTRODUCTION	p. 0
 <u>PREMIER CHAPITRE : ETUDE SPECTROSCOPIQUE</u>	
I - ETUDE THEORIQUE.	p. 2
I-1 Introduction	p. 2
I-2 Structure des niveaux	p. 3
I-3 Calcul du spectre	p. 4
 II - ETUDE EXPERIMENTALE.	 p. 8
II - 1 Introduction	p. 8
II - 2 Production du radical OH	p. 8
II - 3 Description du spectromètre.	p. 11
 III - EXPLOITATION DES RESULTATS.	 p. 20
 <u>DEUXIEME CHAPITRE : RECHERCHE RADIOASTRONOMIQUE</u>	
I - GENERALITES.	p. 22
I - 1 Apports de la radioastronomie moléculaire	p. 22
I - 2 Observation de OH dans l'espace interstellaire.	p. 24
 II - OBSERVATION AU RADIOTELESCOPE DE NANCAY	 p. 30
II - 1 Principes généraux	p. 30
II - 2 Le radiotélescope de Nançay	p. 32
II - 3 Programme d'observation	p. 37
II - 4 Discussion	p. 39

TROISIEME CHAPITRE : PROCESSUS D'EXCITATION

I - ETUDE EXPERIMENTALE	p. 46
I - 1 Mise en évidence d'une inversion de population à l'intérieur du doublet Λ	p. 47
I - 2 Evolution du signal d'absorption en fonction de J	p. 55
I - 3 Mécanisme d'excitation	p. 58
II - INTERPRETATION	p. 60
II - 1 Cinétique chimique et répartition de l'énergie dans la réaction	p. 61
II - 2 Elaboration d'un modèle élémentaire	p. 63
II - 3 Discussion	p. 68
CONCLUSION	p. 70
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	p. 72

INTRODUCTION

Le développement de la radioastronomie moléculaire a été sans aucun doute à l'origine d'un nouvel essor de la spectroscopie microonde classique. En particulier la découverte dans le milieu interstellaire de molécules très instables dans les conditions terrestres a été une puissante motivation pour l'étude au laboratoire.

Il est clair que si la détection au laboratoire d'espèce très instables en vue de leur recherche en radioastronomie peut constituer un but en soi, elle présente également un intérêt certain du point de vue de la spectroscopie pure : la haute résolution de la spectroscopie microonde permet en effet, d'affiner les modèles théoriques qui ont été au départ établis pour rendre compte des spectres optiques à basse résolution. Enfin, les problèmes rencontrés en astrophysique ne se limitent pas à l'identification de spectres et un certain nombre d'observations (largeurs de raie anormales, effets "maser" et "antimaser" naturels) ne peuvent s'interpréter qu'à partir d'études de laboratoire.

Parmi les molécules détectées jusqu'ici, le radical hydroxyle OH joue un rôle tout à fait privilégié. D'une part ce radical est la première espèce moléculaire détectée en radioastronomie, et il est présent en grande abondance dans des types d'objets célestes très variés. D'autre part, il est à l'origine d'effets maser naturels particulièrement spectaculaires, tant par leur intensité que par la diversité de leurs caractéristiques.

L'étude au laboratoire de ce radical a été abordée depuis très longtemps et, comme en radioastronomie, c'est la première molécule instable à avoir été détectée en spectroscopie microonde. Cependant, les résultats acquis jusqu'à présent dans le domaine microonde se limitaient au niveau fondamental de vibration.

La première partie de ce travail est consacrée à l'étude spectroscopique du premier état excité de vibration : après de brefs rappels théoriques, nous présentons un calcul prévisionnel des fréquences des transitions à observer, effectué en utilisant simultanément toutes les données spectrales disponibles. Pour observer ces transitions, il a fallu mettre au point un spectromètre très sensible, bien adapté aux problèmes physico-chimiques liés à l'étude des radicaux libres. Après avoir décrit cet appareillage, nous présentons les mesures de fréquence d'un certain nombre de transitions. Celles-ci permettent de déterminer les constantes moléculaires et de prévoir les fréquences des transitions d'intérêt astrophysique, situées en dehors de la gamme de notre spectromètre.

Dans la seconde partie, nous décrivons le programme de recherches radioastronomiques que ces mesures nous ont permis de développer, en collaboration avec des radioastronomes de Bordeaux et Meudon, à la station radioastronomique de Nançay. La recherche des transitions hyperfines de l'état $v = 1, J = 3/2, {}^2\Pi_{3/2}$ a été effectuée dans un certain nombre de sources présentant une émission infrarouge à $2,8 \mu\text{m}$ susceptible d'exciter le premier état vibrationnel excité. Les résultats négatifs que nous avons enregistrés sont ensuite discutés.

La dernière partie de ce travail est consacrée à l'étude de processus d'excitation du radical OH dans l'état $v = 1$. Nous avons en effet, pu mettre en évidence, dans cet état vibrationnel, deux types d'excitation. D'une part, on observe une excitation rotationnelle, directement liée à la création du radical au cours de la réaction chimique. D'autre part, dans certaines conditions expérimentales, nous avons pu mettre en évidence une inversion de population, phénomène assez rare en spectroscopie microonde classique. A partir des observations dans différentes conditions expérimentales, nous proposons une interprétation basée sur une excitation par des collisions H-OH, et nous fixons une limite inférieure à la section efficace de collision.

PREMIER CHAPITRE

ETUDE SPECTROSCOPIQUE

I - ETUDE THEORIQUE

I - 1 INTRODUCTION

Le spectre des molécules diatomiques ayant été étudié depuis longtemps dans de nombreux ouvrages [VANVLECK, 1929, 1951] [HERZBERG, 1950] [HOUGEN, 1970], nous ne développerons pas de théorie complète. Les bases correspondant aux différents cas de Hund ne seront pas rappelées [HOUGEN, 1970] [MARLIERE, 1973] et nous nous intéresserons directement à la description du radical hydroxyle.

La notation normalisée des moments cinétiques utiles à la description de notre modèle est présentée sur le tableau (I).

Les mesures déduites des expériences de spectroscopie optique ne permettent généralement pas une description précise des énergies moléculaires. Les modèles théoriques élaborés pour interpréter ces résultats sont alors insuffisants pour rendre compte de la structure des niveaux auxquels la spectroscopie microonde donne accès avec une très bonne résolution.

Les données expérimentales actuellement disponibles correspondent à des transitions qui appartiennent à des domaines spectraux très différents.

- Transitions électroniques (ultraviolet)
[FURST, 1971]
- Transitions de rotation - vibration (infra-rouge proche)
[MAILLARD et al, 1976]
- Transitions de dédoublement Δ (microonde)
[DESTOMBES et al, 1977b]

Ces différents types de spectre peuvent être décrits en introduisant un certain nombre de constantes moléculaires, dont certaines ne sont en fait que des paramètres effectifs, dont la signification physique n'est pas toujours claire. Pour que ces constantes forment un ensemble

Les moments cinétiques dans la molécule diatomique
et leur notation normalisée

Opérateur	Nombre quantique associé au module	Valeur propre de la projection sur GZ (galiléen)	Valeur propre de la projection sur Gz axe internucléaire orienté pour avoir $\Lambda > 0$
Moment cinétique de rotation des noyaux \vec{R}	R	M_R	0
Moment cinétique orbital électronique \vec{L}	L	M_L	Λ
Moment cinétique total excluant les spins $\vec{R} + \vec{L} = \vec{N}$	N	M_N	Λ
Moment de spin électronique \vec{S}	S	M_S	Σ
Moment cinétique électronique $\vec{L} + \vec{S} = \vec{P}$	P	M_P	Ω
Moment cinétique total excluant les spins nucléaires $\vec{R} + \vec{L} + \vec{S} = \vec{J}$	J	M	Ω
Moment de spin nucléaire \vec{I}	I	M_I	Ω_I
Moment cinétique total \vec{F}	F	M_F	Ω_F

TABLEAU 1



cohérent et non corrélé, il faut développer un modèle moléculaire permettant de rendre compte simultanément de toutes les données spectroscopiques disponibles.

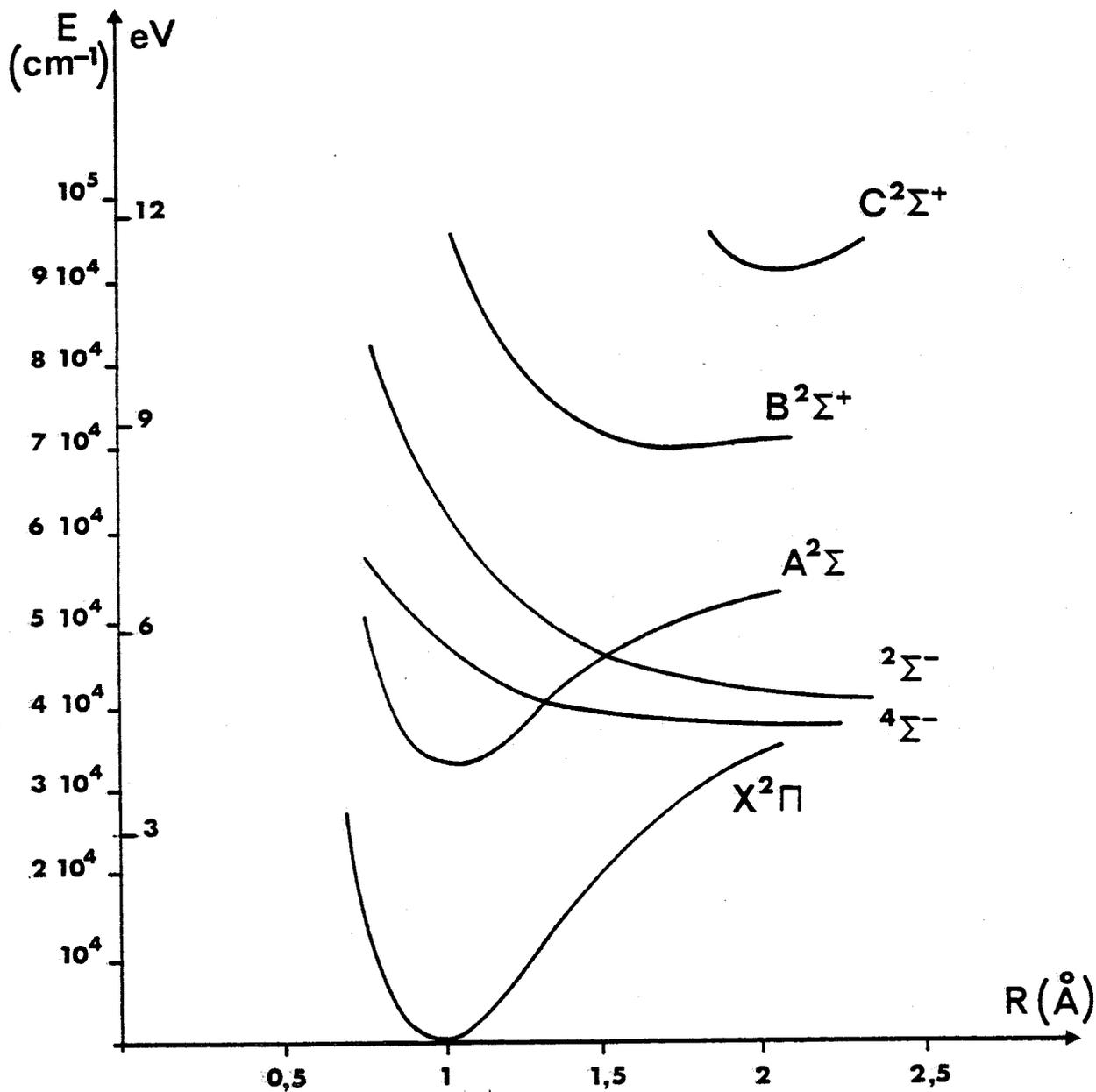
Un tel modèle, tout d'abord limité à l'état fondamental de vibration, a été développé dans le laboratoire [Destombes et al, 1977]. Une modification du programme de calcul a ensuite permis de prendre également en compte aussi bien les transitions de rotation - vibration qu'une bande de vibration d'une transition électronique, et de décrire ainsi la structure des niveaux de l'état $v = 1$ [Destombes, 1978].

I - 2 STRUCTURE DES NIVEAUX D'ENERGIE

L'état électronique fondamental de OH est un état ${}^2\Pi$ inversé ($\Lambda = 1$, $S = \frac{1}{2}$). Les ordres de grandeur relatifs du couplage spin-orbite et de rotation pure ($y = \frac{A}{B} = -7,5$) sont tels que pour les faibles valeurs de J , la structure des niveaux d'énergie correspond à un type de couplage intermédiaire entre les cas a et b de Hund, et qu'elle tend rapidement vers le cas b pour les valeurs de J plus élevées. Il est cependant plus commode de traiter le problème dans la base du cas a. Nous garderons donc la notation ${}^2\Pi_{1/2}$, ${}^2\Pi_{3/2}$ pour repérer les niveaux d'énergie de l'état fondamental.

L'état fondamental ${}^2\Pi$ est couplé aux états électroniques excités, essentiellement des états ${}^2\Sigma$ [fig. 1], et ces interactions donnent lieu au dédoublement Λ : chaque niveau de rotation est subdivisé en deux sous-niveaux de parités opposées. D'autre part, l'existence d'un spin nucléaire $I = \frac{1}{2}$ introduit une structure hyperfine qui scinde chaque niveau Λ en deux sous-niveaux de même parité.

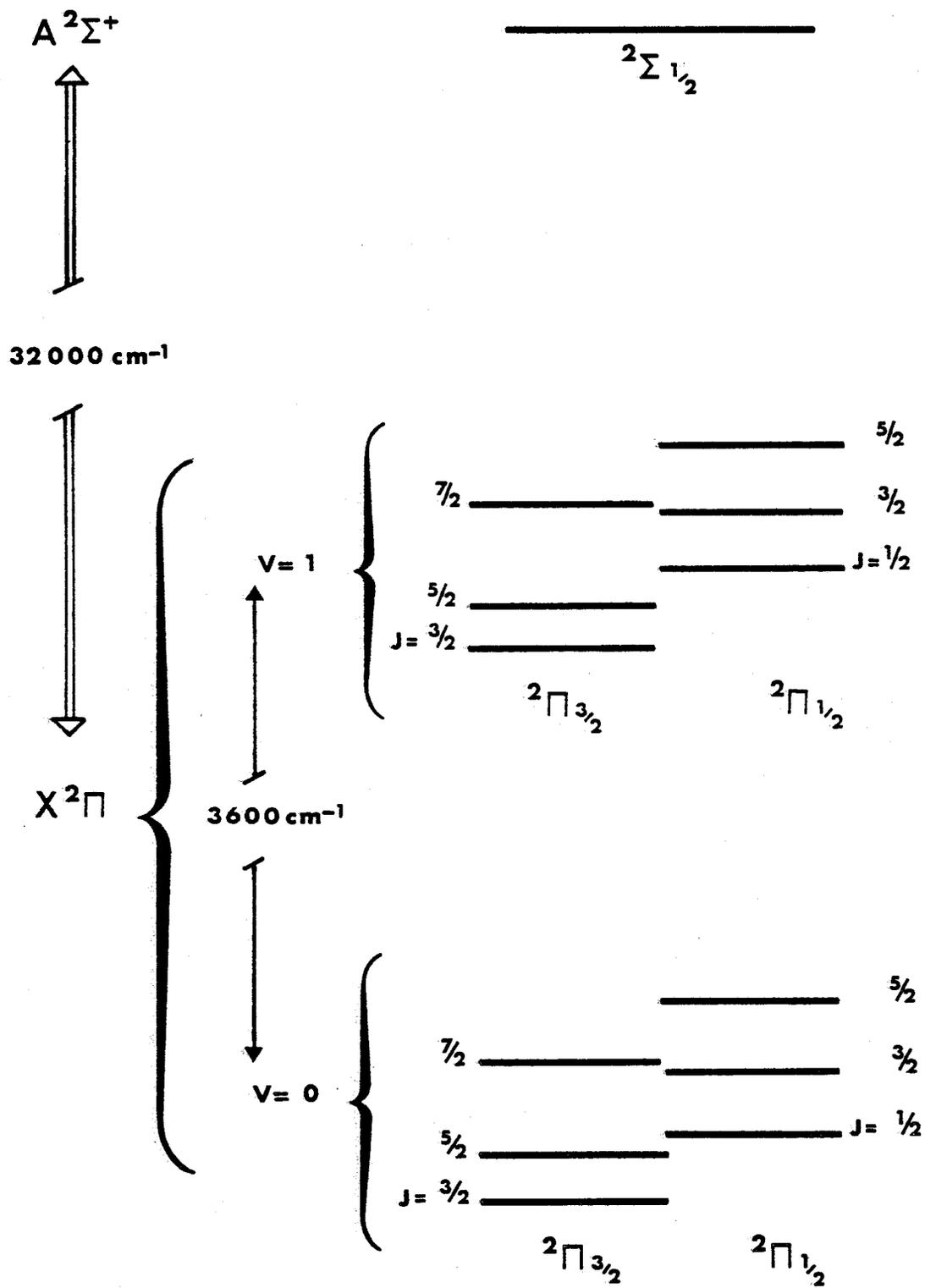
Le radical hydroxyle étant constitué de noyaux de faible masse atomique, sa constante de rotation est très élevée (≈ 500 GHz); et le spectre de rotation pure [fig. 2] est situé dans l'infra-rouge lointain. Certaines de ces transitions ont été mesurées par Ducas et al [1972].



Principaux états électroniques de OH

FIGURE 1





Structure rovibrationnelle de l'état $X^2\Pi$

FIGURE 2



Ce sont donc les transitions dipolaires électriques entre niveaux d'un doublet Λ qui constituent le spectre microonde observé au laboratoire. La structure hyperfine décompose chacune de ces transitions en quatre composantes (Fig. 3)

- Deux raies principales correspondant à $\Delta F = 0$ qui sont les plus intenses,
 - Deux raies satellites correspondant à $\Delta F = \pm 1$ d'intensité beaucoup plus faible et souvent difficiles à observer.
- Ce rapport d'intensité vaut environ 1/60 pour $J = 9/2$ et il décroît lorsque J augmente.

I - 3 CALCUL DU SPECTRE.

a) Forme du Hamiltonien.

Le Hamiltonien représentant l'énergie totale d'une molécule diatomique peut s'écrire sous la forme suivante : [Zare et al, 1973] [Van Vleck, 1951]

$$H = H_e + H_v + \vec{B}\vec{R}^2 + A\vec{L}\vec{S} + \gamma\vec{R}\vec{S} + H_{hfs}$$

où chaque terme représente un opérateur dont l'origine est précisée ci-dessous.

H_e représente l'énergie des électrons sans tenir compte de leur spin.

H_v représente le hamiltonien de vibration,

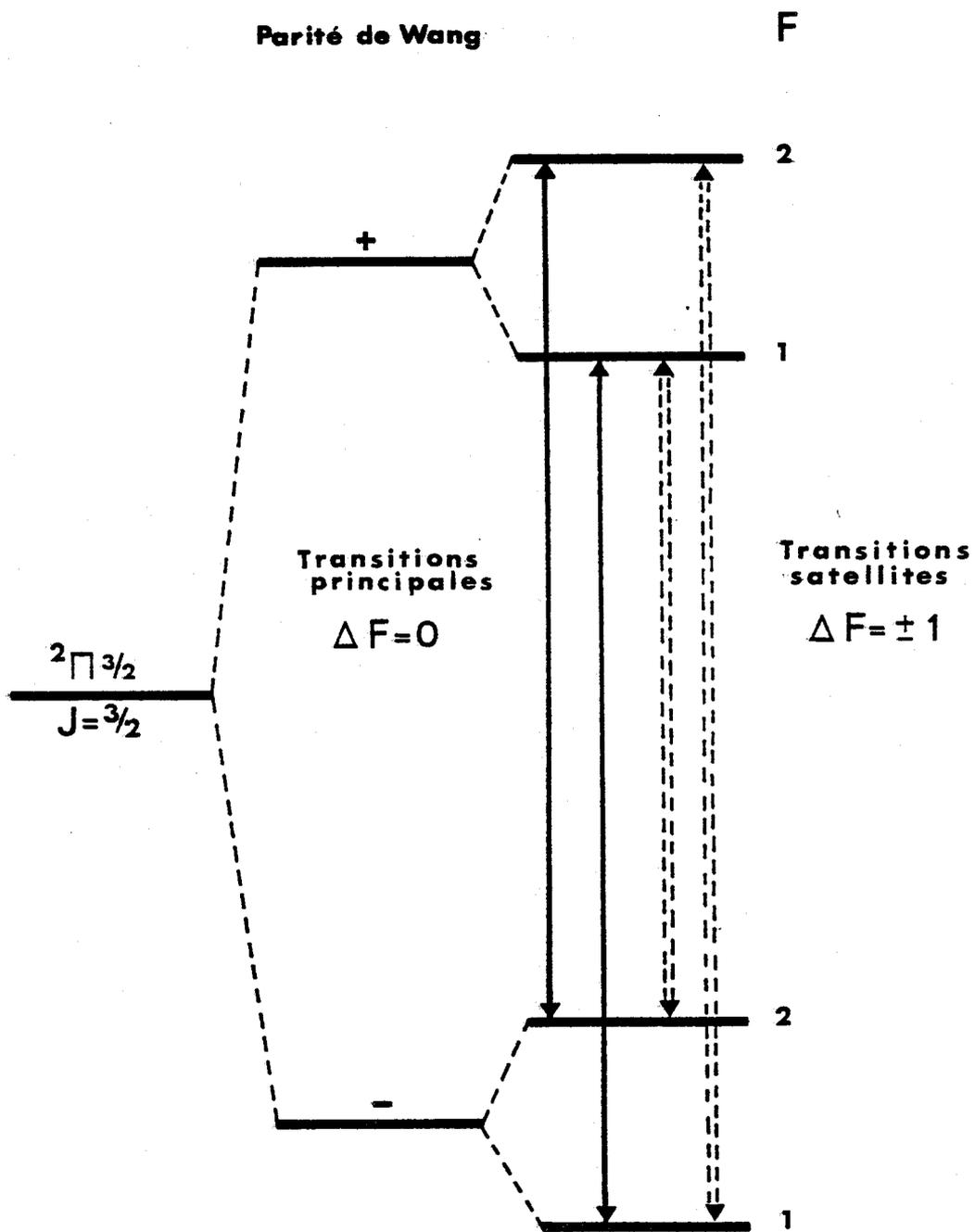
$\vec{B}\vec{R}^2$ représente le hamiltonien de rotation pure

$A\vec{L}\vec{S}$ est l'opérateur d'interaction spin orbite

$\gamma\vec{R}\vec{S}$ est l'opérateur d'interaction spin rotation

H_{hfs} est l'opérateur d'interaction magnétique hyperfine [Frosch et Foley, 1952]

Le hamiltonien est écrit dans la base du cas a symétrisée [Hund, 1927]. Les vecteurs de base sont des vecteurs propres de l'opérateur de symétrie σ_v et les niveaux d'énergie ont alors une parité bien définie [Hougen, 1970] [Zare et al, 1973].



Niveaux de structure hyperfine de l'état $2\pi_{3/2}$, $J = 3/2$

FIGURE 3



b) Choix de l'espace des états.

La base du cas a) choisie pour développer l'hamiltonien total est une base propre à la fois de H_e et H_v , notée $|E_e, \Lambda, v, J, \Omega, M\rangle$. La présence dans l'hamiltonien total des termes en BR^2 et ALS introduit un couplage entre les différents états propres de H_e , et ces interactions sont souvent prises en compte par un calcul de perturbation. Cependant, dans le cas de OH, les perturbations proviennent essentiellement de l'état $A^2\Sigma$, l'influence des autres états, situés beaucoup plus haut dans l'échelle des énergies, étant négligeable [Coxon, 1975]. Dans ces conditions, l'hypothèse du "perturbateur unique" paraît satisfaisante ; il est alors justifié de restreindre l'espace des états électroniques au sous-espace ($X^2\Pi - A^2\Sigma$) et de diagonaliser directement l'hamiltonien dans ce sous-espace [German et al, 1973], [Freund et al, 1972] [Veseth, 1972].

Par ailleurs, les paramètres moléculaires tels que B et A dépendent de la distance interatomique. Ce sont donc des opérateurs qui agissent dans l'espace des vibrations et qui introduisent dans l'hamiltonien des termes d'interaction entre niveaux de vibration, perturbations que l'on interprète en termes de distorsion centrifuge. Pour tenir compte de ces interactions qui mettent en jeu un grand nombre de niveaux, on effectue une transformation de Van Vleck qui rend l'hamiltonien diagonal jusqu'à un certain ordre dans le sous-espace $|v\rangle$.

Dans ces conditions, le hamiltonien s'écrit sous la forme de pavés 3x3 diagonaux par rapport aux nombres quantiques (v, J, F) et par rapport à la parité.

c) Procédure de calcul.

Les niveaux d'énergie sont calculés par une diagonalisation numérique des matrices représentant le hamiltonien pour chaque valeur de J, F, v et pour chacune des deux parités. On en déduit les transitions correspondant aux différents spectres par application des règles de sélection:

- spectre microonde de dédoublement $\Lambda(\Delta F=0 \pm 1)$ dans les états $v = 0,1$
($^2\Pi_{3/2}$, $^2\Pi_{1/2}$)
- spectre infra-rouge de rotation vibration : bande 0 - 1
- spectre ultra-violet électronique : bande (0 - 0) et (1 - 1) de
la transition ($A^2\Sigma - X^2\Pi$)

Ces fréquences sont alors comparées aux éventuelles valeurs expérimentales, et une procédure de moindres carrés permet d'optimiser les paramètres moléculaires. Le calcul fournit également la matrice de corrélation associée à ce jeu de paramètres [Destombes et al. 1977].

d) Précision des fréquences de dédoublement Λ du premier état vibrationnel excité.

Pour ce travail prévisionnel nous disposons des mesures spectroscopiques suivantes :

52 transitions	MO	$v = 0$ [Destombes et al, 1977]
90 transitions	IR	bande (0-1) [Maillard et al, 1976]
100 transitions	UV	bande (1-1) [Furst, 1971]

Dans ce calcul les constantes magnétiques hyperfines dans l'état $v = 1$ sont maintenues constantes dans la procédure de moindres carrés, car aucune donnée expérimentale ne permet de les déterminer. Elles ont été fixées aux valeurs obtenues par Churg et Levy [1970]. Le tableau (2) présente les valeurs calculées de quelques transitions ainsi qu'une évaluation de l'incertitude correspondant à trois écarts types

J	F	F'	Fréquence (MHz)	Incertitude (MHz) ^{a)}
3/2	1	1	1 535.6	4.5
	2	2	1 537.3	
5/2	2	2	5 589.3	16
	3	3	5 593.1	
7/2	3	3	12 513.2	33
	4	4	12 519.3	
9/2	4	4	22 278.3	54
	5	5	22 286.5	
11/2	5	5	34 711.4	75
	6	6	34 721.4	

a) Trois écarts types

Calcul prévisionnel des transitions principales de l'état

$^2\Pi_{3/2}$, $v = 1$

Tableau 2



II - ETUDE EXPERIMENTALE

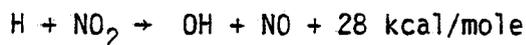
II - 1 INTRODUCTION.

Les radicaux libres sont en général des espèces instables qui apparaissent dans les phases intermédiaires de certaines réactions chimiques. La spectroscopie microonde de ces molécules pose de nombreux problèmes expérimentaux, liés essentiellement à leur durée de vie très courte (inférieure à 10ms pour OH) et à leur grande réactivité chimique.

Il faut créer les radicaux libres en flux permanent et choisir les méthodes de production les plus efficaces permettant d'obtenir des concentrations stationnaires aussi élevées que possible, pour une pression totale dans la cellule d'absorption ne dépassant pas 100 mT. En effet, les molécules étudiées sont en général diluées dans un mélange gazeux plus ou moins complexe. L'élargissement collisionnel des transitions microondes par les gaz étrangers est alors prépondérant et le coefficient d'absorption maximum décroît proportionnellement à la pression.

II - 2 PRODUCTION DU RADICAL OH.

Parmi les différentes méthodes de production, nous avons d'abord choisi la réaction entre l'hydrogène atomique et le dioxyde d'azote



[De] Greco et Kaufman, 1961]

Une étude effectuée en IR par POLANYI et al (1975), a montré que l'exothermicité de la réaction était suffisante pour peupler de manière significative les niveaux vibrationnels $v = 0, 1$ et 2 . Des mesures d'absorption dans le domaine U.V. [Crosley et al, 1975] indiquent par ailleurs que la population relative du niveau $v = 1$ peut atteindre quelques pour cent. Compte-tenu du rapport signal sur bruit observé pour les transitions dans l'état fondamental de vibration, cet ordre de grandeur laisse espérer la possibilité d'observer des transitions dans l'état $v = 1$.

Les atomes d'hydrogène sont créés par craquage de l'hydrogène moléculaire dans une décharge microonde à 2,54 GHz. La décharge est produite dans une cavité résonnante excitée par un magnétron d'une puissance maximale de 200W. Cette cavité est traversée par un tube de quartz d'environ 12mm de diamètre où circule l'hydrogène sous une pression moyenne de l'ordre de 300 mT.

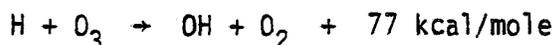
Le taux de production d'hydrogène est augmenté en recouvrant la surface interne de la canne d'un dépôt poudreux d'acide borique [Breen et Glass, 1970] [Mac Kenzie, 1973]. Son rôle est de diminuer les réactions de recombinaison au contact des parois. Ce procédé augmente également la stabilité de la décharge à faible puissance. L'hydrogène atomique peut également être produit par craquage de la vapeur d'eau suivant le même procédé [Meerts, 1975].

Le dioxyde d'azote est injecté par une seconde entrée. La réaction chimique a donc lieu dans la cellule à basse pression. Plusieurs modes d'injection ont été étudiés et ont donné des résultats sensiblement équivalents :

- Deux entrées face à face à une extrémité du tube,
- Une entrée à chaque extrémité du tube.

Nous avons finalement opté pour une technique qui assure une diffusion plus uniforme du NO_2 en utilisant une canne en verre percée de petits trous et disposée sur toute la longueur de la cellule.

Nous avons également observé des transitions du radical OH dans l'état $v = 1$, produit dans la réaction chimique



[Polanyi et Sloan, 1975].

Cette réaction très exothermique permet de peupler les états de vibration jusque $v = 9$ comme l'ont montré les études en

infrarouge [Charters et al, 1971] .

Parallèlement à notre travail, cette méthode a d'ailleurs permis d'observer des transitions microondes jusque dans l'état $v = 5$ [Coxon et al, 1979] .

Dans cette expérience, l'hydrogène atomique est fabriqué et injecté comme précédemment. Mais le flux d'ozone nécessaire pour entretenir la réaction ne permet pas d'envisager une production continue pendant l'observation.

Les molécules d'ozone sont créées antérieurement et piégées sur des billes de Silicagel refroidies vers -70°C [Cook et al, 1957] [Bersis et Katakis, 1963] .

Le fonctionnement de cet ozoniseur est illustré sur la figure (4). Un courant gazeux d'oxygène traverse une zone de décharge électrique alternative de 10 à 15 KV.

La pression à l'intérieur de l'ozoniseur est maintenue légèrement supérieure à la pression atmosphérique.

Un certain nombre de précautions sont nécessaires pour obtenir un bon rendement. L'ozone étant une molécule instable très réactive, tout élément métallique ou comprenant des matériaux de nature organique est à proscrire ou à protéger par un revêtement de PTFE.

La verrerie en pyrex qui constitue l'essentiel de l'ozoniseur est dégraissée et soigneusement séchée à l'alcool ou à l'acétone.

A la première utilisation, il est nécessaire de préparer les billes de Silicagel en les chauffant légèrement vers 40°C dans un flux d'ozone. A cette température, l'ozone n'est pratiquement pas piégé. Le tableau (3) montre l'influence de la température sur le stockage de l'ozone, pour une pression de 10.3 mT d' O_3 dans un mélange gazeux O_3/O_2 à la pression atmosphérique [Cook et al, 1957] .

Sortie de O_2 pendant
le fonctionnement de l'ozoniseur

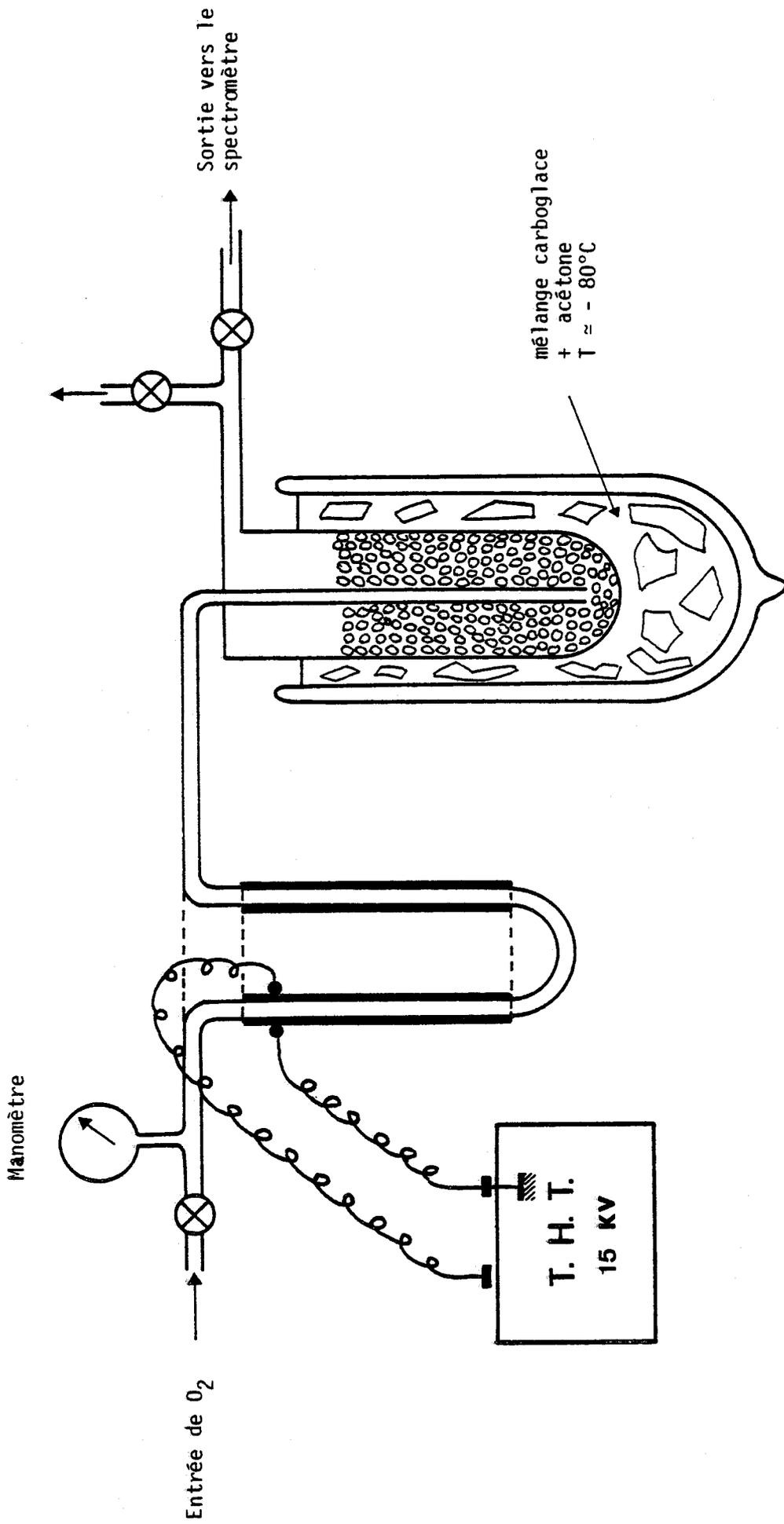


Schéma de l'ozoniseur

FIGURE 4



Température °C	Masse d'O ₃ en g/100g de gel
25	0,042
0	0,092
-10	0,13
-40	0,45
-78.5	3,0
-90	6,0

Tableau 3

Après un cycle de fonctionnement les billes saturées en ozone apparaissent bleu sombre. On arrête alors la décharge T.H.T. et le flux d'oxygène. Après avoir pompé quelques minutes pour éliminer l'oxygène restant dans l'ozoniseur, on peut ouvrir la vanne de communication avec le spectromètre et injecter l'ozone en réchauffant lentement le piège.

Bien qu'elle nous ait permis d'observer quelques signaux (transition ${}^2\Pi_{3/2}$, $v = 1$, $J = 15/2$), cette méthode a été peu employée car elle exige un temps de préparation trop long : compte tenu du débit de notre pompe, une dizaine d'heures de fabrication d'ozone ne nous permettaient que vingt minutes de travail.

II - 3 DESCRIPTION DU SPECTROMETRE.

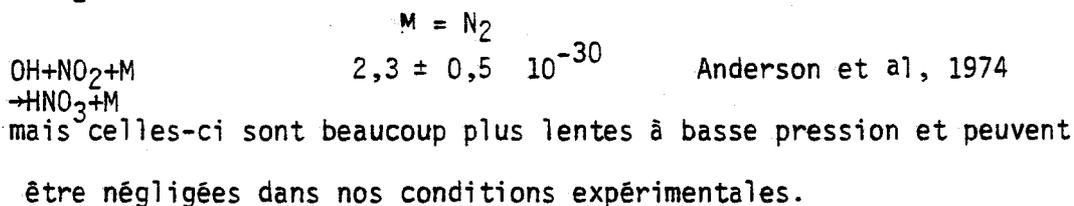
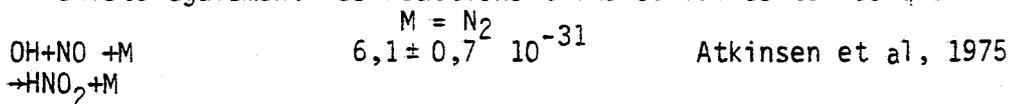
a) Cellule d'absorption.

La cellule d'absorption à propagation libre est constituée d'un tube en pyrex de 12 cm de diamètre et de 50 cm de longueur.

Elle est fermée aux extrémités par deux fenêtres en PTFE de 20mm d'épaisseur. Un joint torique assure l'étanchéité entre la fenêtre et l'embout rodé du tube. Quelques entrées étanches sont ménagées. Le pompage s'effectue par une sortie de 5cm de diamètre (Fig. 5). La surface interne de la cellule est également recouverte d'un dépôt d'acide borique. On minimise ainsi les réactions de recombinaison sur les parois. Les réactions de recombinaison les plus rapides sont :

Réactions	constantes de vitesse $\text{cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$	auteurs
$\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}$	$2,1 \pm 0,2 \cdot 10^{-12}$	Trainor et Rosenberg, 1974
$\text{O} + \text{OH} \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}$	$3,3 \pm 0,5 \cdot 10^{-11}$	Westenberg et al, 1970
$\text{OH} \rightarrow \text{paroi}$		

Il existe également des réactions trimoléculaires telles que :



b) Groupe de pompage et mesure de pression.

Le groupe de pompage comprend une pompe à diffusion d'huile Edwards d'un débit de 1.300 l/s couplée à une pompe primaire à deux étages Alcatel de $35\text{m}^3/\text{heure}$. La pompe à diffusion est précédée d'un piège à l'azote liquide. Son rôle est double :

- 1°) Il assure une protection du fluide de la pompe secondaire,
- 2°) La plupart des molécules présentes étant condensables à la température de l'azote liquide (H_2O , NO_2 , NO) la pompe travaille dans de meilleures conditions et conserve un débit important pour

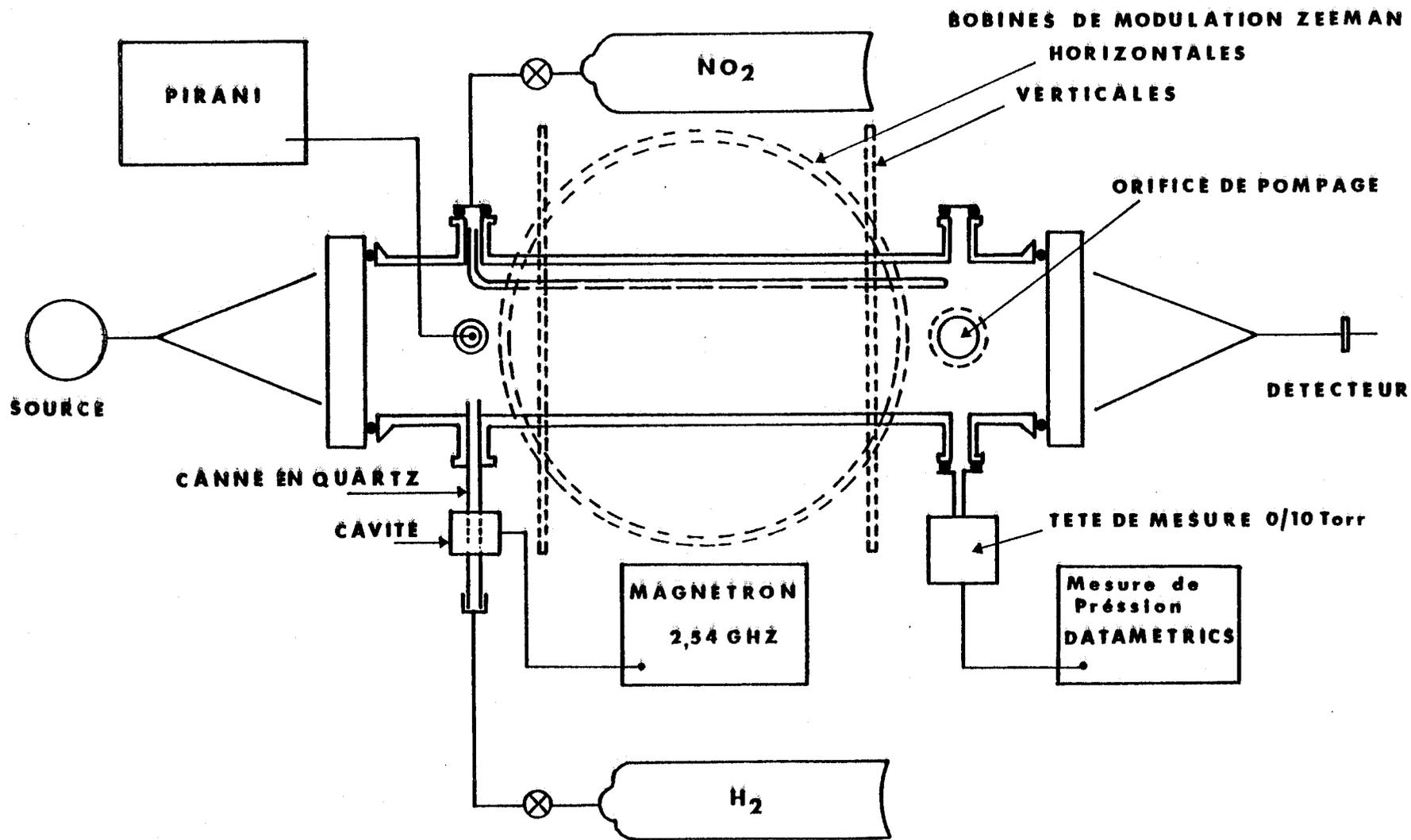


Schéma du spectromètre

FIGURE 5



l'hydrogène. Un second piège en pyrex est placé en amont de pompe primaire pour la protéger après l'arrêt du groupe secondaire.

Les contrôles de pression dans la cellule sont généralement effectués à l'aide d'une jauge de Pirani LKB Autovac étalonnée pour l'air, mais dont les mesures peuvent être corrigées pour d'autres gaz. Lorsque l'on désire mesurer la pression plus précisément, on utilise un capteur capacitif Barocel Datametrics. Il est équipé d'une tête de mesure 0 - 10 torr montée sur une embase thermique pour conserver un étalonnage plus stable dans le temps.

c) Dispositifs hyperfréquence.

Le spectromètre a été utilisé dans une gamme de fréquence s'étendant de 12 à 107 GHz. Les sources sont des klystrons ou des carci-notrons stabilisés en phase.

On utilise couramment à cet effet, une stabilisation à deux étages réalisée à partir d'un klystron Ferisol 2 GHz/ 4 GHz, lui-même verrouillé en phase sur l'harmonique d'un signal issu d'un synthétiseur X.U.C Rohde et Schwarz 470/1000 MHz

[Journel, 1969] [Dubrulle, 1972] [Burie et al, 1976].

Les asservissements en phase des différentes sources sont assurés :

- pour l'étage haut par un synchriminateur de phase Schomandl FDS 30
- pour l'étage bas par un "Oscillator synchronizer" DYMEC

Le balayage de la source du spectromètre peut être réalisé de trois manières différentes :

- . Pour obtenir une grande amplitude de balayage, il est possible de wobuler la fréquence de l'interpolateur du synthétiseur X.U.C.

- . On peut également balayer en fréquence l'O.F.V. interne du synchroniseur Dymec
- . Cette opération peut s'effectuer aussi au niveau de la fréquence intermédiaire du synchronisateur FDS 30. Cette solution est commode lorsque l'on désire utiliser une modulation de source.

L'onde hyperfréquence est transmise à la cellule par l'intermédiaire d'un cornet. Un cornet identique concentre l'énergie microonde sur le détecteur. Pour les fréquences élevées (>60 GHz), il est avantageux d'utiliser un petit cornet situé au foyer d'une lentille en PTFE. Cette lentille placée à l'entrée de la cellule d'absorption focalise l'onde hyperfréquence sur le cornet récepteur

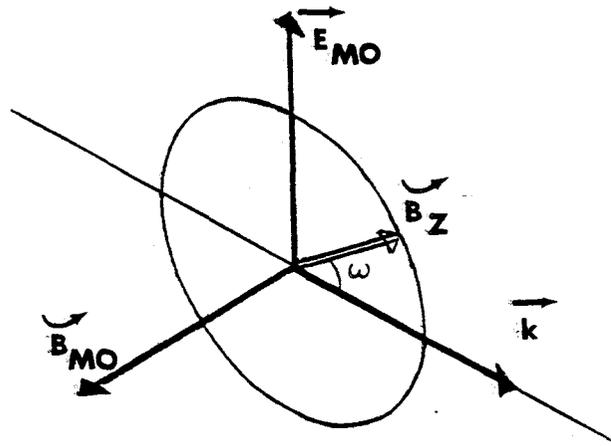
La propagation est optimisée en ajustant les distances source - cellule et cellule - détecteur.

d) Dispositif de modulation.

Une modulation de l'absorption est la plupart du temps indispensable pour augmenter la sensibilité du spectromètre. Le cristal détecteur introduit un bruit dont la densité spectrale de bruit est en $1/\nu$. Ceci nous a conduit à utiliser une fréquence de modulation élevée, tout en restant compatible avec les possibilités du démodulateur synchrone ($\nu < 100\text{KHz}$).

Un spectromètre à modulation Stark utilisant une cellule du type plan parallèle a été développé à Lille [Destombes, 1978] pour l'étude des radicaux libres. Il est alors nécessaire de recouvrir les plateaux métalliques d'un revêtement chimiquement inerte de PTFE pour limiter les phénomènes de recombinaison. Cependant, l'accumulation de charges électriques sur cette surface diélectrique peut perturber la modulation du champ Stark. Pour pallier à cet inconvénient, un nouveau modulateur a été conçu dans lequel la haute tension est appliquée

alternativement sur chacune des électrodes [Destombes et al, 1975] . Il est néanmoins plus commode d'appliquer une modulation Zeeman de l'absorption. Cette modulation est obtenue à l'aide d'une induction magnétique de quelques Gauss tournant dans un plan perpendiculaire à la composante du champ magnétique de l'onde hyperfréquence.



On excite alors alternativement les composantes

$$\Delta M_F = 0 \quad (\vec{E}_{MO} // \vec{B}_Z) \quad \text{et} \quad \Delta M_F = \pm 1 \quad (E_{MO} \perp B_Z)$$

Le montage expérimental est formé d'un assemblage orthogonal de deux couples de bobines de Helmholtz positionnées autour de la cellule. Ces bobines sont parcourues par des courants alternatifs sinusoïdaux à la fréquence de 12,5 kHz. Ce courant est délivré par un générateur dont les deux voies amplificatrices sont respectivement déphasées de $\pi/4$ et $-\pi/4$ [Radford, 1966] [Destombes et al, 1974] .

Ce système présente l'avantage d'introduire une modulation de l'absorption à une fréquence double (soit 25 KHz) de celle du signal parasite rayonné qui est ainsi éliminé plus facilement par filtrage.

Le rapport des concentrations de molécules OH dans les états $v = 1$ et $v = 0$ est de l'ordre de quelque pour cent [Crosley et al, 1975] .

Le rapport signal sur bruit obtenu sur ces transitions est donc très faible et nécessite l'utilisation d'une constante de temps d'intégration élevée (>10 sec). Ceci impose un balayage en fréquence très lent de l'ordre de 0,1 MHz par minute. Dans ces conditions, les légères fluctuations résiduelles du rayonnement Zeeman parasite se traduisent par une déformation de la ligne de base de l'enregistrement, d'une amplitude supérieure à celle du signal recherché.

Pour résoudre ces problèmes, nous avons utilisé simultanément une modulation Zeeman et une modulation de source, de la façon suivante :

L'onde hyperfréquence émise par le klystron est modulée en fréquence à une fréquence de 40Hz avec une amplitude de l'ordre de grandeur de la largeur de raie. Par ailleurs, l'absorption du gaz est modulée à la fréquence de 25 kHz par effet Zeeman. L'analyse du signal comporte deux démodulations synchrones successives, la première démodulation centrée sur 25 kHz est utilisée avec une faible constante de temps (1mS) et a pour rôle d'une part, de filtrer le bruit de cristal en $1/\nu$, et d'autre part, d'éliminer les signaux qui ne proviennent pas de l'absorption moléculaire, tels que ceux liés aux déplacements des ondes stationnaires (microphonie). La seconde démodulation permet de s'affranchir du rayonnement Zeeman parasite. En combinant ces deux modulations, on obtient une ligne de base très stable et on peut donc utiliser des temps de balayage très longs (typiquement 2.000 s) et des constantes de temps très élevées (10 à 30 s). Ceci conduit à une augmentation très sensible du rapport signal sur bruit.

Le schéma synoptique du spectromètre est détaillé sur la Fig. (6). Nous avons également représenté sur les fig. (6a, b, c, d, e, f), la forme des signaux observables en différents points de la chaîne de détection. Ces courbes ont été obtenues à l'aide d'un calculateur Hewlett Packard 9825 par la méthode suivante.

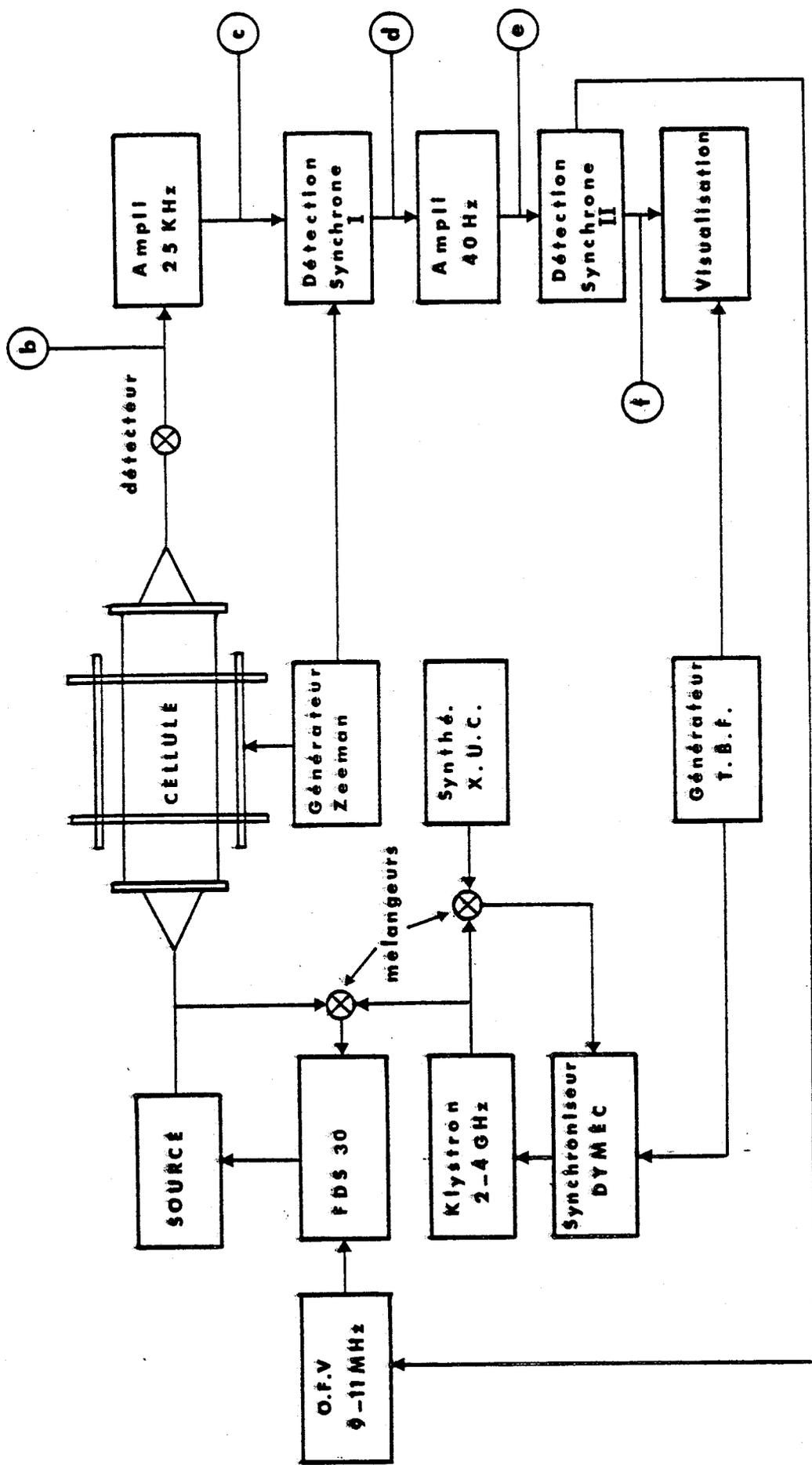


Schéma synoptique du spectromètre

FIGURE 6



En spectroscopie microonde, l'élargissement collisionnel est prépondérant et le signal d'absorption peut-être représenté par une Lorentzienne.

$$g(\nu) = \frac{-1}{1 + \left(\frac{\nu - \nu_0}{\delta}\right)^2} \quad \text{Fig. (6a)}$$

2δ représente la largeur de la raie à mi-hauteur.

En présence d'un champ magnétique nous devons considérer plusieurs composantes Zeeman, et nous représentons l'absorption par :

$$g_1(\nu) = g(\nu) \text{ pour les composantes } \Delta M = 0$$

$$g_2(\nu) = 0,4g(\nu + \Delta\nu)$$

$$g_3(\nu) = 0,4g(\nu - \Delta\nu) \text{ pour les composantes } \Delta M = \pm 1 \text{ où le facteur } 0,4$$

représente l'intensité relative des composantes $\Delta M = \pm 1$ par rapport à la raie non perturbée.

La modulation Zeeman à la pulsation ω_1 est prise en compte par la fonction :

$$G = g_1 \cos^2 \frac{\omega_1 t}{2} + (g_2 + g_3) \cos^2 \left(\frac{\omega_1 t}{2} + \frac{\pi}{2} \right)$$

et la modulation de la source à la pulsation ω_2 est simulée par le changement de variable

$$\nu = \nu_0 + Vt + A \cos \omega_2 t$$

V est la vitesse de balayage et A représente l'amplitude de la modulation.

Pour mieux visualiser les deux modulations sur notre enregistrement, nous avons choisi un faible rapport $\omega_1/\omega_2 = 20$.

L'amplitude de modulation de source a été fixé à la valeur $A = 1,7\delta$.

La courbe (6 b) représente la modulation détectée par le cristal. En (6 c), nous avons retracé le signal délivré à la sortie du préamplificateur avec un filtrage à la pulsation ω_1 . Sur la figure (6,d) nous voyons le signal démodulé à la pulsation ω_1 . Après une amplification sélective à la pulsation ω_2 , nous obtenons le signal (6e) dont l'enveloppe, après démodulation donne la forme de l'enregistrement définitif (6f).

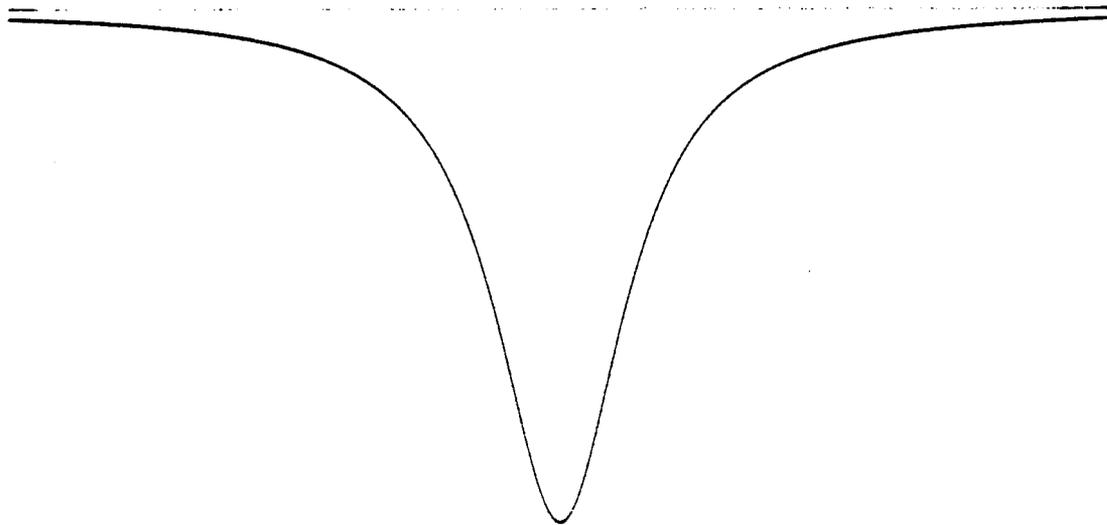


FIGURE 6 a

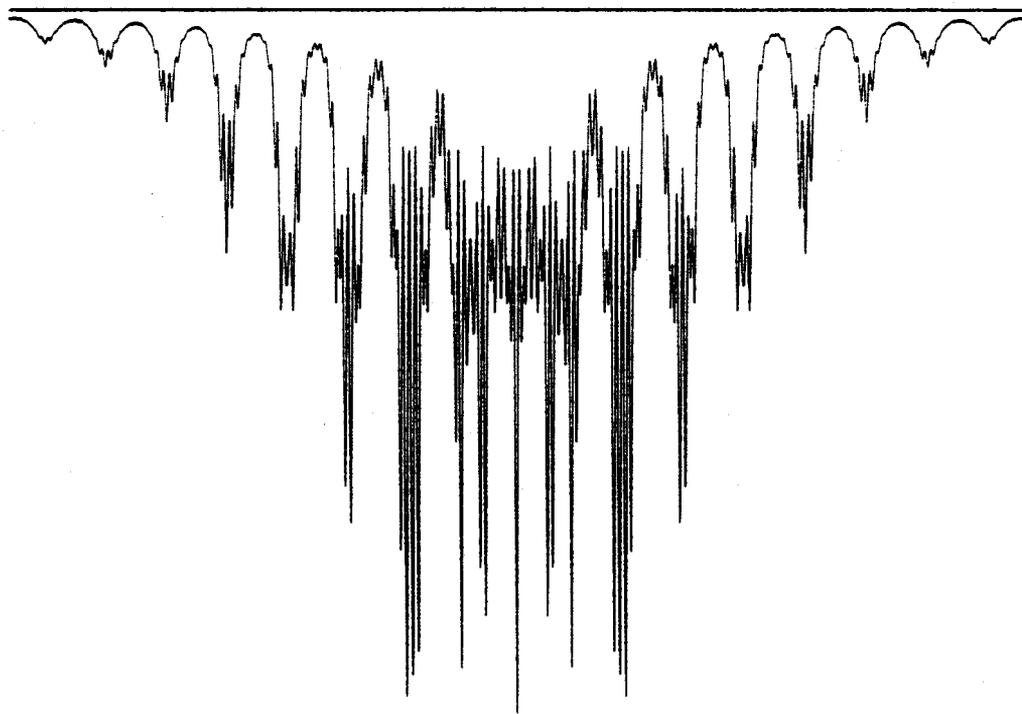


FIGURE 6 b



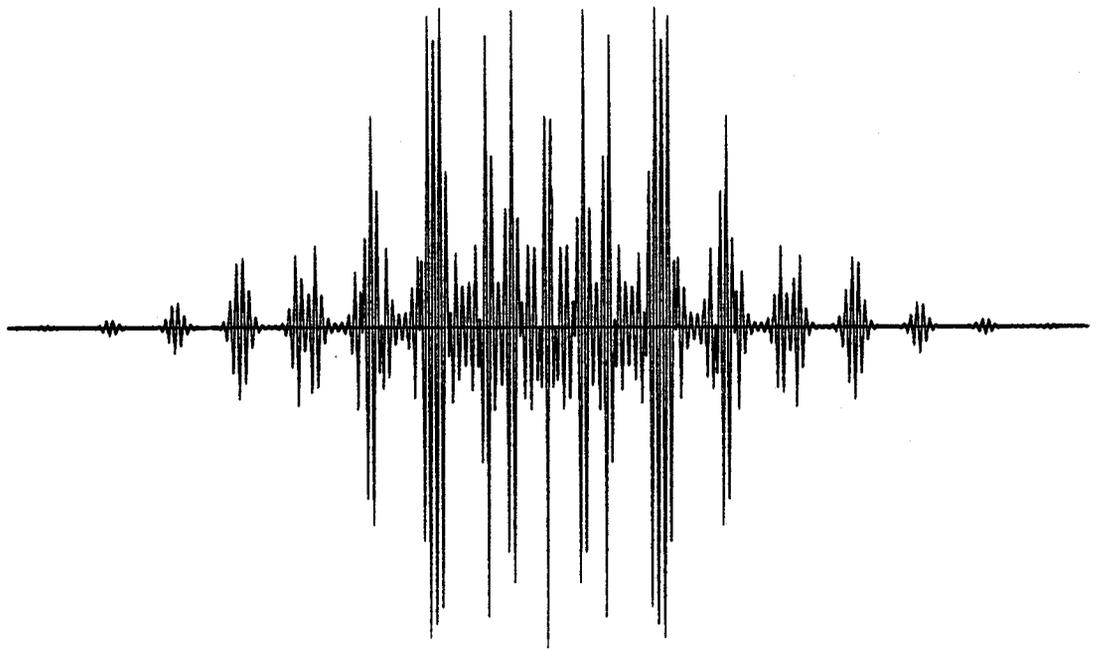


FIGURE 6 c

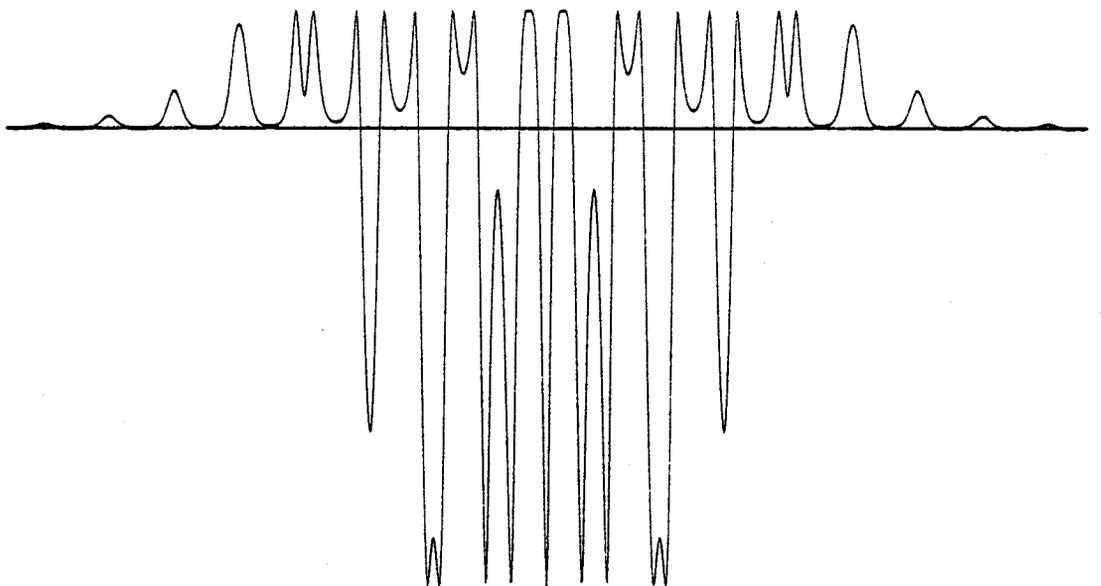


FIGURE 6 d



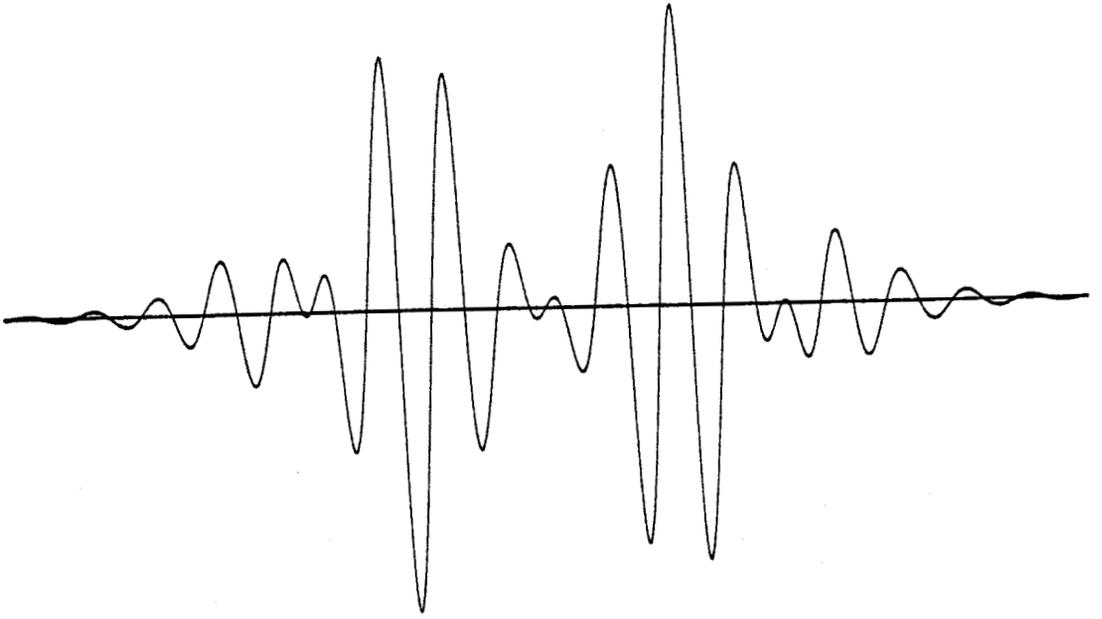


FIGURE 6e

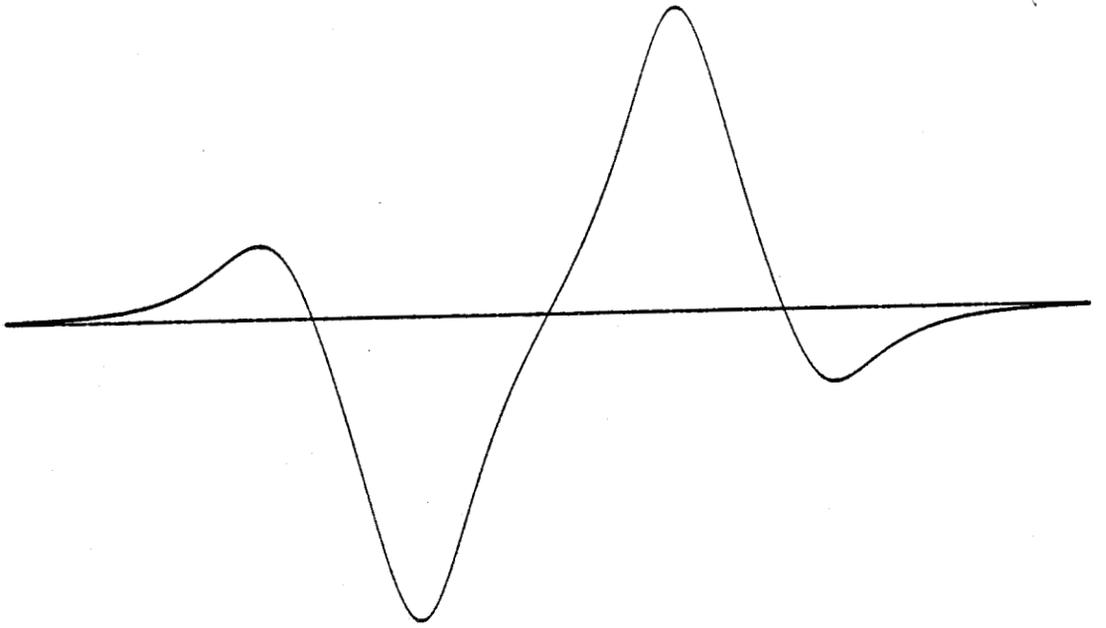


FIGURE 6f



e) Enregistrements obtenus.

La sensibilité du spectromètre a été testée vers 30 GHz sur la transition $JN=(0,1 - 1,0)$ de l'état $v = 1$ du radical SO. Cet état est situé à 1150cm^{-1} de l'état $v = 0$ et dans les conditions de l'équilibre de Boltzman à 300K, le rapport des populations est de :

$$\exp\left(-\frac{W}{kT}\right) \approx 4 \cdot 10^{-3}$$

D'autre part le radical SO est produit par craquage de SO_2 avec un rapport de concentration SO/SO_2 voisin de 0,1.

L'intensité de la transition $JN(0,1 - 1,0)$ étant $\alpha = 10^{-4} \text{cm}^{-1}$, le coefficient d'absorption de cette transition dans l'état $v = 1$ est $\alpha = 4 \cdot 10^{-8} \text{cm}^{-1}$. La fig. (7a) présente un enregistrement de cette raie obtenu en 1.000 s avec 10 s de constante de temps.

Une seconde estimation de la sensibilité est possible en observant la transition ($J,N = 30, 29 - 29,29$) de O_2 à 66 GHz dont le coefficient d'absorption est de $4 \cdot 10^{-7} \text{cm}^{-1}$. Seule la fréquence calculée de cette transition est connue, [Kolbe et al, 1977] et cette raie n'avait jamais été observée auparavant.

La fig. (7,b) en présente un enregistrement obtenu avec 1s de constante de temps.

Ces deux exemples permettent une bonne estimation de la sensibilité du spectromètre. On peut admettre qu'une raie observée avec un signal sur bruit quatre fois plus faible serait encore observable et on peut donc espérer enregistrer des transitions dont l'intensité est de l'ordre de 10^{-8}cm^{-1} , en utilisant une constante de temps de 10 s.

On peut également remarquer que dans ce spectromètre, le gaz est modulé sur une faible longueur, correspondant à la distance séparant deux bobines d'Helmholtz ($d = 30\text{cm}$).

S0 : $\nu = 1$; J,N = (0,1 - 1,0)
 $\nu = 29\ 949,4$ MHz
constante de temps : 10 s

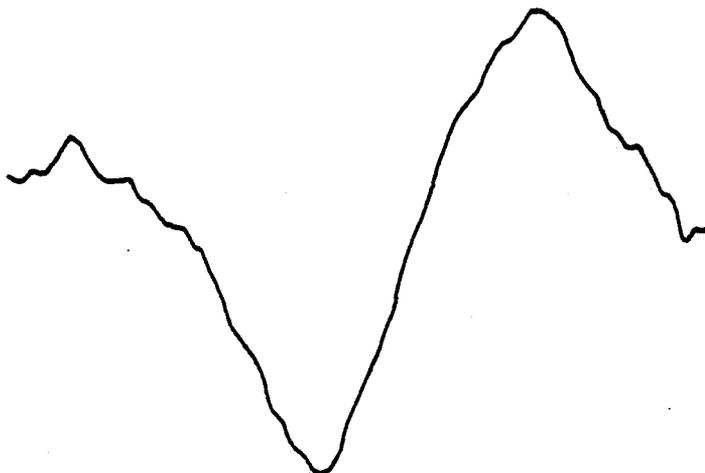


FIGURE 7a

O₂ : J,N = (30,29 - 29,29)
 $\nu = 66\ 836,7$ MHz
constante de temps : 1s

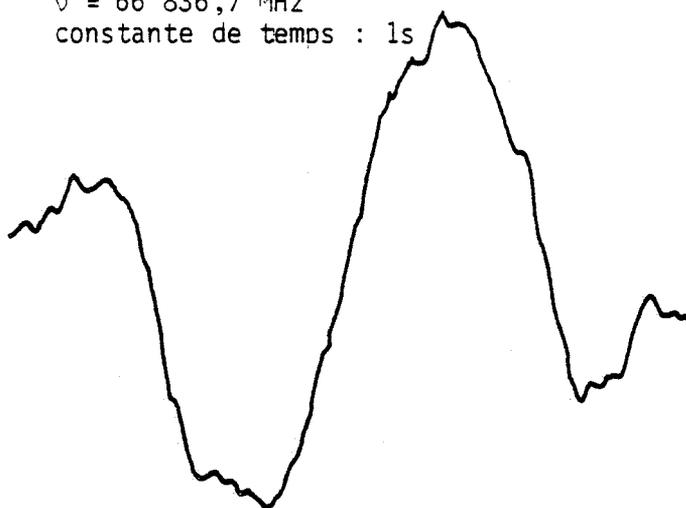
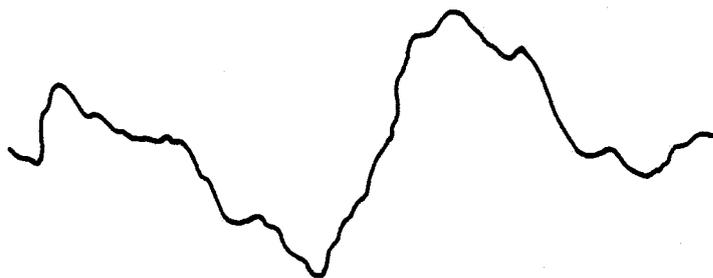


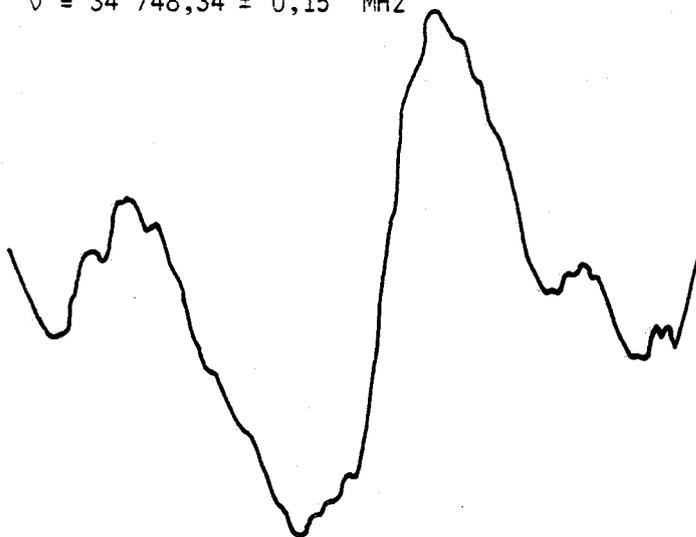
FIGURE 7b

Quelques enregistrements de différentes transitions OH $v = 1$ sont présentés sur les fig. (8) et (9). Les constantes de temps utilisées sont de 10 s . pour les $J = 9/2, 11/2, 13/2$ et de 3 s . pour la $J = 15/2$ et la pression dans la cellule est de l'ordre de 60mT.

$J = 9/2 \quad F = 5 \rightarrow 5$
 $\nu = 22\,305,01 \pm 0,2 \text{ MHz}$



$J = 11/2 \quad F = 6 \rightarrow 6$
 $\nu = 34\,748,34 \pm 0,15 \text{ MHz}$

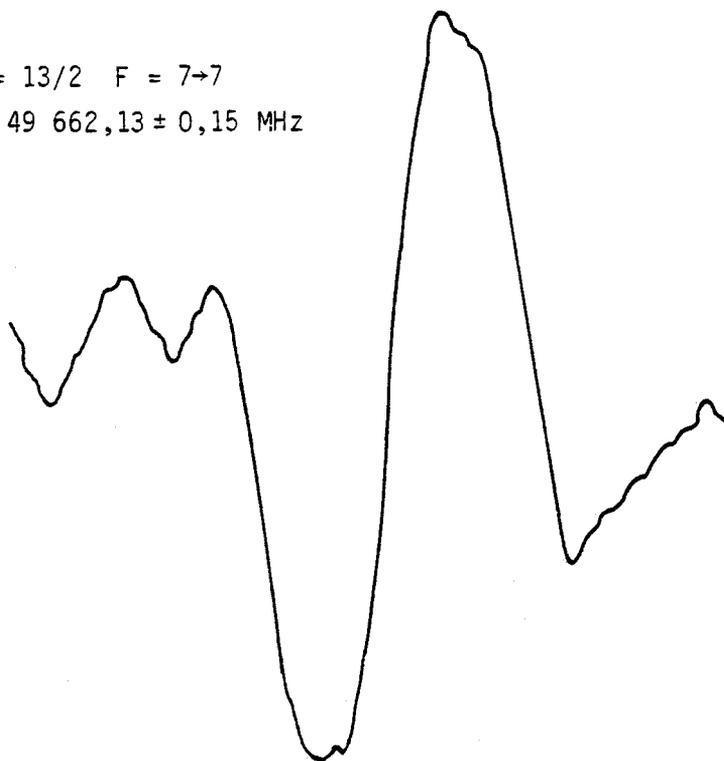


Radical OH, état $^2\pi_{3/2}$, $\nu = 1$

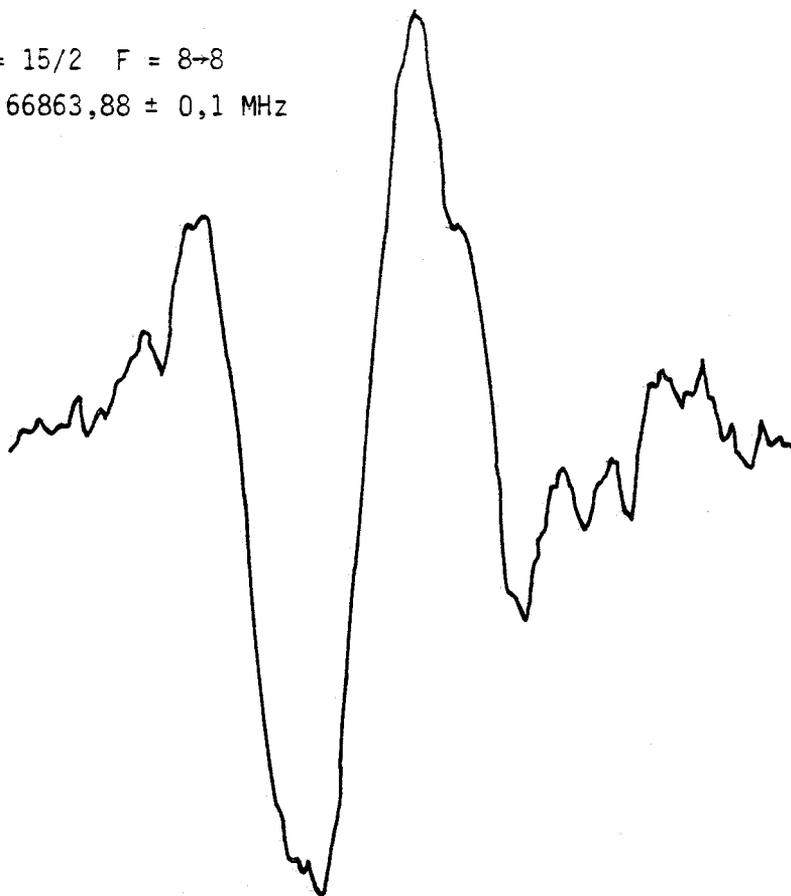
FIGURE 8



$J = 13/2 \quad F = 7 \rightarrow 7$
 $\nu = 49\,662,13 \pm 0,15 \text{ MHz}$



$J = 15/2 \quad F = 8 \rightarrow 8$
 $\nu = 66\,863,88 \pm 0,1 \text{ MHz}$



Radical OH, état $^2\pi_{3/2}$, $\nu = 1$

FIGURE 9



III - EXPLOITATION DES RESULTATS

L'appareillage précédemment décrit nous a permis de mesurer toutes les transitions principales de l'état ${}^2\Pi_{3/2}$, $v = 1$ pour les valeurs de J comprises entre $7/2$ et $15/2$. Les fréquences de ces transitions figurent dans le tableau (4).

L'intensité des transitions satellites reste toujours trop faible pour qu'il soit possible de les observer. Par exemple, le rapport des intensités entre transition principale et satellite est de l'ordre de 130 pour $J = 15/2$.

Il faut remarquer que la répartition des populations entre niveaux de rotation dans l'état $v = 1$, s'éloigne sensiblement de l'équilibre thermodynamique à la température ambiante. C'est ainsi que l'intensité des transitions croît sans cesse de $J = 7/2$ à $15/2$. Cet effet qui sera examiné de façon plus détaillée dans le chapitre suivant, a des conséquences sur la précision des mesures : en effet, celle-ci est directement liée à la qualité du rapport signal sur bruit comme le montre le tableau (4).

Ces nouvelles données microondes associées aux données expérimentales qui étaient déjà disponibles (transitions de rotation vibration, bande $1 - 1$ de la transition $A^2\Sigma - X^2\Pi$) permettent alors de déterminer un certain nombre de constantes moléculaires de l'état $v = 1$, et de prévoir avec une précision très satisfaisante les transitions qui n'ont pu être observées ($J < 7/2$). Ces fréquences, qui présentent un intérêt astrophysique, figurent dans le tableau 4 [Destombes et al, 1979].

La précision sur le calcul des transitions principales était alors suffisante pour permettre une recherche en radioastronomie, l'intervalle spectral observable au radiotélescope de Nançay étant de 0,38 MHz.

J	F	F'	ν Mesuré en MHz (notre travail)	ν calculé en MHz (notre travail)	ν mesuré en MHz (Autres travaux)
3/2	2	1		1489,15	1489,438(0,003) [a]
	1	1		1536,98(0,05)	1536,944(0,003) [a]
	2	2		1538,70(0,05)	1538,702(0,003) [a]
	1	2		1586,52	1586,213(0,003) [a]
5/2	3	2		5583,11	5583,476 0,007 [a]
	2	2		5594,32(0,12)	5594,246 0,005 [a]
	3	3		5598,18(0,12)	5598,168 0,005 [a]
	2	3		5609,39	5608,935 0,006 [a]
7/2	4	3			12520,8(0,3) [b]
	3	3	12 524,38(0,2)	12 524,24(0,16)	12524,1(0,3) [b]
	4	4	12 530,53(0,2)	12 530,31(0,16)	12530,1(0,3) [b]
	3	4			12533,8(0,3) [b]
9/2	4	5		22 282,8	
	4	4	22 296,73(0,2)	22 296,91(0,15)	22296,57(0,14) [b]
	5	5	22 305,01(0,2)	22 305,06(0,15)	22304,86(0,14) [b]
	5	4		22 296,9	
11/2	6	5		34 769,8	
	5	5	34 738,28(0,15)	34 738,39(0,13)	34738,215(0,05) [b]
	6	6	34 748,34(0,15)	34 748,35(0,13)	34748,275(0,05) [b]
	5	6		34 716,9	
13/2	7	6		49 688,7	
	6	6	49 650,65(0,15)	49 650,55(0,13)	49650,59(0,05) [b]
	7	7	49 662,13(0,15)	49 662,08(0,13)	49662,09(0,05) [b]
	6	7		49 624,0	
15/2	8	7		66 894,1	
	7	7	66 851,04(0,1)	66 851,03(0,13)	
	8	8	66 863,88(0,1)	66 863,91(0,13)	
	7	8		66 820,80	
17/2	8	8		86 178,6 (0,54)	
	9	9		86 192,6 (0,54)	
19/2	9	9		107 488 (1,7)	
	10	10		107 503 (1,7)	

* L'incertitude notée entre parenthèses représente un écart type

[a] Meerts et al, 1979

[b] Coxon et al, 1979

Transitions observées et calculées dans l'état $2^1\Pi_{3/2}$, $v = 1$

TABLEAU 4



Au cours de ce travail, nous avons eu connaissance des résultats très récents obtenus par Meerts et al, [1979] d'une part et Coxon et al [1979] d'autre part. En particulier, les transitions correspondant à $J = 3/2$ et $5/2$ ont été observées et les fréquences mesurées sont en bon accord avec nos prévisions (écarts en fréquence inférieurs à un écart type). L'ensemble de ces résultats est reporté dans le tableau (4).

Les constantes moléculaires que nous avons déterminées sont reportées dans le tableau (5) où elles sont comparées à celles obtenues par Meerts et al [1979] et par Coxon et al [1979]. Dans ce tableau figurent deux types de paramètres. Les uns tels que B_{Π} , A , D_{π} , H_{π} ... interviennent de la même façon dans les différents modèles théoriques qui ont été développés. On peut constater un bon accord entre les différentes déterminations. D'autres paramètres sont propres au modèle théorique envisagé, c'est le cas de $\langle BL_{+} \rangle$, $\langle AL_{+} \rangle$ qui interviennent lorsque l'on diagonalise directement le hamiltonien dans le sous espace ${}^2\Sigma - {}^2\Pi$, et de p et q qui interviennent lors d'un calcul par perturbation dans le sous-espace ${}^2\Pi$. Ces paramètres sont cependant reliables entre eux dans l'hypothèse du perturbateur unique [Veseth, 1972]. Les valeurs de p et q calculées à partir de nos résultats figurent également dans le tableau (5).

Enfin, un certain nombre de constantes telles que $\langle A_{D_{+}} \rangle$, $\langle DL_{+} \rangle$, D_p , D_q doivent être considérées comme des paramètres effectifs difficilement reliables entre eux. En ce qui concerne la structure magnétique hyperfine, seule la constante d a pu être ajustée dans la procédure de moindres carrés puisque nous n'avons mesuré aucune transition satellite.

	Notre travail	Meerts & al (1979)	Coxon & al (1979)
(cm ⁻¹)			
B _Σ	16,09210 (35)		
γ _Σ	-7,12 (72) 10 ⁻³		
D _Σ	2,0308(40)10 ⁻³		
H _Σ	9,7(11) 10 ⁻⁸		
ω _Σ	2988,6655 (78)		
B _π	17,83885(23)	[17,8275]	[17,8386]
A	-139.5001(29)		[-139,549]
λ		[-7,7893]	
A _D	-3,59(77)10 ⁻⁴		[-3,96 10 ⁻⁴]
D _π	1,88 17(35)10 ⁻³	[1,86610 ⁻³]	[1,8769 10 ⁻³]
H _π	1,47(11) 10 ⁻⁷		[1,376 10 ⁻⁷]
<BL ₊ >	24,2476 (38)		
<AL ₊ >	-147,22(17)		
<A _D ₊ >	7,5(11)10 ⁻³		
<HL ₊ >	2,14(49)10 ⁻⁷		
(MHz)			
p	6726,22	6734,080(9)	6739,055(40)
q	-1107,83	-1107,2 (2)	-1109,8926(10)
D _p		-0,112(1)	
D _q		0,2080(2)	
a		81,976(9)	81,9763(44)
b+c/3		-77,679(43)	-77,074(12)
c		126,346(42)	125,438(27)
d	52,91(68)	53,774(14)	53,7743(85)
C _I		-0,099(3)	-0,0982(19)
C' _I		0,010(6)	0,0138(37)
D _d		-0,026(6)	0.0258(34)

Constantes moléculaires de OH dans l'état $\psi = 1$

Les constantes entre crochets ont été fixées à cette valeur

Les incertitudes notées entre parenthèses portent sur le ou les derniers chiffres et représentent un écart type.

TABLEAU 5



DEUXIEME CHAPITRE

RECHERCHE RADIOASTRONOMIQUE

I - GENERALITES

Deux fenêtres atmosphériques permettent aux astronomes d'étudier les phénomènes célestes. Les télescopes optiques furent pendant de nombreux siècles les seuls utilisés. Plus récemment, les observations se sont étendues aux rayonnements infrarouges, aux ondes radio et depuis l'avènement des satellites, la totalité du spectre électromagnétique peut être étudiée (U.V., X, γ). Au sol il est possible d'enregistrer des signaux électromagnétiques de longueur d'onde comprise entre 30 mètres et 1 millimètre, en dehors essentiellement des bandes d'absorption de l'eau et de l'oxygène. Ce rayonnement est composé d'une émission continue (rayonnement cosmologique à 3K, émission synchrotron, émission des nuages ionisés) et d'un rayonnement radio discret (raies de recombinaison atomique et transitions moléculaires). C'est grâce à ce rayonnement hertzien que l'on peut étudier les structures denses de notre galaxie la présence de nombreux nuages de poussières interdisant toute observation optique. Pour plus de détails, le lecteur pourra se reporter par exemple aux articles de C.H. Townes [1971] et Winnewisser [1974] qui ont été largement utilisés dans la rédaction de cette partie.

I - 1 APPORTS DE LA RADIOASTRONOMIE MOLECULAIRE.

Depuis son apparition, la radioastronomie a développé des programmes d'observation très variés. Elle s'est tout d'abord révélée comme un puissant moyen d'investigation de la structure de notre galaxie. La cartographie microonde de la voûte céleste démontre l'importance de la matière interstellaire. Environ 10% de la masse galactique totale est représentée par de l'hydrogène interstellaire et l'on a découvert que ces nuages gazeux sont souvent beaucoup plus étendus que les observations optiques ne le laissaient prévoir.

La détection de la raie à 21 cm de l'hydrogène atomique dans de nombreuses régions du ciel a conduit les observateurs à dresser une carte des nuages gazeux où apparut pour la première fois la structure spiralée de notre galaxie. On a démontré depuis que ces bras spirales ont pour origine des ondes de densité se propageant dans la masse gazeuse interstellaire. Plus tard, des études similaires ont été effectuées à l'aide des transitions moléculaires de OH, de H₂CO, et de CO. Ces trois molécules très abondantes dans notre galaxie ont également été observées dans plusieurs nébuleuses extragalactiques.

Un des apports les plus fondamentaux de la radio astronomie de ces dix dernières années a été par ailleurs la mise en évidence dans l'espace interstellaire d'un grand nombre d'espèces moléculaires dont certaines sont assez complexes. C'est ainsi que dans un milieu jugé jusqu'alors hostile à la chimie du carbone, on a pu découvrir des molécules à chaînes carbonées relativement longues comme le montre le tableau (6). Ces molécules sont localisées dans des nuages denses et froids ($n = 10^3$ à 10^6 cm^{-3} , $T = 10$ à 70K) où les poussières les protègent de la photodissociation par l'ultraviolet.

La faible densité qui caractérise le milieu interstellaire (même dans les milieux dits "denses") explique la présence de radicaux libres dont la durée de vie serait très courte dans les conditions du laboratoire. Le rôle de ces espèces instables est essentiel dans les mécanismes réactionnels conduisant à la formation des molécules plus complexes, et leur détection en radioastronomie est une étape extrêmement importante vers la connaissance des conditions physico-chimiques du milieu interstellaire. Cependant, l'identification de ce type de molécules est souvent difficile, dans la mesure où l'étude préalable au laboratoire pose des problèmes expérimentaux très ardues liés à leur courte durée de vie.

RADICAUX LIBRES

CH OH(¹⁷OH, ¹⁸OH) SO(³⁴SO) NO NS HCO HCO⁺(DCO⁺, HC¹⁸O⁺ H¹³CO⁺)
N₂H⁺ (N₂D⁺) CN C₃N C₂H C₄H

MOLECULES INORGANIQUES

SiO(³⁰SiO ²⁹SiO) SiS
H₂O(H₂¹⁸O) H₂S SO₂
HNO NH₃(NH₂D)

MOLECULES ORGANIQUES

CO(¹³CO C¹⁸O ¹³CO C¹⁷O) CS(¹³CS C³⁴S C³³S) OCS
H₂CS H₂CO(H₂C¹⁸O H₂¹³CO)
NH₂CHO(NH₂¹³CHO) NH₂CH₃ NH₂CN
CH₃OH(CH₃OD ¹³CH₃OH) CH₃CH₂OH
HCN(DCN HC¹⁵N H¹³CN) HNC(DNC HN¹³C H¹⁵NC)
HCCCN(H¹³CCCN HC¹³CCN HCC¹³CN) HCCCCCN H(C≡C)₃CN HC₉N
CH₃CN CH₃CH₂CN CH₂CHCN
CH₃CCN CH₂NH HNCO HCOOH HCOOCH₃ CH₃OCH₃ CH₃OH H₂CCO

MOLECULES INTERSTELLAIRES DETECTEES EN RADIOASTRONOMIE

TABLEAU 6



D'une manière plus générale, l'identification des transitions observées en radioastronomie se heurte à un autre problème, lié au mouvement propre des nuages, par rapport à l'observateur, mouvement parfois mal connu. Les fréquences observées sont alors entachées d'un décalage systématique dû à l'effet Doppler Fizeau, et l'identification d'une molécule exige parfois la convergence de plusieurs observations de différentes transitions (structure fine ou hyperfine, substitutions isotopiques).

Lorsque les spectres micro ondes ont pu être enregistrés au laboratoire, ils fournissent des mesures très précises de ces fréquences. Il est alors possible d'obtenir des spectres radioastronomiques et de tracer des cartes dynamiques des nuages interstellaires pouvant mettre en évidence des mouvements complexes de la matière (expansion, effondrement et/ou turbulence).

Ces données sont extrêmement précieuses pour comprendre l'évolution de ces nuages et donc plus généralement des galaxies.

Lorsque les spectres n'ont pas pu être enregistrés au laboratoire, l'identification repose alors uniquement sur des calculs *ab-initio* et des considérations spectroscopiques où l'intuition de l'astrophysicien joue souvent un rôle non négligeable. C'est ainsi que certains ions moléculaires, tels que HCO^+ et N_2H^+ ont été identifiés en astrophysique avant d'avoir été observés au laboratoire par Woods et al [1975] , et que les spectres microondes de certains radicaux libres, tels que CH , C_3N , C_2H , C_4H ne sont connus que par des observations radioastronomiques.

I - 2 OBSERVATION DE OH DANS L'ESPACE INTERSTELLAIRE

a) Introduction.

Le radical hydroxyle joue un rôle privilégié dans l'étude du milieu interstellaire. C'est en effet la molécule que l'on a observée

dans le plus grand nombre de sources radio. Si H_2 et CO sont les deux molécules les plus abondantes, OH est détecté dans une très grande variété d'objets :

- nombreux nuages interstellaires associés à des régions H II compactes ou diffuses,
- Nuages sombres ou diffus interstellaires,
- Enveloppes circumstellaires de certaines étoiles évoluées :
Il s'agit d'étoiles vieilles éjectant beaucoup de matière (supergéantes M et variables du type Mira Ceti qui sont également des sources de rayonnement infrarouge),
- Comètes,
- Quelques galaxies extérieures (voir par exemple Weliachew [1971] et Nguyen Q. Rieu et al [1976]).

Les transitions moléculaires apparaissent soit en absorption devant des sources de continuum , soit en émission au sein des nuages chauds. OH est également observé sous forme de puissantes sources maser (de même que H_2O , SiO et plus faiblement CH [A. Baudry, 1975]).

Un certain nombre de propriétés spécifiques à cette émission permettent de conclure à un effet maser naturel.

Ces sources OH présentent presque toujours des températures de brillance très élevées (10^{13} K pour la source W3 OH) et très souvent des variations temporelles d'intensité . Les variations de flux d'émission des étoiles variables "Mira" enregistrées en radiofréquence et dans les domaines optique et infrarouge sont bien corrélées [Fillitt et al, 1977] , ce qui suggère une excitation radiative du radical OH.

Ces transitions sont également observées avec une faible largeur de raie (qq kHz) et le rapport des intensités des différentes composantes hyperfines traduit une excitation du gaz très éloignée de l'équilibre thermodynamique.

Le rayonnement OH associé aux régions H II présente très souvent une polarisation importante (100% circulaire dans le cas de certaines composantes de vitesse de la source Orion A). Dans les étoiles le rayonnement est souvent peu polarisé.

La mise en évidence de ces effets maser naturels a été l'une des découvertes les plus spectaculaires de la radioastronomie. Les masers OH présentent des caractéristiques très variées tant par les phénomènes observés que par les régions célestes concernées. Ces observations suggèrent l'existence de plusieurs types de pompage.

Plusieurs niveaux rotationnellement excités de OH ont été observés dans le milieu interstellaire ($^2\pi_{3/2}$, $J = 5/2$, $J = 7/2$, $J = 9/2$ et $^2\pi_{1/2}$, $J = 1/2$) et on espérait il y a quelques années que leur observation permettrait de mieux comprendre les mécanismes de pompage des masers 18cm. En fait, il semble que ces émissions soient elles-aussi des masers naturels dont les processus d'excitation sont probablement différents des mécanismes de pompage à 18cm.

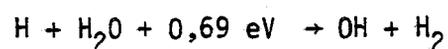
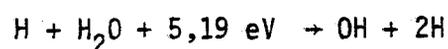
b) Mécanismes de pompage.

Malgré les nombreux travaux déjà consacrés aux processus d'excitation du radical OH, les effets maser interstellaires sont encore mal élucidés. Rappelons les différents mécanismes de pompage qui ont été proposés jusqu'ici :

- Pompage collisionnel.

Un certain nombre de processus d'excitation de type chimique et collisionnel ont été suggérés.

Gwinn et al [1973] ont montré que la dissociation de la molécule d'eau, décrite par les deux réactions suivantes :



crée le radical OH préférentiellement sur les niveaux supérieurs des doublets de l'état $^2\pi_{3/2}$ et sur les niveaux inférieurs des doublets de $^2\pi_{1/2}$. Des collisions avec des atomes ou des molécules d'hydrogène [Gwinn et al, 1973] [Bertojo et al, 1976] [Elitzur, 1976] [Hammersley, 1976] ainsi que des chocs électroniques [Johnston, 1967] [Elitzur, 1977] ont été également étudiés. Dans ces deux derniers cas (H_2 et e^-) l'effet est sans doute très faible, et on peut douter de l'efficacité d'un tel pompage. Par contre, le pompage par les collisions ($H - OH$) est un mécanisme plus probable dans les régions où l'hydrogène atomique est abondant. Des calculs récents [Shapiro et Kaplan, 1979] [Dixon et Field, 1979] ont en effet montré que l'ordre de grandeur de l'efficacité du processus est compatible avec les densités d'hydrogène dans le milieu interstellaire. Ce mécanisme suppose une excitation rotationnelle suivie d'une redistribution par cascade radiative.

- Pompage radiatif.

. Par le rayonnement ultraviolet

Les sources OH les plus intenses étant localisées au voisinage de région H II, les recherches se sont naturellement orientées vers l'excitation des radicaux par un pompage U.V. vers 3.000\AA par la transition ($A^2\Sigma - X^2\pi$) [Litvak et al, 1966] [Turner, 1970] [Ter Meulen, 1979]. Le pompage U.V. semble expliquer correctement l'émission observée dans la comète Kohoutek [Biraud et al, 1974] [Turner, 1974] mais ce mécanisme est insuffisant pour expliquer l'émission au voisinage des régions H II.

. Par le rayonnement infrarouge proche

Un modèle de pompage par infrarouge proche s'est développé à la suite de la découverte de nombreux masers associés à des étoiles dont le maximum de rayonnement se situe autour de $3 \mu\text{m}$ de longueur d'onde.

Litvak [1969] a montré qu'une étoile de température de surface de 1.000K peut exciter le niveau $^2\pi_{3/2} v = 1$, la desexcitation radiative conduisant à l'inversion préférentielle de l'une des deux raies satellites du fondamental.

. Par le rayonnement infrarouge lointain

Un mécanisme faisant intervenir uniquement les niveaux de l'état $X^2\Pi$ ($J = 3/2$ et $5/2$ dans $^2\pi_{3/2}$ et $J = 1/2$ dans $^2\pi_{1/2}$) a été également décrit par Litvak [1969]. Lorsque les transitions à 126cm^{-1} ($^2\pi_{1/2}, J=1/2; ^2\pi_{3/2}, J=3/2$) sont optiquement épaisses, ce modèle conduit à un transfert de population entre niveaux hyperfins produisant l'inversion des raies satellites du fondamental. L'infrarouge lointain invoqué peut provenir de sources froides I.R. ou de l'émission thermique des grains de poussière chauffés par le rayonnement stellaire (température de 150 à 300K) [Guibert et al, 1978].

Le calcul des coefficients d'Einstein A_{ij} effectué par Destombes et Al [1977a] a mis en évidence l'existence d'asymétries permettant d'envisager une inversion des raies principales par l'infrarouge lointain [Bujarrabal et al, 1979].

Un pompage invoquant un recouvrement des composantes hyperfines des transitions de rotation a été également étudié [Litvak, 1969] [Pelling, 1977] pour expliquer l'inversion des raies principales du fondamental.

L'existence de dédoublements hyperfins différents pour des parités opposées dans les transitions de rotation permet d'envisager une superposition sélective, par effet Doppler, de deux composantes émises par des sources distinctes. Cet effet est beaucoup plus efficace que tous les mécanismes cités ci-dessus et peut expliquer les masers OH interstellaires et circumstellaires sur les raies principales. Trois cas précis ont été étudiés.

α) Recouvrement de deux transitions émises par des nuages distincts: Le résultat dépend de la géométrie des nuages. Des effets antagonistes peuvent diminuer l'efficacité du pompage. Néanmoins un modèle développé par Lucas [1979] explique correctement les émissions dans les régions H II.

β) Recouvrement par l'élargissement thermique ou par microturbulence au sein d'un seul nuage: Le problème devient ici très complexe à traiter et le pompage est plus faible.

γ) Recouvrement par effet Doppler dû au gradient de vitesse dans une atmosphère stellaire en expansion: La symétrie sphérique permet d'élaborer un modèle simple qui explique très bien l'émission maser des enveloppes circumstellaires [Bujarrabal et al, 1979].

Les émissions masers présentant des caractéristiques très variées, il est probable qu'aucun des mécanismes proposés précédemment ne peut rendre compte à lui seul de l'ensemble des observations.

En ce qui concerne les masers circumstellaires, les résultats les plus récents [Bujarrabal et al, 1979] montrent que le pompage par l'infrarouge lointain explique correctement un bon nombre d'observations. Cependant, le pompage par le proche infra-rouge n'est pas à exclure, et la détection en radioastronomie de transitions de OH dans l'état $v = 1$ fournirait sans doute un argument en sa faveur.

L'observation récente dans des enveloppes circumstellaires d'effet maser sur des transitions de SiO dans les états de vibration excités v_3 [Scalise et Lepine, 1978] montre par ailleurs que des niveaux aussi élevés dans l'échelle énergétique que le niveau $v = 1$ de OH peuvent être peuplés de manière significative.

L'ensemble de ces éléments nous a donc amené à proposer un programme d'observation de OH $v = 1$ avec le radiotélescope de Nançay.

II - OBSERVATION AU RADIO TELESCOPE DE NANCAY

 II - 1 PRINCIPES GENERAUX.

Dans le domaine de longueur d'onde étudié, un radiotélescope est dans son principe très proche d'un télescope optique : Un grand miroir concave focalise l'image de la source observée sur un détecteur.

L'analyse du signal est par contre très différente : Le lobe d'une antenne qui caractérise sa résolution angulaire (de l'ordre de λ/D [rd]) reste toujours très modeste par rapport aux performances des instruments optiques. De plus, pour bénéficier d'un gain élevé le miroir est très ouvert ($F/D \approx 1$) et les aberrations de coma deviennent très gênantes lorsque l'on s'éloigne de l'axe optique. La capacité de former des images au plan focal est donc très réduite et l'on utilise un détecteur unique. Lorsque l'observation d'une portion étendue de ciel est cependant nécessaire, l'analyse est longue car elle s'effectue point par point.

Un radiotélescope mesure la puissance électromagnétique captée (W) que l'on relie à la température d'antenne T_A par l'équation :

$$W = k T_A \Delta\nu \text{ [Kraus, 1966]}$$

où $\Delta\nu$ est la largeur de bande du récepteur.

Il est possible de relier la température d'antenne T_A à la température de brillance T_C de la source. Ceci dépend de la géométrie relative de la source et du lobe de l'antenne. Dans l'hypothèse d'une source de continuum large devant le lobe principal de l'antenne.

$$T_A = \eta_{\text{lobe}} T_C$$

η_{lobe} est le rendement en lobe et représente le rapport entre l'angle solide du lobe principal et l'angle solide du lobe total de l'antenne (incluant les lobes secondaires).

Dans la pratique, on observe très souvent une raie associée à une émission de continuum et l'on mesure :

$$\Delta T_a = T_a - T_c = (T_{\text{ex}} - T_c) (1 - e^{-\tau})$$

T_a est la température de brillance de la source étudiée,

T_c la température de brillance du continuum,

et T_{ex} est la température d'excitation de l'espèce moléculaire pour la transition considérée, elle est définie par le rapport des populations:

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{g_2}{g_1} \exp\left(-\frac{h\nu}{kT_{ex}}\right)$$

τ représente l'épaisseur optique.

L'épaisseur optique τ peut-être reliée à la densité de colonne N_J ou densité projetée sur le niveau inférieur de la transition:

$$N_J = \int N_1 dz$$

L'abondance totale des molécules est la somme des abondances dans chacun des niveaux

$$N_{total} = \sum_j N_j$$

La détermination de N_J à partir de la mesure de ΔT_A pose de multiples problèmes et ne peut être menée à bien que dans certains cas.

Dans le domaine radio

$$\tau = KN_J (1 - \exp(-\frac{h\nu}{kT_{ex}})) \approx \frac{k'N_J}{T_{ex}}$$

Deux cas sont à considérer :

- Si le gaz est optiquement mince ($\tau \ll 1$)

$$\Delta T_a = T_a - T_c \approx \tau(T_{ex} - T_c) \approx \frac{K'}{T_{ex}} (T_{ex} - T_c)$$

Lorsqu'il y a peu de continuum T_c est négligeable et la raie est vue en émission

$$T_a - T_c \approx T_a \approx K'N_J$$

On obtient N_J densité de colonne pour le niveau J

* Lorsque le continuum est important, on ne connaît que ΔT_a

- Si le gaz est optiquement épais ($\tau \gg 1$)

$$\Delta T_a = T_a - T_c \approx T_{ex} - T_c$$

$$\Rightarrow T_a = T_{ex}$$

On ne peut évaluer N_J . Seul T_{ex} peut-être déterminé lorsque

T_c est connu.

On peut remarquer à ce propos, que les densités de colonne moléculaires mesurées dans le milieu interstellaire sont du même ordre de grandeur que celles obtenues dans un spectromètre de laboratoire.

Prenons le cas de SO, fabriqué par craquage de SO₂. On obtient typiquement une concentration SO/SO₂ ≈ 0,1. Dans une cellule de 1m de longueur avec une pression totale de 30mT, ceci correspond à une densité de colonne :
 $d \approx 10^{16} \text{ cm}^{-2}$.

Cet ordre de grandeur est comparable aux valeurs mesurées dans le centre galactique (Sgr B₂) comme le montrent les différents exemples ci-dessous:

CO	CS	SO	OCS	H ₂ S	NH ₃	H ₂ CO
10 ¹⁹	10 ¹⁴	10 ¹⁴ /10 ¹⁵	10 ¹⁵	10 ¹⁴	10 ¹⁶ /10 ¹⁷	10 ¹⁵
H ₂ CS	HCNO	HC ₃ N	CH ₂ NH	CH ₃ CN	NH ₂ CHO	CH ₃ CHO
10 ¹⁶	10 ¹⁴	10 ¹⁶	10 ¹⁴	10 ¹⁴	10 ¹⁵	10 ¹⁴

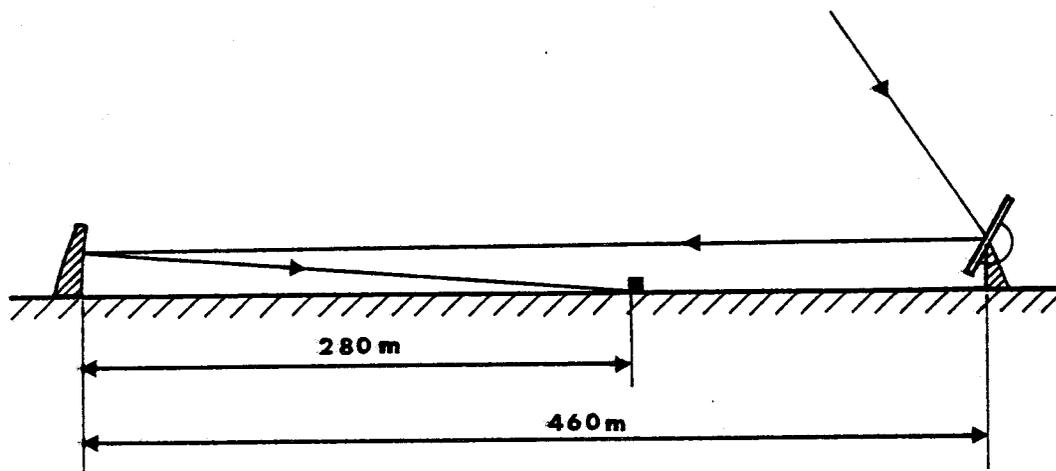
Densité de colonne en cm⁻² de quelques molécules observées dans Sgr B₂.

II - 2 LE RADIOTELESCOPE DE NANCAY

Le radiotélescope de Nançay a été initialement mis au point pour faire des observations de la raie de 21cm de l'hydrogène atomique. La découverte des transitions 18cm du radical OH lui ouvrit de nouvelles possibilités.

a) Les antennes.

Le radiotélescope de Nançay est un instrument méridien (fig. 10). Ce choix permet de donner de grandes dimensions au miroir sans se heurter à des problèmes technologiques trop importants. Le radiotélescope est composé de deux grands réflecteurs:



Miroir sphérique
(Sud)

Miroir plan
(Nord)

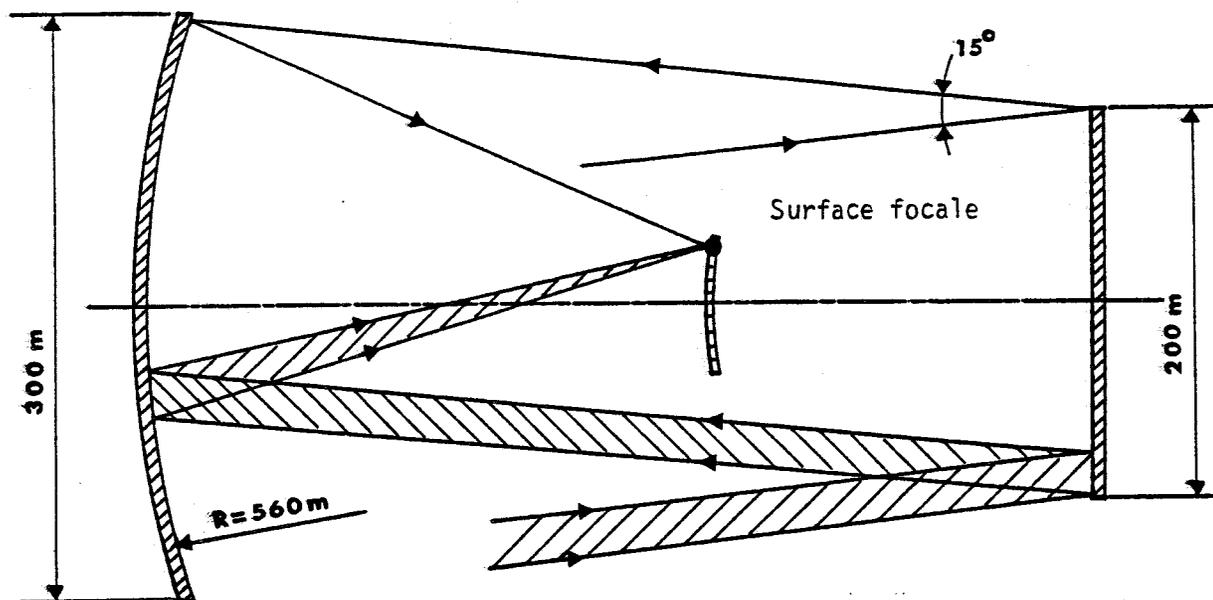


FIGURE 10



α) Un premier miroir est constitué de dix panneaux de 20m sur 40m. L'ensemble forme un plan de 200m sur 40m orientable autour d'un axe horizontal Est-Ouest.

β) Un miroir concave fixe, qui est une portion de sphère de 300m sur 35m et de 560m de rayon de courbure, recueille le faisceau réfléchi par le miroir plan.

Ces deux miroirs sont recouverts de grillage à maille de 1,25cm. Les déformations de cette structure par rapport à la surface théorique restent toujours inférieures à 5mm. Le télescope possède un excellent rendement à 21 et 18cm, et a pu être utilisé jusqu'à 6cm de longueur d'onde. A 18cm, sa résolution est de 3,5' dans le sens E.W. et de 18' dans le sens N.S.

Quand une source se présente au méridien, une orientation précise des panneaux mobiles permet de réfléchir son rayonnement sur le miroir sphérique. Celui-ci focalise l'énergie reçue en un point de l'axe optique. Lorsque cette source s'éloigne du méridien par suite de la rotation terrestre, son image quitte l'axe optique et se déplace sur la surface focale. C'est pourquoi le cornet récepteur est monté au foyer sur un chariot mobile le long d'une voie ferrée de 100m de longueur, qui épouse la surface focale. Son déplacement est commandé par un ordinateur qui assure le guidage pendant la poursuite des sources, qui n'excède pas une heure en moyenne.

Le chariot est doté d'un récepteur refroidi à l'hélium liquide dont les différents éléments sont placés à l'intérieur d'une cabine thermostatée. Les signaux sont ensuite dirigés dans le laboratoire focal par l'intermédiaire de câbles coaxiaux.

b) Technique d'observation.

Pour chaque source, la poursuite est décomposée en cycles de 1 à 4 minutes. Chaque cycle comprend deux phases :

* En "on et off", le chariot est périodiquement écarté de la source par translation,

* En "frequency switching", les fréquences des oscillateurs locaux sont décalés à chaque cycle d'intégration de façon à être alternativement sur la raie et en dehors de la raie.

Toutes ces instructions sont contenues sur un "ruban de poursuite" préparé à l'avance. Celui-ci permet à l'ordinateur de piloter directement les oscillateurs, compte tenu de l'effet Doppler induit par le mouvement terrestre et par celui de l'astre par rapport au système solaire. Ce ruban contient également toutes les informations concernant les mouvements du cornet :

- En x et y dans la surface focale pour suivre l'image de la source (la courbe décrite dépend de la déclinaison de l'astre),

- En z suivant l'axe optique, une oscillation d'amplitude $\lambda/4$ permet de minimiser les effets de la réflexion spéculaire entre le cornet et le réflecteur concave (ce phénomène introduirait une modulation sinusoïdale de la ligne de base des spectres).

c) Le récepteur 18cm.

La chaîne de détection d'un radiotélescope est très différente d'un spectromètre. Ce dernier analyse le profil d'une raie, lorsqu'on balaye en fréquence une source monochromatique.

En radioastronomie, l'intervalle spectral observé est traité globalement.

Après changement de fréquence et amplification, le signal est distribué sur une batterie de filtres à bande étroite pour visualiser le spectre.

Le récepteur dont le schéma synoptique est présenté sur la figure 11, peut-être décomposé en deux parties :

α) L'étage haute fréquence, situé sur le chariot porte antenne, à l'intérieur d'une cabine thermostatée. Il comprend un "up converter" puis un amplificateur paramétrique suivi d'un amplificateur F.E.T.

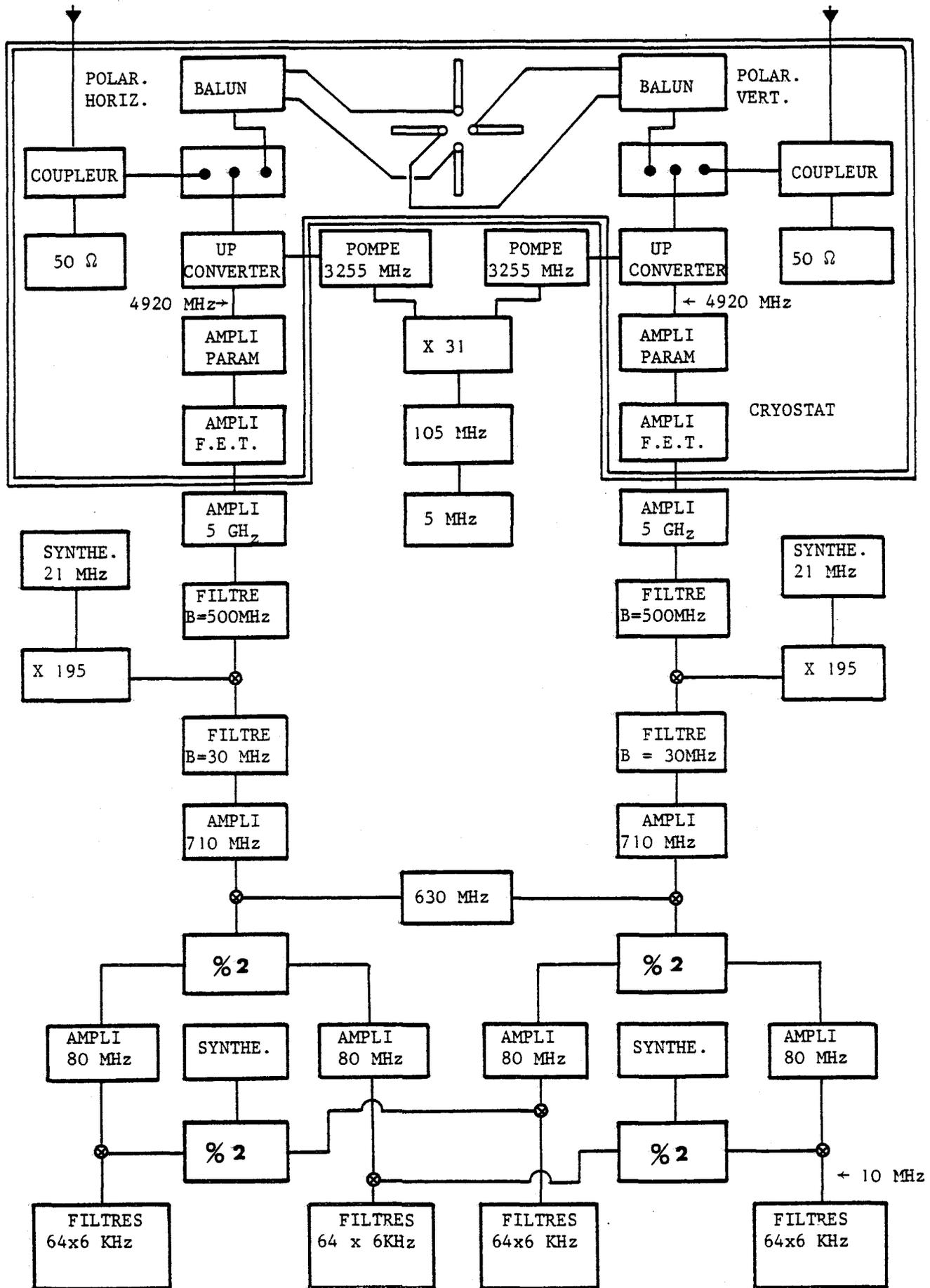
Tous deux sont placés dans un cryostat à la température de l'hélium liquide. L'amplificateur paramétrique est un mélangeur actif à capacité variable. On réalise le produit du signal capté vers 1,6 GHz et de celui d'un oscillateur local à 3,255 GHz appelé pompe. L'information est amplifiée sur une porteuse à 4,9 GHz. L'énergie nécessaire est prélevée à l'émetteur de pompe. Deux détecteurs identiques assurent l'observation des polarisations horizontale et verticale et permettent de reconstituer éventuellement les polarisations circulaires droite et gauche. Cette opération est effectuée par le Balun.

β) Le second étage de détection est situé dans le laboratoire focal. Une série de changements de fréquence permet en déplaçant la fréquence des oscillateurs locaux, de centrer la raie dans la gamme du récepteur. Cet étage est dédoublé pour pouvoir observer simultanément deux fréquences voisines (cas des transitions de OH).

Deux types de batteries de filtres étaient utilisables à l'époque de nos observations :

* Pour les nuages denses et nébuleuses extragalactiques, les transitions présentent un profil de raie assez large et sont analysées sur les trois batteries suivantes :

- . 32 canaux de 60 kHz de résolution,
- . 16 canaux de 300 kHz de résolution,
- . 16 canaux de 900 kHz de résolution.



SCHEMA GENERAL DU RECEPTEUR 18cm DE NANCAY

FIGURE 11



* Pour les objets présentant des émissions maser étroites, l'intégration est effectuée pour chacune des deux polarisations sur deux batteries de :

. 64 canaux de 6 kHz de résolution.

REMARQUE.

Lorsque l'on ne s'intéresse pas aux différentes polarisations, la mise en parallèle des deux voies permet d'enregistrer trois transitions distinctes. Cette configuration a été utilisée pour la recherche des états excités OH $v = 1$.

d) Performance du récepteur.

La sensibilité de l'instrument peut-être évaluée pour une source ponctuelle par rapport au lobe d'antenne par la relation :

$$\frac{S}{T_A} = \frac{2k}{\eta_A A}$$

S est la densité de flux énergétique dont l'unité est le Jansky (Jy)

$$1 \text{ Jy} = 10^{-26} \text{ Wm}^{-2} \text{ Hz}^{-1}$$

A est la surface physique du miroir et η_A le rendement en surface. Pour Nançay ce rapport est voisin de 1 Jy K^{-1}

La sensibilité de l'instrument est limitée par le bruit propre du récepteur. Les fluctuations des températures d'antenne sont décrites par l'écart type σ :

$$\sigma = \frac{2 T_{\text{systeme}}}{\sqrt{B t}} = \frac{2(T_R + T_C + T_A)}{\sqrt{B t}}$$

B est la largeur en fréquence des filtres utilisés,

t représente la durée d'intégration (typiquement 30 à 60ms dans notre cas),

T_R représente la température de bruit du récepteur qui était de 55K pendant la période d'observation,

T_C est la température d'antenne due au continuum,

T_A est la température d'antenne due à la source étudiée.

Ainsi en absence de continuum, on obtient en une heure d'intégration dans les meilleures conditions un écart type σ de l'ordre de 24 mK en utilisant les filtres de 6 kHz de résolution. On suppose également que T_A est négligeable devant T_R ($\approx 50K$).

II - 3 PROGRAMME D'OBSERVATION.

Un programme de recherche des transitions de OH $v = 1$ dans des nuages interstellaires et des enveloppes circumstellaires a été entrepris à la station radioastronomique de Nançay avec la collaboration des radio-astronomes de Bordeaux et Meudon.

a) Choix des sources.

Les transitions de rotation-vibration entre les états $v = 0$ et $v = 1$ se situent vers $2,8\mu m$. Or, lorsque les nuages de poussières sont chauffés par des étoiles voisines, ceux-ci rayonnent beaucoup d'infra-rouge proche.

Les recherches radioastronomiques seront donc orientées vers des sources possédant à la fois une émission intense OH sur 18cm et un continuum infra-rouge. Deux types d'objets sont retenus :

α) Des régions H II (nuages moléculaires ionisés par des étoiles chaudes et massives) contenant des sources infra-rouges. Ces nuages ont une émission prépondérante dans $v = 0$ sur 1.665 MHz.

β) Des étoiles froides présentant une émission maser circum-stellaire intense et un rayonnement continu infra-rouge important. Ces étoiles sont classées en deux catégories :

* Les étoiles de type I émettent surtout sur les transitions principales de OH (1665 et 1667 MHz),

* Les étoiles de type II émettent préférentiellement sur les raies satellites (1612 et très rarement 1720 MHz).

Note : Certaines étoiles émettent à la fois sur les transitions principales et à 1612 MHz (S Per par exemple).

La liste des sources observées figure sur le tableau (7).

b) Observations.

L'observation d'une source n'est possible qu'au voisinage de son passage au méridien et le temps d'intégration ne peut excéder une heure environ. Le programme de recherche $v = 1$ fut donc inclus dans un programme d'étude $v = 0$ pour bénéficier d'une utilisation complète de la période d'observation.

Le programme $v = 0$ développé par les radioastronomes de Bordeaux et Meudon comprenait une observation systématique des étoiles variables "Mira" au moment de leur activité maximale dont la période est typiquement de 300 jours. (Cette étude doit permettre la recherche d'une corrélation entre le nombre de "Mira" présentant une émission maser et la distance des astres observés).

A la même époque, une surveillance journalière de la comète Meier 1978 f fut également réalisée et une émission sur 1667 MHz fut en effet observée (fig. 12a).

Nous présentons sur la fig. (12b) quelques résultats caractéristiques obtenus sur une "Mira" ainsi que le spectre de la source de calibration W 12 [fig. (13)] , dans les conditions de l'équilibre de Boltzman. Tous ces spectres ont permis de s'assurer du bon fonctionnement du récepteur.

(1) Source	(2) Dist kpc	(3) Position						V_{LSR} km/s	type de source	fréquences observées
		H	α mm	s	D	δ '	"			
CIT3		01	03	48	12	19	45	10	Etoile I.R., type I	1586/1538/1536
W3(OH)	3	02	23	16	61	39	00	-45	Région H II	" " "
Ori A	0,5	05	32	47	-05	24	20	8	Région H II + nuage neutre	" " "
W12		05	39	10	-01	55	30	12	Région H II, source de calibration	v = 0 étalonnage
VY CMa	1	07	20	53	-25	40	24	10	Super Géante, type II	1538 1536
W Hya	0,1	13	46	13	-28	07	06	40	Etoile I.R., type I	" "
Sgr B2	10	17	44	11	-28	22	30	67	Centre galactique	NH ₂ CHO 1539.8
W 51		19	21	26	14	24	35	59	source + continuum	1586/1538/1536
W 75		20	36	50	42	26	55	9		" " "
NML Cyg	0,5	20	44	33	39	56	06	4	supergéante, type I	" " "
NGC7538	4	23	11	36	61	11	50	-59	Région H II	" " "

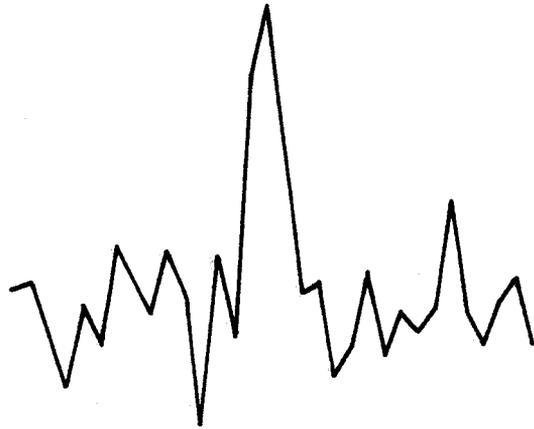
1) un kiloparsec = $3,084 \cdot 10^{13}$ km,

2) α est l'ascension droite exprimée en heure, minute et seconde
et δ , la déclinaison exprimée en degré, minute et seconde,

3) V_{LSR} représente la vitesse de la source mesurée dans le repère L.S.R. (Local Standard of Rest).



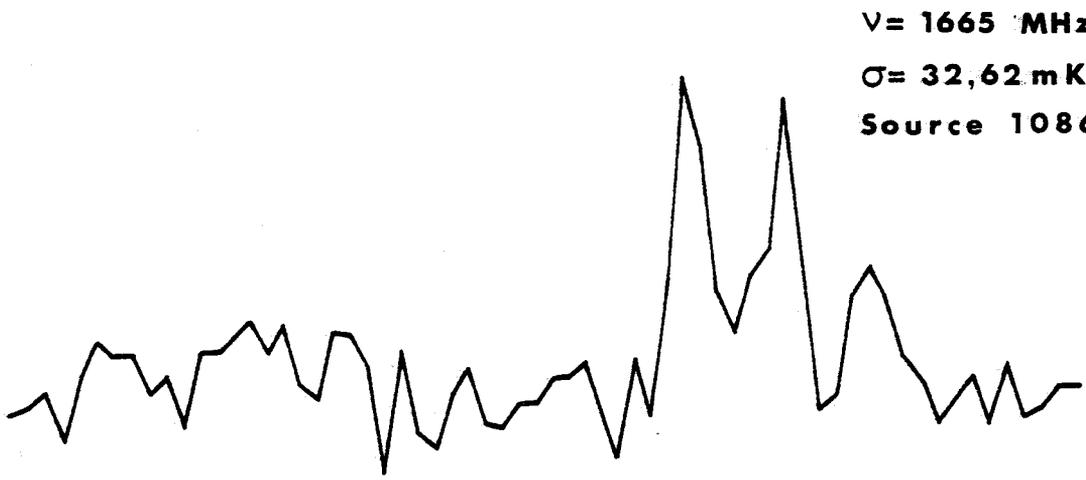
TABEAU 7



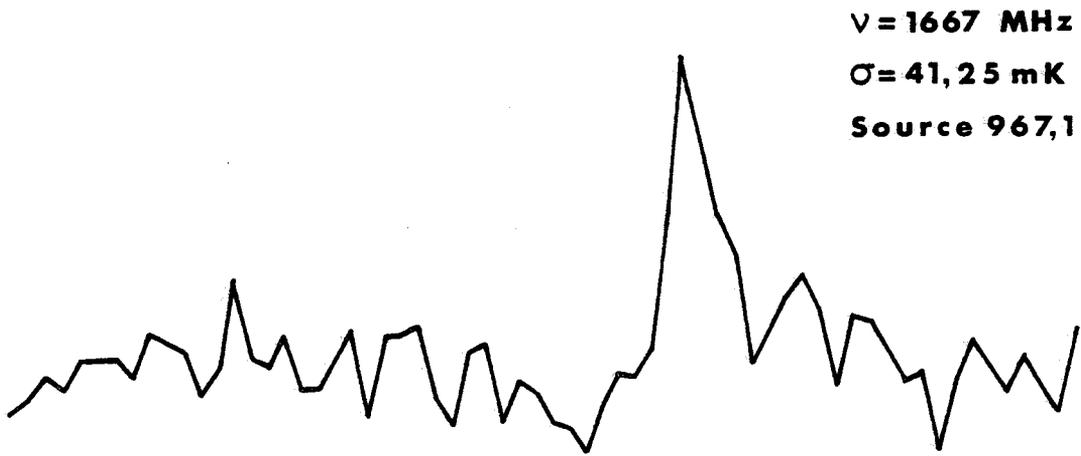
$\nu = 1667 \text{ MHz}$
 $\sigma = 12,20 \text{ mK}$
Source 181,73 mK

Comète Meier (1978 f) 1e 21/06/78

FIGURE 12 a



$\nu = 1665 \text{ MHz}$
 $\sigma = 32,62 \text{ mK}$
Source 1086,7 mK

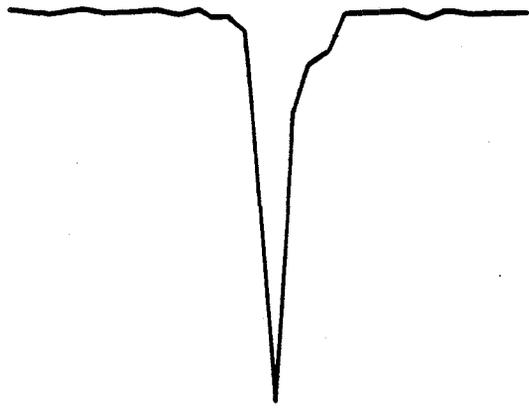


$\nu = 1667 \text{ MHz}$
 $\sigma = 41,25 \text{ mK}$
Source 967,1 mK

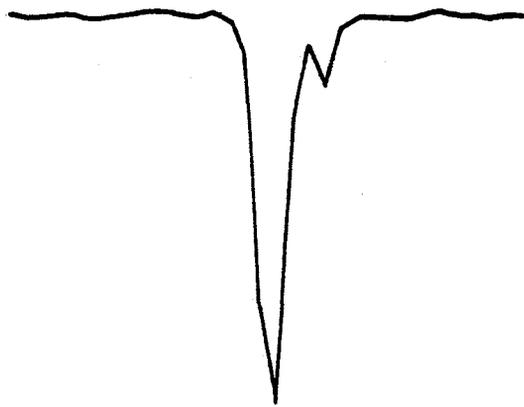
Etoile du type "Mira" (U C V n) 1e 03/09/78



FIGURE 12b



$\nu = 1665 \text{ MHz}$
Source $-14069,54 \text{ mK}$



$\nu = 1667 \text{ MHz}$
Source $-18340,89 \text{ mK}$



$\nu = 1612 \text{ MHz}$
Source $-2602,81 \text{ mK}$

Spectre d'absorption (OH, 18cm) de la source
W 12 le (3/9/78)

FIGURE 13



Le récepteur étant optimisé pour la fréquence 1666 MHz, il est apparu indispensable d'effectuer un test de fonctionnement au voisinage des transitions recherchées (1536, 1538, et 1586 MHz). La formamide NH_2CHO , possédant plusieurs transitions voisines de 1540 MHz, cette molécule fut choisie pour effectuer ce test.

Son spectre a été déjà obtenu dans Sgr B₂ et Sgr A par Gottlieb et al [1972] à l'aide du télescope de 43m du NRAO. Les transitions $1_{11} - 1_{10}$, $F2 \rightarrow 1$ et $F2 \rightarrow 2$ furent observées à Nançay en 32 minutes d'intégration avec les filtres de 60 kHz de résolution. La fig. (14) montre l'enregistrement obtenu comparé au spectre mesuré au laboratoire. Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus dans Sgr A et Sgr B₂ publiés antérieurement par Gottlieb et al, [1972].

Aucun signal $v = 1$ n'a été détecté dans les différentes sources observées. L'amplitude moyenne de bruit enregistrée pendant cette période correspond approximativement à un écart type de 80mK, avec une amplitude crête à crête de l'ordre de 400 mK, ce qui fixe la limite supérieure d'un éventuel signal OH $v = 1$.

II - 4 DISCUSSION.

La non détection de l'état $v = 1$ du radical OH dans des sources jugées à priori favorables nous incite à tenter d'en tirer des informations sur les conditions physiques du milieu interstellaire et circumstellaire, susceptibles d'orienter de nouvelles recherches. Il faut pour cela essayer de définir quelles sont les conditions nécessaires à l'observation d'un signal d'absorption ou d'émission, ou éventuellement d'émission maser.

La détection d'émissions maser de la molécule SiO, dans des

Spectre de la formamide (NH_2CHO)

Transition $1_{11} - 1_{10}$ dans Sgr B₂

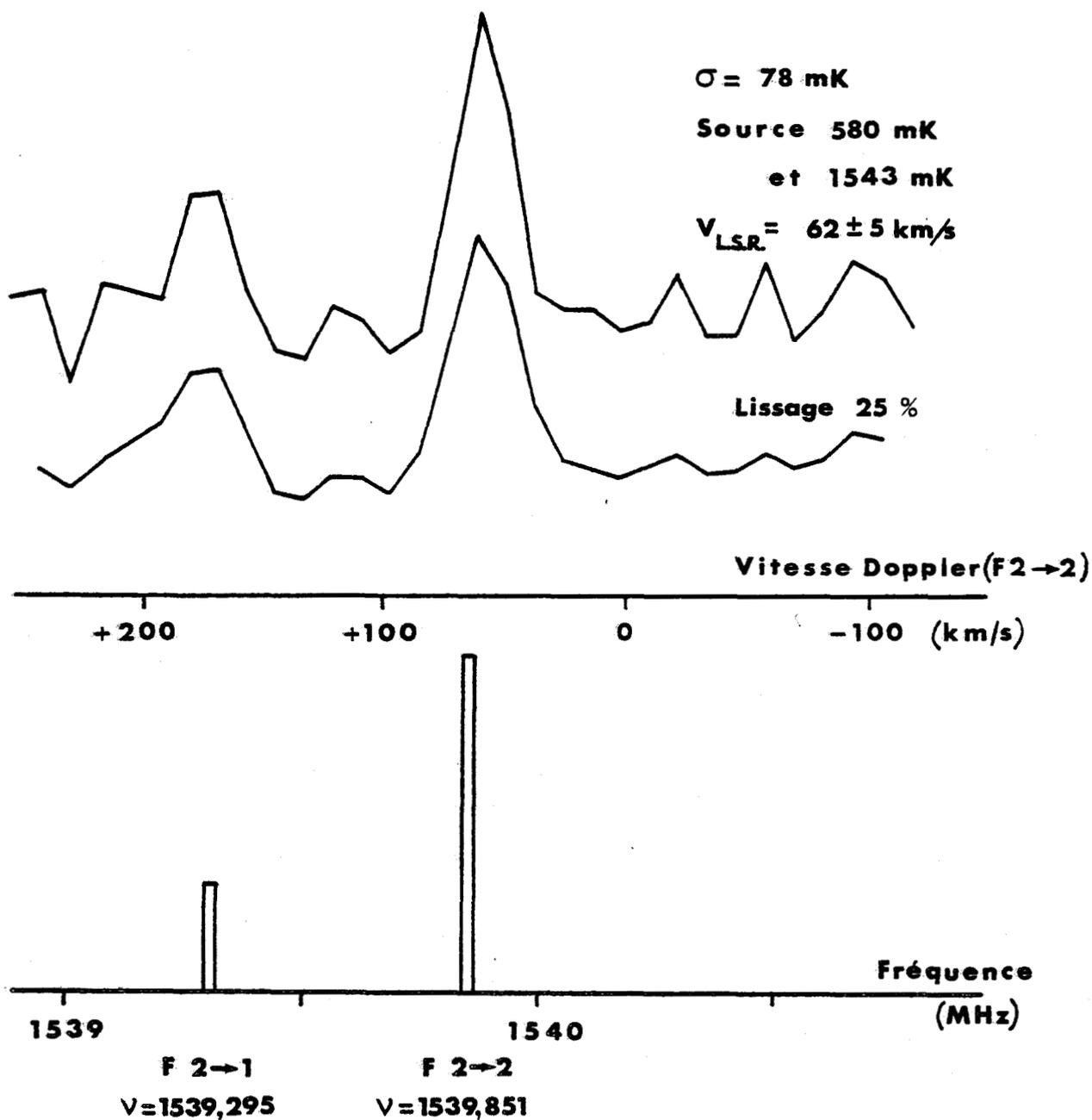


FIGURE 14



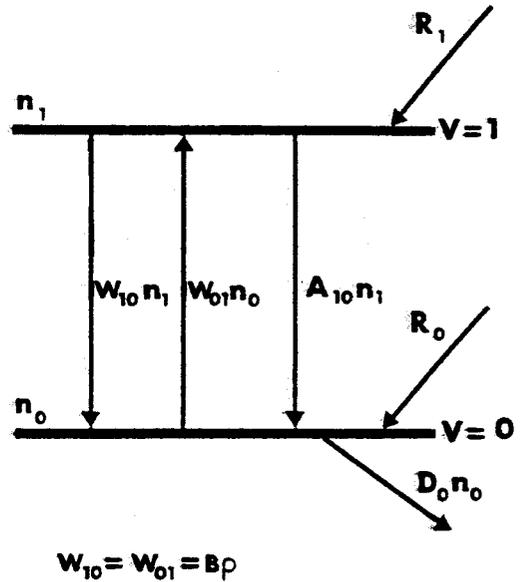
états vibrationnels excités montre qu'il peut exister des processus suffisamment efficaces pour peupler de manière significative des niveaux d'énergie élevés (de l'ordre de 3600cm^{-1}).

On ne peut donc pas exclure la possibilité d'une émission de ce type pour OH, car la grande variété des conditions physiques du milieu interstellaire permet d'envisager de nombreux types de processus d'excitation.

Toutefois, compte tenu de la courte durée de vie radiative de l'état $v = 1$ ($\tau \approx \frac{1}{A_{10}} \approx 10^{-2}\text{s}$), des processus collisionnels tels que des chocs $\text{H} - \text{OH}$ ou $\text{H}_2 - \text{OH}$ ne peuvent intervenir que pour des densités très élevées, sans rapport avec celles de nuages interstellaires et des enveloppes circumstellaires même denses (cf chap. III). Par contre, on peut envisager que l'inversion de population des doublets Λ nécessaire à l'apparition de l'émission maser se produise dans un processus chimique (réactions du type de celles invoquées par Gwinn et al [1973], photodissociation de la molécule d'eau). Des processus radiatifs sont également possibles si le flux infra-rouge vers $2,8 \mu\text{m}$ est suffisant (un tel mécanisme purement radiatif est probablement à l'origine de l'émission maser observée sur SiO [Geballe et Townes, 1974]).

Cependant, qu'il s'agisse d'émission maser dans $v = 1$ ou simplement d'émission ou d'absorption, un signal ne sera détecté que si la densité de colonne, donc la population du niveau $v = 1$ est suffisante. Nous nous contenterons donc d'évaluer le rapport n_1/n_0 des populations des états $v = 0$ et 1 , en supposant l'équilibre statistique réalisé entre les différents processus radiatifs et chimiques :

- * absorption et émission stimulée de probabilité $B\rho$ où ρ est la densité d'énergie du rayonnement excitateur.
- * émission spontanée de probabilité A_{10}
- * formation chimique dans l'état considéré, caractérisé par les taux R_0 et R_1
- * destruction chimique : la principale réaction chimique à considérer est celle faisant intervenir l'hydrogène moléculaire.



$\text{H}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{H} + \text{H}_2\text{O}$ dont la constante de vitesse est $k = 3,3 \cdot 10^{-11} \exp(-2600/T_c) [\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}]$. [Baulch et al, 1968].

La probabilité de destruction chimique est alors

$$D_0 = k [\text{H}_2]$$

(La durée de vie radiative de l'état $v = 1$ étant assez courte, la destruction chimique n'est à prendre en compte que dans l'état $v = 0$).

Nous admettrons tout d'abord que les taux de formation sont les mêmes pour les états $v = 0$ et $v = 1$, soit $R_0 = R_1 = R$.

Des équations d'équilibre statistique :

$$\begin{cases} R + n_0 B\rho - n_1 B\rho - n_1 A_{10} = 0 \\ R - n_0 B\rho + n_1 B\rho + n_1 B A_{10} - n_0 k[\text{H}_2] = 0 \end{cases}$$

On tire aisément :

$$\frac{n_1}{n_0} = \frac{B\rho}{A_{10} + B\rho} + \frac{1}{2} \frac{k[\text{H}_2]}{A_{10} + B\rho}$$

Dans l'hypothèse où la source de rayonnement infra-rouge est un corps noir à la température T_r vu sous l'angle solide Ω , on a alors :

$$\frac{n_1}{n_0} = \frac{B \rho' \Omega/4\pi}{A_{10} + B \rho' \Omega/4\pi} + \frac{1}{2} \frac{k [H_2]}{A_{10} + B \rho' \Omega/4\pi}$$

où ρ' est la densité d'énergie donnée par la loi de Planck pour la température T_r .

Dans la pratique, le facteur de dilution $\Omega/4\pi$ est souvent très inférieur à 1 et on peut écrire :

$$\frac{n_1}{n_0} \approx \frac{B \rho'}{A_{10}} \frac{\Omega}{4\pi} + \frac{1}{2} \frac{k [H_2]}{A_{10}}$$

En tenant compte de la valeur du rapport B'/A_{10} dans le cas d'une excitation thermique :

$$\frac{n_1}{n_0} \approx \exp\left(-\frac{h\nu}{kT_r}\right) \cdot \frac{\Omega}{4\pi} + \frac{1}{2} \frac{k [H_2]}{A_{10}}$$

Considérons successivement les deux termes qui apparaissent dans l'équation précédente :

* Terme radiatif :

La contribution du terme $\exp(-h\nu/kT_r)$ figure dans le tableau 8 qui montre que le niveau $v = 1$ n'est peuplé de manière significative que pour des températures relativement élevées, supérieures à plusieurs milliers de Kelvin.

T_r [K]	100	300	1 000	2 000	5 000
$\exp(-h\nu/kT_r)$	10^{-22}	10^{-7}	$5 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-2}$	0,35

TABLEAU 8

* Terme d'origine chimique

Le tableau 9 donne les valeurs de $\frac{1}{2} \frac{k [H_2]}{A_{10}}$ pour différentes

valeurs de $[H_2]$ et T_c . Dans les conditions du milieu interstellaire, la contribution de ce terme apparait donc toujours négligeable.

$[H_2]$ [cm^{-3}]	10^2	10^5	10^8
T_c [K]			
100	10^{-22}	10^{-19}	10^{-16}
300	$3 \cdot 10^{-15}$	$3 \cdot 10^{-12}$	$3 \cdot 10^{-9}$
1000	10^{-12}	10^{-9}	10^{-6}

TABLEAU 9

Un cas limite qui semble à priori plus favorable est celui où les molécules OH sont formées directement dans l'état $v = 1$, le peuplement de l'état $v = 0$ étant dû uniquement à la cascade radiative (certaines réactions chimiques sont en effet susceptibles de créer préférentiellement les molécules dans des états vibrationnels excités cf. chap. III). On a dans ce cas :

$$\frac{n_1}{n_0} = (\exp(-\frac{h\nu}{kT_r})) \cdot \frac{\Omega}{4\pi} + \frac{k [H_2]}{A_{10}}$$

ce qui montre que l'ordre de grandeur du rapport n_1/n_0 est en fait le même que précédemment.

Dans les deux cas limites envisagés ici, le rapport n_1/n_0 est indépendant des taux de formation chimique dans chacun de ces états. A l'équilibre statistique, les processus chimiques ne jouent donc aucun rôle significatif et un rapport n_1/n_0 important ne peut provenir que de l'absorption d'un rayonnement infra-rouge proche.

Goldreich et Scoville [1976] ont développé un modèle d'enveloppe circum stellaire dans lequel le rayonnement infra-rouge proche émis par l'étoile (Rayon $\approx 6.10^{13}$ cm, Température de surface 2 000K) chauffe les poussières, qui peuvent être portées à une température de l'ordre de 100 à 300K. Malgré un facteur de dilution favorable ($\Omega/4\pi \approx 1$), le rayonnement des poussières est alors tout à fait insuffisant pour peupler le niveau $v = 1$.

Dans le modèle de Goldreich et Scoville, le maximum de densité en OH se situe à des distances de l'étoile de l'ordre de 10^{16} cm.

Les résultats négatifs obtenus sont donc compatibles avec une température de poussière relativement basse à cette distance de l'étoile. En effet, la contribution directe du rayonnement de l'étoile dans l'infra rouge proche est négligeable en raison d'un facteur de dilution très défavorable ($\Omega/4\pi \approx 2 \cdot 10^{-5}$ à une distance de 10^{16} cm de l'étoile). Il faut noter que cette dernière remarque n'est pas en contradiction avec l'observation d'émission maser dans les états vibrationnels de la molécule SiO : en effet, cette émission maser se produit dans les couches très proches de la photosphère de l'étoile et les processus radiatifs envisagés pour cette molécule ne nécessitent l'excitation que de transitions infra-rouge situées vers 1200cm^{-1} [Geballe et Townes, 1974] .

Le traitement qui précède est évidemment extrêmement sommaire, dans la mesure notamment où l'on ne tient pas compte du transfert du rayonnement infra-rouge dans les poussières de l'enveloppe circum-stellaire (un tel calcul reste en fait actuellement très difficile car ni la nature ni les propriétés physiques des poussières ne sont connues avec précision).

Cette analyse montre cependant, que les processus chimiques ne jouent pas de rôle prépondérant dans les conditions "normales" du milieu interstellaire et que seule la présence de sources très chaudes à proximité immédiate du nuage OH peut assurer un pompage efficace des molécules dans l'état $v = 1$. De telles conditions peuvent peut-être exister dans certaines régions H II à proximité immédiate d'étoiles du type O et B. Cependant, ces étoiles sont caractérisées par une émission U.V. intense susceptible de photodissocier OH, et un pompage efficace ne pourra provenir que de conditions locales très favorables.

Il faut également mentionner la possibilité d'observer des molécules vibrationnellement excitées dans des fronts d'onde de choc, c'est-à-dire hors de l'équilibre statistique. Un premier pas dans ce sens a été fait récemment avec la détection de molécules d'hydrogène vibrationnellement excitées ($\omega \approx 4.400 \text{ cm}^{-1}$) dans la nébuleuse d'Orion [Kwan, 1977 ; Hollenbach et Schull, 1977 ; Lada et al, 1978]. Ces régions semblent maintenant les plus favorables pour la recherche de OH $v = 1$ et il est certain que la détection de cette molécule contribuerait à une meilleure compréhension des conditions physiques qui y règnent.

TROISIEME CHAPITRE

PROCESSUS D'EXCITATION

I - ETUDE EXPERIMENTALE

L'étude spectroscopique décrite précédemment (chapitre I) peut fournir des informations non seulement sur la structure des niveaux, par l'intermédiaire des fréquences des transitions, mais aussi sur la répartition des populations entre ces niveaux, par l'intermédiaire de l'intensité de ces transitions.

La détermination quantitative de la population d'un niveau par les techniques de la spectroscopie microonde classique est en fait un problème très difficile, qu'on ne peut résoudre de toute façon que dans les conditions de l'équilibre thermodynamique (encore faut-il alors mesurer l'intensité absolue des transitions et s'affranchir des difficultés liées à la présence d'ondes stationnaires dans la cellule d'absorption). Dans le cas général, l'intensité d'une transition est proportionnelle à $(N_s - N_i)$, différence de population entre les niveaux supérieur et inférieur de la transition, et, pour une raie élargie par collisions, le coefficient d'absorption s'écrit :

$$\alpha = (N_i - N_s) \frac{2\pi}{3hc\epsilon_0} \frac{\nu_{is}}{\Delta\nu} |\mu_{is}|^2 \text{ avec :}$$

$$|\mu_{is}|^2 = \sum_{M_i, M_s} | \langle i, M_i | \mu | s, M_s \rangle |^2 = \mu^2 \langle k_{is} \rangle^2$$

où $\langle k_{is} \rangle^2$ est la force de raie

μ est le moment dipolaire électrique permanent de la molécule

$\Delta\nu$ est la demi largeur de raie à mi hauteur

Au cours de la recherche des conditions optimum d'observation des transitions de OH dans l'état $v = 1$, il est rapidement apparu que les signaux observés ne correspondaient pas à l'équilibre thermo dynamique : D'une part l'intensité relative des transitions correspondant aux différentes valeurs de J est très différente dans l'état $v = 0$ et $v = 1$; d'autre part, l'évolution du signal en fonction des conditions expérimentales a permis

de mettre en évidence une inversion de population à l'intérieur du doublet Λ : Tandis que la raie est normalement en absorption en présence d'un excès de NO_2 , elle apparaît par contre en émission lorsque H est en excès. Ce phénomène a été observé sur plusieurs transitions de dédoublement Λ , mais son étude systématique n'a été entreprise que sur la transition la plus intense ; $2_{\pi_3/2}$, $J = 15/2$, $F = 8 \rightarrow 8$

I - 1 MISE EN EVIDENCE D'UNE INVERSION DE POPULATION A L'INTERIEUR DU DOUBLET Λ .

a) Modification du montage expérimental.

Un certain nombre de paramètres expérimentaux, tels que l'état des parois de la cellule et des tubes d'arrivée des gaz ou le débit de pompage, ont un rôle extrêmement important, et sont pourtant soumis à des variations à long terme difficiles à contrôler. Il nous a donc paru indispensable de pouvoir étudier successivement sur un petit intervalle de temps les transitions dans les états $v = 0$ et $v = 1$.

A cet effet, une seconde source hyperfréquence est mise en place pour observer le signal $v = 0$ dans une direction perpendiculaire à l'axe de la cellule (fig. 15). Les pertes sensibles introduites par ce montage sont peu gênantes, les signaux détectés dans $v = 0$ étant toujours très intenses. Les deux voies du spectromètre bénéficient d'une modulation Zeeman identique. Ce montage assure un enregistrement successif des deux raies dans des conditions de production voisines.

La chaîne de traitement de signal est identique à celle décrite précédemment et les raies apparaissent donc différenciées.

Deux types d'expériences sont réalisables avec ce dispositif :

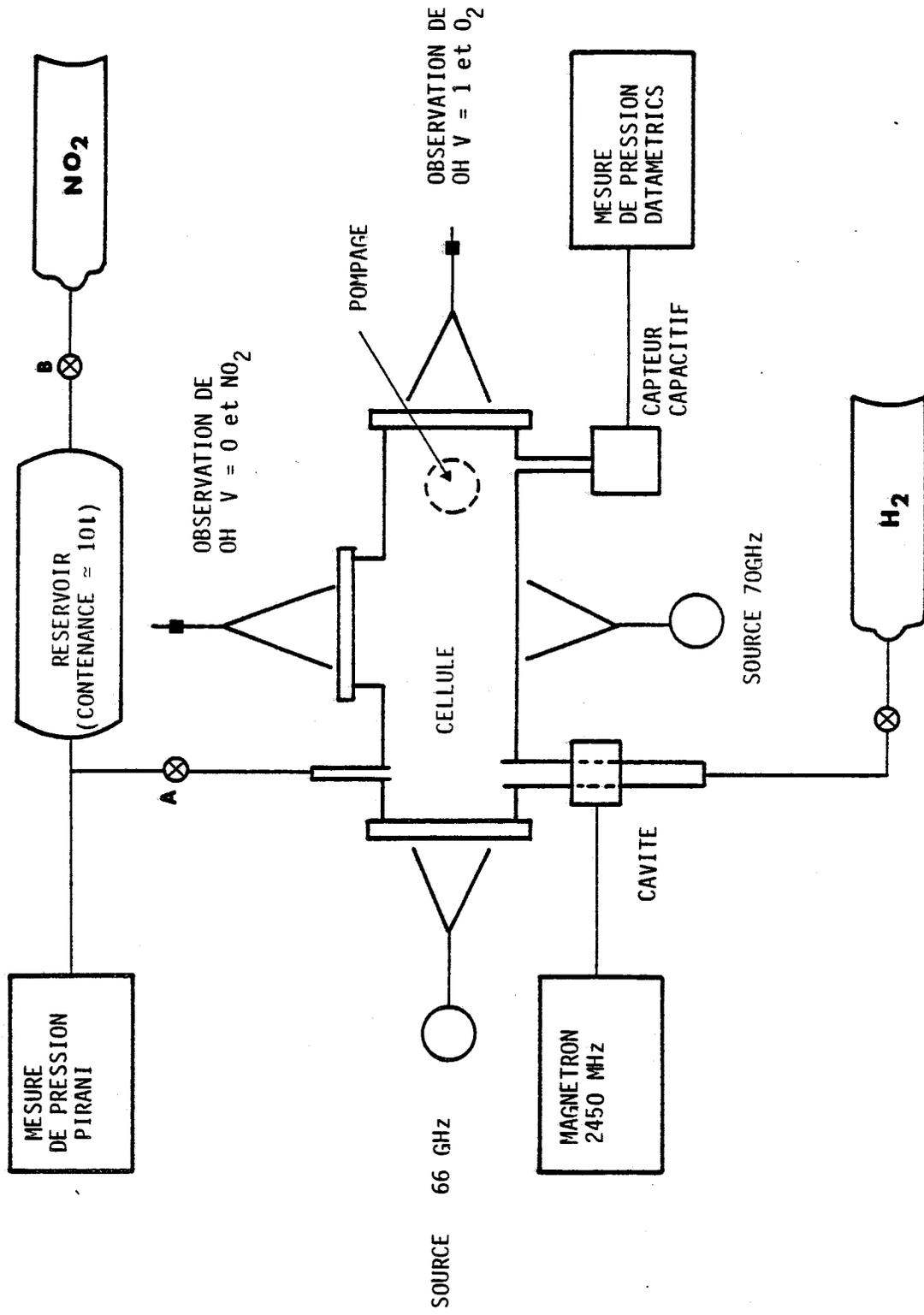


FIGURE 15



* Les conditions de pression étant fixées, on peut observer la forme de raie, et la comparer éventuellement au signal obtenu avec des molécules à l'équilibre thermodynamique. Les raies apparaissant toujours en absorption à l'équilibre thermodynamique, on peut ainsi distinguer un signal d'absorption d'un signal d'émission.

* Pour étudier l'influence des pressions partielles des différents constituants, il est commode de travailler à fréquence fixe (choisie pour que le signal soit maximum) et de suivre l'évolution du signal quand on fait varier continuellement une pression partielle. Il faut noter que l'élargissement prépondérant étant d'origine instrumentale (inhomogénéité du champ magnétique de modulation), la largeur de raie, et donc la fréquence correspondant au signal maximum, ne varie pas avec la pression.

Le flux d'hydrogène atomique dans la cellule est tout d'abord réglé pour maintenir une pression partielle constante, choisie entre 8 et 20 m Torr. Une variation lente et régulière de la pression partielle en NO_2 est obtenue par pompage à travers une vanne pointeau (A) d'un réservoir ballast rempli de NO_2 à une pression de l'ordre de quelques dizaines de Torr. Dans ces conditions, la pression partielle initiale dans la cellule est de 90 m Torr, et elle atteint 20 m Torr en 15 minutes. Cette durée d'expérience est imposée par la valeur élevée de la constante d'intégration du démodulateur synchrone utilisé dans la chaîne de détection. Un coffret de mesure "Datamétries" muni d'un capteur capacitif 0 - 10 torr délivre une tension proportionnelle à la pression. Il est ainsi possible d'enregistrer simultanément la pression et le signal d'absorption de la raie.

Nous allons décomposer l'analyse des résultats obtenus en trois parties : Dans un premier paragraphe, nous décrirons l'évolution de la pression à l'intérieur de la cellule. Puis, les deux paragraphes suivants seront réservés à la discussion de la forme des signaux d'absorption obtenus respectivement dans les états $v = 0$ et $v = 1$.

b) Effets thermiques liés à la réaction chimique.

La pression mesurée à l'intérieur de la cellule est fortement perturbée par la réaction chimique. Pour étudier plus précisément ces phénomènes, la pression est enregistrée en fonction du temps de pompage. La courbe obtenue (fig. 16) s'écarte de la décroissance exponentielle que l'on observe habituellement lors de la mise sous vide d'une enceinte. Pour visualiser cet écart, nous avons interrompu périodiquement la production d'hydrogène atomique durant quelques secondes (il suffit pour cela, de couper la décharge microonde). On arrête ainsi la réaction chimique sans modifier le flux gazeux entrant dans le spectromètre. On note à chaque coupure de la décharge une redescende rapide de la pression vers une valeur très proche de la courbe représentant un pompage sans réaction chimique (fig.16).

Les principales réactions chimiques mises en cause dans la production et la destruction du radical OH sont maintenant bien connues

[Dei Greco et Kaufman, 1961]



Celles-ci conservent les grandeurs molaires et le phénomène observé ne peut s'expliquer par une augmentation du nombre des molécules. Par contre, ces réactions sont fortement exothermiques, et ce phénomène peut donc s'interpréter qualitativement par un échauffement du gaz au cours



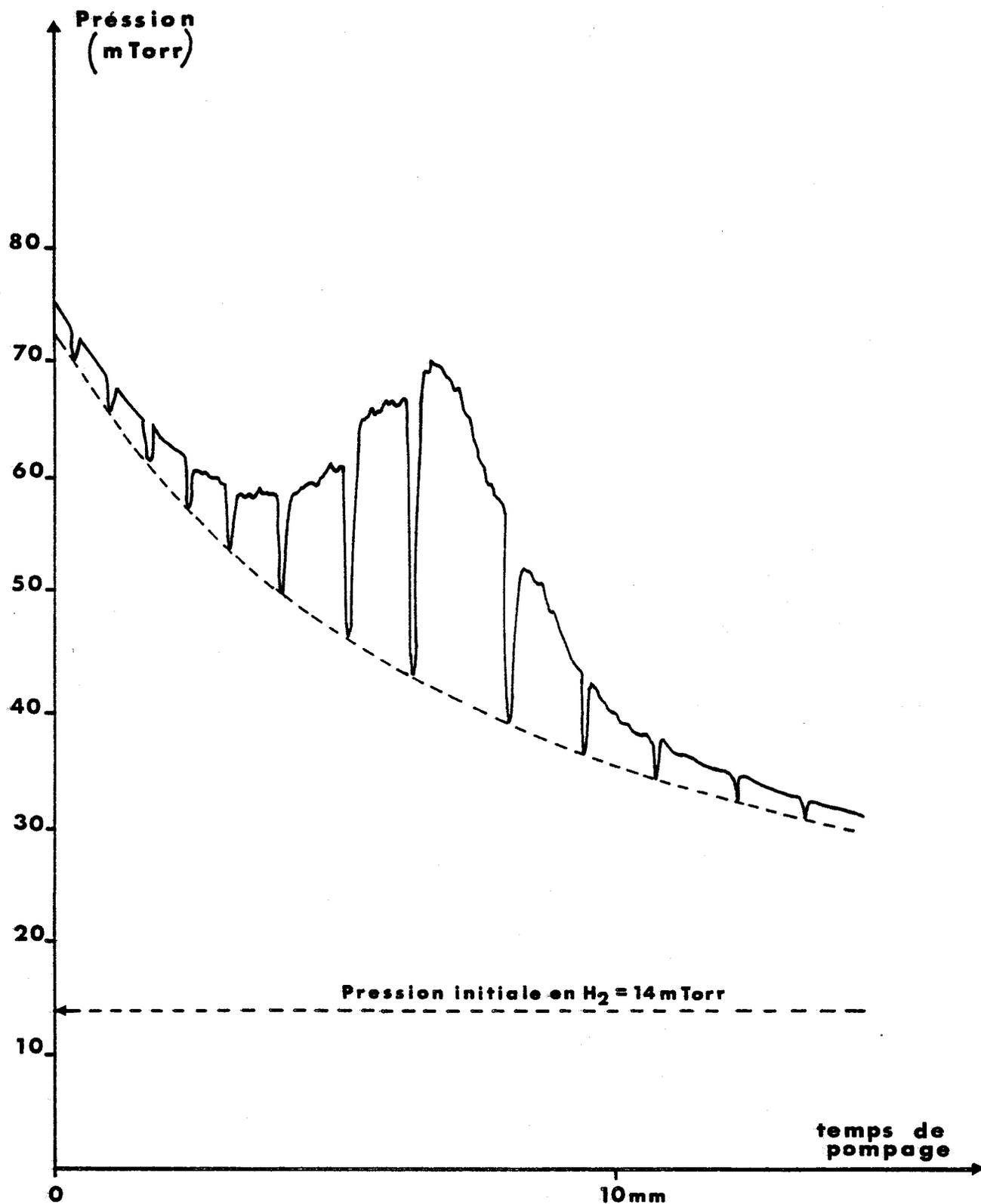


FIGURE 16



de la réaction chimique : Lorsque H est en excès, l'échauffement (donc la variation de pression) croît avec la quantité de NO_2 consommée, pour être maximum aux proportions stoechiométriques. Ensuite, la quantité de NO_2 consommée dans la réaction restant constante, l'introduction de NO_2 en excès refroidit le gaz et la pression tend vers la somme des pressions partielles.

Dans nos conditions expérimentales, (pompage de 20l/s, pression de 30mTorr) la durée de vie du radical OH est très courte, et on peut admettre que les réactions de recombinaison se font dans la cellule. Par contre, la recombinaison de l'hydrogène atomique est négligeable. La réaction chimique globale s'écrit alors :



Connaissant les enthalpies de formation de chacune de ces molécules, (en phase gazeuse à 298K) il est aisé d'en déduire l'énergie dissipée ΔH :

$$\Delta\text{H} \approx 121 \text{ K cal/mole}$$

La réaction chimique étant très rapide comparée à la diffusion des molécules, cette énergie est dissipée dans un faible volume près de la zone de production. Ce volume se dilate sous l'effet de la température, mais n'occupe jamais la totalité de la cellule.

Il nous reste donc à évaluer la capacité calorifique C_p du mélange gazeux, qui peut-être ici considéré comme un gaz parfait. La température moyenne du gaz dans la cellule restant relativement faible, nous nous limiterons aux énergies de translation et de rotation :

$$\text{pour les molécules diatomiques } C_p = 7R/2$$

$$\text{pour les molécules triatomiques } C_p = 4R$$

Soit x la concentration initiale en H_2 , nous obtenons après craquage $2\epsilon x [\text{H}]$ et $(1-\epsilon)x [\text{H}_2]$ où ϵ représente le rendement de cette dissociation ($\epsilon \approx 0,66$).

A la stoechiométrie, l'hydrogène atomique réagit avec $3x_{\epsilon}$ $[\text{NO}_2]$ pour créer finalement $3x_{\epsilon}$ $[\text{NO}]$, x_{ϵ} $[\text{H}_2\text{O}]$ et x_{ϵ} $[\text{O}_2]$.

La capacité calorifique du gaz est donc :

$$C_p = [x(1-\epsilon) + 3x_{\epsilon} + x_{\epsilon}] 7R/2 + 4x_{\epsilon}R$$

$$C_p = [7x/2 + 29\epsilon x/2] R$$

et celui-ci reçoit une énergie $\Delta Q = \alpha x \Delta H$ qui contribue à une élévation relative de la température $\Delta T/T_0$

$$\Delta T/T_0 = \frac{\epsilon \Delta H}{RT_0(7/2 + 29\epsilon/2)} \approx 10$$

Cette valeur est nettement supérieure aux variations observées dans nos expériences $\frac{\Delta T}{T} \approx \Delta P/P \approx 0,7$ (fig. 16), mais reste cependant du même ordre de grandeur. Il faut remarquer encore une fois que l'hypothèse des parois adiabatiques n'est absolument pas réaliste dans un domaine de pression où la diffusion est prépondérante.

Compte tenu de cet effet thermique, la pression mesurée n'est pas proportionnelle à la concentration moléculaire. Pour étudier l'influence des concentrations sur les signaux, on enregistrera donc simultanément les signaux et la pression totale en fonction du temps. L'enregistrement de la pression permet alors d'étalonner les différentes courbes en fonction de la concentration en NO_2 , et de déterminer approximativement les proportions stoechiométriques.

c) Evolution du signal dans l'état $v = 0$

Un certain nombre d'enregistrements typiques correspondant à différentes valeurs de la concentration en hydrogène atomique, sont présentés sur la fig. 18.

Le signal d'absorption présente un minimum très bien corrélé avec l'élévation de la température du gaz. Ce fait est également confirmé par l'absence de minimum sur les enregistrements ne présentant pas d'écart de pression.

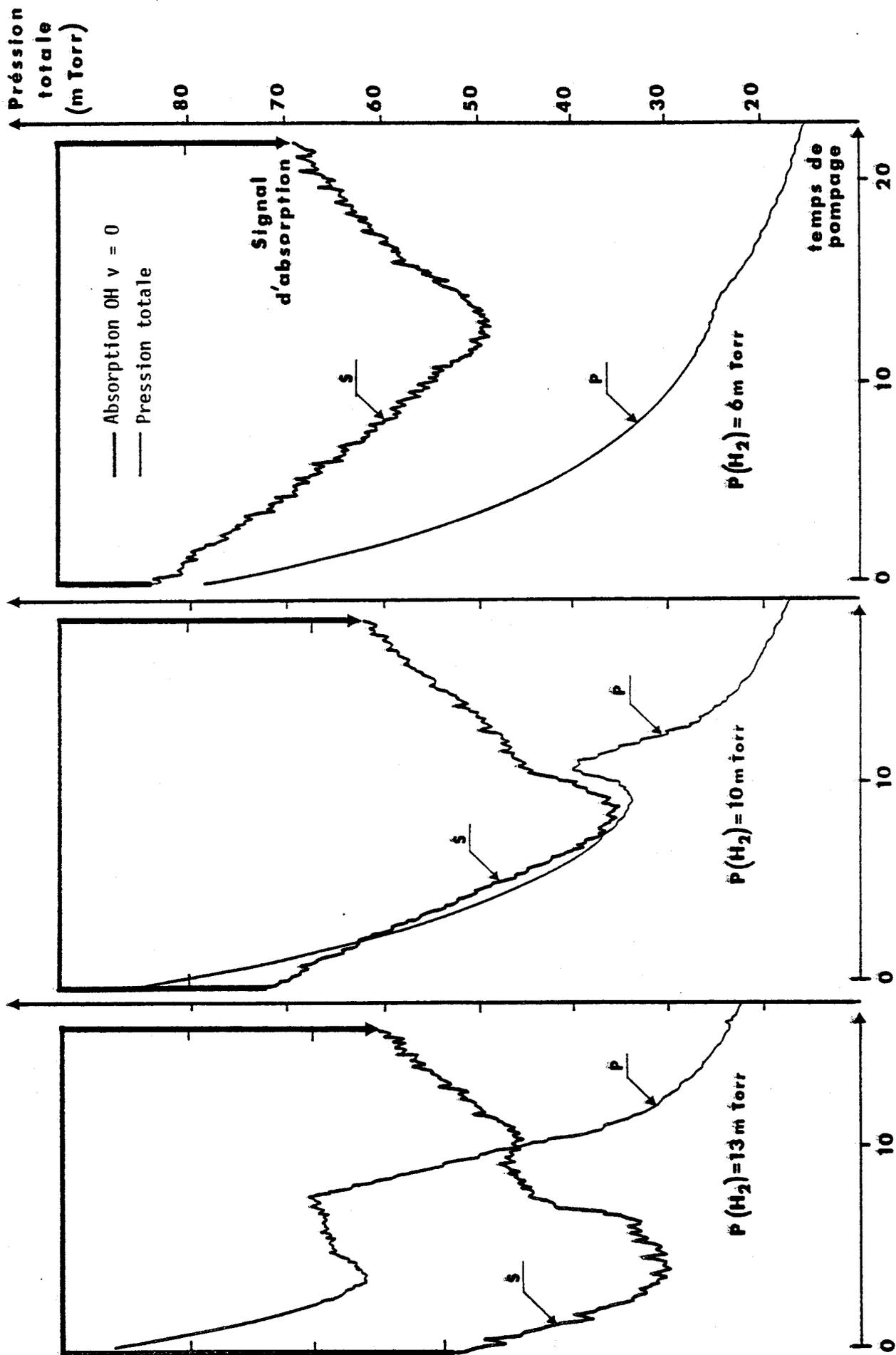


FIGURE 17

Une telle situation est obtenue avec une faible pression initiale d'hydrogène ($<10\text{mTorr}$) et donc une faible concentration d'hydrogène atomique. Cette diminution du signal s'explique aisément en tenant compte de l'élargissement collisionnel de la raie. La pression étant mesurée simultanément, il est possible d'appliquer une correction numérique sur le signal détecté. Une telle transformation est représentée sur la fig. 18 où l'on trace $S' = SP/P_0$

S est le signal mesuré

P est la pression dans la cellule

et P_0 une constante.

Dans ces conditions, le signal S' est simplement proportionnel à la concentration en OH, quelle que soit la concentration en hydrogène atomique : le signal croît régulièrement jusqu'aux proportions stoechiométriques ; la décroissance lente aux fortes pressions est liée à une diminution du taux de production, due à la réduction du débit de pompage, et également à la destruction de OH par réaction avec NO_2 pour former HNO_3 [Bustreel, 1976] .

d) Evolution du signal dans l'état $v = 1$

Les résultats les plus intéressants ont été obtenus en étudiant le signal dans l'état $v = 1$ dans les mêmes conditions que celui correspondant à l'état $v = 0$. Lorsque l'hydrogène atomique est en excès (faibles pressions de NO_2), le signal en fonction de la fréquence apparaît en opposition de phase avec le signal correspondant à $v = 0$.

L'interprétation immédiate est bien entendu qu'il s'agit cette fois, d'un signal d'émission stimulée. Cependant, la chaîne de traitement de signal étant relativement complexe, il nous a paru prudent de vérifier soigneusement qu'il ne s'agissait pas là d'un artefact d'origine expérimentale.

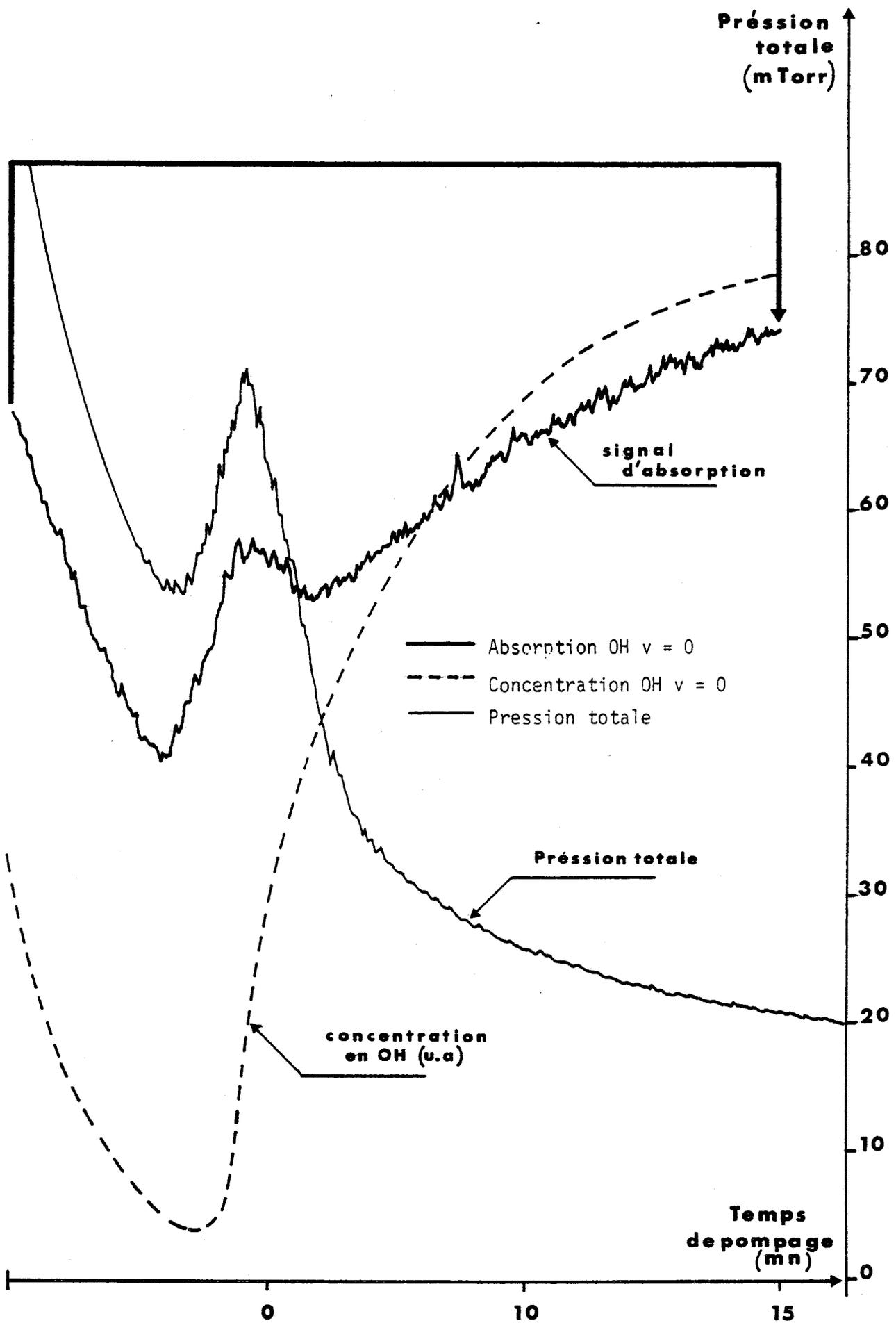


FIGURE 18

Pour cela, nous avons enregistré successivement, et dans la même expérience, la forme du signal en fonction de la fréquence, d'abord lorsque H est en excès, puis lorsque NO_2 est en excès : les deux signaux sont en opposition de phase. Ceci nous permet de vérifier qu'il s'agit bien d'un phénomène qui ne dépend que des pressions partielles en H et NO_2 , mais il n'est pas possible par cette seule expérience de déterminer lequel de ces deux signaux correspond à une émission.

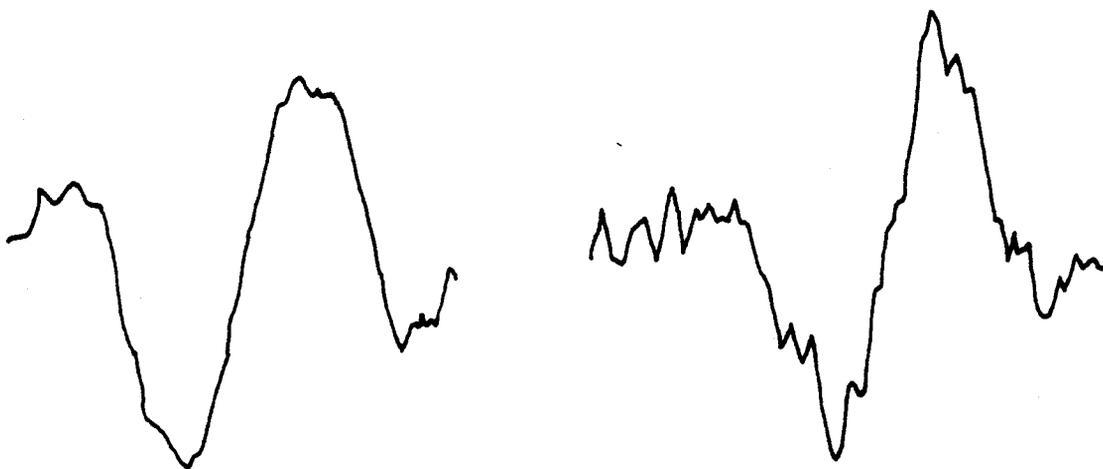
Un autre contrôle a donc consisté à comparer la forme du signal avec celle obtenue en enregistrant, à une fréquence très voisine, la transition $J, N = 30, 29 - 29, 29$ de l'oxygène, dans les conditions de l'équilibre thermodynamique.

Les enregistrements sont présentés sur la fig. 19 : lorsque NO_2 est en excès, les deux signaux sont en phase et sont donc tous deux en absorption ; lorsque H est en excès les deux signaux sont en opposition de phase, et le signal correspondant à OH, $v = 1$ est en émission.

L'étude systématique du phénomène a été entreprise comme dans le cas de OH $v = 0$, en enregistrant simultanément le signal (à fréquence fixe) et la pression en fonction du temps, pour différentes concentrations en hydrogène atomique. La concentration en H est réglée en modifiant soit le flux d'hydrogène moléculaire entrant dans la cellule, soit la puissance microonde injectée dans la cavité servant au craquage de l'hydrogène; elle est estimée en repérant sur l'enregistrement de la pression le point correspondant aux conditions stoechiométriques. Les courbes de la fig. (20) présentent le signal en fonction de la concentration en NO_2 , pour deux valeurs de la concentration en H. Ces courbes sont obtenues en utilisant conjointement les enregistrements du signal et de la pression avec et sans réaction chimique. Elles sont plus explicites que les enregistrements du signal en fonction du temps présentés dans le

O_2 J,N = (30,29 - 29,29)

OH v = 1 J = 15/2 F = 8→8



Pression totale = 55m Torr ; OH est vu en absorption

O_2 J,N = (30,29 - 29,29)

OH v = 1 J = 15/2 F = 8→8



Pression totale = 32 m Torr ; OH est vu en émission

FIGURE 19



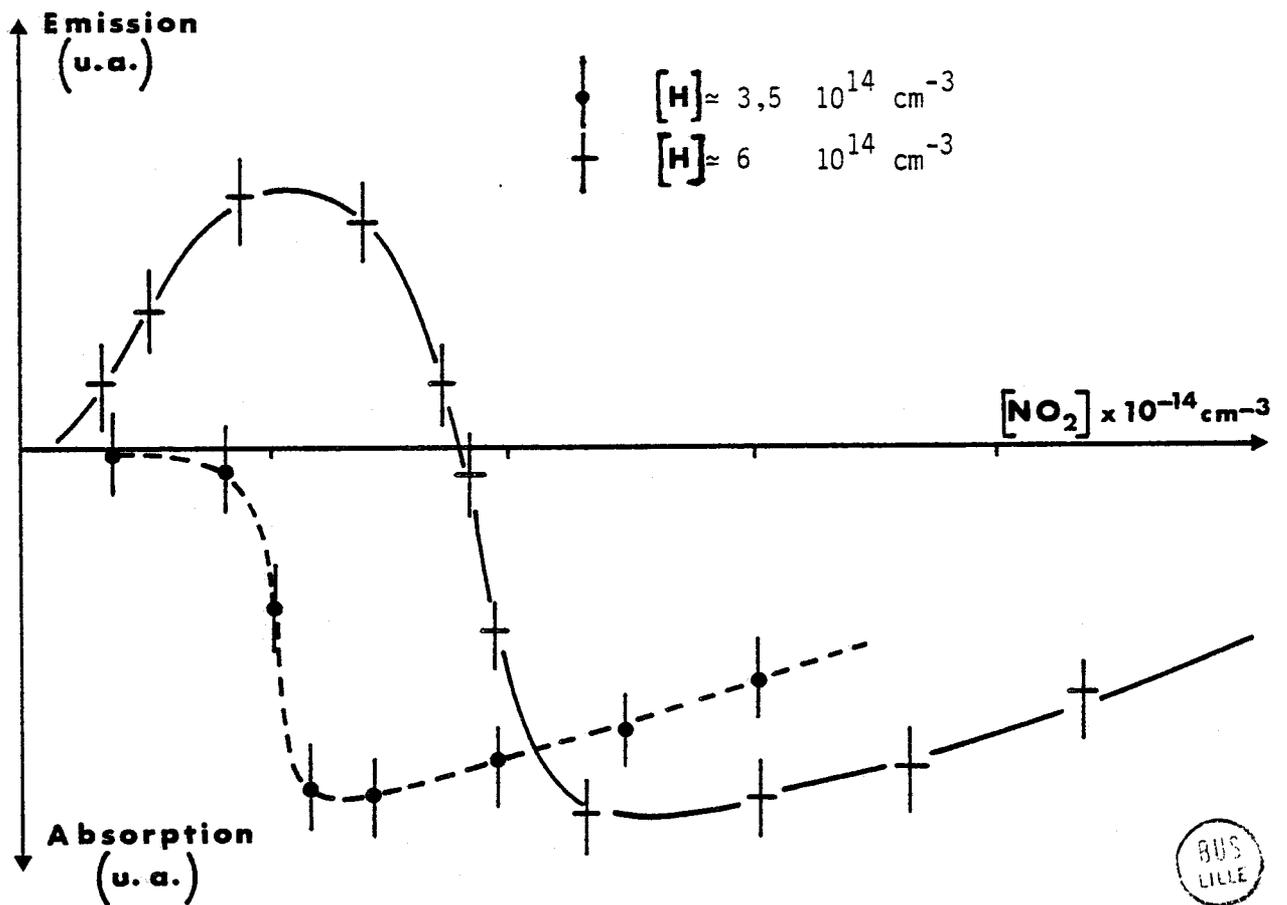
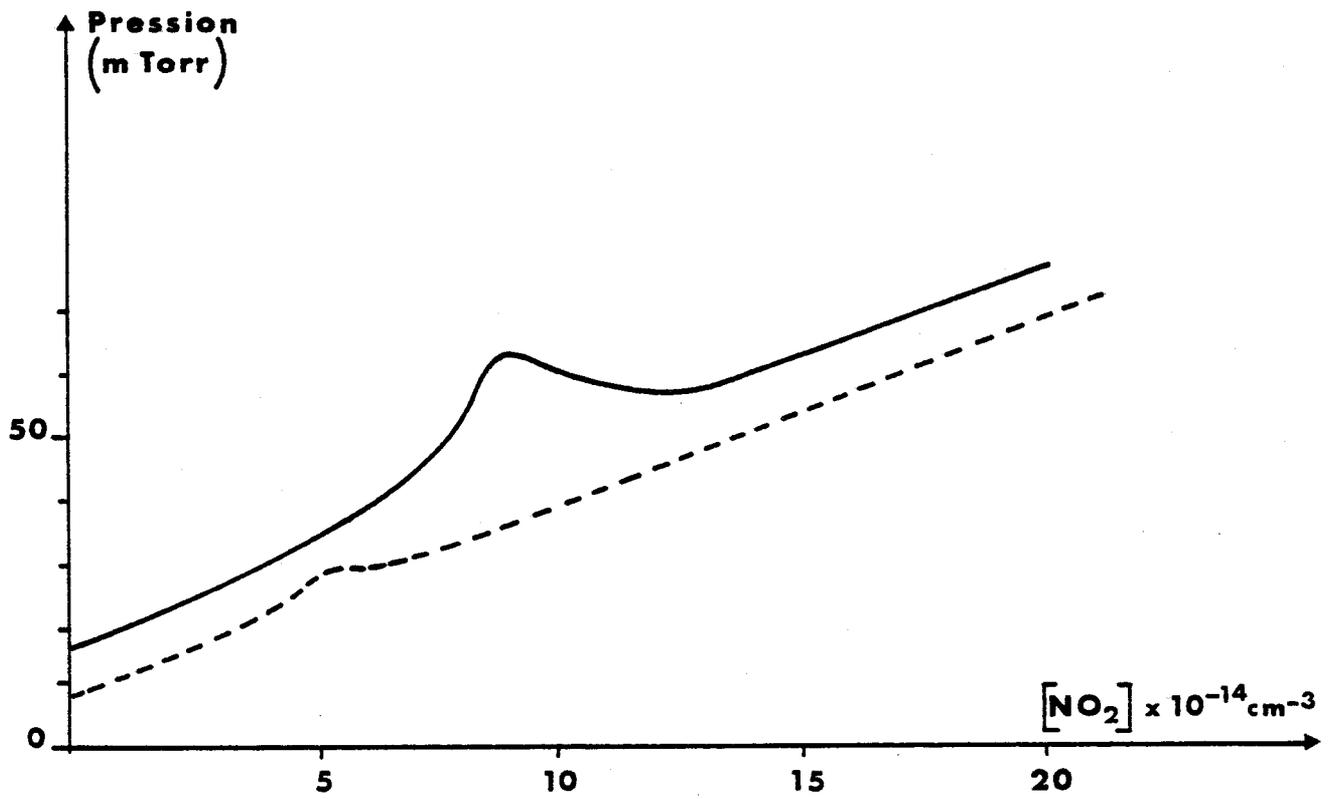


FIGURE 20

BUS
LILLE

cas de OH $v = 0$ (fig. 17 et 18) puisqu'ici l'échelle des concentrations est linéaire.

L'analyse de ces courbes suggère que l'hydrogène atomique joue un rôle essentiel dans le processus d'émission. En effet, l'émission n'apparaît que lorsque l'hydrogène atomique est en excès (faibles pressions de NO_2). De plus, pour une faible concentration en H, le signal d'émission (dans les conditions où NO_2 est en défaut) disparaît complètement : on n'observe alors aucun signal tant que H est en excès (fig. 20 courbe en trait interrompu).

La fig. 21 présente simultanément les signaux observés dans $v = 0$ et $v = 1$ en fonction de la concentration en NO_2 , dans les mêmes conditions expérimentales. Les signaux dans l'état $v = 0$ étant beaucoup plus intenses que dans l'état $v = 1$, les deux courbes ne sont pas reproduites à la même échelle afin de faciliter la comparaison. On peut admettre que le signal dans $v = 0$ correspond à l'équilibre thermodynamique. Il est donc proportionnel à la concentration en OH car on a effectué à partir de l'enregistrement une correction tenant compte de la diminution du signal liée à l'élargissement collisionnel. La même correction étant effectuée sur le signal $v = 1$, on peut constater que, si la raie apparaît en émission tant que l'hydrogène est en excès, les deux courbes ($v = 0$ et $v = 1$) sont par contre analogues dès que NO_2 est en excès.

De l'ensemble des observations, il apparaît que le processus responsable de l'inversion subit une discontinuité marquée aux proportions stoechiométriques, c'est-à-dire dans des conditions où la concentration d'un grand nombre de constituants change.

Il nous a paru donc indispensable de tester l'influence des différents constituants, en particulier, NO , O_2 , H_2O , H_2 . Ces gaz

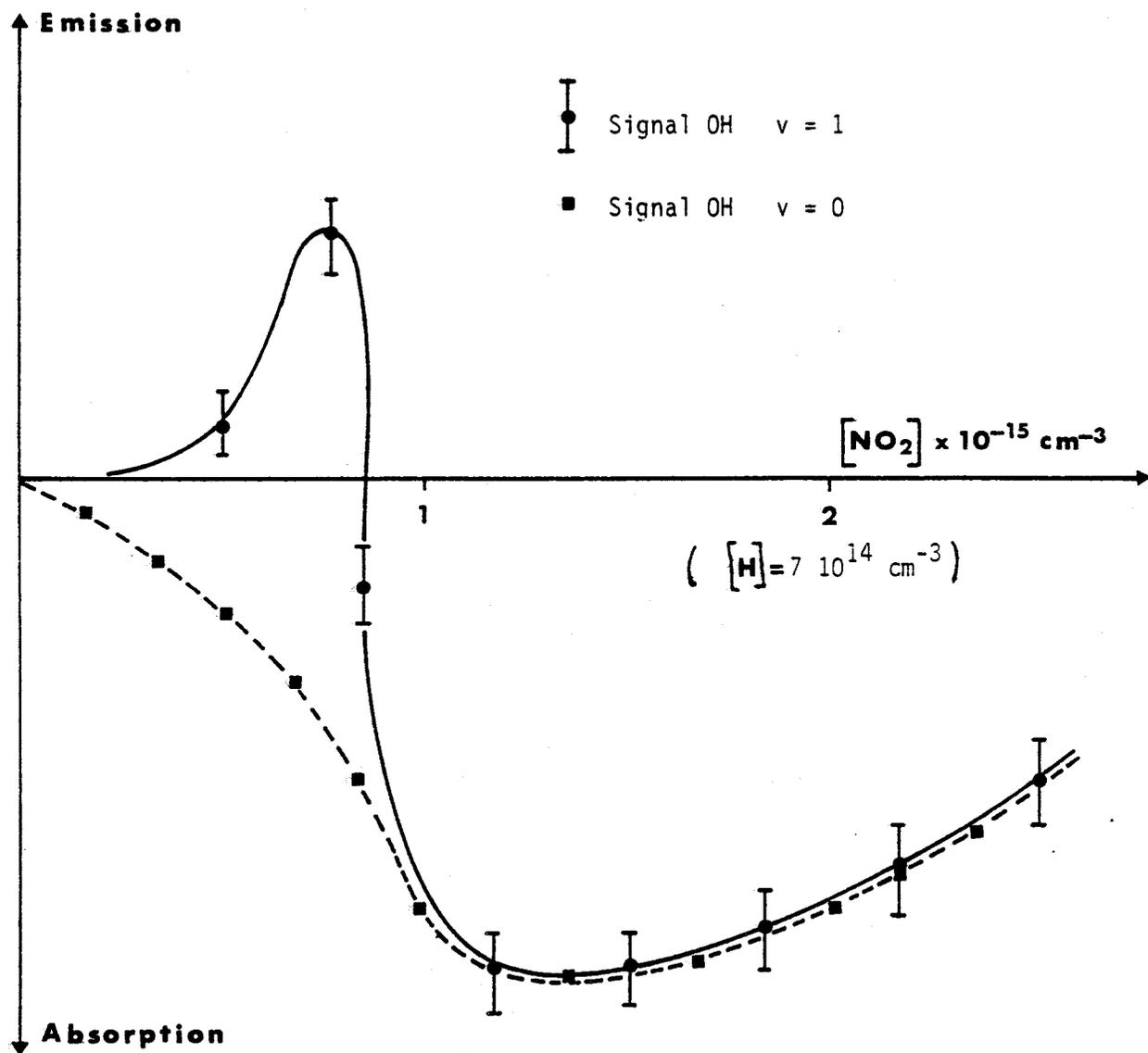


FIGURE 21



ont été introduits tour à tour dans la cellule, à une pression partielle variant de 0 à 20 mTorr. Aucune modification de la forme du signal, et en particulier du rapport (émission/absorption) n'a été observée.

I - 2 EVOLUTION DU SIGNAL D'ABSORPTION EN FONCTION DE J.

Lorsque NO_2 est en excès dans le mélange réactionnel, le signal apparaît en absorption aussi bien pour $v = 0$, que pour $v = 1$. Cependant, l'évolution du signal en fonction de J s'avère très différente pour ces deux niveaux de vibration.

a) Résultat concernant l'état $v = 0$.

L'expression générale du coefficient d'absorption a été rappelée au début de ce chapitre. Dans l'état $v = 0$, la durée de vie chimique de OH est suffisamment longue pour qu'on puisse considérer que l'équilibre thermodynamique est réalisé aussi bien pour la translation que pour la rotation et le dédoublement Λ . Dans ces conditions,

$$N_s = N_i \exp(-h\nu_{is}/kT)$$

Dans le domaine microonde $h\nu_{is} \ll kT$ et

$$N_i - N_s \approx N_i h\nu_{is}/kT$$

L'expression de l'intensité de l'absorption s'écrit donc:

$$\alpha = \frac{2\pi}{3ckl\epsilon_0} \nu^2 \frac{Nfm}{\Delta\nu} \mu^2 \langle k_{is} \rangle^2$$

N représente le nombre de molécules OH par cm^3 .

Nfm est la population d'un sous niveau où $fm = [\exp(-W_F/kT)]/Z_r$

avec Z_r fonction de partition,

$$Z_r = \sum_F (2F + 1) \exp(-W_F/kT)$$

$$Z_r \approx 98 \text{ pour OH.}$$

En spectroscopie, la détermination absolue de l'intensité d'une transition est toujours délicate (connaissance imprécise de la concentration et du coefficient d'élargissement collisionnel).

Nous nous intéresserons uniquement à la variation relative α' de l'absorption en fonction de l'énergie rotationnelle.

$$\alpha' = \exp(-W_F/kT) v^2 \langle k_{iS} \rangle^2$$

On peut ainsi, connaissant l'expression de $\langle k_{iS} \rangle^2$ représenter l'évolution du coefficient d'absorption d'une transition en fonction de J. Pour les raies principales de l'état $^2_{\pi_{3/2}}$ de OH cette courbe présente un maximum vers $J = 9/2$ (figure 22).

Quelques mesures expérimentales d'intensité ont été obtenues par comparaison avec des raies moléculaires voisines en fréquence, et dont l'intensité est connue. Les valeurs ainsi obtenues sont en bon accord avec les valeurs précédemment calculées, et cette étude confirme que l'on est à l'équilibre thermodynamique à 300K, comme le montre la figure 22.

b) Résultats concernant l'état $v = 1$.

Sans faire de mesures quantitatives précises de l'absorption dans l'état $v = 1$, on peut noter que le rapport signal sur bruit augmente régulièrement avec les valeurs croissantes de J. Les raies correspondant aux états $J = 7/2$ et $9/2$ sont enregistrées à la limite de la sensibilité du spectromètre, tandis que pour $J = 15/2$, on obtient un rapport signal sur bruit supérieur à 15 (fig. 8 et 9).

Note : Nous n'avons pu rechercher la raie $J = 17/2$, car nous ne possédons aucune source vers 86 GHz. Nous avons par ailleurs tenté d'observer la transition $J = 19/2$ à 107 GHz, mais les conditions de détection aux fréquences supérieures à 100 GHz sont assez défavorables et les résultats furent négatifs.

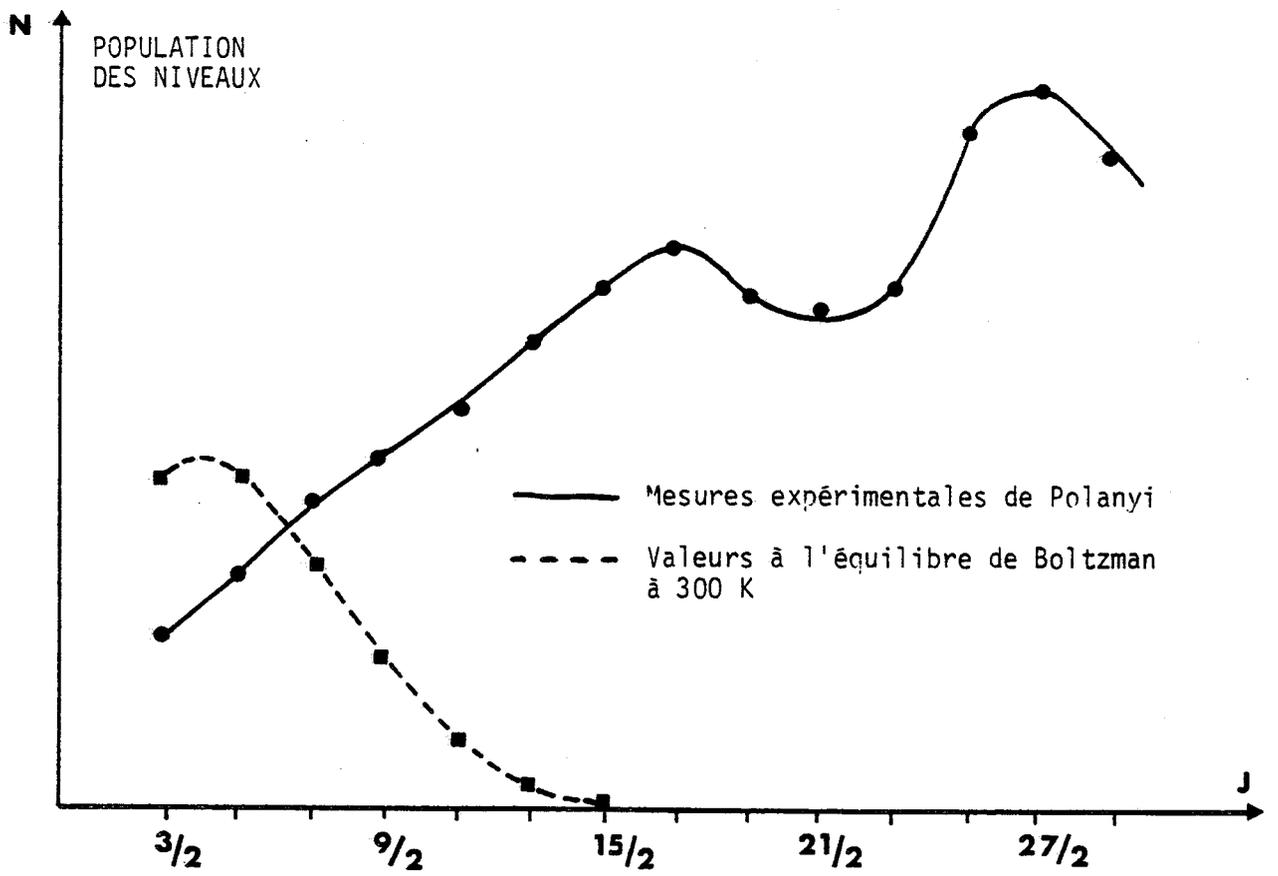
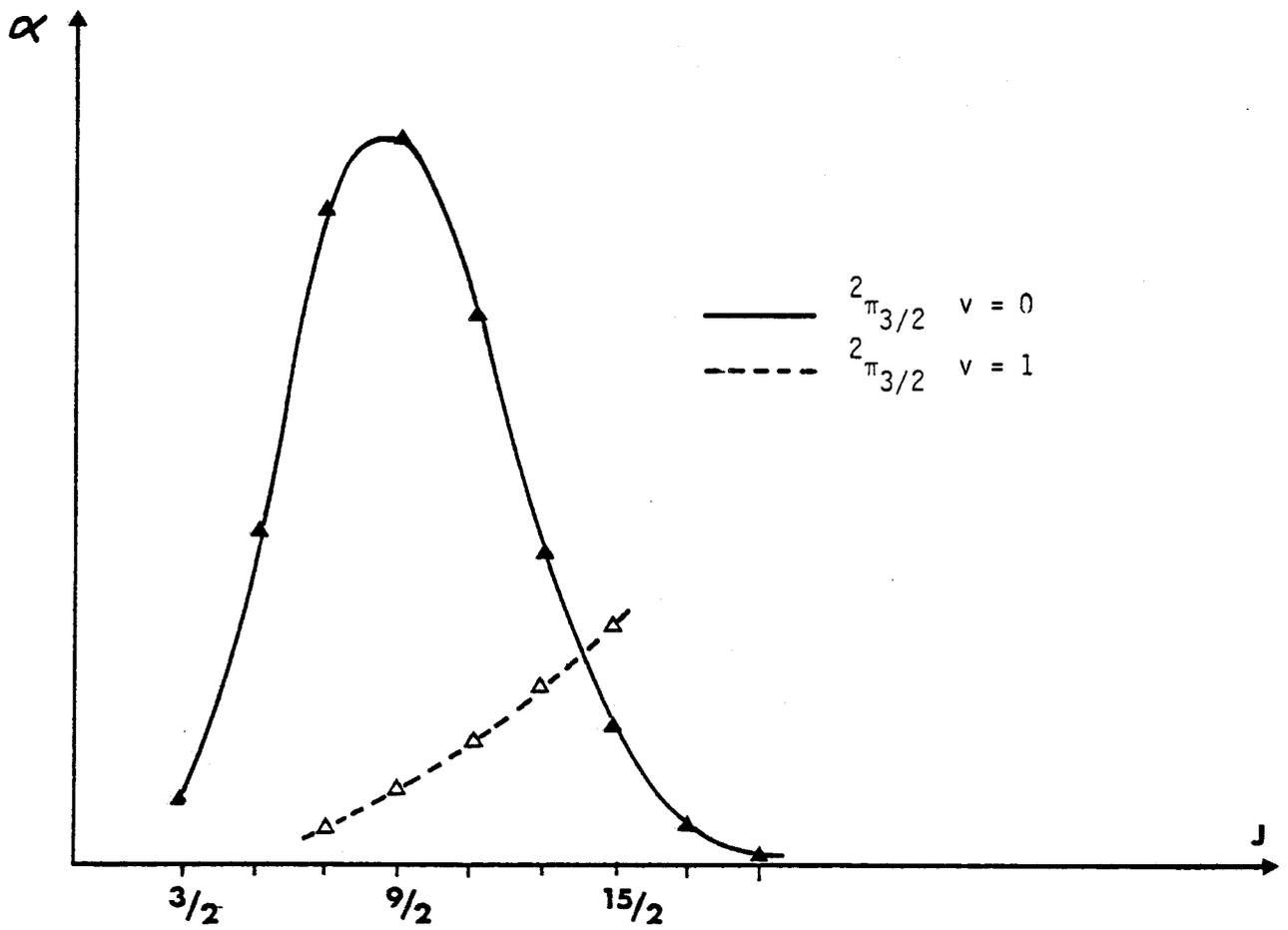


FIGURE 22



Il apparaît donc qu'il n'y a pas équilibre thermodynamique dans l'état $v = 1$. Comme nous l'avons déjà remarqué, l'intensité d'une raie étant proportionnelle à $N_j - N_s$, l'étude du signal d'absorption en fonction de J ne fournit que l'évolution de $N_j - N_s$ avec J et non celle de la population totale du niveau J .

L'évolution hors équilibre constatée peut donc avoir pour origine un déséquilibre de population entre les différents niveaux de rotation et / ou à l'intérieur des doublets Λ .

Le fait que nous puissions observer ce déséquilibre même à des pressions relativement élevées (50 mtorr) indique que la vitesse de dépeuplement de l'état $v = 1$ est nettement plus élevée que les phénomènes de relaxation collisionnelle des niveaux de rotation et/ou de doublet Λ caractérisés respectivement par les taux k_R et k_Λ .

Les mesures d'élargissement collisionnel des transitions de dédoublement Λ [Bustree] et al 1969; Bastard et al, 1977] et des transitions de rotation [Burrows, 1979] de l'état $v = 0$ peuvent être utilisées pour estimer les différents taux de relaxation dans l'état $v = 1$, puisque la structure des niveaux d'énergie de l'état $v = 1$ est très proche de celle de l'état $v = 0$.

Des valeurs données par les différents auteurs on tire :

$$k_R \approx k_\Lambda \approx 10^6 \text{ s}^{-1} \text{ à } 50 \text{ mTorr} \text{ soit une constante de vitesse } \gamma \approx 2 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1} \text{ torr}^{-1}$$

On peut donc affirmer dès à présent, que la vitesse de dépeuplement de l'état $v = 1$ sera nettement supérieure à cette valeur quel que soit le mode de dépeuplement de ce niveau (desexcitation collisionnelle ou réaction chimique).

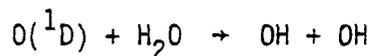
I - 3 MECANISME D'EXCITATION.

La discussion présentée dans les paragraphes précédents a fait apparaître nettement que le mécanisme responsable de l'inversion de population disparaît brutalement aux proportions stoechiométriques et qu'il faut donc intervenir un processus chimique ou collisionnel présentant une discontinuité importante à la stoechiométrie. La résolution des équations différentielles régissant les concentrations des différents constituants montre que seuls H et NO₂ présentent une telle discontinuité : la concentration en NO₂ est en effet pratiquement nulle quand H est en excès, ce qui est confirmé par la non observation des raies d'absorption de cette molécule dans ces conditions expérimentales. Réciproquement, la concentration en H est nulle dès que NO₂ est en excès. Pour les autres molécules présentes dans le mélange (y compris OH), leur concentration varie au contraire de façon beaucoup plus régulière. Nous avons d'ailleurs signalé que l'addition de ces différents corps ne modifie pas le rapport $I_{\text{émission}}/I_{\text{absorption}}$.

Les courbes de la fig. (20) montrent d'autre part, que l'hydrogène atomique joue un rôle prépondérant dans le mécanisme puisque l'émission n'apparaît que dans la zone où H est en excès et que le rapport $I_{\text{émission}}/I_{\text{absorption}}$ dépend fortement de la concentration en H.

Un phénomène d'inversion analogue à celui que nous avons observé, a été mis en évidence par Ter Meulen et al [1976] sur les transitions $3/2 \leq J \leq 9/2$ de l'état $^2\pi_{3/2}$, $v = 0$ du radical OH produit dans la réaction $H + NO_2$. Bien que ces auteurs concluent à une inversion due à la réaction chimique, nous ne pouvons retenir cette hypothèse dans notre cas. En effet, des récents travaux de Mariella et al [1977; 1978] montrent que cette réaction chimique a tendance à favoriser le peuplement de l'état inférieur du doublet Λ , et qu'elle conduit donc à une anti-inversion de celui-ci, au moins pour les valeurs de J relativement élevées.

Par ailleurs, dans une expérience très récente [Gericke et al, 1979] ont mis en évidence des phénomènes complexes d'excitation des doublets Λ de OH produit dans la réaction :



(c'est-à-dire en l'absence d'hydrogène atomique).

Les populations de doublets apparaissent inversés pour les faibles valeurs de J ($J \leq 9/2$) et anti-inversés pour les valeurs de J plus élevées.

L'ensemble de ces observations nous conduit donc à envisager un processus collisionnel faisant intervenir des chocs H - OH. [Lemoine et al, 1979]. Cette hypothèse est confirmée par des calculs récents de Kaplan et Shapiro [1979], et de Dixon et Field [1979].

Ces calculs montrent qu'au cours d'une collision H - OH, les niveaux supérieurs des doublets Λ sont peuplés sélectivement et que ce processus est assez efficace pour conduire à une inversion de population pouvant expliquer certaines caractéristiques des émissions maser interstellaires. Dans la seconde partie de ce chapitre, nous nous placerons dans cette hypothèse.

II - INTERPRETATION

Les phénomènes décrits dans le paragraphe précédent sont extrêmement complexes, et leur interprétation complète nécessite la connaissance de données très diverses (cinétique chimique, mécanismes de relaxation collisionnelle etc...) dans des domaines où notre expérience ne peut fournir que très peu d'informations. Il nous faudra donc faire appel aux résultats qui figurent dans la littérature, résultats souvent fragmentaires et obtenus généralement dans des conditions expérimentales assez différentes des nôtres.

Depuis quelques années, de nombreux groupes de recherche se sont intéressés à l'étude de réactions chimiques élémentaires, et notamment à la répartition de l'énergie des produits de la réaction, entre translation, vibration, et rotation [Bernstein et Levine, 1975]. En particulier, des expériences récentes en chimie luminescence infrarouge (Méthode de la relaxation arrêtée, Polanyi et Sloan, 1975) et en jets croisés [Haberland et al, 1974 ; Silver et al, 1976 ; Mariella et al, 1978] ont porté sur le système $H + NO_2 \rightarrow OH + NO$.

Tous ces travaux montrent que la répartition des populations dans les différents niveaux de OH est hors équilibre aussi bien en vibration qu'en rotation ou à l'intérieur des doublets Λ .

Nous allons donc tout d'abord examiner l'ensemble des données disponibles et tenter d'extrapoler les résultats à nos conditions expérimentales. Il nous sera alors possible d'élaborer un modèle théorique élémentaire et de fixer une limite inférieure à la constante de vitesse caractérisant l'excitation par chocs H - OH.

II - 1 CINETIQUE CHIMIQUE ET REPARTITION DE L'ENERGIE DANS LA REACTION.

La cinétique de la réaction $H + NO_2 \rightarrow OH + NO$ est connue depuis fort longtemps (Del Greco et Kaufman, 1962) et les principales réactions de recombinaison ont été données dans le premier chapitre, avec les constantes de vitesse qui leur sont associées. Il faut cependant remarquer qu'il s'agit de constantes de vitesse moyennes, ne tenant pas compte de l'état de vibration de OH. En réalité, la constante de vitesse est parfois fort différente selon l'état d'excitation vibrationnelle des molécules mises en jeu. L'activation vibrationnelle de certaines réactions chimiques est un sujet actuellement en plein développement et des exemples très spectaculaires ont été récemment mis en évidence (voir par exemple Interfaces Physique-Chimie. Editions du C.N.R.S., 1979). Dans le cas de OH, peu de choses sont encore connues, on sait cependant que la constante de vitesse de la réaction $OH + O \rightarrow O_2 + H$ est quatre fois plus élevée pour OH $v = 1$ que pour OH $v = 0$ [Butler et al, 1978]. La durée de vie chimique de OH $v = 1$ risque donc d'être plus courte que celle de OH $v = 0$, sans qu'il soit possible pour autant d'en fixer un ordre de grandeur.

Par ailleurs, Polanyi et Sloan [1975] ont vérifié expérimentalement que l'exothermicité de la réaction était suffisante pour peupler les premiers niveaux rotationnels de l'état $v = 3$. Cependant, l'étude de la répartition de cette énergie entre translation, vibration et rotation n'a pu être effectuée que par des expériences en jets croisés [Haberland et al, 1974 ; Silver et al, 1976 ; Mariella et al, 1978]. Ces études ont montré que 24% de l'énergie est cédée à la translation, 21% à la vibration et 26% à la rotation. Le résidu, de l'ordre de 29%, est cédé comme énergie interne à la molécule NO. L'énergie de translation étant cédée essentiellement à OH, qui

est beaucoup plus léger que NO, les radicaux OH dans l'état $v = 1$ seront donc très chauds puisqu'ils quittent cet état (par relaxation vibrationnelle ou par recombinaison) avant d'être thermalisés.

La répartition de l'énergie de vibration entre les différents niveaux vibrationnels a fait l'objet de nombreuses estimations contradictoires [Silver et al, 1976 ; Polanyi et al, 1975; Mariella et al, 1978]. Les expériences les plus récentes effectuées par Mariella et al [1978] semblent avoir résolu les principales contradictions, et permettent de fixer le rapport des taux de formation dans les états $v = 0$ et $v = 1$

$$R_{v=0}/R_{v=1} = 1,4 \pm 0,3$$

Ce qui indique qu'environ 40% des molécules sont formées dans l'état $v = 1$. Le taux de formation dans les états $v = 2$ et $v = 3$ est beaucoup plus faible et sera négligé ici.

D'autre part, des mesures d'absorption effectuées par Crosley et Lenge [1975] indiquent des concentrations stationnaires en OH de 1 mTorr pour une pression totale de 15 mTorr, la concentration dans l'état $v = 1$ n'étant pas supérieure à 5%. Cet ordre de grandeur est tout à fait compatible avec l'intensité des signaux que nous avons observés dans des conditions expérimentales voisines.

En ce qui concerne la répartition rotationnelle initiale à l'intérieur de l'état $v = 1$, Polanyi et Sloan [1975] ont mis en évidence un déséquilibre prononcé comme le montre la figure 22. Cette courbe présente les populations initiales relatives des différents niveaux de rotation, et indique qu'environ 4% des molécules de l'état $v = 1$ se forment dans le niveau $J = 15/2$. Les mesures de Mariella et al [1978] confirment dans l'ensemble ces résultats. Ils mettent également en évidence, au moins pour les valeurs de J assez élevées, une asymétrie dans le peuplement des niveaux des doublets Λ favorisant

le niveau inférieur, et fixent le rapport des taux de formation dans les deux niveaux des doublets Λ :

$$R_i/R_s = 1,5 \pm 0,2$$

II - 2 ELABORATION D'UN MODELE ELEMENTAIRE

L'ensemble des données qui viennent d'être présentées vont nous permettre d'estimer l'ordre de grandeur de la probabilité moyenne de dépeuplement Γ_m du niveau $v = 1$

$$\Gamma_m = R(v=1)/n(v=1)$$

En effet, on a

$$R(v=0) + R(v=1) = k [H] [NO_2], k \approx 5 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1} \text{ molécule}^{-1}$$

Le calcul numérique des concentrations des différents constituants montre que, à basse pression, le facteur stoechiométrique tend vers 1 [Westenberg et De Hass, 1965] et, dans les conditions de l'expérience de Crosley et Lengel [1975], on a :

$$[NO_2] \approx [H] \approx 3,5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$$

$$\text{avec } n(OH, v = 1) \approx 5 \cdot 10^{-2} n(OH) \approx 17,5 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3},$$

On en tire $\Gamma_m \approx 1,5 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$, Ce qui correspond à une constante de vitesse $\gamma_m \approx 10^8 \text{ s}^{-1} \text{ Torr}^{-1}$.

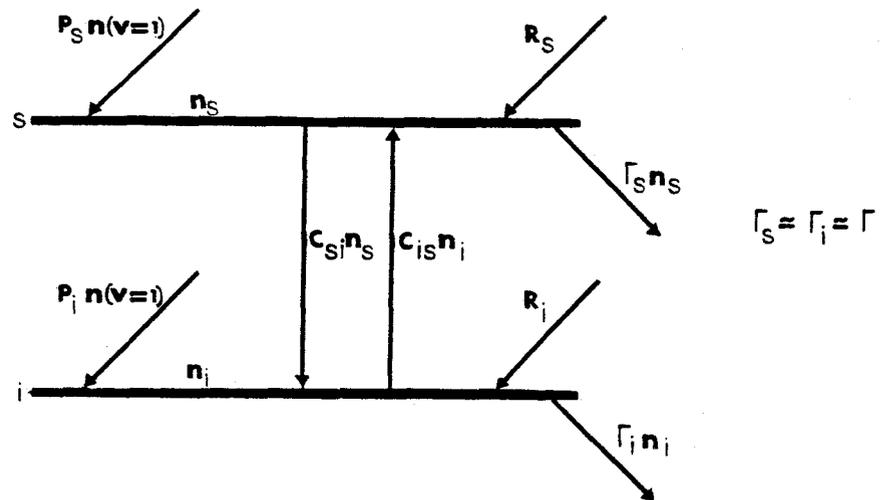
γ_m étant la constante de vitesse moyenne de dépeuplement du niveau $v = 1$, elle tient compte à la fois de la relaxation vibrationnelle et de la recombinaison de OH par réaction chimique. L'explication d'une valeur aussi élevée pose en fait quelques problèmes, car elle apparaît comme exceptionnelle pour une vitesse de desexcitation vibrationnelle. L'interprétation proposée par Polanyi et Sloan [1975] repose sur l'existence d'une coïncidence entre l'état $v = 1$ de OH et l'état $2 \nu_3$ de NO_2 . D'autres possibilités de coïncidence se présentent également entre certaines transitions de rotation-vibration de OH, NO et H_2O .

Il faut aussi mentionner la désactivation de OH $v = 1$ par H et O. Cependant, l'ordre de grandeur des constantes de vitesse de ces dernières réactions ($\approx 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ [Spencer et Glass, 1976]) semble trop faible pour que la contribution de ces processus soit importante. Rappelons enfin la possibilité d'une activation vibrationnelle des réactions de recombinaison.

Comme on l'a vu précédemment, la relaxation collisionnelle entre niveaux de rotation et/ou de dédoublement Λ due aux molécules du mélange, telle qu'on peut l'estimer à partir de mesures de largeurs de raie dans l'état $v = 0$, est caractérisée par $k_R \approx k_\Lambda \approx 2 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1} \text{ Torr}^{-1}$

Le dépeuplement moyen du niveau $v = 1$ apparaît donc nettement plus rapide, et il est alors possible d'établir un modèle très élémentaire où l'on négligera la relaxation dans le doublet Λ due aux constituants autres que l'hydrogène atomique.

Dans la zone où NO_2 est en excès, les raies étant observées en absorption, nous ne ferons intervenir que les taux de formation chimique R_i et R_s ($R_i = 1,5 R_s$) et les probabilités de dépeuplement Γ_i et Γ_s . Afin d'expliquer l'inversion de population observée dans la zone où H est en excès, il est nécessaire d'ajouter les probabilités de peuplement P_i et P_s qui caractérisent les processus collisionnels H - OH. Nous admettrons que $\Gamma_i \approx \Gamma_s \approx \Gamma$, ce qui revient à inclure tous les processus sélectifs dans P_i et P_s et à les associer à la présence d'hydrogène atomique (Rappelons que c'est l'hypothèse de base de notre modèle élémentaire). Cependant, s'il est possible de négliger la relaxation du doublet Λ due aux molécules du mélange réactionnel, il n'en est pas de même pour la relaxation due à H, puisque les calculs de Shapiro et Kaplan [1979] montrent que les constantes qui caractérisent ce processus peuvent être dix fois plus grandes que celles qui caractérisent l'excitation rotationnelle. Nous caractériserons ce processus par les probabilités C_{is} et C_{si} .



A l'état stationnaire on a alors :

$$dn_s/dt = P_s n(v=1) + R_s - n_s \Gamma - n_s C_{si} + n_i c_{is} = 0$$

$$dn_i/dt = P_i n(v=1) + R_i - n_i \Gamma + n_s C_{si} - n_i C_{is} = 0$$

Par soustraction on obtient :

$$2n_i C_{is} - 2n_s C_{si} + (P_s - P_i) n(v=1) + R_s - R_i - (n_s - n_i)\Gamma = 0$$

En tenant compte de la relation $C_{is} = C_{si} \exp(-h\nu/kT)$

cette relation s'écrit :

$$(P_s - P_i) n(v=1) = R_i - R_s + 2n_s C_{si} (h\nu/kT) + (n_s - n_i)(\Gamma + 2C_{si}) \quad (1)$$

Il y aura inversion de population si $n_s > n_i$.

Nous allons étudier la condition limite $n_i = n_s$, ce qui permet d'éliminer les phénomènes de thermalisation à l'intérieur du doublet Λ . On obtient dans ce cas la condition :

$$P_s - P_i > \frac{2n_s C_{si} (h\nu/kT) + R_i - R_s}{n(v=1)}$$

soit
$$P_s - P_i > \frac{2n_s C_{si} (h\nu/kT) + 0,5 R_s}{n(v=1)} \quad (2)$$

Nous pouvons estimer le taux de formation R_s dans les conditions expérimentales typiques de la figure (20), en combinant les résultats donnés par Mariella et al [1978] d'une part, et ceux donnés par Polanyi et Sloan d'autre part.

Comme nous l'avons vu, le taux de formation dans l'état

$J = 15/2$, $v = 1$ est :

$$R(15/2) = R_i + R_s = 2,5R_s$$

$$\text{On obtient : } R_s \approx 16 \cdot 10^{-3} R(v = 1)$$

$$\text{On a d'autre part : } R(v = 0) + R(v = 1) = 2,4R(v = 1) = k [H][NO_2]$$

Dans les conditions correspondant au maximum d'émission :

$$[H] \approx [NO_2] \approx 3,3 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$$

$$\text{On obtient alors } R_s \approx 10^{16} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$$

Les calculs de concentration montrent que, dans les conditions expérimentales de la figure 20, la concentration en $OH(v = 0)$ au maximum d'émission, est de l'ordre de 1 mTorr, soit :

$$[OH(v = 0)] \approx 3,5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$$

En admettant avec Crosley et Lengel que la concentration stationnaire en $OH(v = 1)$ est de l'ordre de 5%, ce qui est en bon accord avec l'intensité des signaux observés dans nos expériences, on a finalement :

$$n(v = 1) \approx 1,7 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$$

L'évaluation du terme $2n_s C_{si} (hv/kT)$ nécessite la connaissance de n_s . Cette quantité n'est pas directement accessible dans nos expériences. Nous pouvons cependant obtenir un ordre de grandeur de n_s en supposant qu'il n'y a aucune relaxation rotationnelle, et que la population stationnaire correspondant à la population initiale évaluée par Polanyi et Sloan.

$$\text{On obtient alors } 2n_s \approx n_i + n_s \approx 2 \cdot 10^{-2} n(v = 1)$$

$$\text{soit } 2n_s \approx 3,5 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$$

hv/kT étant de l'ordre de 10^{-2} , le terme $2n_s C_{si} (hv/kT)$ ne serait à prendre en compte que pour des valeurs de C_{si} supérieures à 10^8 s^{-1} , valeur très élevée et tout à fait improbable d'après les calculs théoriques déjà cités. L'inéquation (2) se réduit finalement à

$$P_s - P_i > 0,5 R_s/n(v = 1)$$

Avec les valeurs numériques calculées ci-dessus, on trouve alors :

$$P_s - P_i > 1,3 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$$

Les calculs théoriques de Kaplan et Shapiro [1979] et de Dixon et Field [1979] fixent un ordre de grandeur au "paramètre d'asymétrie" du processus d'excitation

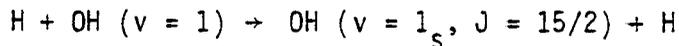
$$\eta \approx P_s - P_i / P_s + P_i \approx 0,1$$

Cette valeur permet alors d'évaluer la limite inférieure de P_s dans les conditions d'émission maximum $P_s > 7 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$

Dans ces conditions expérimentales, la concentration d'hydrogène atomique en excès est environ

$$[H_{\text{excès}}] \approx 3 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$$

On en déduit la constante de vitesse de la réaction caractérisant globalement le peuplement du niveau Λ supérieur $J = 15/2$



soit $k_{H-OH} > 2 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$

Nous pouvons maintenant évaluer la contribution du terme $(n_s - n_i) (\Gamma + 2C_{si})$ de l'équation (1).

Une bonne évaluation de la différence $(n_s - n_i)$ est fournie par la comparaison des signaux observés dans $v = 1$ et de ceux correspondant aux transitions principales et satellites $J = 15/2$ de l'état $v = 0$

$$\text{On obtient } n_s - n_i \approx 6 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-3}$$

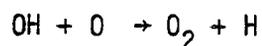
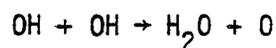
Dans les conditions expérimentales étudiées ici, $\Gamma \approx 3 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ et l'on peut choisir $C_{is} \approx 10P_s \approx 10^6$ conformément aux estimations de Shapiro et Kaplan [1979].

On constate donc que le terme $(n_s - n_i) (\Gamma + 2C_{Si}) \approx 3 \cdot 10^{14} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ est négligeable devant le terme $R_s - R_i - 0,5R_s \approx 3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, et le rôle essentiel des chocs H - OH est de compenser l'antiinversion due à la réaction chimique, résultat intuitivement évident.

II - 3 DISCUSSION

La comparaison entre notre estimation de la constante $k_{\text{H-OH}}$ et les calculs actuellement disponibles est assez difficile puisque ces calculs, motivés essentiellement par l'interprétation des masers interstellaires, portent sur les premiers niveaux rotationnels ($^2_{\pi} \text{ }_{3/2} \text{ } J = 3/2$ et $J = 5/2$) de l'état $v = 0$. Nous pouvons cependant constater que les ordres de grandeur sont tout à fait compatibles. Si la valeur que nous avons estimée est dix fois plus grande que celle calculée par Kaplan et Shapiro [1979], elle est par contre en bon accord avec les résultats plus récents de Dixon et Field [1979].

Par ailleurs, l'examen attentif des courbes de la figure 20 obtenues pour différentes valeurs de la concentration en hydrogène atomique semble indiquer que le maximum d'émission est corrélé avec l'augmentation de température du milieu. Il faut rappeler à ce propos que, compte tenu de sa très courte durée de vie, le radical OH dans l'état $v = 1$ n'est probablement pas thermalisé, et qu'il est donc nettement plus chaud que les autres molécules du mélange. Il en est de même pour l'hydrogène atomique produit dans les réactions de recombinaison



Cette dernière réaction est en effet fortement exothermique (17kcal/mole) et la majeure partie de l'énergie est emmenée par l'hydrogène atomique.

La quantité d'hydrogène ainsi chauffé dans la réaction est maximum lorsque la concentration en OH est maximum, c'est à dire à peu près dans les conditions où le signal d'émission est maximum.

Ce problème est beaucoup trop complexe pour être traité complètement avec les données dont nous disposons. En effet, il faudrait pour cela résoudre en tout point de la cellule d'absorption les équations de propagation des molécules et de la chaleur, comme l'ont effectué par une procédure numérique Pacey et Polanyi [1971] pour le système $H + Cl_2$. Néanmoins, en admettant simplement, à partir des mesures de pression que la température moyenne est de l'ordre de 600 K, on peut estimer la section efficace de collision σ_{H-OH} reliée à la constante de vitesse k_{H-OH} par la relation

$$k_{H-OH} = v_{H-OH} \times \sigma_{H-OH}$$

où v_{H-OH} est la vitesse moyenne des molécules partenaires. Pour une température d'environ 600 K, on trouve une section efficace de collision de : $\sigma_{H-OH} \approx 10^{-15} \text{ cm}^2$, en bon accord avec la valeur utilisée par Bertojo et al [1976] dans des calculs d'inversion du radical OH interstellaire par collision avec H.

Notre interprétation de l'ensemble des observations et les estimations que nous avons faites semblent tout à fait raisonnables et compatibles avec les résultats déjà publiés sur ce sujet. De nombreux problèmes restent cependant à résoudre avant d'arriver à une conclusion définitive. En particulier, il reste important d'interpréter correctement la valeur très élevée de la constante de vitesse de dépeuplement du niveau $v = 1, \gamma_m \approx 10^8 \text{ s}^{-1} \text{ Torr}^{-1}$.

CONCLUSION

Dans ce travail, nous avons développé une étude expérimentale, théorique et observationnelle du radical OH dans le premier état excité de vibration. La courte durée de vie de ce radical nous a amené à mettre au point un spectromètre très sensible susceptible d'être utilisé dans l'étude d'autres radicaux libres instables. Il nous a permis de mesurer pour la première fois un nombre assez important de transitions microondes dans l'état $v = 1$ et d'accroître ainsi notablement notre connaissance des paramètres moléculaires dans cet état de vibration.

Un programme de recherches radioastronomiques orienté vers des sources présentant un flux important à $2,8 \mu\text{m}$ (régions H II, enveloppes circumstellaires) a été développé à partir des résultats que nous avons obtenus. Bien que le rayonnement à cette longueur d'onde soit susceptible d'exciter l'état $v = 1$, aucun résultat positif n'a été obtenu. Cependant, de récentes observations de l'hydrogène moléculaire vibrationnellement excité dans des fronts d'onde de choc, laisse espérer qu'un nouveau programme d'observations, orienté vers ce type de sources, pourrait cette fois aboutir.

Les phénomènes d'excitation abordés dans le troisième chapitre sont difficiles à interpréter, en raison essentiellement de la complexité du milieu réactionnel. L'observation d'un déséquilibre rotationnel dans l'état $v = 1$ montre que la relaxation vibrationnelle est beaucoup plus rapide que la relaxation rotationnelle, ce qui confirme les résultats obtenus précédemment par Polanyi et Sloan [1975].

L'observation d'une inversion de population à l'intérieur des doublets Λ donne lieu à une interprétation semi-quantitative puisque nous pouvons seulement fixer une limite inférieure à la section efficace de collision. Une étude plus quantitative n'apparaît pas possible dans les conditions actuelles de notre expérience. En effet, le spectromètre dont nous disposons est optimisé pour des études de spectroscopie classique, et il est en particulier difficile de contrôler les différents paramètres expérimentaux. Bien qu'un certain nombre d'études systématiques puissent encore être effectuées avec ce spectromètre, il est clair qu'une analyse complète du processus d'excitation nécessiterait la mise en place d'un appareillage plus sophistiqué faisant intervenir des jets moléculaires.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ANDERSON J.G., MARGITAN J.J. et KAUFMAN F. 1974. J. Chem. Phys., 66, 3310.
- ATKINSON R., HANSEN D.A. et PITTS J.N. (1975) J. Chem. Phys., 62, 3284.
- BAUDRY A. (1975). Thèse Bordeaux (France).
- BERNSTEIN R.B. et LEVINE R.D. (1975). Adv. in Atomic and molecular Physics, 11, 215.
- BERSIS D. et KATAKIS D. (1964). J. Chem. Phys., 40, 1997.
- BERTOJO M., CHEUNG A.C. et TOWNES C.H. (1976). Astrophys. J, 208, 914.
- BIRAUD F., BOURGOIS G., CROVISIER J., FILLIT R., GERARD E. et KAZES I. (1974). Astron. Astrophys., 34, 163.
- BREEN J.E. et GLASS G.P. (1970). J chem. Phys., 52, 1082.
- BUJARRABAL V., GUIBERT J., NGUYEN-Q-RIEU, OMONT A. (1979) à paraître dans Astron. Astrophys.
- BUJARRABAL V., DESTOMBES J.L., GUIBERT J., MARLIERE - DEMUYNICK C., NGUYEN-Q-RIEU et OMONT A. (1979). A paraître dans Astron Astrophys.
- BURIE J., BOUCHER D., DEMAISON J. et DUBRULLE A. (1976) Mol. Phys., 32, 289.
- BUSTREEL R. (1976). D.E.A. Lille
- BUSTREEL R., DESTOMBES J.L., MARLIERE C. (1976). Chem. Phys. Lett., 42, 154.
- BUTLER J.E., HUDGENS J.W., LIN M.C., et SMITH G.K. (1978). Chem. Phys. Lett., 58, 216.
- CHARTERS P.E. MACDONALD R.G. et POLANYI J.C. (1971). Appl. Opt. 10, 1747.
- CHURG A. et LEVY D.H. (1970). Astrophys. J. 162, L 161.
- COOK G.A., KIFFER A.D., KLUMPP. C.V., MALIK A.H., et SPENCE L.A. (1957). Ozone chemistry and Technology, Adv. in chem. series A.C.S. Stuff. Ed. American Chem. Society, Washington DC 1959.
- COXON J.A. (1975) J Mol. Spectrosc., 58, 1.

- COXON J.A., SASTRY K.V.L.N., AUSTIN J.A. et LEVY D.H. (1979) *Can. J. Phys.*, 57, 619.
- CROSLY D.R. et LENGEL R.K. (1975). *J Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 15, 579.
- DEL GRELO F.P. et KAUFMAN F. (1962). *Disc. Farad. Soc.* 33, 128.
- DESTOMBES J.L., MARLIERE C. et ROSSEELS P. (1974). *J Phys. E.*, 7, 996.
- DESTOMBES J.L., MARLIERE C. et GERARD G. (1975) *J. Phys. E.*, 8, 384.
- DESTOMBES J.L., MARLIERE C. BAUDRY A. et BRILLET J. (1977a). *Astron., Astrophys.*, 60, 55. Erratum 61, 769.
- DESTOMBES J.L. MARLIERE C. et ROHART F. (1977. b) *J. Mol. Spectrosc.*, 67, 93.
- DESTOMBES J.L. (1978). Thèse Université de Lille (France).
- DESTOMBES J.L., LEMOINE B. et MARLIERE - DEMUYNCK C. (1979). *Chem. Phys. Lett.*, 60, 493.
- DIXON R.N. et FIELD D. (1979). à paraître dans *Monthly Notices R.A.S.*
- DUBRULLE A. (1972). thèse Lille (France).
- DUCAS T.W., GEOFFRION L.D. , OSGOOD R.M. et JAVAN A. (1972). *Appl. Phys. Lett.*, 21, 42.
- ELITZUR M. (1976). *Astrophys. J.*, 203, 124.
- FILLIT R., PROUST D. et LEPINE J.R.D. (1977) *Astron. Astrophys.*, 58, 281.
- FREUND S.M., HERBST E., MARIELLA R.P. et KLEMPERER W. (1972). *J. Chem. Phys.*, 56, 1476.
- FROSCHE R.A. et FOLEY H.M. (1952). *Phys. Rev.*, 88, 1337.
- FURST B. (1971). Thèse Clarkson College of Technology U.S.A.
- GEBALLE T.R. et TOWNES C.H. (1974). *Astrophys. J.*, 191, L 37.
- GERMAN K.R., BERGEMAN T.H., WEINSTOCK E.M. et ZARE R.N. (1973). *J. Chem. Phys.* 58, 4304. Goldreich P. et SCOVILLE N. (1976). *Astrophys. J.*, 205, 144.
- GOTTLIEB C.A., PALMER P., RICKARD L.J. et ZUCKERMAN B. *Astrophys J.*, 182, 199.
- GUIBERT J., EUTZUR M. et NGUYEN.Q. RIEU (1978). *Astron. Astrophys.*, 66, 395.
- GWINN W.D., TURNER B.E., GOSS W.M. et BLACKMAN G.L. (1973). *Astrophys. J.*, 179, 789.
- HABERLAND H., ROHWER P. et SCHMIDT K. (1974). *Chem. Phys.*, 5, 298.
- HAMMERSLEY R.E. (1976). thèse Université d'Oxford (Grande Bretagne).

- HERZBERG G. (1950). Spectra of Diatomic molecules Van Nostrand
Princeton N.J.
- HOLLENBACH D.J. et SHULL J. (1977). Astrophys J., 216, 419.
- HOUGEN J.T. (1970). NBS Monograph. 115 U.S. Government Printing
Office Washington D.C.
- HUND F. (1927). Z Physik, 42, 93
- JOHNSTON I.D. (1967). Astrophys. J., 150, 33.
- JOURNEL G. (1969). Thèse Lille (France).
- KAPLAN H. et SHAPIRO M. (1979). Astrophys. J.,
- KOLBE W.F., BUSCHER H. et LESKOVAR B. (1977). J. Quant. Spectrosc.
Radiat. Transfer, 18, 47.
- KRAUS J.D. (1966). Radioastronomy. Mc Graw Hill
- KWAN J. (1977). Astrophys. J., 216, 713.
- LADA C.J. OPPENHEIMER M., HARTQUIST T.W. (1978)
Astrophys. J., 226, L 153.
- LEMOINE B., BUSTREEL R., DEMOYNCK - MARIERE C. et DESTOMBES J.L.
(1979), J. Chem. Phys., 71, 3131.
- LITVAK M.M., Mc WORTHER A.L., MEEKS M.L. et ZIEGER H.J.
(1966). Phys. Rev. Lett, 17, 821.
- LITVAK M.M. (1969). Astrophys. J., 156, 471.
- LUCAS R. (1979) à paraître.
- MACKENZIE A., MULCAHY M.F.R. et STEVEN J.R. (1973).
J. Chem. Phys., 59, 3244
- MAILLARD J.L., CHAUVILLE J. et MANTZ A.W. (1976). J. Mol. Spectrosc. 63, 120.
- MARIELLA R.P. et LUNTZ A.C. (1977). J. Chem. Phys., 67, 5388.
- MARIELLA R.P., LANTZSCH B., MAXSON V.T. et LUNTZ A.C.
(1978). J. Chem. Phys., 69, 5411.
- MARLIERE C. (1973). Thèse Lille (France).
- MEERTS W.L. (1975). Thèse Université de Nijmegen (Pays Bas).
- MEERTS W.L., BEKOOY J.P. et DYMANUS A. (1979) Molecular Physics 37, 425.

- NADEAU D. et GEBALLE T.R. (1979). *Astrophys. J.* 230, L169.
- NGUYEN-Q-RIEU, MEBOLD U., WINNBERG A., GUIBERT J. et BOOTH R. (1976). *Astron. Astrophys.* 52, 467.
- PACEY P.D. et POLANYI J.C. (1971) *Appl. Optics* 10, 1725.
- PELLING M. (1977). *M.N. R.A.S.* 178, 441.
- RADFORD H.E. (1966). *Rev. Sci. Instr.*, 37, 790.
- SHAPIRO et KAPLAN H. (1979). *J. Chem. Phys.* 71, 2182
- SILVER J.A., DIMPEL W.L., BRPMY J.M. et KINSEY J.L. *J. Chem. Phys.*, 65, 1811.
- SPENCER J.F. et GLASS G.P. (1976). *Chem. Phys.*, 15, 35.
- TOWNES C.H. (1971) dans "Fundamental et applied laser physics" sept. 1971, édité par M.S. FELD, A. JAVAN et N.A. KURNIT, Wiley Interscience.
- TRAINOR D.W. et VON ROSENBERG C.W. (1974). *J. Chem. Phys.*, 61, 1010.
- TURNER B.E. (1970). *J. Roy. Astron. Soc. Canada*, 64, 221.
- TURNER B.E. (1974). *Astrophys. J.*, 189, L 137.
- VAN VLECK J.H. (1929). *Phys. Rev.*, 33, 467.
- VAN VLECK J.H. (1951). *Rev. Mod. Phys.*, 23, 213.
- VESETH L. (1972). *J. Mol. Spectrosc.*, 44, 251.
- WELIACHEW L. (1971). *Astrophys. J.*, 167, L 47.
- WESTENBERG A.A. et DE HAAS N. (1965). *J. Chem. Phys.*, 43, 1550.
- WESTENBERG A.A. DE MAAS N. ROSCOE J.M. (1970). *J. Chem. Phys.* 74, 3431.
- WINNEWISSER G. MEZGER P.G. et BREVER H.D. (1974). *Interstellar molecules ds "Popics in Current Chemistry" Vol. 44 Springer Verlag.*
- WOODS R.C., DIXON T.A., SAYKALLY R.J. et SZANTO P.G. (1975). *Phys. Rev. Lett.*, 35, 1269.
- ZARE R.N., SCHMELTEKOPF A.L., HARROP W.J. et ALBRITTON D.L. (1973). *J. Mol. Spectrosc.*, 46, 37.