

50376
1980
140

N° d'ordre 863

50376
1980
140

THESE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES
ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE SPECIALITÉS

par

FLEURY Joël

*

Contribution à l'étude de la bande ν_6 du CH_3Br
par spectroscopie de saturation



Soutenue le 25 novembre 1980 devant la Commission d'examen

Membres du Jury

Monsieur WERTHEIMER - Président
Monsieur HERLEMONT - Rapporteur
Monsieur LEMAIRE - Rapporteur
Madame MORILLON - Examineur
Monsieur DEMAISON - Examineur

U. E. R. DE PHYSIQUE FONDAMENTALE

A Madette et Thomas

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

J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur le Professeur Lemaire qui a dirigé ce travail et à Monsieur Herlemont qui y a étroitement collaboré.

Je remercie Madame Morillon, Maître-Assistant à l'Université de Paris-Sud, pour l'honneur qu'elle me fait de se joindre au jury.

Je remercie également Monsieur Demaison, chargé de Recherche au C.N.R.S. pour sa précieuse collaboration et pour l'honneur qu'il me fait de se joindre au jury.

Je remercie enfin Madame Doribreux pour le soin apporté à la dactylographie de ce mémoire et Monsieur Raffaud pour la qualité de la reproduction des courbes et des figures.

SOMMAIRE

INTRODUCTION

I - SITUATION DU SUJET

- I.1 - La spectrométrie laser par effet Stark (lasers à CO_2 et N_2O).*
- I.2 - La spectrométrie par diodes lasers à semi-conducteurs.*
- I.3 - La spectrométrie d'absorption saturée par lasers guide d'onde .*

II - RAPPELS DES RESULTATS THEORIQUES

- II.1 - Le "Lamb-dip" d'absorption.*
- II.2 - Le "Lamb-dip" inverse.*

III - INSTALLATION EXPERIMENTALE

- III.1 - Le laser à CO_2 , guide d'onde, haute pression.*
- III.2 - La cellule d'absorption.*
- III.3 - Les performances du laser à CO_2 , guide d'onde.*
- III.4 - L'étalon de fréquence.*
- III.5 - L'installation expérimentale.*
- III.6 - La détection des résonances de saturation*
- III.7 - La technique d'étalonnage en fréquence.*

IV - ASPECT EXPERIMENTAL DES METHODES DE MESURE

IV.1 - Le phénomène de "Q-switch" : fonctionnement impulsionnel du laser.

IV.2 - La recherche du meilleur compromis sensibilité - résolution.

IV.3 - Les mesures de fréquence.

V - ANALYSE DES RESULTATS

V.1 - L'étude du spectre de la bande rovibrationnelle ν_6 ($\text{CH}_3^{79}\text{Br}$ et $\text{CH}_3^{81}\text{Br}$) :

★ Interaction de Coriolis (dans l'état $\nu_6 = 1$).

★ Couplage quadripolaire.

V.2 - Les spectres hyperfins caractéristiques.

V.3 - Le rappel des résultats antérieurs concernant la molécule CH_3Br .

V.4 - Les identifications des résonances de saturation observées.

VI - DÉTERMINATION DES CONSTANTES MOLÉCULAIRES RELATIVES À

L'ÉTAT FONDAMENTAL DE VIBRATION ET L'ÉTAT $\nu_6 = 1$ DES

ESPÈCES $\text{CH}_3^{79}\text{Br}$ ET $\text{CH}_3^{81}\text{Br}$.

CONCLUSION

INTRODUCTION

Dans le cadre de la spectroscopie par lasers, l'absorption saturée constitue une méthode adaptée à la définition précise de fréquences de transitions infrarouges et à l'observation des structures hyperfines dans les spectres moléculaires.

L'application de cette méthode nous a permis de disposer, au laboratoire, d'un étalon de fréquence dans la région des 30 TH_z. Celui-ci est constitué par un laser, basse pression, à CO₂ (ou N₂O) comportant, dans sa cavité, une cellule de fluorescence. La saturation observée sur les émissions de fluorescence du CO₂ (ou N₂O) permet une stabilisation des fréquences lasers {1}.

Conjointement, la mise au point de sources lasers guides d'ondes à CO₂ (ou N₂O), accordables en fréquence sur de larges gammes (jusqu'à 1 GHz pour les raies d'émission les plus intenses du CO₂ : soit environ vingt fois les possibilités du laser basse pression), a favorisé l'application de l'absorption saturée à l'étude des bandes moléculaires de vibration-rotation {2}.

L'utilisation combinée de ces deux sources peut conduire à des mesures de fréquence de résonances de saturation nombreuses et précises qui contribuent alors, à la détermination des constantes moléculaires relatives aux bandes de vibration étudiées.

La forte densité de puissance "intracavité", associée à une bonne stabilité et à une pureté spectrale élevée nous a permis d'expérimenter une technique originale de spectroscopie sub-Doppler par absorption saturée à l'intérieur de la cavité d'un laser à CO₂ guide d'onde, haute pression, en vue d'études de transitions rovibrationnelles à faible moment dipolaire électrique.

La molécule de bromure de méthyle possède deux espèces isotopiques ($\text{CH}_3^{79}\text{Br}$ et $\text{CH}_3^{81}\text{Br}$) en abondance naturelle sensiblement égale qui présentent, chacune, une bande de vibration-rotation (bande ν_6) dans le domaine des émissions du laser à CO_2 . Du point de vue de la sensibilité, le moment dipolaire correspondant à la vibration considérée ($\nu_6 = 1$) est estimé entre 10^{-2} et 10^{-3} Debye {3} ; du point de vue de la résolution, la structure hyperfine (due au spin 3/2 de l'atome de brome) est telle que l'écart en fréquence entre composantes principales d'une transition rovibrationnelle est de l'ordre du MHz . Les performances du spectromètre réalisé ont donc pu être testées sur cette molécule.

- Dans un premier chapitre, nous situons la méthode de l'absorption saturée à l'intérieur de la cavité d'un laser à CO_2 guide d'onde dans le cadre actuel de la spectroscopie laser, en limitant notre exposé aux sources de rayonnement fonctionnant en régime continu dans la région des $10\mu\text{m}$ de longueur d'onde (1000 cm^{-1}). Les possibilités et les limites d'utilisation des spectromètres lasers les plus performants y sont également discutées.

- Le second chapitre est consacré aux rappels des résultats théoriques.

Par absorption "intra-cavité", des résonances de saturation peuvent apparaître au centre des profils Doppler d'absorption localisés dans la gamme d'accord des émissions du laser. Elles entraînent l'apparition des "Lamb-dips" inverses sur les profils de gain du laser.

Nous rappelons, tout d'abord, les points essentiels de la théorie de l'interaction dipolaire électrique, non linéaire, d'une onde plane stationnaire, monochromatique avec un milieu moléculaire inhomogène (amplificateur ou absorbant), mettant en évidence l'existence du "Lamb-dip".

A partir des résultats de GREENSTEIN [4] concernant le fonctionnement d'un laser avec absorbant saturable "intra-cavité", nous rappelons les conditions favorisant l'apparition de "Lamb-dips" inversés.

- Dans un troisième chapitre, nous détaillons la réalisation expérimentale ainsi que les techniques de détection :

- . Le laser à CO_2 guide d'onde, haute pression, comprenant la cellule d'absorption.
- . Le laser étalon comprenant la cellule de fluorescence.
- . La méthode de détection par double modulation utilisée pour l'observation des résonances de saturation de CH_3Br .
- . La technique d'étalonnage en fréquence, basée sur la détection du battement entre les rayonnements provenant des deux lasers de l'installation, stabilisés en fréquence.

- Une discussion sur l'aspect expérimental des méthodes de mesure est présentée au quatrième chapitre : après avoir rappelé la limite qu'apporte le phénomène de "Q-switch", nous recherchons un compromis satisfaisant entre un bon rapport signal sur bruit et une résolution suffisante afin d'étudier la structure hyperfine des transitions observées.

- L'analyse des résultats est faite au cinquième chapitre. Nous étudions la bande rovibrationnelle ν_6 de $\text{CH}_3^{79}\text{Br}$ et $\text{CH}_3^{81}\text{Br}$, en insistant sur l'aspect caractéristique des spectres hyperfins dans le domaine infrarouge. Quelques enregistrements sont, ensuite, présentés en illustration. Ils correspondent à des transitions pour lesquelles la structure hyperfine est résolue expérimentalement.

L'utilisation des résultats antérieurs concernant cette molécule conduit à une identification de la majorité des résonances observées et mesurées.

- A partir des mesures précises effectuées, concernant une trentaine de transitions rovibrationnelles de la bande ν_6 des deux principales espèces isotopiques de CH_3Br , un calcul numérique a pu être entrepris pour la détermination des constantes moléculaires des deux niveaux de vibration concernés par les transitions mesurées : l'état fondamental de vibration et l'état $\nu_6 = 1$ de $\text{CH}_3^{79}\text{Br}$ et $\text{CH}_3^{81}\text{Br}$. D'autres mesures (infrarouges, submillimétriques et microondes) ont été introduites dans le calcul, pour faciliter cette détermination (sixième chapitre).

- Nous terminons notre exposé sur les perspectives offertes par la méthode que nous avons développée. Les améliorations à apporter sont aussi discutées.

1ER CHAPITRE : SITUATION DU SUJET

=====

L'utilisation des lasers à gaz basse pression (CO_2 et N_2O) en spectroscopie, présente l'inconvénient de limiter l'exploration des bandes de vibration moléculaire aux coïncidences accidentelles qui existent dans la faible gamme d'accord des raies d'émission de ces lasers (50 MHz pour les émissions les plus intenses du CO_2).

La possibilité de "déplacer" les fréquences de transition par effet Stark, pour certaines molécules, permet de s'affranchir en partie de cette difficulté mais la méthode est limitée à certains cas que nous détaillons (I.1).

D'autre part, l'utilisation de sources accordables en fréquence soit continuellement (Diodes lasers à semi-conducteurs) ou discrètement sur de larges gammes (Lasers à gaz, guides d'ondes, haute pression, CO_2 et N_2O) permet la mesure de nombreuses raies d'absorption d'une même bande de vibration-rotation.

I-1) La Spectrométrie laser par effet Stark (lasers à CO_2 et N_2O).

Elle est, de par sa nature, limitée à l'étude des molécules polaires (possédant un moment dipolaire permanent) ; ce qui réduit fortement le nombre de molécules qui peuvent être étudiées par cette méthode.

Elle a cependant été appliquée avec succès à certaines molécules du type toupie linéaire, symétrique et asymétrique :

OCS {5} ; HCCF {6} ; DCCF {7} ; CH_2F_2 {8} ; POF_3 {9} ; NH_3 {10} ; PH_3 {11} et plusieurs halogénures de méthyle dont : CH_3Br {12} ; CD_3F {13} ; CH_3Cl {14} ; CD_3Cl {15} ; CD_3I {16} ; $\text{CH}_3\text{C} \equiv \text{CH}$ {17}.*

*La liste n'est pas exhaustive

La résolution est généralement limitée par la largeur Doppler des résonances Stark (Spectroscopie linéaire). En effet, pour des gaz à faible pression (quelques mTorr typiquement), l'élargissement dominant des raies spectrales, dans le domaine infrarouge, est dû à l'effet Doppler. La largeur totale à mi-hauteur est donnée par l'expression :

$$\Delta\nu_D = \frac{2\nu_0}{c} \left(2 \ln 2 \frac{RT}{M} \right)^{\frac{1}{2}}$$

- ν_0 : Fréquence de la transition considérée
- C : Célérité de la lumière
- R : Constante des gaz parfaits
- T : Température absolue
- M : Masse molaire

Pour CH_3Br , à la température ambiante ($T = 300^\circ\text{K}$)

$$\Delta\nu_D \approx 40 \text{ MHz}$$

Les lasers utilisés sont des lasers à CO_2 (et N_2O), basse pression. Leur puissance est suffisamment forte pour saturer les transitions rovibrationnelles des principales molécules étudiées en basse pression et observer des effets non linéaires tels que le "Lamb-dip" (cf. chapitre II).

Des études ont donc pu être menées en spectroscopie sub-Doppler : OCS {18} ; NH_2D {19} ; CH_3F {20}*.

Elles nécessitent une bonne homogénéité du champ électrique appliqué pour "déplacer" les fréquences de transition sans apporter d'élargissement notable par inhomogénéité spatiale du champ et pour en déterminer les valeurs avec une précision suffisante en fonction de la résolution obtenue.

*La liste n'est pas exhaustive.

En effet, après identification des composantes Stark en coïncidence avec les fréquences lasers, l'amplitude du champ électrique correspondant permet, en principe, de déterminer les fréquences des transitions rovibrationnelles en l'absence de celui-ci.

Le champ est créé à l'intérieur d'un condensateur formé par deux plateaux métalliques, placés dans la cellule d'absorption ; l'homogénéité de ce champ dépend de la qualité du condensateur, c'est à dire de la planéité de chacun des plateaux et de leur parallélisme.

La précision sur la valeur du champ dépend de celle sur la valeur de l'écartement des plateaux et de celle sur la valeur de la tension appliquée.

L'optimisation du rapport (champ Stark/pression de gaz absorbant) est rendue difficile par l'apparition d'arcs électriques à pression élevée, pour des amplitudes de champ importantes et par le manque de sensibilité aux faibles pressions. Il existe, actuellement, une limite expérimentale qui est de l'ordre de 100 kV/cm pour quelques mTorr de pression. Or, l'accord en fréquence des transitions de valeurs J de plus en plus élevées nécessite des amplitudes de champ Stark de plus en plus importantes. Il s'agit donc d'une méthode de spectroscopie sub-Doppler qui présente un avantage pour l'étude de transitions à fort moment dipolaire électrique permanent mais qui, cependant, est limitée à l'étude de transitions à faibles valeurs du nombre quantique J .

De part cette limite, la méthode ne donne pas accès à la détermination des termes d'ordre élevé dans le développement de l'énergie rovibrationnelle (termes d'ordre sextique de la distorsion centrifuge, en particulier).

I-2) La Spectrométrie par diodes lasers à semi-conducteurs

Ce type de lasers se caractérise par une possibilité d'émission continue sur une gamme de fréquence importante. Ainsi, les deux diodes utilisées actuellement au laboratoire couvrent des plages d'environ 50 cm^{-1} autour de 910 cm^{-1} et 1095 cm^{-1} .

Une des difficultés fondamentales d'utilisation des diodes lasers est due à l'absence de continuité vraie des modes d'émission qui ne permet pas toujours d'obtenir une fréquence déterminée. De plus, l'obtention d'un mode exploitable nécessite de modifier simultanément les paramètres de fonctionnement (courant, température et même pour certaines installations : pression et champ magnétique).

L'émission de ces lasers est peu puissante (inférieure au milliwatt) et se fait, en général, sur plusieurs modes en même temps.

Leur utilisation est assez délicate et se restreint à la spectroscopie linéaire pour la quasi-totalité des molécules absorbantes vers 1000 cm^{-1} . Des interprétations de spectres ont ainsi pu être faites, notamment :

NH_3 entre 800 et 1200 cm^{-1} {21}
 H_2O entre 670 et 1000 cm^{-1} {22}
 CH_3OH entre 1015 et 1055 cm^{-1} {23}
 SO_2 entre 1176 et 1266 cm^{-1} {24}
 OCS entre 859 et 1711 cm^{-1} {25}
 CH_3F^* {26} ;

La résolution obtenue (limitée par la largeur Doppler des raies d'absorption) est légèrement supérieure à celle des spectromètres infrarouges classiques les plus performants actuellement (Spectromètre par transformée de Fourier, par exemple {27}).

* La liste n'est pas exhaustive.

Outre le manque de continuité d'accord, la difficulté d'utilisation des résultats fournis par de telles sources, en spectroscopie fine, est liée au problème de l'étalonnage précis de domaines de fréquence aussi larges (50 cm^{-1}). Dans la région des 1000 cm^{-1} , une méthode d'étalonnage a été mise au point au laboratoire, par battement avec les émissions du laser à CO_2 (ou N_2O) stabilisées sur des "dips" de fluorescence {28} : Un cristal HgCdTe placé dans un champ hyperfréquence est utilisé en mode "varactor", permettant la détection du battement entre les harmoniques de rang n ($n = 1$ à 8 dans notre cas) du champ hyperfréquence et le signal résultant du mélange des deux faisceaux infrarouges provenant de la diode laser et du laser à CO_2 (ou N_2O). Le battement entre les deux lasers peut atteindre 30 GHz de part et d'autre du signal fondamental.

Pour CH_3Br , la forte densité du spectre, accrue par l'existence des deux espèces isotopiques en proportion sensiblement égale, entraîne localement des recouvrements partiels ou totaux des largeurs de raies (les centres des deux bandes de vibration ν_6 sont séparés de moins de 2 GHz vers 954 cm^{-1} {29}). Cela rend certaines parties du spectre difficilement exploitables.

L'étude de ces bandes, par une telle méthode, est surtout intéressante pour certaines parties du spectre où les raies sont bien espacées : valeurs élevées du nombre quantique J et extrémités de branches. Elle constituera, dans un proche avenir, une méthode puissante et complémentaire de la méthode d'absorption saturée à l'intérieur de la cavité du laser à CO_2 , guide d'onde, haute pression.

I-3) La Spectrométrie d'absorption saturée par lasers guides d'ondes

La largeur des profils de gain du laser à CO_2 , guide d'onde, utilisé au cours de nos expériences varie entre 1000 MHz ($3 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$) pour les raies les plus intenses à quelques centaines de MHz pour les plus faibles sur environ quatre vingt raies d'émission entre 900 et 1000 cm^{-1} .

Ces largeurs ne tiennent pas compte de la limite de la gamme d'accord, correspondant à l'intervalle spectral libre du résonateur, donné par la formule :

$$\Delta\nu \approx C/2l$$

C : célérité de la lumière dans le milieu

l : longueur totale de la cavité

Elles sont données pour les conditions optimales de fonctionnement du laser.

L'importance d'une telle source par rapport aux diodes lasers se conçoit dans le cadre de la spectroscopie non linéaire.

De part sa bonne stabilité, sa pureté spectrale et surtout sa forte puissance d'émission (typiquement 1 watt hors cavité et 50 watts en cavité), elle permet des mesures très précises de fréquences de transitions par absorption saturée et permet d'en résoudre la structure éventuelle.

Certaines de ces transitions peuvent correspondre à des valeurs élevées des nombres quantiques J et K (elles sont alors peu intenses et la difficulté provient de la limite de sensibilité de détection). Les mesures réalisées peuvent donc donner accès à la détermination des termes d'ordre élevé dans le développement de l'énergie rovibrationnelle (termes d'ordre sextique de la distorsion centrifuge en particulier).

La méthode de l'absorption saturée peut être réalisée expérimentalement à l'extérieur de la cavité laser (saturation "extra-cavité") ou plus facilement à l'intérieur de la cavité (saturation "intra-cavité"). Dans le premier cas, le gaz absorbant doit être soumis à l'action de deux ondes progressives se propageant en sens contraire ; cette condition étant réalisée, par principe, dans le second cas.

La saturation des raies spectrales apparaît lorsque {30} :

$$\mu E t \gtrsim \hbar \quad (\text{relation 1})$$

- μ : Elément de matrice du moment dipolaire de la transition considérée.
- E : Amplitude du champ infrarouge stationnaire.
- τ : Temps de relaxation des niveaux concernés.
- \hbar : Constante de Planck

D'après la relation (1), il apparaît que l'amplitude minimale du champ infrarouge nécessaire pour lutter contre les processus de relaxation (caractérisés par τ) dépend du moment dipolaire électrique de la transition considérée.

Pour de faibles moments de transition, on obtient plus aisément la saturation par l'absorption "intra-cavité" plutôt que par l'absorption "extra-cavité".

Pour le laser à CO_2 guide d'onde utilisé, la puissance "intra-cavité" peut atteindre 50 watts ; compte tenu du faible diamètre de faisceau (le diamètre moyen est d'environ 1 mm), cela correspond à une intensité (I) d'environ $6,5 \text{ KW/cm}^2$, soit une amplitude moyenne du champ infrarouge :

$$E = \sqrt{\frac{2I}{\epsilon \cdot C}} = 200 \text{ KV/m}$$

Une telle méthode permet en outre d'éviter un couplage important de la puissance d'émission hors de la cavité. Ceci est particulièrement intéressant pour le laser guide d'onde dont la gamme d'accord diminue très fortement lorsque le couplage augmente.

L'avantage de la méthode de l'absorption saturée "intra-cavité" provient du fait qu'elle introduit des pertes supplémentaires, localisées en fréquence, qui affectent directement le fonctionnement du laser pouvant ainsi conduire à une grande sensibilité de détection.

Pour des observations et des mesures en très haute résolution, l'absorption saturée à l'extérieur de la cavité du laser présente des avantages essentiels, liés à l'utilisation d'un faisceau de grand diamètre et à une grande longueur d'absorbant (cf chapitre II). A l'exception des mesures faites en spectroscopie par effet Stark : OCS {18} ; NH_2D {19} ; CH_3F {20}* , les études réalisées à partir de cette méthode (absorption saturée "extra-cavité") concernent des coïncidences accidentelles de transitions de molécules telles que PF_5 {31}, CF_2D_2 {31}, SiF_4 {32}* dans la faible gamme d'accord des raies d'émission des lasers à CO_2 (et N_2O) basse pression . Les mesures obtenues sont donc peu nombreuses, elles ont permis de tester ou de perfectionner les appareillages expérimentaux plutôt que de conduire à une détermination de constantes moléculaires.

Par contre, les études faites à partir d'un laser à CO_2 , guide d'onde, haute pression, sur SF_6 et OSO_4 {33} ont conduit à une interprétation des spectres observés.

Bien que l'absorption saturée à l'intérieur de la cavité d'un laser à CO_2 guide d'onde, haute pression, constitue une méthode puissante de spectroscopie sub-Doppler pour des molécules à faible moment dipolaire de transition, aucune étude n'a été, jusqu'à présent, réalisée par cette méthode.

L'étude entreprise sur CH_3Br constitue donc un premier test. Cependant, l'absorption saturée "intra-cavité" a été employée précédemment, dans d'autres cas :

- pour stabiliser les fréquences d'émission laser sur des résonances très étroites, dans le but de créer des étalons, secondaires de fréquence, par ex. : {34} et {35}.
- Pour des études de double résonance dans le domaine infra-rouge - radiofréquence au moyen de lasers à CO_2 (et N_2O), basse pression avec CH_3I {36} et CH_3Br {37}.

*La liste n'est pas exhaustive.

CHAPITRE II : RAPPELS DES RESULTATS THEORIQUES

L'existence des "Lamb-dips" (en émission ou en absorption) est liée à la non-linéarité de l'interaction dipolaire électrique d'un milieu moléculaire inhomogène avec une onde stationnaire. Les effets non linéaires sont importants pour un champ électrique tel que $\mu E_T \gtrsim \hbar$ (cf. chapitre I). Ce sont de tels "Lamb-dips" en absorption qui sont responsables de l'apparition des "Lamb-dips" inverses sur les profils d'émission du laser à CO_2 , guide d'onde, lorsque celui-ci contient un absorbant saturable dans sa cavité tel que CH_3Br en basse pression.

II-1) Le "Lamb-dip" d'absorption

Le développement de la théorie des perturbations jusqu'au troisième ordre en champ électrique permet de rendre compte des effets non linéaires dans l'interaction d'un milieu inhomogène avec une onde plane stationnaire. Le traitement a été réalisé par LAMB, en 1964, dans le cadre de l'émission des lasers à gaz {38}.

Il reste, cependant, valable dans le cas d'un milieu absorbant. Il est basé sur la résolution de la matrice densité, qui conduit à une expression analytique de la susceptibilité complexe d'un milieu constitué par un ensemble de systèmes quantiques à deux niveaux, animés de vitesses différentes.

Ce milieu est soumis à l'action d'une onde plane stationnaire de la forme :

$$E_z = 2E \cos \omega t \cos kz$$

Le développement de la théorie des perturbations à l'ordre trois en champ électrique donne, pour la partie imaginaire de la susceptibilité {30} :

$$\chi'' = \chi''_1 \left[1 - \frac{IX^2}{2\gamma} \left(1 + \frac{\gamma^2}{(\omega - \omega_0)^2 + \gamma^2} \right) \right] \quad (\text{relation 2})$$

χ''_1 : partie imaginaire de la susceptibilité du milieu à l'ordre 1 de la théorie des perturbations (approximation linéaire) (cf {30}).

$x = \frac{\mu E}{\hbar}$ (μ : élément de matrice du moment dipolaire de transition).

$$\tau = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\gamma_1} + \frac{1}{\gamma_2} \right)$$

γ_1 : taux de desexcitation radiative du niveau (1)

γ_2 : taux de desexcitation radiative du niveau (2)

γ : taux de relaxation transverse prenant en compte les collisions moléculaires.

ω_0 : fréquence du centre de la raie d'absorption.

Par rapport à l'approximation linéaire (χ''_1), la relation (2) met en évidence autour du centre de la raie ($\omega \approx \omega_0$), une diminution d'absorption (saturation) de forme lorentzienne et de demi-largeur à mi-hauteur γ (avec $\gamma \ll \Delta\nu_D$).

C'est cette diminution d'absorption, autour du centre du profil Doppler, qui est couramment appelée : "Lamb-dip".

Cette théorie n'est valable que dans le cas où le milieu est soumis à une onde plane, uniforme, de faible intensité, conduisant à une saturation faible*, elle ne met donc pas en évidence l'élargissement du "Lamb-dip" par la saturation.

* La théorie peut être poussée jusqu'à un ordre plus élevé mais les calculs deviennent alors plus délicats.

Des solutions exactes peuvent aussi être trouvées dans certains cas particuliers{40}.

Dans le cas où l'onde résulte d'une émission laser, des effets supplémentaires interviennent, en particulier la durée limitée de l'interaction dans le faisceau de dimensions transversales finies et l'effet Doppler résiduel dû à la courbure des fronts d'onde du faisceau.

Ces effets sont responsables d'un élargissement du "Lamb-dip", étudié en détail par ailleurs {39}.

En résumé, les principales causes d'élargissement des résonances de saturation sont liées :

- à la durée de vie radiative des niveaux d'énergie
- aux collisions moléculaires.
- à la saturation
- à la répartition radiale de l'onde
- à la sphéricité des fronts d'onde du faisceau.

Pour des études en très haute résolution (en absorption "extra-cavité" par exemple), des causes d'élargissement beaucoup plus faible peuvent aussi être prises en compte telles que :

- l'effet de recul {39}
- l'effet Doppler du second ordre {39}.

L'existence du "Lamb-dip" peut être comprise de façon plus qualitative à partir du modèle du "Hole-burning" (figure 1). Un rayonnement monochromatique intense peut lutter contre les processus de relaxation et rompre l'équilibre thermodynamique au sein d'un gaz absorbant, pour les molécules telles que leur vitesse \vec{v} réponde à la condition :

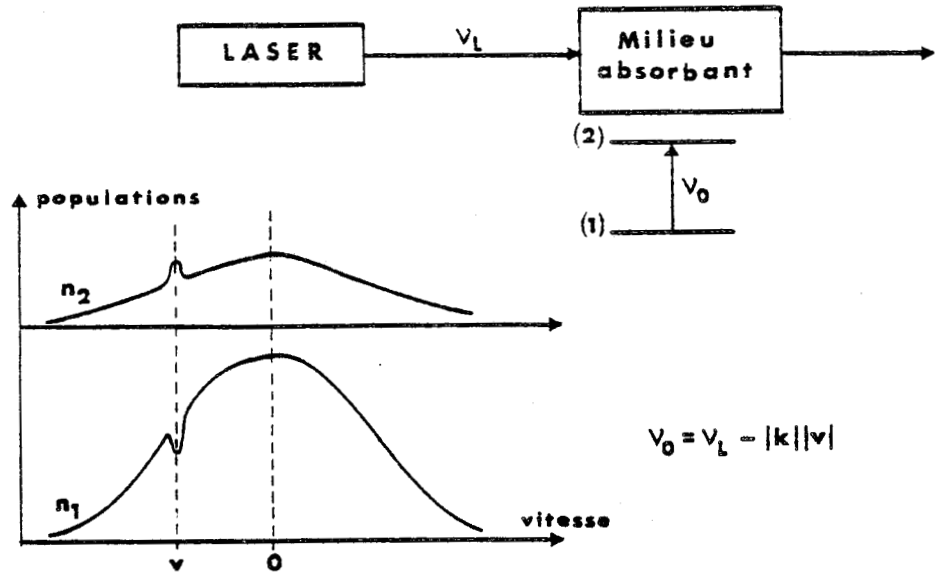
$$v_L + \vec{k}\vec{v} = v_0$$

v_L : fréquence laser

v_0 : fréquence de la transition considérée

\vec{k} : vecteur d'onde

①



②

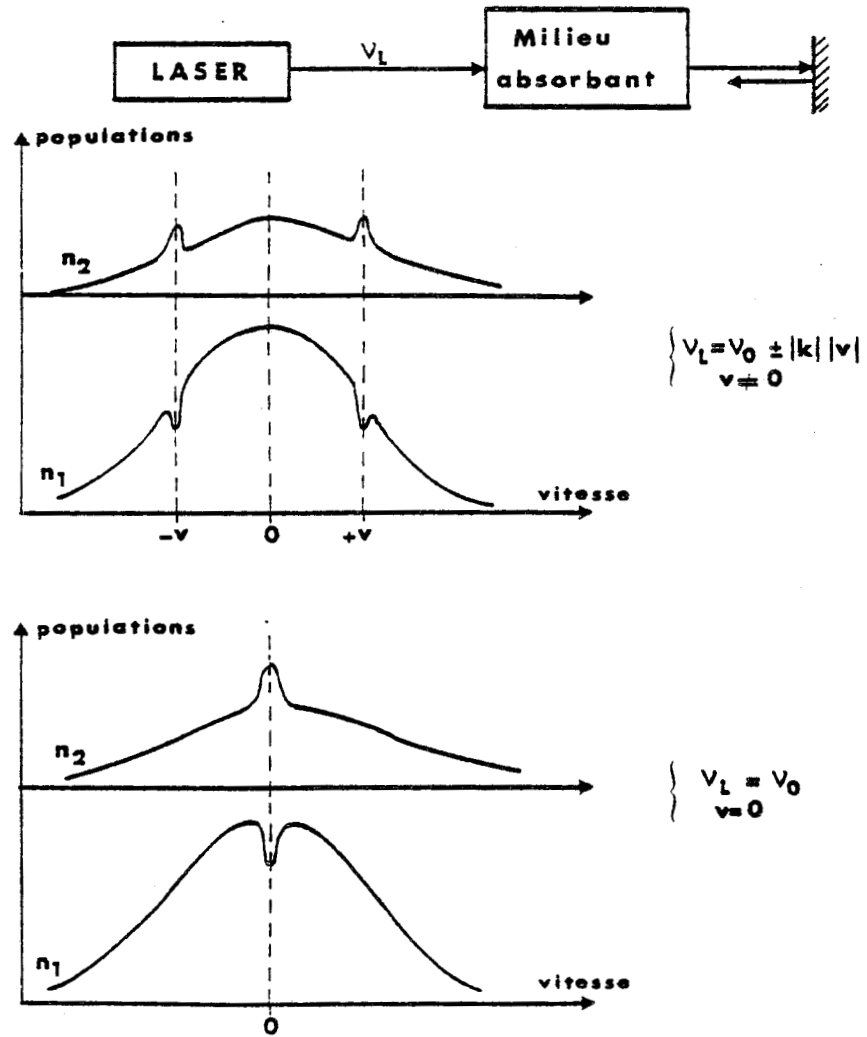


Figure 1 : Modèle du "Hole-Burning".

C'est à dire que, la fréquence de résonance de la molécule déplacée par l'effet Doppler dans le repère lié à l'onde coïncide avec la fréquence de l'onde.

La distribution des molécules en fonction de leur vitesse axiale n'est plus "Maxwellienne". Un "trou" est créé dans cette distribution.

Si le faisceau revient sur lui-même, en passant de nouveau dans la cellule d'absorption, il se produit un deuxième "trou" dans la distribution pour la classe de molécules de vitesse axiale opposée à celle concernée par le faisceau aller.

$$v_L - \vec{k}\vec{v} = v_0$$

Lorsque la fréquence laser est balayée, l'absorption est la somme des absorptions dues aux molécules ayant des vitesses axiales opposées. Pour la classe de molécules de vitesse axiale nulle et dans le cas où le faisceau incident est saturant*, l'absorption totale présente une diminution centrale puisque les deux faisceaux aller et retour interagissent avec les mêmes molécules. Ce creux d'absorption (ou "Lamb-dip") se situe ainsi à la fréquence centrale v_0 de la raie.

L'apparition de résonances de saturation supplémentaires dans les spectres à haute résolution est due à des croisements de fréquence ("cross-over resonances") entre niveaux hyperfins par exemple. Les ondes aller et retour saturent des transitions ayant un niveau commun. Si v_1 et v_2 sont les fréquences des transitions considérées, la condition pour que ces résonances supplémentaires apparaissent, est :

$$v_1 - v_2 \lesssim \Delta v_D$$

* Il n'est pas nécessaire que le faisceau retour soit saturant ; il est même avantageux de réduire fortement sa puissance pour augmenter le contraste du "Lamb-dip" lorsque l'on détecte sur le faisceau retour (le faisceau aller étant saturant).

Cette fois, les molécules concernées ont une vitesse axiale non nulle, répondant à la condition :

$$v_1 \left(1 + \frac{v_a}{c}\right) = v_2 \left(1 - \frac{v_a}{c}\right)$$

$$v_a = \frac{(v_2 - v_1)c}{v_2 + v_1}$$

v_a : vitesse axiale des molécules concernées.

Nous présentons dans le chapitre concernant l'identification des résonances de saturation de CH_3Br , des résultats relatifs à l'observation de résonances associées à des croisements de fréquence (cf chapitre V).

Compte tenu des paramètres qui fixent la largeur des "Lamb-dips", il est facile de comprendre pourquoi l'absorption saturée à l'extérieur de la cavité du laser permet d'obtenir des résonances de saturation extrêmement fines :

- L'utilisation d'un faisceau de grand diamètre augmente la durée de l'interaction des molécules avec l'onde et permet de réduire la sphéricité des fronts d'onde sur une longueur importante.

- L'optimisation des puissances incidente et réfléchie permet de réduire l'élargissement par saturation tout en gardant un contraste de "dips" important sur les profils Doppler d'absorption.

- L'emploi d'une longue cellule permet de travailler avec une très faible pression tout en gardant une absorption importante.

II-2) Le "Lamb-dip" inverse

Les résonances étroites, détectées sur les profils d'émission du laser à CO_2 guide d'onde comportant un absorbant saturable "intra-cavité", sont directement créées par la saturation des absorptions localisées sur les profils d'émission.

Elles correspondent à une diminution d'absorption et donc, apparaissent comme une augmentation de puissance. C'est pourquoi on leur donne le nom de "Lamb-dips" inverses .

GREENSTEIN a développé la théorie des lasers à gaz comportant un absorbant "intra-cavité" à partir des équations générales de Bloch sans faire appel au développement habituel de la théorie des perturbations {4}. Bien que l'étude concerne deux milieux inhomogènes, les résultats restent valables, dans leur forme générale, pour le cas qui nous intéresse (milieu amplificateur homogène et milieu absorbant inhomogène). Nous ne retiendrons que les résultats relatifs aux conditions d'existence des "Lamb-dips" inverses. Des effets spécifiques à ce type de fonctionnement ont aussi été étudiés (effet d'hystéresis, effet d'autostabilisation). Toutefois, ils n'ont pas été analysés en détail dans le cadre particulier de l'étude de CH₃Br.

GREENSTEIN met en évidence le rôle clef joué par le paramètre qui mesure la saturabilité relative de l'absorption par rapport au gain du laser.

$$a = \frac{\mu_-^2 (T_1)_- (T_2)_-}{\mu_+ (T_1)_+ (T_2)_+} \quad (\text{relation 3})$$

Le signe - caractérise l'absorption

Le signe + caractérise l'amplification.

μ_{\pm} : élément de matrice du moment dipolaire de la transition du milieu absorbant (-) ou du milieu amplificateur (+).

$(T_1)_{\pm}$: temps de relaxation caractéristique des populations qui prend en compte les mécanismes de pompages, les collisions et les désexcitations (dans les deux milieux).

$(T_2)_{\pm}$: temps de relaxation caractéristique des cohérences
(dans les deux milieux).

Il montre la nécessité d'avoir un milieu absorbant et un milieu amplificateur qui "saturent" à des taux comparables pour obtenir la meilleure sensibilité ; ce qui correspond à : $a \approx 1$.

L'amplitude du "Lamb-dip" inverse diminue quand $a \gg 1$ ou $a \ll 1$.

- Dans le premier cas ($a \gg 1$) parce que le "Lamb-dip" d'absorption est très faible.

- Dans le second cas ($a \ll 1$) parce que la saturation est excessive.

Un résultat important de cette théorie est de montrer l'avantage d'un gaz (absorbant) faiblement saturé plutôt que fortement saturé.

En effet, la pression dans le milieu amplificateur est élevée donc la relaxation est importante (particulièrement dans le cas du laser guide d'onde). Cela contribue à élever la valeur de a (cf relation 3). Un faible moment dipolaire du gaz absorbant agit alors en compensation et permet de réduire cette valeur.

Nous avons travaillé, en général, dans des conditions pour lesquelles l'élargissement par saturation du "Lamb-dip" inverse pouvait être négligé devant les autres causes d'élargissement (cf chapitre V).

CHAPITRE III : L'INSTALLATION EXPERIMENTALE

L'appareillage employé pour l'observation et les mesures de fréquence des résonances de saturation du bromure de méthyle se compose principalement de deux sources infrarouges :

- Un laser à CO_2 guide d'onde, haute pression, contenant la cellule d'absorption à l'intérieur de la cavité.

- Un laser à CO_2 , basse pression, comportant une cellule de fluorescence "intra-cavité", utilisé comme étalon de fréquence infrarouge vers 1000 cm^{-1} .

III-1) Le laser à CO_2 , guide d'onde, haute pression

La réalisation expérimentale est illustrée par la figure (2).

Les structures des modes de propagation dans la cavité, ainsi que les conditions optimales de fonctionnement ont été étudiées en détail et résumées par ailleurs {2}.

La gamme d'accord importante sur chaque raie d'émission est obtenue en élargissant par pression les profils de gain du laser. Le fonctionnement à des pressions élevées (typiquement de l'ordre de 200 Torr) est obtenu par l'utilisation d'un tube amplificateur en oxyde de béryllium (BeO) de très petite section : 1,5 mm de diamètre intérieur pour une longueur de 150 mm, facilitant l'échange thermique indispensable du milieu amplificateur avec l'extérieur.

Le choix de l'oxyde de béryllium est lié principalement à sa bonne conductibilité thermique et à ses propriétés diélectriques à $10 \mu\text{m}$. L'excitation du mélange gazeux, à l'intérieur du tube, se fait au moyen de deux décharges électriques continues et indépendantes par l'intermédiaire de quatre électrodes en cuivre, percées pour permettre l'entrée et la sortie des gaz.

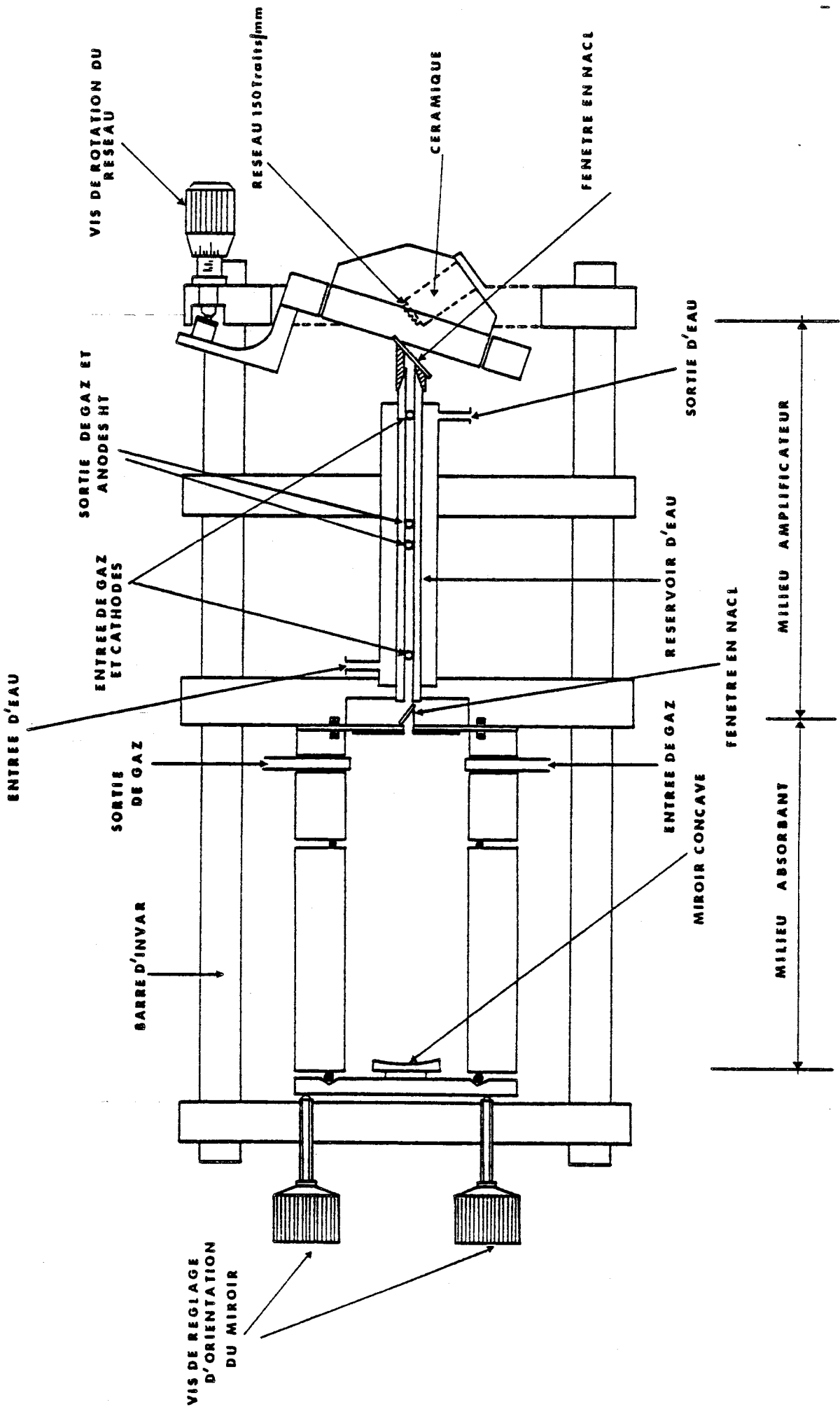


Figure 2 : Schéma détaillé du laser guide d'onde et de la cellule d'absorption "intra-cavité".



Le mélange gazeux est constitué d'hélium, d'azote et de gaz carbonique dans des proportions et des pressions variables, dépendant des raies d'émission et de la localisation des raies d'absorption sur les profils lasers.

Le milieu amplificateur est isolé par deux lames en chlorure de sodium (NaCl), placées sous incidence brewstérienne à chaque extrémité du tube.

La cavité optique a été conçue pour permettre l'introduction d'une cellule d'absorption. Elle se compose d'un réseau de 150 traits/mm, placé à environ 2 cm d'une extrémité du tube et d'un miroir de 26 cm de rayon de courbure, parfaitement réfléchissant, placé à environ 26 cm de l'autre extrémité.

Des études préalables ont montré qu'une telle structure correspondait à une efficacité maximale pour cette valeur de rayon de courbure {2}. L'accord en fréquence est obtenu par variation de la longueur de cavité grâce à l'empilement de dix disques en céramique piezo-électrique (sur lequel est collé le réseau). Le déplacement maximale est de l'ordre de $\pm 10\mu\text{m}$; cependant nous nous limitons à de petits déplacements linéaires en fonction de la tension appliquée (quelques μm).

Pour ce type de laser, les pertes optiques réduisent considérablement la gamme d'accord sur chaque raie d'émission.

Un bon fonctionnement nécessite donc des optiques de très bonne qualité (miroir, réseau, fenêtres de Brewster) et un couplage minimum vers l'extérieur.

Dans notre cas, l'utilisation de la cellule d'absorption à l'intérieur de la cavité a permis de réduire la puissance extraite du laser au couplage résiduel par la fenêtre de Brewster située près du réseau.

Cette puissance est inférieure au milliwatt.

III-2) La cellule d'absorption

Elle est constituée simplement d'un cylindre métallique creux dans le prolongement du milieu amplificateur (figure 2). Deux ouvertures permettent l'entrée et la sortie du gaz, réglables au moyen de vannes pointeaux. L'étanchéité entre milieu absorbant et milieu amplificateur est faite par l'intermédiaire de la fenêtre de Brewster en NaCl.

La cellule est fermée par un flasque supportant le miroir de la cavité dont le réglage est assuré par déformation d'un joint torique au moyen de trois grosses vis.

La longueur d'absorbant est fixée par la distance entre le miroir et la fenêtre en NaCl, soit environ 245 mm. Ce choix a été dicté par la nécessité d'obtenir un contraste d'absorption suffisant tout en gardant un intervalle spectral libre important.

III-3) Les performances du laser à CO₂, guide d'onde

La gamme d'accord sur chaque raie d'émission est limitée par l'intervalle spectral libre entre modes adjacents de la cavité :

$$\Delta\nu = c/2l$$

c : célérité de la lumière dans le milieu

l : longueur totale de la cavité.

Dans notre cas : $l = 45$ cm soit $\Delta\nu = 340$ MHz

Dans les conditions optimales de fonctionnement, les profils des raies les plus intenses apparaissent tronqués au 2/3 de leur hauteur ; ce qui conduit à une estimation des largeurs totales d'au moins 600 MHz.

Avec le CO₂, il a été possible d'obtenir 37 émissions sur les branches P et R à 10,6µm et 30 sur les branches P et R à 9,6µm. Par contre, il n'a pas été possible d'obtenir d'émissions lasers avec le pro-

toxyde d'azote (N_2O). Compte tenu de son faible coefficient d'amplification, il serait intéressant de réaliser un tube amplificateur de plus grosse section et de plus grande longueur permettant le fonctionnement du laser avec ce gaz, de façon à augmenter sensiblement les domaines de fréquence explorés.

L'utilisation de cet ensemble pour des mesures à haute résolution nécessite que les variations aléatoires de fréquence soient nettement inférieures à la largeur des résonances mesurées. Pour cela, l'ensemble est maintenu dans une structure stable, réalisée à partir de quatre barres en invar supérieur de façon à éliminer les fluctuations lentes de longueur de cavité.

Les deux décharges électriques sont stabilisées par une régulation en courant de l'alimentation électrique.

L'écoulement des gaz est réduit et stabilisé au moyen de vannes pointeaux.

Le laser est enfermé dans un caisson en plexiglass pour l'isoler des vibrations acoustiques environnantes et des courants d'air.

Il est fortement isolé des vibrations mécaniques puisqu'il a été placé sur une table de granit montée sur un système pneumatique.

La stabilisation de l'ensemble s'est révélée suffisante pour les études entreprises.

III-4) L'étalon de fréquence

Il est constitué par un laser à CO_2 de deux mètres de longueur, fonctionnant avec une pression $He/N_2/CO_2$ de l'ordre de 10 Torr.

Il contient, dans sa cavité, une cellule d'absorption renfermant un cristal détecteur InSb refroidi à l'azote liquide ($77^\circ K$) et polarisé en continu.

Cet ensemble autonome, qui constitue la cellule de fluorescence, a été décrit par ailleurs dans son principe et dans son fonctionnement {1}.

Il est utilisé pour la détection d'émissions spontanées de fluorescence vers $4,3\mu\text{m}$ de longueur d'onde. Quelque soit la raie d'émission du laser à CO_2 , il peut y avoir absorption du CO_2 passif contenu dans la cellule (figure 3). Il s'agit de transitions de "bandes chaudes" non détectables sur la puissance extraite du laser.

La détection se fait sur l'émission spontanée de fluorescence des molécules "pompées" qui relaxent vers l'état fondamental de vibration.

L'utilisation de la cellule à l'intérieur de la cavité laser permet de saturer facilement les absorptions (cf chapitre II).

Cette saturation se traduit par une résonance étroite analogue au "Lamb-dip". Celle-ci apparaît au centre du profil de fluorescence lorsque la fréquence laser est balayée, donc au centre du profil laser. Elle est utilisée comme élément discriminateur pour stabiliser la fréquence au centre de chaque profil d'émission du CO_2 .

La détection de la fluorescence est une méthode très sensible, elle permet d'utiliser une petite longueur d'absorbant (quelques cm) et une faible pression (quelques mTorr).

L'utilisation du CO_2 , comme gaz absorbant, offre l'avantage de créer une émission "saturée" de fluorescence pour toutes les raies lasers.

Il s'agit donc d'une méthode de stabilisation parfaitement adaptée pour des mesures systématiques de fréquence par rapport à celle utilisant l'absorption saturée ("extra-cavité" en général) en transmission de la puissance laser. En effet, cette méthode nécessite d'autres gaz absorbants que le CO_2 : les absorptions ne sont alors pas, en général, situées au centre des profils lasers, ce qui suppose un étalonnage préalable très précis du spectre d'absorption du gaz utilisé.

De plus, un changement de raie oblige en général à un changement de gaz dans la cellule.

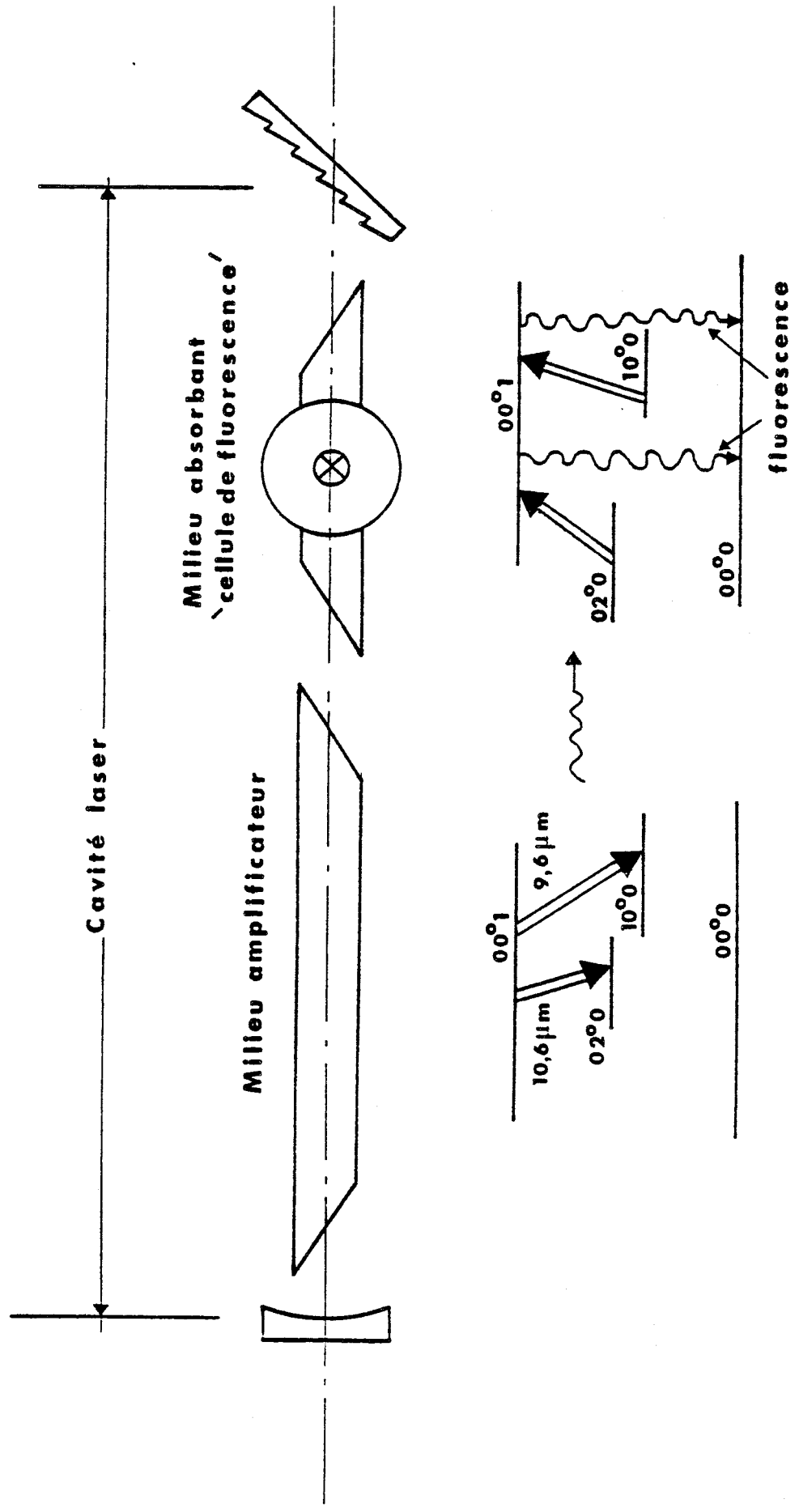


Figure 3 : Schéma illustrant l'utilisation de la fluorescence de CO₂ pour la stabilisation du laser étalon.



La stabilité relative moyenne des fréquences étalons est de l'ordre de :

$$\frac{\Delta\nu}{\nu} \approx 10^{-9}$$

Cette stabilité, après quelques améliorations, pourrait être sensiblement augmentée ; cependant, elle est tout à fait suffisante dans le cadre de nos expériences actuelles.

III-5) L'installation expérimentale

L'installation optique est illustrée par la figure (4). Elle concerne la détection des résonances de saturation sur le faisceau issu du laser à CO₂ guide d'onde ainsi que la détection du battement entre le rayonnement de ce même laser et celui du laser étalon.

Les techniques de détection sont décrites dans les deux paragraphes qui suivent (III-6 et III-7). Le faisceau issu du laser guide d'onde est corrigé par une lentille en séléniure de zinc (ZnSe) de 20cm de distance focale. Il est ensuite dirigé sur une lame séparatrice en germanium (Ge). Une partie est mélangée avec le faisceau issu du laser étalon, par l'intermédiaire d'une lame en chlorure de sodium (NaCl). Cette lame a pour effet de réduire la puissance du faisceau issu du laser étalon pour éviter d'endommager le détecteur. La grille atténue la puissance résultante et rend parallèles les polarisations des faisceaux.

Pour mesurer la fréquence des signaux de battement, le faisceau résultant du mélange est focalisé sur un détecteur HgCdTe de 140 MHz de bande passante à 3dB, polarisé en continu. Cette polarisation a pour effet d'augmenter le niveau de battement aux fréquences élevées (en limite de bande passante) en faisant travailler le détecteur dans une zone de fonctionnement fortement non linéaire.

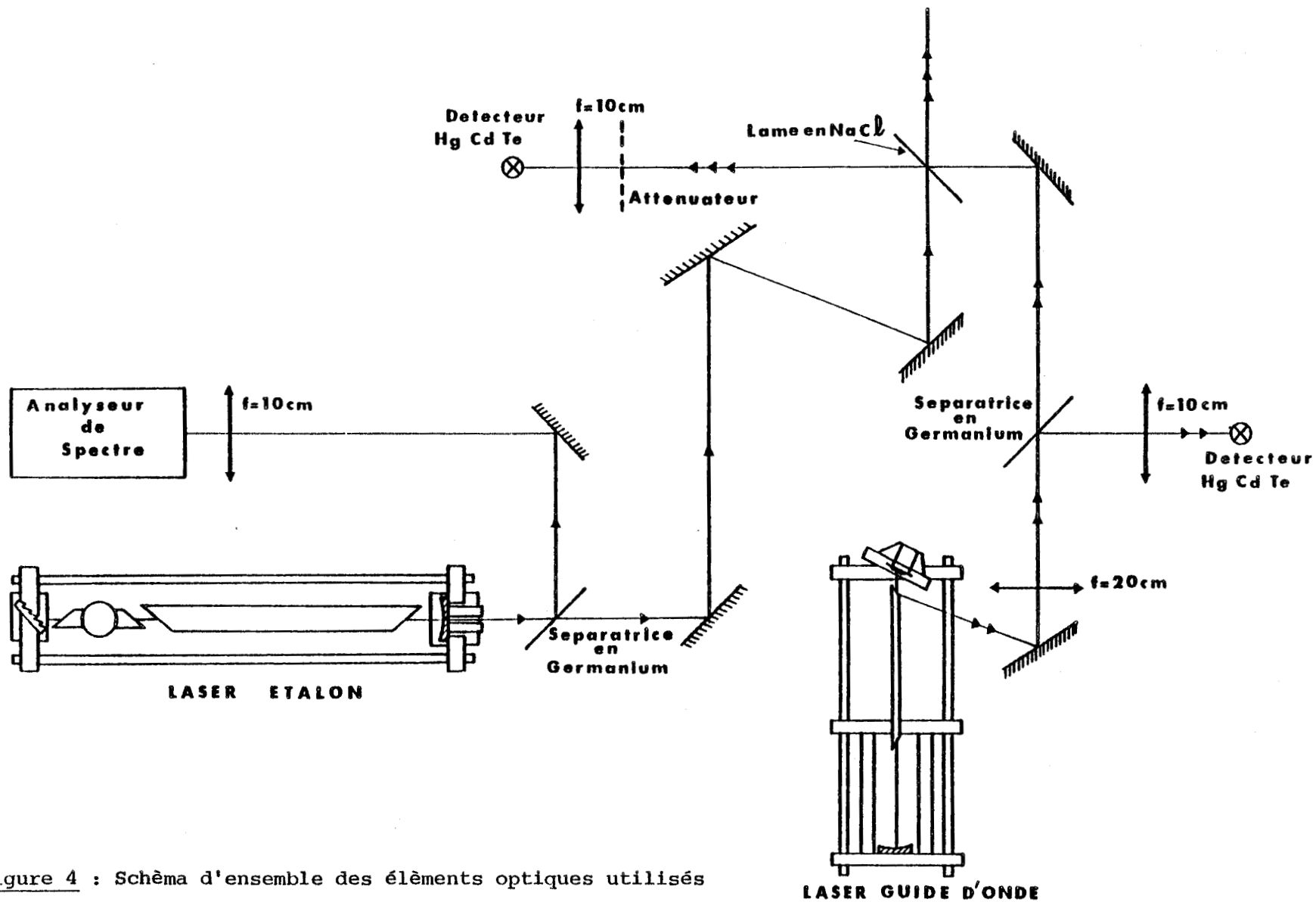


Figure 4 : Schéma d'ensemble des éléments optiques utilisés pour la détection :

- des résonances de saturation de CH_3Br
- du battement entre les deux lasers.



L'autre partie du faisceau est focalisée directement sur un deuxième détecteur HgCdTe qui délivre le signal électrique contenant les informations spectroscopiques.

III-6) La détection des résonances de saturation

La mise en évidence de résonances étroites par absorption saturée à l'intérieur de la cavité d'un laser à CO₂ guide d'onde avait été faite, au laboratoire, en illustration des possibilités d'utilisation de ce type de laser [2].

La molécule étudiée était CH₃Br ; cependant, aucune mesure n'avait été effectuée.

La détection était basée sur la modulation, par effet Stark, des absorptions (saturées). Le champ électrique appliqué était rendu temporellement inhomogène de façon à élargir les composantes Stark et à favoriser l'observation des résonances en champ nul ; cependant, cette technique est délicate pour l'identification de structures denses et complexes.

Nous lui avons préféré une technique plus simple, basée sur la double modulation de la fréquence source, qui consiste à superposer au balayage lent de la fréquence laser, une modulation sinusoïdale rapide d'amplitude et de fréquence fixe. Le signal électrique qui contient les informations spectroscopiques (issu du détecteur HgCdTe) est alors démodulé par détection synchrone.

Dans l'hypothèse d'une faible amplitude de modulation, cette technique a pour effet de faire apparaître les dérivées du signal aux harmoniques successives de la fréquence de modulation.

Pratiquement, la détection synchrone est faite à la fréquence fixe de 5 KHz ; c'est donc la fréquence de modulation que nous faisons varier. Cela permet d'une part, de simplifier le montage et d'autre part, d'utiliser à la sortie du détecteur HgCdTe un pré-amplificateur sélectif à faible bruit de très bonne qualité. Ainsi, les enregistrements réalisés

correspondent à la dérivée première des signaux pour une fréquence de modulation de 5 KH_z , à la dérivée seconde pour une fréquence de $2,5 \text{ KH}_z$ et à la dérivée troisième pour une fréquence de $5/3 \text{ KH}_z$. On peut ainsi détecter les dérivées successives des signaux jusqu'à des ordres de plus en plus élevés ; cependant le rapport signal sur bruit décroît légèrement au fur et à mesure de la montée en rang d'harmoniques.

Le circuit électronique est illustré par la figure (5). La tension de balayage ainsi que la tension de modulation sont appliquées à l'empilement de céramiques piezoélectriques par l'intermédiaire d'amplificateurs haute tension. Dans le cas d'une détection sur une harmonique impaire de la fréquence de modulation, le signal de référence, appliqué à la détection synchrone, est obtenu en amplifiant sélectivement la composante sinusoïdale à 5 KH_z d'un signal carré de même fréquence que le signal de modulation (délivré par le même générateur). La tension continue en sortie de détection synchrone est visualisée sur oscilloscope et enregistrée sur table traçante lorsque la fréquence laser est lentement balayée, ou utilisée comme tension de correction pour l'asservissement du laser guide d'onde.

Cette technique de détection nécessite quelques remarques. Les signaux sont, en fait, des signaux complexes qui se composent des variations de puissance laser en fonction de la fréquence, dues à la détection du profil laser, des profils Doppler d'absorption et des résonances de saturation.

En détectant à la fréquence fondamentale de modulation, une pente importante correspondant à la forme dérivée première du profil laser limite la sensibilité. Le problème est lié à la détection de faibles signaux localisés sur des plages de fréquence étroites dans un niveau continu élevé qui varie fortement mais lentement. Il est identique en hyperfréquence où la transmission de la cellule donne souvent lieu à un taux d'ondes stationnaires ; dans le cas de l'émission laser, c'est la puissance de source qui varie.

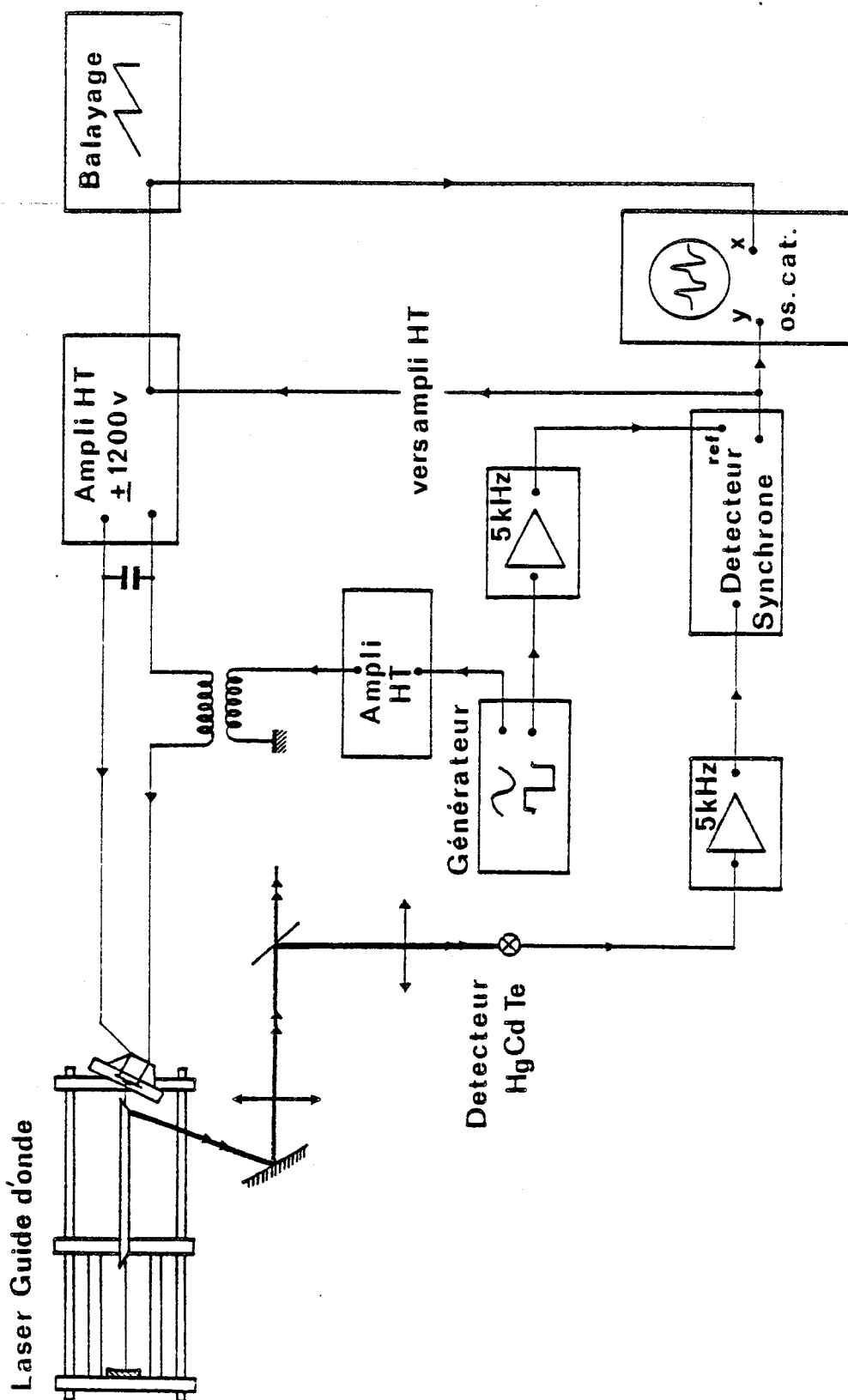


Figure 5 : Schéma d'ensemble du circuit utilisé pour la détection des résonances de saturation de CH_3Br .



C'est pourquoi, nous avons réalisé les enregistrements en détectant sur l'harmonique deux (ou trois) de la fréquence de modulation. Ce choix permet d'éliminer la pente résiduelle, d'augmenter la résolution du système et le contraste des "Lamb-dips" inverses. On peut montrer, en effet, que le rapport des intensités de deux signaux est multiplié par l'inverse du rapport de leur largeur respective, au fur et à mesure de la détection sur les harmoniques successives [41].

Soit g le gain en intensité (relative par rapport au fond Doppler) d'un "Lamb-dip" inverse entre la détection sur l'harmonique deux et la détection sur la fréquence fondamentale de modulation :

$$g = \frac{(I_{\text{dip}} / I_{\text{Doppler}})_{\text{harmonique 2}}}{(I_{\text{dip}} / I_{\text{Doppler}})_{\text{fondamentale}}}$$

nous avons :

$$g = \frac{(\Delta v_D)^2}{4\gamma^2} \approx 1600$$

Δv_D : largeur totale à mi-hauteur du profil Doppler (40 MHz).

2γ : largeur totale à mi-hauteur du "Lamb-dip" inverse (1 MHz).

III-7) La technique d'étalonnage en fréquence

Elle est basée sur la mesure de fréquence du signal électrique de battement entre les deux lasers de l'installation. Pour chaque mesure, leur fréquence d'émission est stabilisée :

- L'émission du laser guide d'onde est stabilisée sur la résonance de saturation à mesurer.
- Celle du laser étalon est stabilisée sur le signal de saturation de fluorescence au centre du profil de la raie CO₂ correspondante.

Les mesures donnent donc une valeur absolue de l'écart en fréquence entre le centre de la raie CO_2 et le centre de la résonance de saturation en quasi-coïncidence. Le signe de l'écart est obtenu en observant préalablement si la résonance de saturation est en haute ou basse fréquence par rapport au centre de la raie CO_2 .

La fréquence absolue des transitions hyperfines est, alors, calculée à partir des fréquences des raies CO_2 déterminées, précisément, par PETERSEN et ses collaborateurs [52].

L'appareillage électronique est détaillé sur la figure (6).

Le signal de battement entre les deux lasers, issu du détecteur HgCdTe, est amplifié par l'intermédiaire d'un amplificateur 0,1 - 500 MHz , contrôlé sur un oscilloscope large bande puis sa fréquence est mesurée directement à l'aide d'un fréquencemètre 0 - 500 MHz .

Une polarisation en continu du détecteur permet d'augmenter le niveau des signaux de battement de fréquence élevée (en limite de bande passante du détecteur HgCdTe).

Toutes les fréquences de battement contenues dans les profils d'émission du laser guide d'onde peuvent, ainsi, être mesurées. La valeur théorique de l'intervalle spectral du résonateur ($\Delta\nu \approx 340 \text{ MHz}$) est un peu plus élevée que celle obtenue par battement ($\Delta\nu \approx 330 \text{ MHz}$). La différence est liée d'une part, à l'incertitude sur la mesure de la longueur de cavité et d'autre part, au phénomène de dispersion [2].

Avant d'aborder la discussion sur les méthodes de mesure proprement dites, nous rappelons quelques points essentiels de la technique d'asservissement en fréquence des lasers :

- L'asservissement en fréquence est directement obtenu par un asservissement en longueur de la cavité laser. De façon générale, les résonances de saturation sont utilisées comme éléments discriminateurs de fréquence. La modulation d'amplitude des signaux correspondant aux

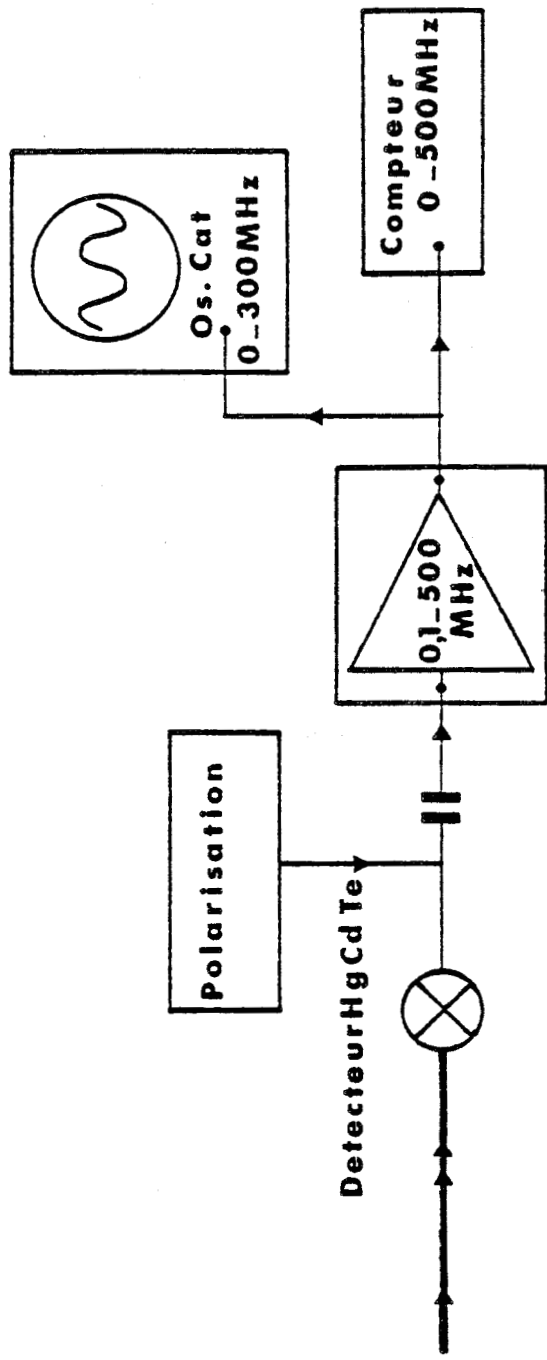


Figure 6 : Schéma d'ensemble du circuit utilisé pour la mesure de fréquence du battement entre les deux lasers.



harmoniques impaires de la fréquence de modulation peut fournir, après détection d'amplitude et de phase, une tension de correction apte à asservir la longueur de cavité.

Dans le cas du laser étalon, une détection à la fréquence fondamentale de modulation suffit ; le centre de la résonance de saturation correspond à une tension nulle de correction.

Dans le cas du laser guide d'onde, une détection à la fréquence triple de la fréquence de modulation est (au moins) nécessaire pour que les centres des signaux détectés (localisés dans un profil laser) soient alignés sur une ligne de base correspondant à une tension nulle de correction (cf III-6).

CHAPITRE IV - ASPECT EXPERIMENTAL DES METHODES DE MESURE

La précision des mesures de fréquence dépend à la fois de la résolution du spectromètre et de la qualité des boucles d'asservissement des lasers utilisés ; ces deux impératifs étant liés puisque l'erreur résiduelle sur la tension de correction des boucles est d'autant plus faible que les résonances sont étroites et que le rapport signal sur bruit est élevé. En général, les deux conditions précédentes sont incompatibles et nécessitent la recherche d'un compromis satisfaisant entre la résolution et la sensibilité de détection.

Auparavant, nous relatons quelques observations au sujet du phénomène de "Q-switch" qui est propre au fonctionnement des lasers avec absorbant saturable "intra-cavité"; notre but étant de montrer les limites qu'il apporte dans le cadre de nos expériences.

IV-1) Le phénomène de "Q-switch" : fonctionnement impulsionnel du laser

Le fonctionnement impulsionnel du laser en régime de "Q-switch" apparaît au delà d'une certaine pression de gaz absorbant qui dépend à la fois de la puissance laser à l'intérieur de la cavité et de la raie d'absorption elle même.

En fonction de la fréquence laser, les impulsions sont localisées, tout d'abord, sur une plage de fréquence très étroite (quelques MH_z) près de la raie d'absorption* et s'étendent symétriquement sur le profil d'émission considéré lorsque la pression augmente. Au delà d'une certaine pression, dont la valeur dépend de la fréquence d'émission, l'amplitude des impulsions est maximale : ce qui correspond à une émission complètement éteinte entre chaque impulsion. Si l'on augmente encore la pression, il y a extinction du laser sur toute la gamme de fréquence.

*Nous avons observé que l'apparition du "Q-switch" ne coïncide pas toujours exactement avec le centre des raies d'absorption.

Nous avons mesuré expérimentalement la fréquence de répétition de l'émission ainsi que le temps de montée des impulsions. Ces valeurs dépendent de la fréquence laser (et du gaz étudié) :

typiquement, pour CH_3Br

- temps de montée des impulsions : entre 0,2 et 0,6 μs .
- fréquence de répétition : entre 50 et 150 KHz .

Nous avons, ensuite, étudié l'évolution de la pression minimale pour faire apparaître le "Q-switch" en fonction de la puissance "extra-cavité". La figure (7) illustre cette étude pour le cas particulier de la raie d'absorption $^{\text{P}}\text{P}$ (9,2) de la bande ν_6 de l'espèce isotopique $\text{CH}_3^{79}\text{Br}$ sur le profil de la raie 10 P 28 du laser à CO_2 .

Pour l'ensemble des études réalisées, il n'a pas été possible de déterminer, avec précision, la puissance "intra-cavité". En effet, le couplage résiduel sur la lame en NaCl n'est pas connu ; d'autre part, la puissance "extra-cavité" est trop faible (inférieure au milliwatt) pour être évaluée précisément. Elle est donc donnée en unité arbitraire correspondant à la tension de sortie du détecteur HgCdTe , mesurée sur oscilloscope. La pression est mesurée au moyen d'une jauge étalonnée.

L'écoulement gazeux est très faible ; les mesures correspondent donc à une pression quasi-statique. L'évolution de la puissance est obtenue par variation de la pression d'azote dans le milieu amplificateur.

Comme l'illustre la figure (7), le domaine de pression utile est fortement réduit (d'autant plus que nous avons, en général, travaillé à faible puissance : cf IV.2). Notons, cependant, que la détection des "Lamb-dips" inverses peut se faire en régime de "Q-switch" mais il apparaît alors des signaux parasites lorsque la fréquence de répétition de "Q-switch" est multiple de celle de la modulation de source : en effet, cette fréquence de répétition n'est pas constante mais dépend de la fréquence d'émission. Une telle détection a été réalisée mais n'a pas été utilisée dans le cadre de notre étude.

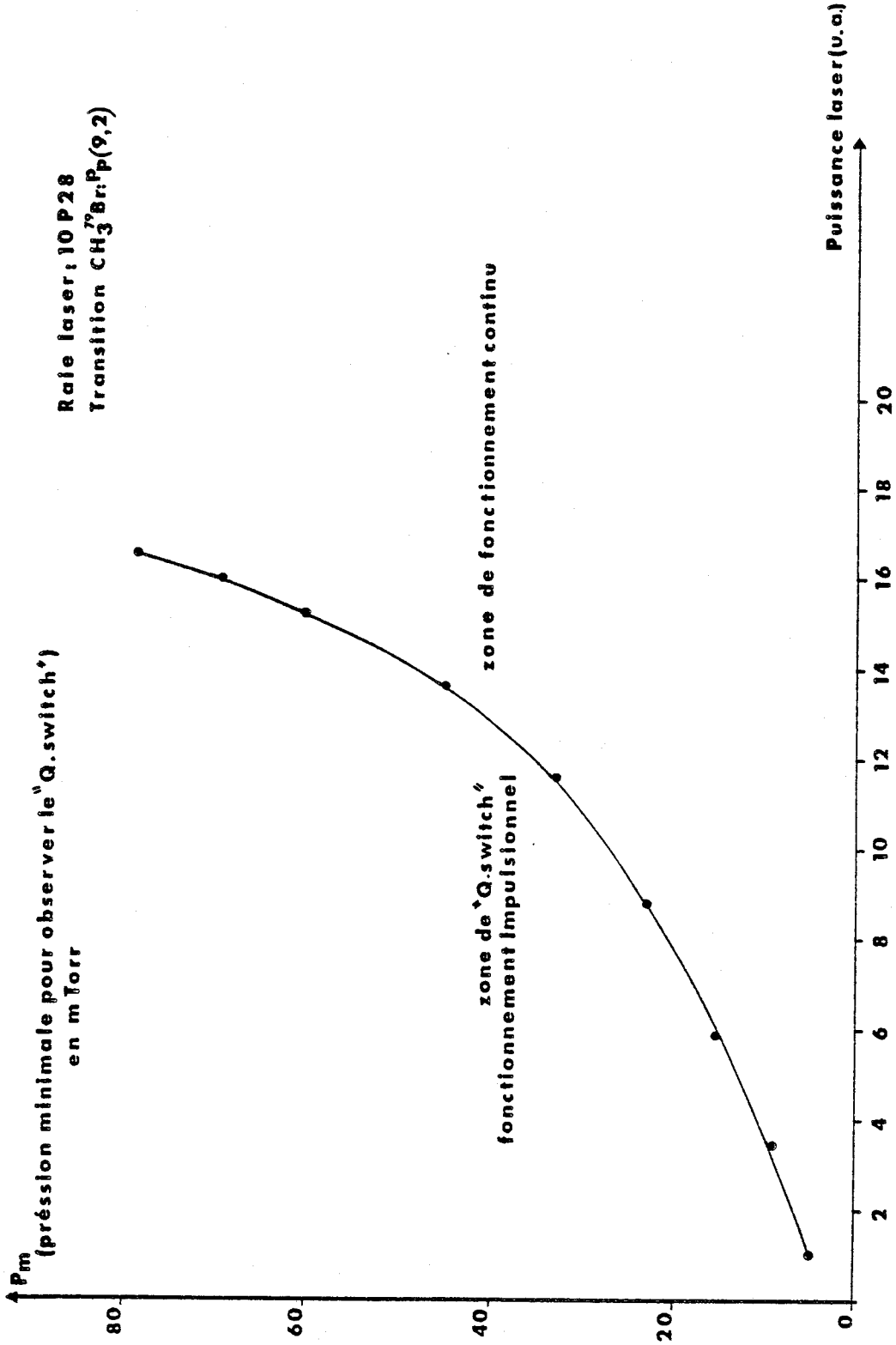


Figure 7 : Evolution du seuil de "Q-switch" en fonction de la puissance "extra-cavité" et de la pression de CH_3Br (Transition $P(9,2)$ de la bande ν_6 du $\text{CH}_3^{79}\text{Br}$ sur le profil de la raie 10 P 28 du CO_2).



Dans le domaine de pression ainsi défini (jusqu'à 100mTorr typiquement, au maximum de puissance laser), l'observation des résonances de saturation n'est pas possible directement sur les profils d'émission. Cela est dû au trop faible coefficient d'absorption du gaz (lié aux faibles moments dipolaires de transition) et à la courte longueur d'absorption qui donne un contraste peu important des "Lamb-dips" par rapport aux profils Doppler. Cependant, l'observation du début de "Q-switch" peut permettre de localiser les absorptions les plus intenses sur les profils d'émission du laser (le Q-switch n'apparaît pas pour les transitions peu intenses).

IV-2) La recherche du meilleur compromis sensibilité-résolution

Elle a pour but de trouver les conditions expérimentales les plus favorables à la résolution des structures hyperfines des transitions infrarouges tout en gardant un rapport signal sur bruit élevé.

Nous nous sommes limités à l'étude de l'évolution de la forme des signaux détectés, en fonction des paramètres suivants :

- La puissance "intra-cavité"
- La pression de gaz absorbant
- L'amplitude de la modulation de source.

Ce sont ceux qui contribuent essentiellement à l'amplitude et à l'élargissement des "Lamb-dips" d'absorption (cf chapitre II) ; il convient d'ajouter des contributions plus faibles, fixées par les conditions expérimentales : contributions dues aux dimensions transversales du faisceau dans la cellule et à la spécificité des fronts d'onde provoquée par l'extension naturelle du faisceau.

L'étude réalisée ne peut pas conduire (actuellement) à une détermination précise et rigoureuse de l'évolution de la largeur et de l'amplitude des "Lamb-dips" inverses en fonction des paramètres cités plus haut ; ceci pour plusieurs raisons :

- L'effet conjoint des milieux absorbant et amplificateur affecte la forme des "Lamb-dips" inverses. Celle-ci n'est pas connue et peut être fort différente de la forme Lorentzienne des "Lamb-dips" d'absorption.

- L'hypothèse d'une faible amplitude de modulation n'est pas toujours justifiée et les signaux détectés ne correspondent pas, alors, aux formes dérivées des "Lamb-dips" inverses.

- Les absorptions sont détectées très près du seuil d'oscillation du laser pour augmenter la sensibilité et la résolution (nous allons y revenir). La forme des signaux détectés est alors asymétrique (le sens de déformation dépendant de la position en fréquence de la raie d'absorption par rapport au centre de la raie laser).

Nous avons réalisé l'étude expérimentale en suivant l'évolution de la résonance hyperfine $F'' = 21/2 \rightarrow F' = 19/2$ de la raie $P^P(9,2)$ de la bande ν_6 de $\text{CH}_3^{79}\text{Br}$, en quasicoïncidence sur le profil de la raie 10 P 28 du laser à CO_2 . La détection a été faite à l'harmonique trois de la fréquence de modulation pour faciliter les mesures de largeur et d'intensité. Les valeurs mesurées concernent donc la largeur et l'intensité "crête à crête" des signaux détectés (forme approximative de la dérivée troisième d'un profil Lorentzien).

Les intensités sont données en unité arbitraire ; la puissance d'émission a été gardée constante tout au long des mesures, les variations maximales sont de l'ordre de quelques %.

Les largeurs sont mesurées en MH_z , à partir du spectre hyperfin calibré de la raie d'absorption. Les écarts hyperfins ont été calculés au moyen des valeurs précises des constantes de couplage quadripolaire dans les états de vibration concernés {37}.

★ Evolution du signal en fonction de la puissance "intra-cavité"

Pour la mesure de fréquence des transitions d'intensité forte ou moyenne, nous avons adopté un compromis expérimental qui consiste à

détecter les absorptions très près du seuil d'oscillation du laser, c'est à dire dans une zone de fonctionnement critique où le gain est faible.

Une absorption, même très faible, introduit des pertes localisées en fréquence qui affectent fortement le fonctionnement du laser conduisant à une grande sensibilité de détection.

Dans ces conditions, le champ "intra-cavité" est minimal et la largeur par saturation des "Lamb-dips" inverses est faible.

★ Evolution du signal en fonction de la pression du gaz absorbant. Figures (8) et (9).

Pour cette étude particulière, la puissance "intra-cavité" doit être élevée pour permettre de suivre l'évolution du signal sur une gamme de pression suffisante (celle-ci étant limitée par le phénomène de "Q-switch").

Les conditions de l'expérience sont les suivantes :

- puissance laser hors cavité : 15 u.a.
- Amplitude de la modulation de source* : 80 volts.

Dans ces conditions, le "Q-switch" apparait pour une pression de 60mTorr. Malgré la limitation du domaine de pression utile (0 - 60mTorr), le tracé du carré de la largeur "crête à crête" en fonction du carré de la pression fait apparaitre une évolution croissante et linéaire (aux incertitudes de mesure près) ce qui montre que l'élargissement collisionnel des signaux observés est proportionnel à la pression (ce résultat est identique à celui obtenu pour le "Lamb-dip" d'absorption). Quant à l'intensité "crête à crête", elle croit en fonction de la pression ; le rapport signal sur bruit est optimal près des conditions de "Q-switch".

* Il s'agit de la tension "crête à crête" appliquée à l'empilement de céramiques piezoélectriques.

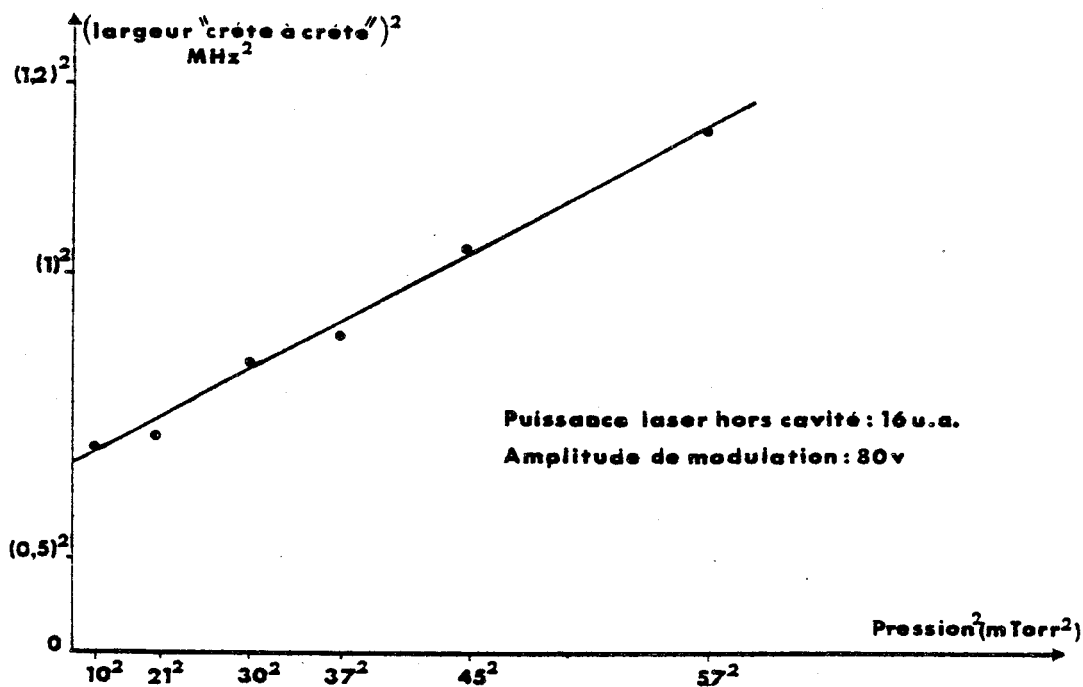


Figure 8 : Evolution de la largeur du signal (détecté sur l'harmonique trois de la fréquence de modulation) en fonction de la pression de CH_3Br (résonance hyperfine $F'' = 21/2 \rightarrow F' = 19/2$ de la transition $P(9,2)$ de la bande ν_6 de $\text{CH}_3^{79}\text{Br}$ en quasi-coïncidence avec la raie 10P28 du laser à CO_2).

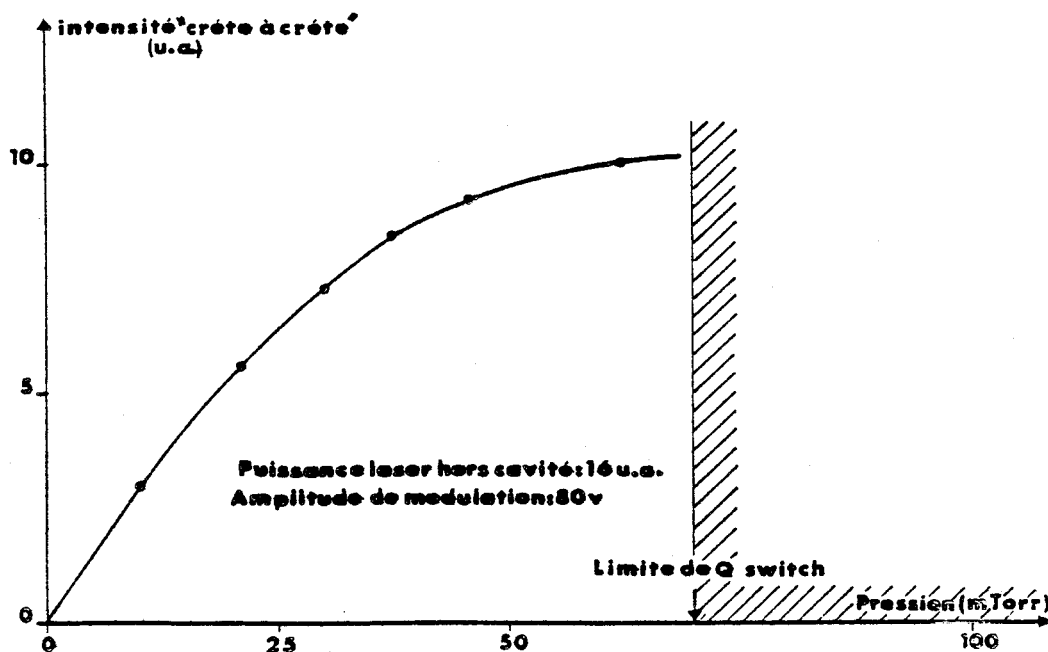


Figure 9 : Evolution de l'intensité du signal (détecté sur l'harmonique trois de la fréquence de modulation) en fonction de la pression du CH_3Br (résonance hyperfine $F'' = 21/2 \rightarrow F' = 19/2$ de la transition $P(9,2)$ de la bande ν_6 de $\text{CH}_3^{79}\text{Br}$ en quasi-coïncidence avec la raie 10P28 du laser à CO_2).



Le compromis consiste donc à fixer une pression de travail dans la zone de fonctionnement continu du laser. Pratiquement, nous avons travaillé en seuil de "Q-switch" ; ce qui fixe la pression pour une puissance donnée.

★ Evolution du signal en fonction de l'amplitude de modulation. Figures (10) et (11).

Les conditions de l'expérience sont les suivantes :

- puissance laser hors cavité : 6 u.a.
- pression de gaz absorbant : 12 mTorr.

Les valeurs d'amplitude de modulation correspondent aux tensions "crête à crête" appliquées à l'empilement de céramiques piezoélectriques. Il n'a pas été possible de déduire les excursions en fréquence correspondantes pour chaque valeur car la conversion n'est pas linéaire et dépend, en plus, de la fréquence de modulation.

A titre indicatif, nous donnons la valeur de la tension "crête à crête" correspondant à une excursion de $\pm 270 \text{ KH}_Z$, pour différentes fréquences de modulation :

18 volts pour 5 KH_Z ; 22 volts pour $2,5 \text{ KH}_Z$; 30 volts pour $5/3 \text{ KH}_Z$.

Le tracé de la largeur "crête à crête", en fonction de l'amplitude de modulation fait apparaître une évolution croissante et non linéaire (aux incertitudes de mesure près). Quant à l'intensité "crête à crête" elle croît continument, en fonction de l'amplitude, dans le domaine exploré.

Les autres paramètres contribuant à l'évolution des signaux détectés étant fixés, le choix de l'amplitude de modulation dépend du rapport signal sur bruit désiré.

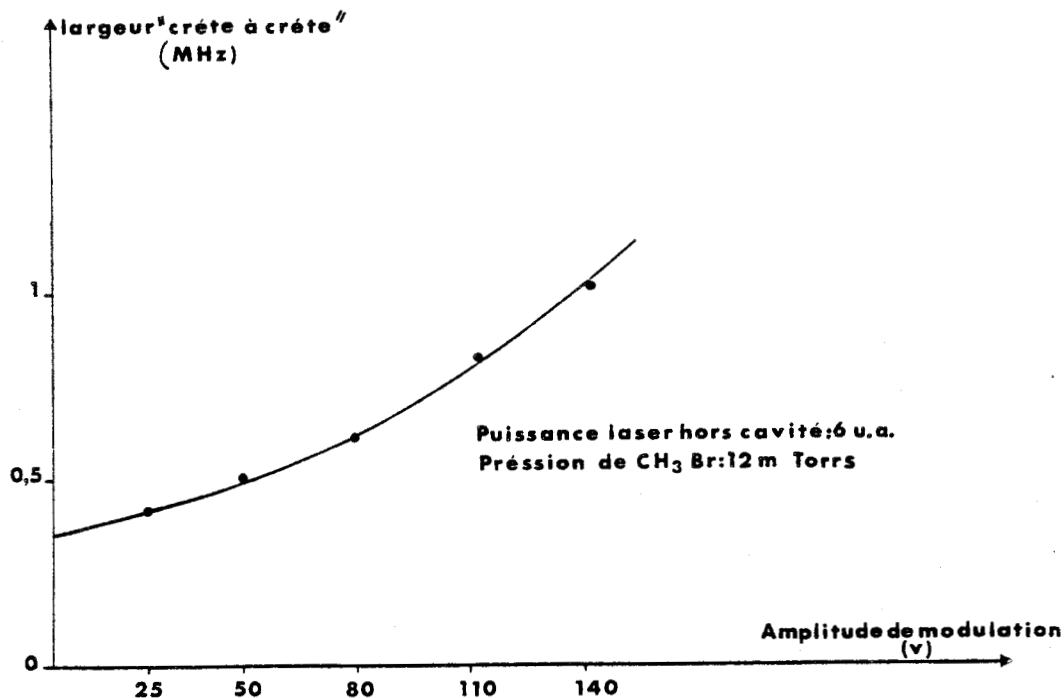


Figure 10 : Evolution de la largeur du signal (détecté sur l'harmonique trois de la fréquence de modulation) en fonction de l'amplitude de modulation (résonance hyperfine $F'' = 21/2$ $F' = 19/2$ de la transition $^P P(9,2)$ de la bande ν_6 de $\text{CH}_3^{79}\text{Br}$ en quasi-coïncidence avec la raie 10P28 du laser à CO_2).

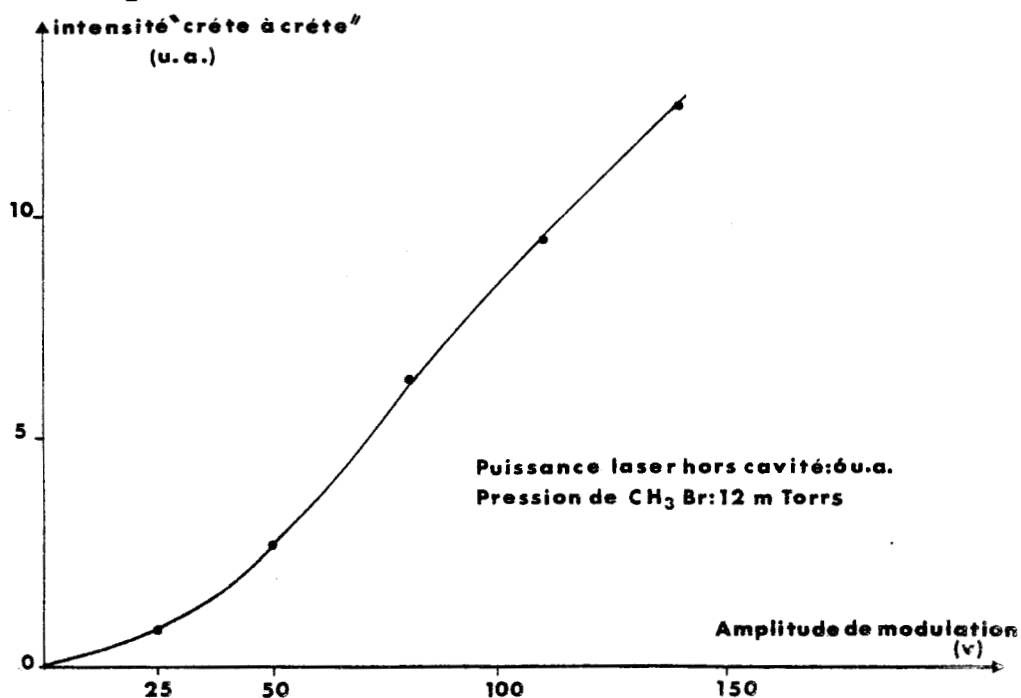


Figure 11 : Evolution de l'intensité du signal (détecté sur l'harmonique trois de la fréquence de modulation) en fonction de l'amplitude de modulation (résonance hyperfine $F'' = 21/2 \rightarrow F' = 19/2$ de la transition $^P P(9,2)$ de la bande ν_6 de $\text{CH}_3^{79}\text{Br}$ en quasi-coïncidence avec la raie 10P28 du laser à CO_2).

La sensibilité du spectromètre est principalement limitée par :

- le bruit propre de la chaîne de détection. En effet, la faible puissance extraite de la cavité (inférieure au milliwatt) se traduit par un signal électrique très faible en sortie du détecteur HgCdTe, "noyé" dans le bruit de détection (pourtant faible).
- Le bruit propre du laser. En effet, le fonctionnement en seuil d'oscillation rend le laser sensible aux perturbations extérieures.

L'obtention d'un rapport signal sur bruit correct (de l'ordre de 10 pour les raies d'intensité forte ou moyenne) nécessite donc une amplitude de modulation élevée contribuant à un élargissement non négligeable des résonances de saturation.

C'est dans les conditions qui viennent d'être exposées que l'enregistrement de la figure (12) a été réalisé. Il correspond à la meilleure résolution qu'il est possible d'obtenir avec notre spectromètre pour un rapport signal sur bruit de l'ordre de 15. Il reproduit une partie du spectre observé sur le profil de la raie 10 P 28 du laser à CO₂. L'enregistrement est obtenu sur l'harmonique deux de la fréquence de modulation. Les structures quadripolaires de deux raies apparaissent mélangées ; une est due aux quatre composantes principales $\Delta F = \Delta J = -1$ de la raie ^PP (9,2) de la bande ν_6 de l'espèce isotopique CH₃⁷⁹Br, l'autre aux quatre composantes principales $\Delta F = \Delta J = -1$ de la raie ^PP (20,1) de la bande ν_6 de l'espèce isotopique CH₃⁸¹Br.

Les conditions expérimentales sont les suivantes :

- pression de CH₃Br : 20 mTorr.
- amplitude de modulation : 20 v
- puissance laser "extra-cavité" : 8 u.a.
- constante de temps : 100 ms
- durée de l'enregistrement : 100 s

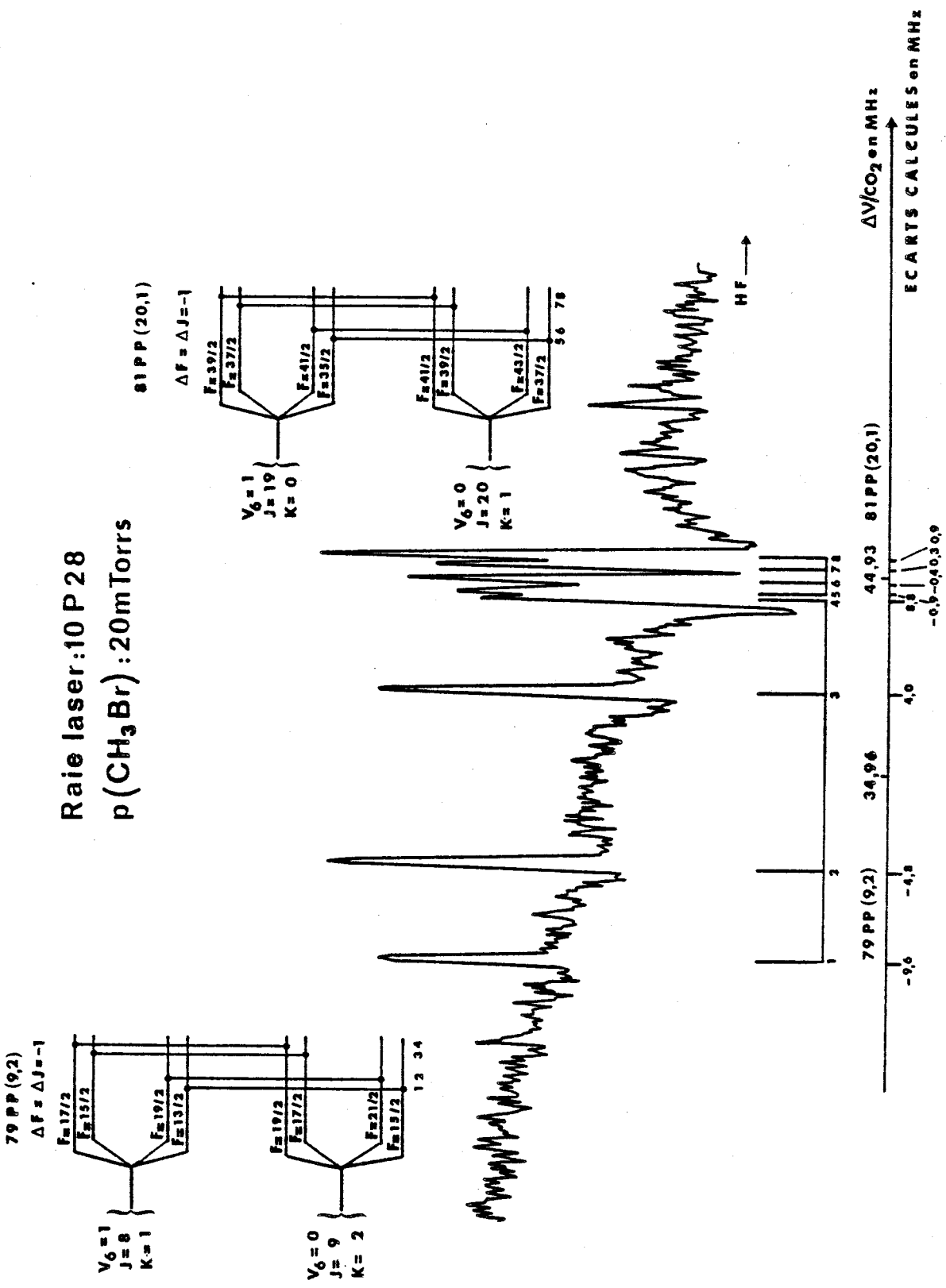


Figure 12 : Illustration de la résolution du spectromètre.
(Pour plus de détails voir IV.2 et V.2).



Selon le critère de Rayleigh, la résolution peut être estimée à 300 KHz environ. Elle est mesurée à partir du spectre hyperfin calibré de la raie $^{\text{P}}\text{P}$ (20,1) de la bande ν_6 de l'espèce isotopique $\text{CH}_3^{81}\text{Br}$ {37}.

IV-3) Les mesures de fréquence

Les mesures de fréquence ont été faites selon les considérations exposées plus haut.

Le temps de mesure a été choisi suffisamment long pour moyenner convenablement la modulation résiduelle de fréquence des deux rayonnements. La plupart des mesures ont été faites en 1 seconde, elles ont été répétées plusieurs fois et pour chaque raie la valeur moyenne des mesures a été retenue.

Dans le cas de doublets non résolus (c'est à dire dont le centre des résonances ne correspond pas à une tension nulle de correction en détectant sur l'harmonique trois de la fréquence de modulation), nous avons volontairement élargi chaque résonance de ces doublets pour mesurer une valeur moyenne de fréquence.

Lorsque le rapport signal sur bruit ne permet pas un asservissement correct des fréquences d'émission du laser guide d'onde (pour des transitions d'intensité très faible : nombres quantiques J et K élevés ou transitions de bandes "chaudes"), nous avons opéré de deux façons :

- en balayant la fréquence symétriquement de part et d'autre de la résonance considérée et en mesurant pendant un temps suffisamment long pour moyenner ce balayage et la modulation résiduelle ($t = 10\text{s}$).

- en interpolant linéairement à partir d'un spectre calibré, situé assez près en fréquence. Dans ce cas, l'incertitude est importante comparée à celle des autres mesures.

Toutes les mesures faites avec les deux lasers stabilisés ont une reproductibilité meilleure que 100 KHz lorsqu'elles sont faites en contrôlant que le signal de correction moyen sur chacune des deux boucles d'asservissement est contenu dans le bruit de boucle.

Cependant, nous annonçons une incertitude absolue de mesure de 500 KHz pour tenir compte de l'imprécision sur les "points" d'accrochage des lasers. En effet, la tension d'erreur peut ne pas être nulle. D'autre part, cela permet de prendre en compte d'éventuels déplacements et déformations des résonances de saturation (dus par exemple à des résonances supplémentaires non résolues ou à des dissymétries de raies).

L'ensemble des mesures effectuées est rassemblé dans un tableau général incluant les identifications correspondantes et les fréquences absolues des résonances : tableau XI (cf chapitre V).

CHAPITRE V : ANALYSE DES RESULTATS

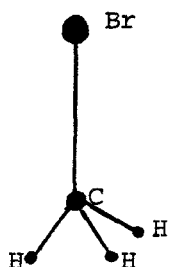


Figure 14

La molécule CH_3Br est une toupie symétrique allongée qui possède un axe de symétrie d'ordre trois, passant par les atomes de carbone et de brome (figure 14).

Son groupe de symétrie est le groupe C_{3v} .

La molécule possède 6 vibrations normales, trois de type A et trois de type E.

L'atome de brome possède deux isotopes ^{79}Br et ^{81}Br en abondance naturelle sensiblement identique :

(50,5 % et 49,5 % respectivement).

Les bandes d'absorption correspondant à la vibration $\nu_6 = 1$ de type E, pour les deux espèces isotopiques, sont centrées à environ 954 cm^{-1} et se situent dans le domaine des émissions des lasers à CO_2 et N_2O .

Parmi les bandes "chaudes", les plus intenses ($\nu_3 \rightarrow \nu_3 + \nu_6$ et $\nu_6 \rightarrow 2\nu_6$) peuvent aussi donner lieu à des quasicoincidence autour des émissions de ces lasers. De part son origine, le spectre des bandes "chaudes" est d'intensité très faible comparée à celle du spectre de la bande fondamentale ν_6 .

V-1) L'étude du spectre de la bande rovibrationnelle ν_6 (de $\text{CH}_3^{79}\text{Br}$ ou $\text{CH}_3^{81}\text{Br}$)

Les transitions connectent les niveaux de rotation de l'état fondamental de vibration avec ceux de l'état de vibration $\nu_6 = 1$.

Le spectre dense est caractéristique des bandes perpendiculaires des toupies symétriques. Il est compliqué par l'existence des deux espèces isotopiques dont les centres de bande sont séparés par moins de 2 GHz {29}.

Le moment dipolaire des transitions est induit par la vibration dégénérée. Il est perpendiculaire à l'axe de la molécule. Les règles de sélection sur J et K sont :

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

La bande ν_6 de chaque espèce se présente comme la superposition de séries de raies appelées sous-bandes :

Sous-bande P : $\Delta K = -1$; Sous-bande R : $\Delta K = +1$

Chaque sous-bande est constituée des trois branches P, Q, R correspondant à $\Delta J = -1, 0, +1$ respectivement.

Par convention, les raies sont caractérisées par l'expression :

$$\Delta K_{\Delta J} (J'', K'')$$

avec $\Delta K = P$ ou R et $\Delta J = P, Q$ ou R selon la transition considérée. L'indice (") caractérise l'état fondamental de vibration.

* Interaction de Coriolis (dans l'état $\nu_6 = 1$)

Dans un état excité de vibration dégénérée tel que l'état $\nu_6 = 1$, l'existence d'un moment cinétique de vibration (caractérisé par le nombre quantique $l = \pm 1$) entraîne un couplage de Coriolis entre ce moment cinétique et le moment cinétique de rotation autour de l'axe de la molécule.

Au premier ordre, cela se traduit par un terme de correction d'énergie de la forme {42} :

$$E(k) = -2A \zeta l k$$

qui dédouble tous les niveaux $|k| \neq 0$

(ζ est le coefficient de couplage de Coriolis pour un niveau de vibration donné).

Ce dédoublement introduit une règle de sélection supplémentaire :

$$\Delta l = \Delta K$$

(avec $l = 0$ pour l'état fondamental et $l = \pm 1$ pour l'état $\nu_6 = 1$)

Il y a apparition, en plus de ce dédoublement, d'une séparation des niveaux dont la dégénérescence peut être levée, en particulier du niveau $k = l = \pm 1$ d'intervalle :

$$4 q_{\text{eff}}^t J(J + 1)$$

la constante q_{eff}^t est la constante de dédoublement l .

★ Couplage quadripolaire

Les deux isotopes de l'atome de brome possèdent un spin nucléaire :

$$I = 3/2$$

Il y a couplage quadripolaire entre le moment cinétique de rotation J et le moment angulaire de spin I dû à la répartition non sphérique des charges du noyau de brome.

Ce couplage se traduit par une correction d'énergie qui décompose chaque niveau de J donné en quatre sous niveaux associés aux valeurs de F telles que :

$$|J-I| \leq F \leq J+I$$

$$\text{avec } \vec{F} = \vec{I} + \vec{J}$$

La correction d'énergie, au premier ordre, est donnée par

$$E(Q) = \frac{\text{eqQ} \left(\frac{3K^2}{J(J+1)} - 1 \right) f(I, J, K)}{2I(2I-1)(2J-1)(2J+3)} \quad (\text{relation 4})$$

où $f(I, J, K) = \frac{3}{4} c(c+1) - J(J+1) I(I+1)$ est la fonction de Casimir avec $C = F(F+1) - I(I+1) - J(J+1)$.

La valeur de la quantité eqQ dépend du nombre quantique J . Pour le CH_3Br , cette dépendance a été mise en évidence à partir de mesures précises dans les domaines microonde {44} et radiofréquence {37} ; compte tenu de la résolution du spectromètre, nous avons pu, avec une bonne approximation, la considérer constante pour chaque état de vibration.

Typiquement, cette valeur est de l'ordre de 580 MHz pour $\text{CH}_3^{79}\text{Br}$ et 480 MHz pour $\text{CH}_3^{81}\text{Br}$ dans les deux états de vibration considérés : état fondamental et état $\nu_6 = 1$ {37}.

Chaque raie d'absorption des bandes ν_6 des deux espèces isotopiques se sépare en plusieurs composantes correspondant aux règles de sélection :

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

Les quatre composantes principales correspondent à :

$$\Delta F = \Delta J$$

L'écart entre composantes dépend de la valeur des nombres quantiques J et K de la transition considérée (cf relation 4). Il augmente lorsque K augmente, par contre il diminue lorsque J augmente.

Compte tenu de la valeur relativement élevée de la constante $e q Q$, pour cette molécule, les quatre composantes principales, groupées deux par deux, ont un écart moyen entre doublets qui peut dépasser le MH_Z , pour des transitions d'intensité moyenne (valeurs de $J \approx 10$ et $K \approx 2$).

L'écart entre composantes des doublets est typiquement de l'ordre de plusieurs centaines de KH_Z .

Les composantes correspondant à $\Delta F \neq \Delta J$ sont d'intensité beaucoup plus faible et donc plus difficilement détectables. De plus, elles peuvent être fort éloignées des composantes les plus intenses (typiquement jusqu'à 100MH_Z).

Les composantes supplémentaires qui apparaissent sur certains enregistrements correspondent à des croisements de fréquence et s'interprètent dans le cadre de l'absorption saturée (cf chapitre I).

V-2) Les spectres hyperfins caractéristiques. (Figures 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19).

En illustration du paragraphe précédent, nous présentons quelques enregistrements caractéristiques de spectres hyperfins observés, réalisés par détection sur l'harmonique deux de la fréquence de modulation.

Les caractéristiques de détection sont les suivantes :

- durée d'enregistrement : 100 s
- constante de temps : 100 ms

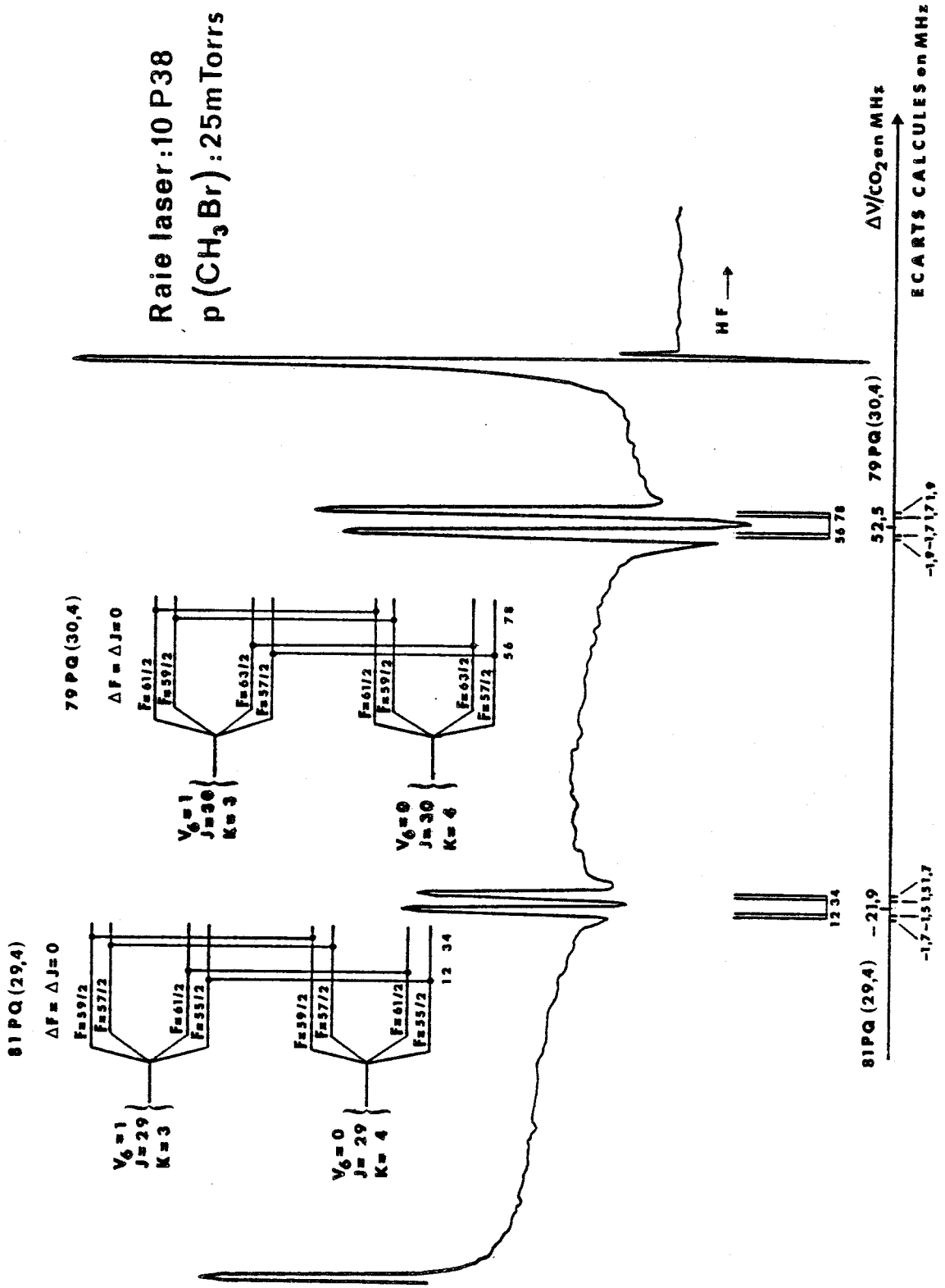


Figure 13 : Spectres hyperfins des transitions $P_Q(29,4)$ du $CH_3^{81}Br$ et $P_Q(30,4)$ du $CH_3^{79}Br$ (bande ν_6) en quasi-coïncidence avec la raie 10 P 38 du laser à CO_2 .



Raie laser: 10 P 22
 $p(\text{CH}_3\text{Br}) : 30\text{mTorr}$

81 P Q (12,2)
 $\Delta F = \Delta J = -1$

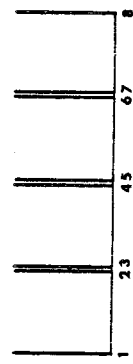
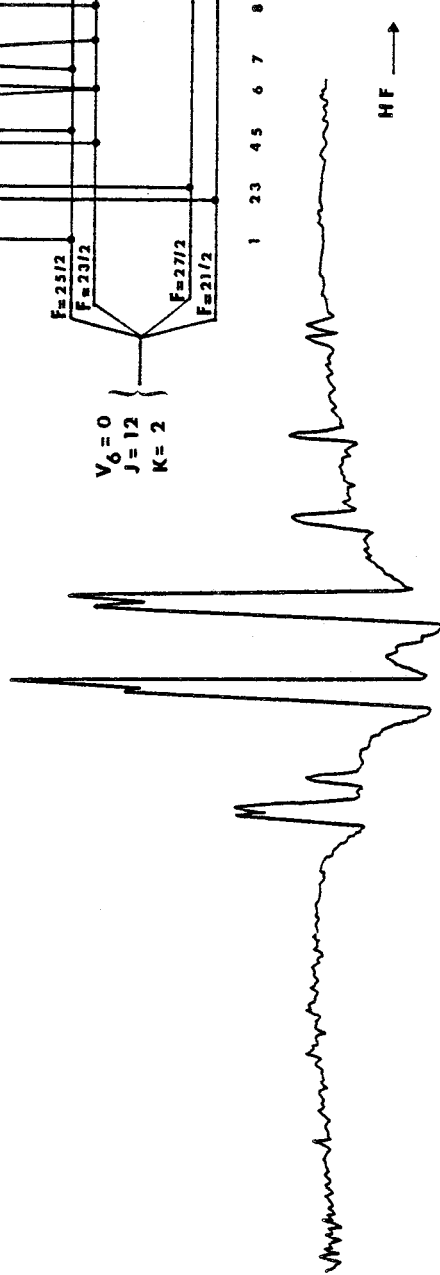
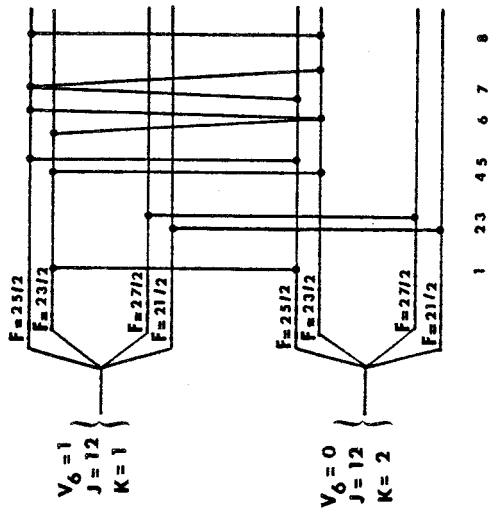


Figure 14 : Spectre hyperfin de la transition $P_Q(12,2)$ de la bande ν_6 du $\text{CH}_3^{81}\text{Br}$ en quasi-coïncidence avec la raie 10 P 22 du laser à CO_2



Raie laser: 10 P10
 p(CH₃Br) : 13 mTorr

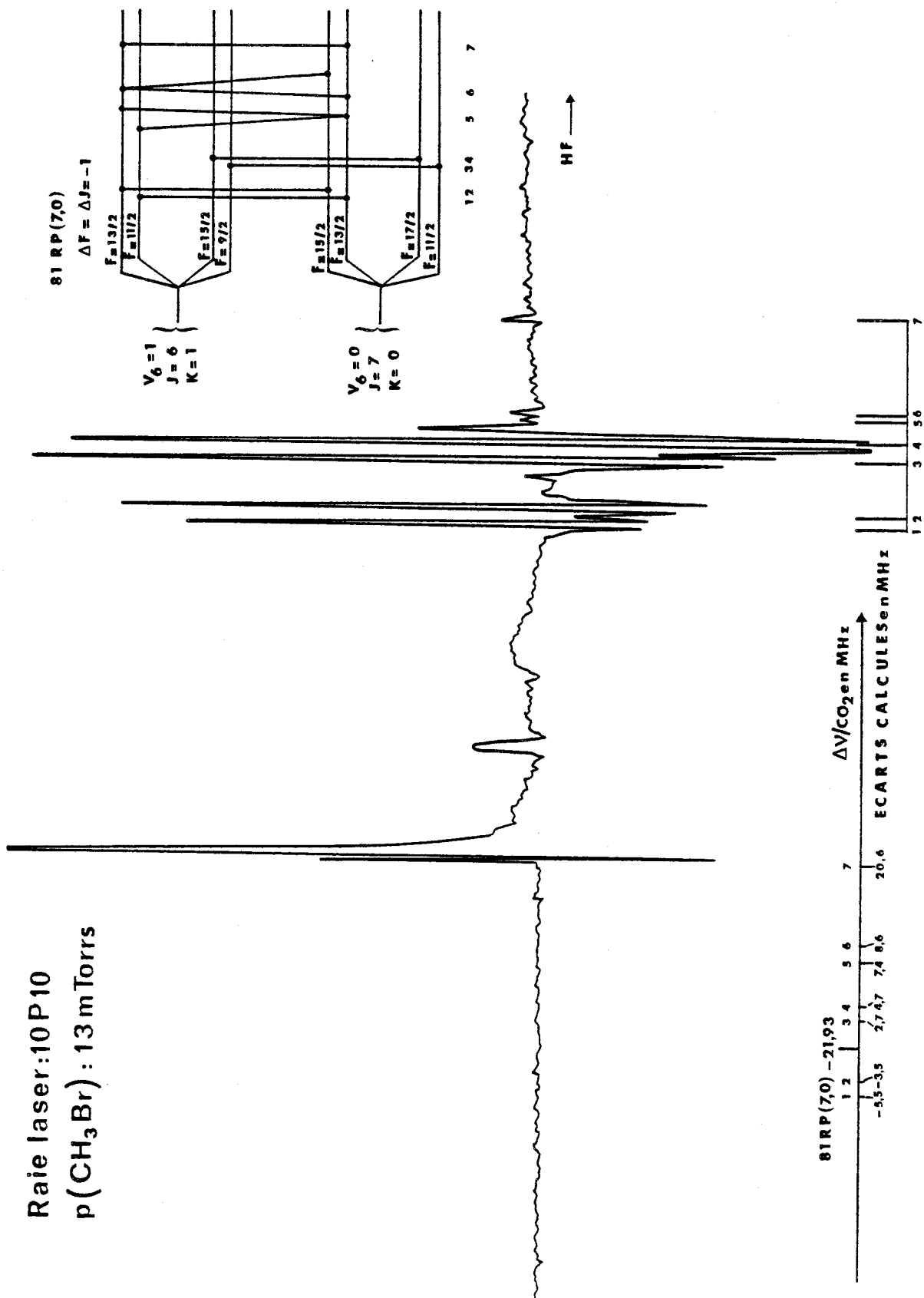
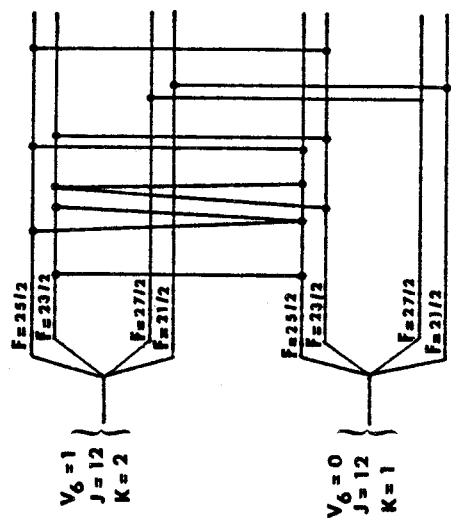


Figure 15 : Spectre hyperfin de la transition R_P(7,0) de la bande ν₆ du CH₃⁸¹Br en quasi-coïncidence avec la raie 10 P 10 du laser à CO₂.



Raie laser: 10 R4
 p (CH₃Br) : 20mTorr

79RQ (12,1)



1 2 3 4 5 6 7 8

HF →

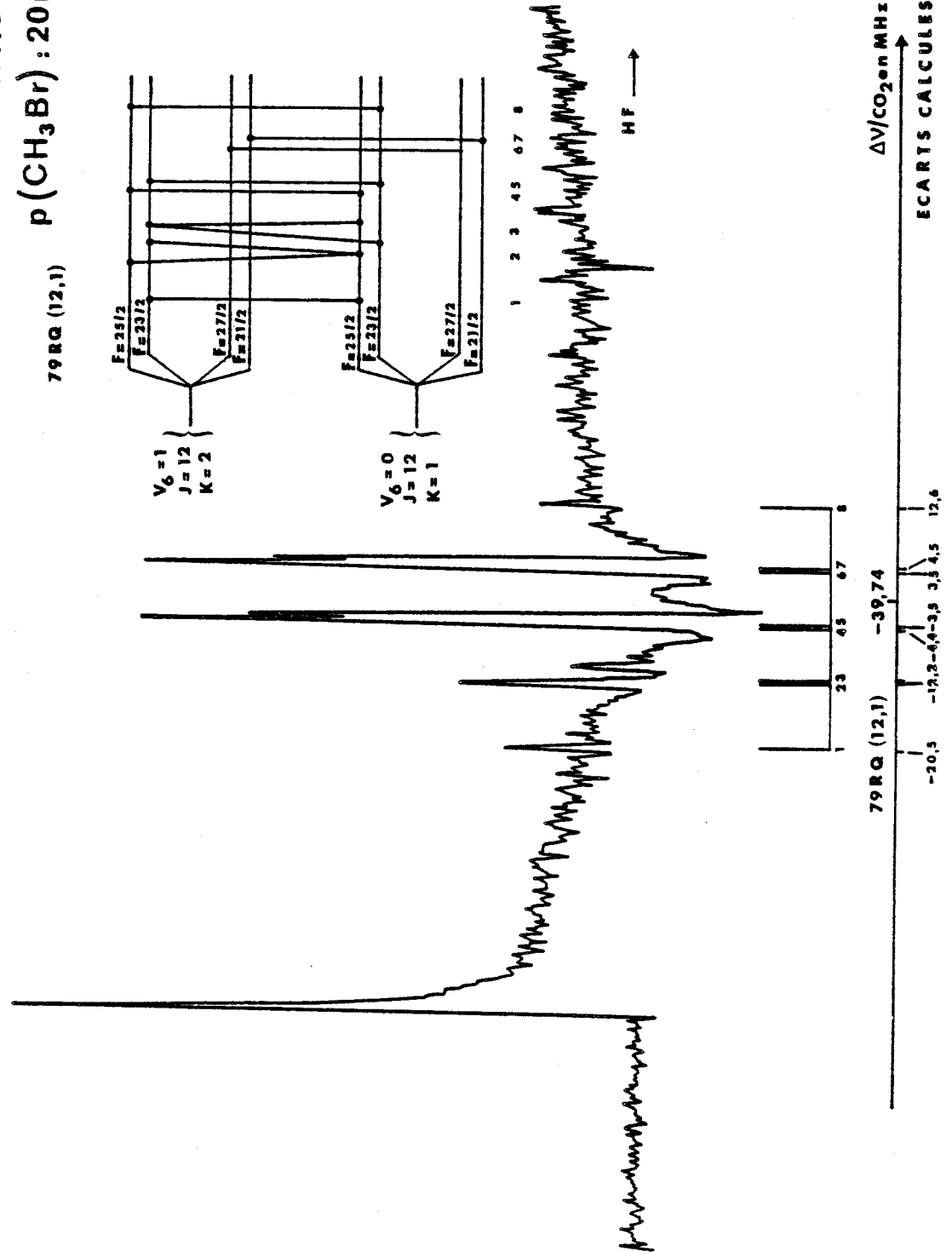


Figure 16 : Spectre hyperfin de la transition RQ(12,1) de la bande ν₆ du CH₃⁷⁹Br en quasi-coïncidence avec la raie 10 R4 du laser à CO₂.



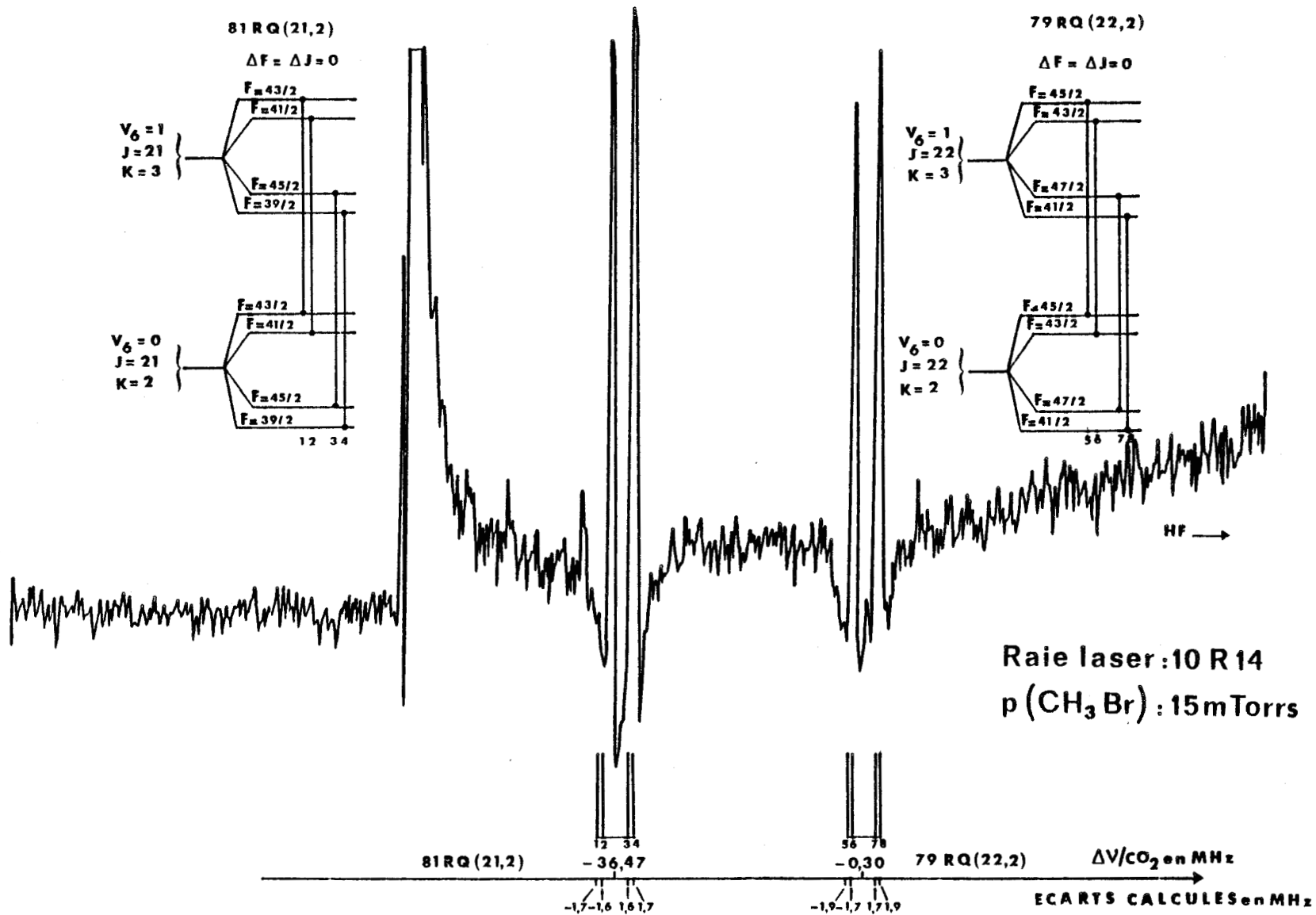


Figure 17 : Spectres hyperfins de la transition $R_Q(21,2)$ du $CH_3^{81}Br$ et $R_Q(22,2)$ du $CH_3^{79}Br$ (bande v_6) en quasi-coïncidence avec la raie 10R14 du laser à CO_2 .

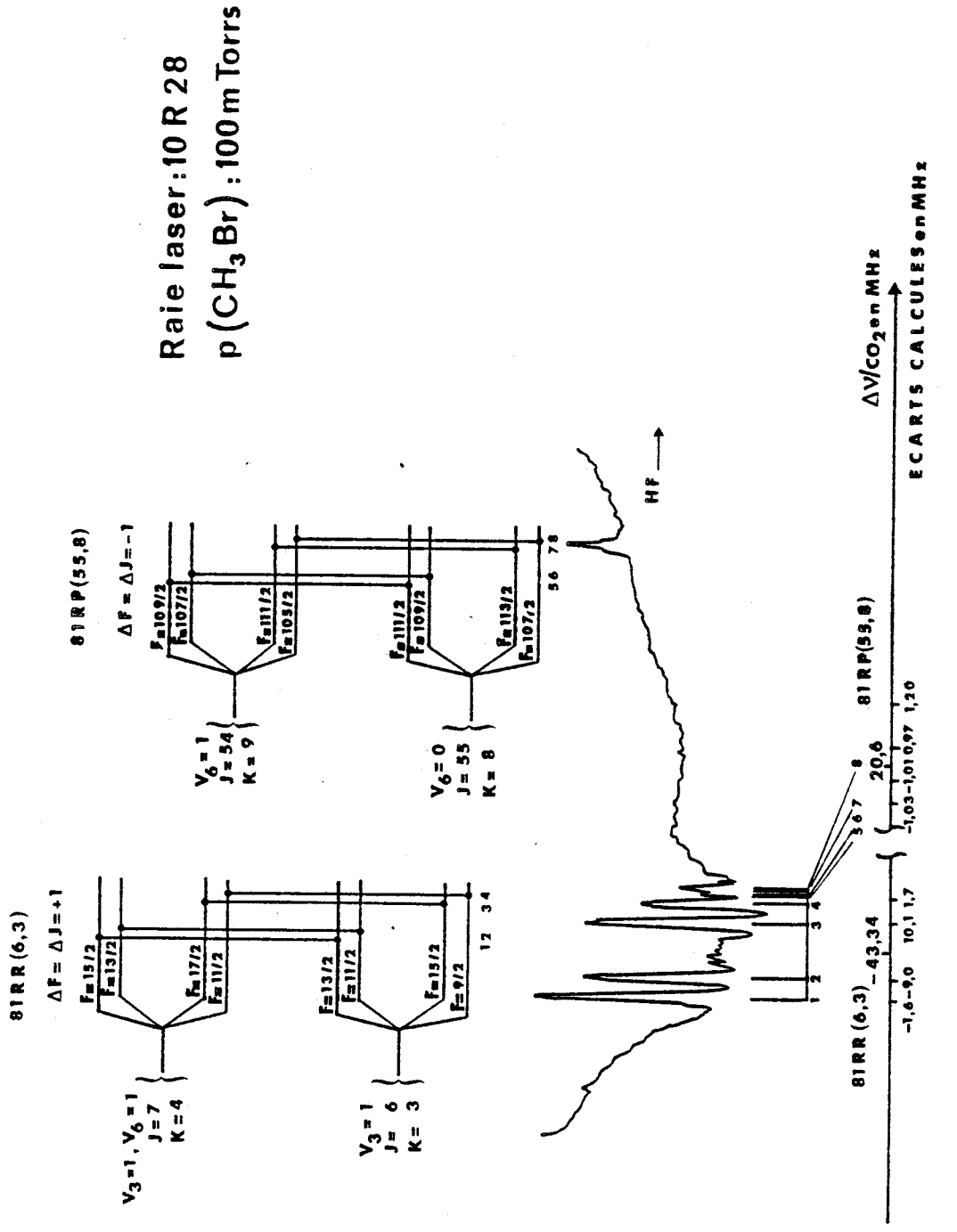


Figure 18 : Spectres hyperfins des transitions R(6,3) de la bande $\nu_3 + \nu_3 + \nu_6$ du CH₃⁸¹Br et P(55,8) de la bande ν_6 du CH₃⁸¹Br en quasi-coïncidence avec la raie 10R28 du laser à CO₂.



Raie laser : 10 R 32
 $p(\text{CH}_3\text{Br}) : 30\text{mTorr}$

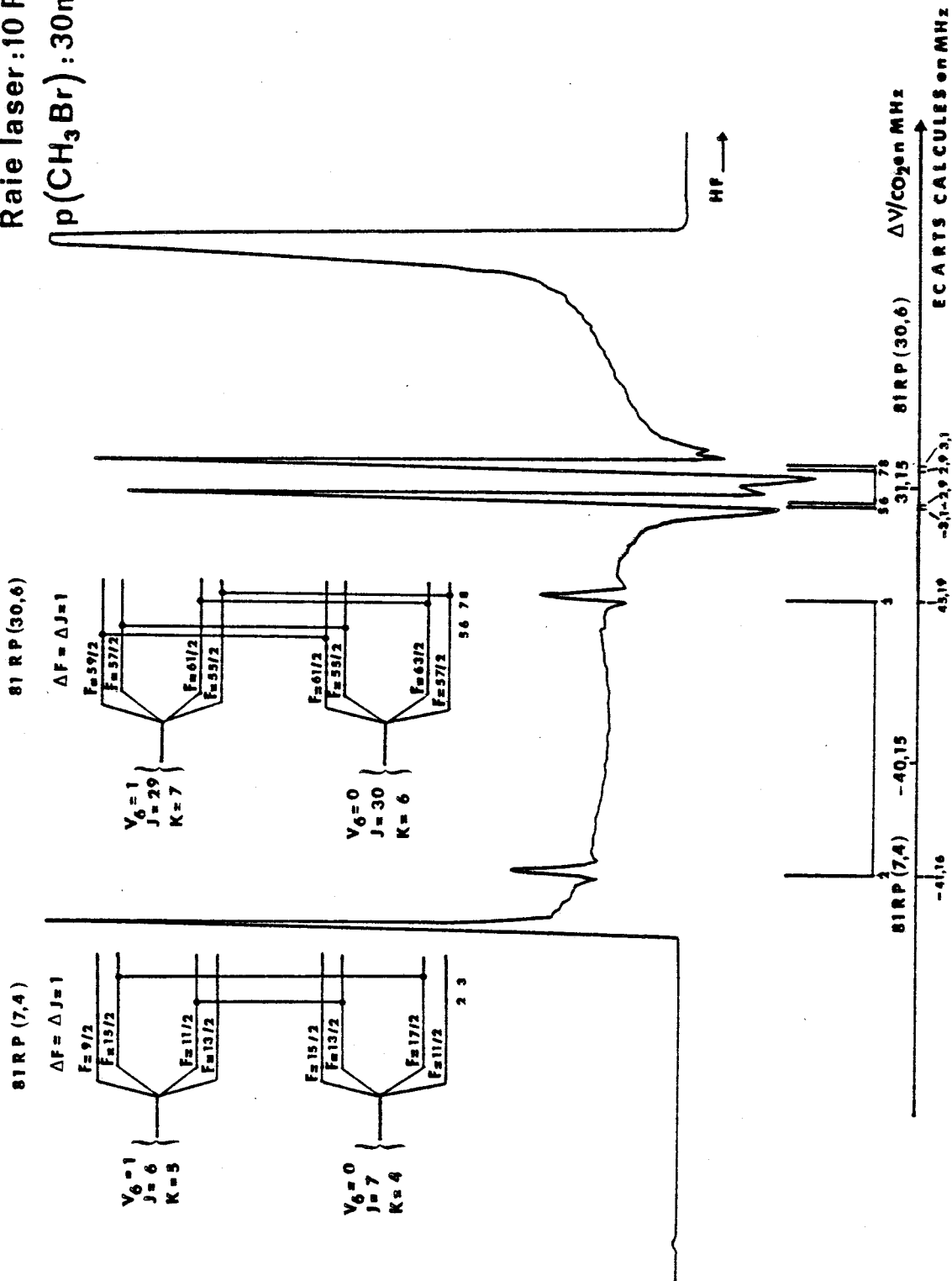


Figure 19 : Spectres hyperfins des transitions $R_p(7,4)$ et $R_p(30,6)$ de la bande ν_6 du $\text{CH}_3^{81}\text{Br}$ en quasi-coïncidence avec la raie 10R32 du laser à CO_2 .



Sur chaque figure et pour chaque transition rovibrationnelle, les niveaux hyperfins sont visualisés au moyen d'un diagramme d'énergie sur lequel sont notés les nombres quantiques caractéristiques ν , J , K , F (l'échelle d'énergie n'est pas respectée). Seules sont présentées les résonances observables sur le spectre enregistré ; l'identification est présentée par une numération, à la fois sur le diagramme et sous le spectre enregistré. $\Delta\nu/\text{CO}_2$ est l'écart entre le centre des raies d'absorption sans structure quadripolaire et le centre des raies CO_2 correspondantes. Nous avons, aussi, noté les écarts hyperfins calculés par rapport à la raie sans structure, à partir des résultats de {37}.

Les méthodes d'identification sont détaillées au paragraphe V.4.

V-3) Le rappel des résultats antérieurs concernant la molécule CH_3Br

Un résumé complet et détaillé de l'ensemble des informations concernant la molécule a été fait par GRANER {43}.

En ce qui nous concerne, nous nous intéressons aux résultats concernant, plus particulièrement, l'état fondamental de vibration et l'état $\nu_6 = 1$ des deux principales espèces isotopiques : $\text{CH}_3^{81}\text{Br}$ et $\text{CH}_3^{79}\text{Br}$.

Parmi les mesures de fréquence microonde concernant l'état fondamental de vibration, nous avons retenu celles réalisées, au laboratoire, par DEMAISON et Coll. pour les deux espèces isotopiques. Elles ont l'avantage d'être nombreuses, précises et de fréquences étendues (jusqu'à 305 GHz , soit des transitions $J : 15 \rightarrow 16$). Certaines d'entre-elles ont été réalisées au moyen d'un spectromètre à jet moléculaire {44} ; les autres (concernant l'espèce $\text{CH}_3^{81}\text{Br}$) l'ont été au moyen d'un spectromètre vidéo avec dispositif d'échantillonnage {45}. Nous y ajouterons des mesures plus anciennes (concernant l'espèce $\text{CH}_3^{79}\text{Br}$) jusqu'à 250 GHz ($J : 12 \rightarrow 13$) réalisées par SULLIVAN et FRENKEL {46}.

Dans l'état de vibration dégénérée $\nu_6 = 1$, les seuls résultats publiés, concernant des mesures microondes, sont ceux de MORINO et HIROSE pour les transitions $J = 0 \rightarrow 1$ et $J = 1 \rightarrow 2$ des différentes espèces isotopiques de CH_3Br {47}. Cependant, des mesures microondes jusqu'à 230 GHz (concernant plus spécialement $\text{CH}_3^{81}\text{Br}$) ont été effectuées, en 1974, par HERLEMONT, au moyen d'un spectromètre hertzien à double modulation {48}. Nous avons repris l'exploitation des spectres et complété les identifications*. D'autres mesures microondes (concernant les espèces $\text{CH}_3^{81}\text{Br}$ et $\text{CH}_3^{79}\text{Br}$) ont été effectuées récemment, au laboratoire, par DEMAISON et Coll., au moyen d'un spectromètre vidéo jusqu'à 350 GHz ($J = 15 \rightarrow 16$)* {49}.

Dans le domaine infrarouge, le spectre de la bande ν_6 des deux espèces isotopiques $\text{CH}_3^{79}\text{Br}$ et $\text{CH}_3^{81}\text{Br}$ a été relevé en spectroscopie classique à faible résolution par JONES et Coll. en 1966 {50}. Depuis, une étude de cette bande a été faite en spectroscopie laser par effet Stark, en résolution Doppler, par IEKI et Coll. {12}; par la mesure de nombreuses composantes Stark (provenant d'une centaine de transitions rovibrationnelles de la bande ν_6 des deux espèces isotopiques), les auteurs ont déterminé un ensemble de constantes moléculaires de l'état $\nu_6 = 1$ de $\text{CH}_3^{79}\text{Br}$ et $\text{CH}_3^{81}\text{Br}$. Aucune étude, en haute résolution, de la bande ν_6 n'a été entreprise en spectroscopie laser, de façon approfondie.

CHANG et Mc. GEE ont observé et mesuré une trentaine d'émissions lasers de CH_3Br , dans le domaine submillimétrique, par pompage optique au moyen d'un laser à CO_2 pulsé {51}. La mesure de ces émissions a permis à DEROCHE et BETRANCOURT-STIRNEMANN d'identifier une vingtaine de transitions rovibrationnelles de "pompe" provenant, pour la plupart, de la bande ν_6 des deux principales espèces isotopiques. Ces identifications associées à la mesure (approximative) des écarts entre raies CH_3Br et raies CO_2 les ont conduits à la détermination d'un ensemble de

* Les transitions ainsi que les fréquences correspondantes sont rassemblées dans un tableau récapitulatif au chapitre suivant.

constantes moléculaires de l'état $\nu_6 = 1$ pour $\text{CH}_3^{79}\text{Br}$ et $\text{CH}_3^{81}\text{Br}$ {28}.

Notons, enfin, l'étude réalisée par ARIMONDO et Coll. dans les domaines infrarouge - radiofréquence {37} :

Par une méthode de double résonance, les auteurs mesurent les transitions entre niveaux hyperfins d'un même niveau d'énergie rovibrationnelle, dans l'état fondamental de vibration et dans l'état $\nu_6 = 1$ (en particulier), pour les différentes espèces isotopiques de CH_3Br . Ils déterminent ainsi avec une très grande précision, les paramètres moléculaires relatifs au couplage quadripolaire dans ces états de vibration. Ils identifient, aussi, les transitions rovibrationnelles de "pompe" (les valeurs des fréquences absolues de ces transitions ne sont par contre pas données ; par principe, l'écart par rapport aux raies CO_2 n'excèdent pas 40 MHz).

V-4) Les identifications des résonances de saturation observées

Toutes les identifications ont été faites à partir de mesures de fréquence, nous n'avons pas fait appel aux calculs d'intensités de raies.

Dans un premier temps, un calcul prévisionnel utilisant les résultats de IEKI et Coll. {12} ainsi que ceux de DEROCHE et BETRANCOURT-STIRNEMANN {29}, a permis de déterminer un ensemble de quasicoincidences possibles entre les transitions de la bande ν_6 des espèces $\text{CH}_3^{79}\text{Br}$ et $\text{CH}_3^{81}\text{Br}$ et les transitions des bandes à $10,6\mu\text{m}$ et $9,6\mu\text{m}$ du CO_2 , jusqu'à un écart de 1500 MHz , en valeur absolue. Le choix d'un écart aussi important (par rapport aux gammes d'accord du laser) est lié à l'imprécision des constantes moléculaires utilisées et à l'absence de termes d'ordre élevé dans le développement de l'énergie du rotateur symétrique (absence due à la non-détermination des constantes moléculaires correspondantes*).

* Uniquement en ce qui concerne IEKI et DEROCHE.

Les formules d'énergie utilisées sont :

Pour le niveau fondamental de vibration :

$$E''_R = B'' J'' (J''+1) + (A''-B'')K''^2 - D''_J J''^2 (J''+1)^2 - D''_{JK} J'' (J''+1)K''^2 - D''_K K''^4 + E''(Q)$$

. E''(Q) : correction d'énergie quadripolaire (cf V-1).

Pour le niveau de vibration dégénérée $\nu_6 = 1$:

$$E'_R = \nu_0 + B' J' (J'+1) + (A'-B')K'^2 - 2A'\zeta_6 k' l' + \eta_K k'^3 l' + \eta_J J' (J'+1) - D'_J J'^2 (J'+1)^2 - D'_{JK} J' (J'+1)K'^2 - D'_K K'^4 + E'(Q)$$

$$\pm 2 q_{\text{eff}}^t J' (J'+1) \quad \text{si } K'l' = 1$$

. E'(Q) : correction d'énergie quadripolaire (cf V-1)

. ν_0 : fréquence du centre de la bande ν_6

. q_{eff}^t : constante de dédoublement l du niveau $|K-l'| = 0$

Ces deux expressions sont associées, dans le calcul, aux règles de sélection des bandes perpendiculaires :

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

Nous avons introduit une règle de sélection limitative concernant le nombre quantique F, dans le but de réduire la longueur du calcul. En effet, nous nous sommes restreints aux seules transitions telles que :

$$\Delta F = \Delta J$$

De cette façon, seules les quatre composantes hyperfines principales des résonances sont calculées.

Les constantes moléculaires utilisées pour le calcul de la correction d'énergie quadripolaire dans les deux états de vibration et pour les deux espèces isotopiques sont celles déterminées par ARIMONDO et Coll. {37}.

Ces valeurs (données en MH_Z) sont rappelées dans le tableau I

$\text{CH}_3^{79}\text{Br}$	$\text{CH}_3^{81}\text{Br}$
<u>Etat fondamental de vibration</u>	
577,143 (8)	483,130 (18)
<u>Etat de vibration dégénérée $\nu_6 = 1$</u>	
578,691 (65)	483,682 (58)

Tableau I : Constantes moléculaires relatives à la correction quadripolaire d'après {37} (valeurs en MH_Z)

(Les incertitudes entre parenthèses sont dans l'unité de la dernière décimale et correspondent aux erreurs standards).

Le calcul des fréquences de transition du CO_2 se fait à partir des données résultant de {52}.

1 - Utilisation des résultats de IEKI et Coll.

Le tableau II rappelle les valeurs (données en MH_Z) des constantes moléculaires déterminées par les auteurs, de l'état de vibration dégénérée $\nu_6 = 1$, pour les espèces $\text{CH}_3^{79}\text{Br}$ et $\text{CH}_3^{81}\text{Br}$ (à l'exception de q_{eff}^t dont la valeur a été fixée {53}).

	$\text{CH}_3^{79}\text{Br}$		$\text{CH}_3^{81}\text{Br}$	
ν_0	28626198,7	(58)	28624315,2	(56)
A'	156178,84	(255)	156179,22	(205)
B'	9533,96	(13)	9497,86	(21)
D' _J	0,0102	(5)	0,0102	(11)
D' _{JK}	0,116	(30)	0,118	(12)
D' _K	2,691	(183)	2,817	(142)
A' ζ_6	34684,8	(48)	34664,9	(19)
η_J	0,28	(10)	0,25	(3)
η_K	3,69	(32)	3,74	(35)
q_{eff}^t	- 17,82		- 17,82	

Tableau II : Constantes moléculaires de l'état $\nu_6 = 1$
d'après {12} (valeurs en MH_Z).

(Les incertitudes entre parenthèses sont dans l'unité de la dernière décimale et correspondent aux erreurs standards).

Pour l'état fondamental de vibration, nous avons repris les valeurs des constantes moléculaires utilisées par les auteurs, bien qu'elles ne fussent pas les meilleures dont nous disposions*.

En effet, vu les corrélations, les résultats provenant d'un calcul unique doivent être utilisés ensemble pour éviter des anomalies.

Le tableau III rappelle les valeurs (données en MH_Z) des constantes moléculaires utilisées, de l'état fondamental de vibration des espèces $\text{CH}_3^{79}\text{Br}$ et $\text{CH}_3^{81}\text{Br}$.

* Les constantes moléculaires ont été déterminées plus précisément par *DEMAISON et Coll.*, dans cet état {44}.

	$\text{CH}_3^{79}\text{Br}$	$\text{CH}_3^{81}\text{Br}$
A''	(155292,0) ^a	(155292,0) ^a
B''	(9568,20) ^b	(9531,82) ^b
D'' _J	(0,0099) ^b	(0,0097) ^b
D'' _{JK}	(0,1283) ^b	(0,1274) ^b
D'' _K	(2,491) ^c	(2,545) ^c

Tableau III : Constantes moléculaires de l'état fondamental de vibration (valeurs en MH_Z)
(a) ref {54} ; (b) ref {55} ; (c) ref {56}.

De ce calcul, nous n'avons retenu que les quasi-coïncidences correspondant à des transitions de valeurs J faible et moyenne : $J < 30$ typiquement (indépendamment du nombre quantique K puisque, en général, seules de faibles valeurs de ce nombre interviennent). Au delà, en effet, l'erreur de calcul, liée à l'imprécision des constantes moléculaires relatives au nombre quantique J, devient trop importante et les quasi-coïncidences déterminées sont systématiquement fausses.

Dans le domaine de validité ainsi défini, les solutions possibles correspondent à des transitions ayant, en général, une structure hyperfine suffisamment large pour être résolue ou partiellement résolue expérimentalement. Pour chaque raie laser, il est donc possible de rechercher, sur toute la gamme d'émission, le spectre hyperfin expérimental de la ou des transitions en quasi-coïncidence.

Lorsque les résonances de saturation observées se présentent sous la forme caractéristique d'un spectre hyperfin résolu ou partiellement résolu, l'identification est faite en comparant les écarts de structure mesurés avec ceux calculés, pour toutes les transitions possibles (uniquement pour les quatre composantes principales).

Il s'agit d'une méthode précise et sûre puisque, pour chaque identification, la différence entre écarts calculés et mesurés est inférieure à 100 KHz . Cette précision, liée à celles sur les mesures expérimentales et sur le calcul théorique a permis l'identification sans ambiguïté d'une vingtaine de transitions rovibrationnelles pour les deux espèces isotopiques $\text{CH}_3^{79}\text{Br}$ et $\text{CH}_3^{81}\text{Br}$.

A partir de ces résultats, nous avons pu identifier les résonances (d'intensité plus faible) correspondant à $\Delta F \neq \Delta J$ et à des croisements de fréquence, pour chacune des vingt transitions. A ce point du travail, les deux tiers des résonances de saturation observées et mesurées ont été identifiés (soit environ 70 résonances).

2 - Utilisation des résultats de DEROCHE et BETRANCOURT-STIRNEMANN

Le tableau IV rappelle les valeurs des constantes moléculaires, déterminées par les auteurs, pour les espèces $\text{CH}_3^{79}\text{Br}$ et $\text{CH}_3^{81}\text{Br}$, à l'exception de :

q_{eff}^t fixée à la valeur de {53}
 η_J fixée à la valeur de {57}
 η_K fixée à la valeur de {57}

D'_{JK} fixée à la valeur de D''_{JK} de l'état fondamental de vibration.

(Les valeurs sont données en MH_z)

	$\text{CH}_3^{79}\text{Br}$		$\text{CH}_3^{81}\text{Br}$	
B'	9534,116	(33)	9497,802	(35)
D' _J	0,0099717	(96)	0,0098661	(75)
D' _{JK}	0,128299		0,1272259	
D' _K -D'' _K	0,0398	(56)	0,0398	(56)
$\nu_0 + \text{A}' - \text{B}' - 2\text{A}'\zeta_6 - \text{D}'\text{K}$	28703444	(13)	28701662	(33)
$\text{A}' - \text{B}' - \text{A}'\zeta_6 - 2\text{D}'\text{K}$	111965	(3)	112017,4	(16)
$\text{A}' - \text{B}' - \text{A}'' + \text{B}'' - 6\text{D}'\text{K}$	904,6	(10)	905,8	(13)
η_{J}	0,2884		0,2886	
η_{K}	2,6350		2,6320	
q_{eff}^t	-17,82		-17,82	

Tableau IV : Constantes moléculaires de la bande $\nu_6 = 1$, d'après {28}.
(valeurs en MH_z)

(Les incertitudes entre parenthèses sont dans l'unité de la dernière décimale et correspondent aux erreurs standards).

Pour l'état fondamental de vibration, nous avons repris les valeurs des constantes moléculaires utilisées par les auteurs, pour les mêmes raisons que celles exposées au 1. Pour les deux espèces considérées, ces valeurs sont identiques à celles utilisées par IEKI et Coll. (cf tableau III).

Dans l'état de vibration dégénérée $\nu_6 = 1$, elles sont différentes d'un auteur à l'autre. Cela s'explique par les méthodes différentes de détermination qui ont été employées. En particulier, les constantes moléculaires déterminées par DEROCHE et BETRANCOURT-STIRNEMANN l'ont été à partir de mesures de transitions rovibrationnelles de valeurs moyennes et fortes du nombre quantique J (jusqu'à J = 64).

L'erreur de calcul, due à l'imprécision des constantes moléculaires utilisées, est donc moins importante pour des valeurs J élevées ($J > 30$), que dans le calcul précédent. Cependant, le domaine de validité est limité par l'absence de termes d'ordre élevé (ordre sextique) dans le développement de l'énergie du rotateur symétrique. Ce calcul prévisionnel est donc mieux adapté pour la détermination des quasi-coïncidences de transitions de valeur élevée du nombre quantique J (indépendamment du nombre quantique K dont les valeurs restent faibles). Pour ces transitions, la structure quadripolaire ne peut pas être résolue expérimentalement et la méthode d'identification utilisée précédemment n'est plus applicable. Les identifications ont donc été confirmées en introduisant les fréquences absolues des résonances mesurées expérimentalement (associées à la transition possible correspondante) dans un calcul de moindre carré spécialement mis au point pour la détermination des constantes moléculaires relatives au niveau fondamental de vibration et au niveau dégénéré $\nu_6 = 1$ des deux principales espèces isotopiques de CH_3Br . Les points essentiels de ce calcul, dont les données concernent différents domaines de fréquence : microonde, submillimétrique, infrarouge, sont détaillés au chapitre suivant.

Les transitions possibles interviennent comme données supplémentaires, elles sont introduites une à une pour ne pas fausser le calcul et la contribution au résultat final, de chacune d'elles, est "testée" permettant ainsi de confirmer ou d'infirmer l'identification supposée. Cette méthode précise a permis d'identifier sans ambiguïté, une dizaine de transitions rovibrationnelles supplémentaires des deux espèces $\text{CH}_3^{79}\text{Br}$ et $\text{CH}_3^{81}\text{Br}^*$.

*Un doute subsiste, concernant la transition $P_R(44,7)$ de l'espèce $\text{CH}_3^{79}\text{Br}$ en coïncidence sur le profil de la raie 10 P 32 du laser à CO_2 . Cependant, aucune autre transition n'est susceptible de pouvoir remplacer cette identification.

Pour compléter la recherche des quasi-coïncidences, les résultats définitifs du calcul de moindre carré ont été utilisés pour calculer, de nouveau, toutes les quasi-coïncidences dans une gamme de fréquence correspondant, cette fois, à un domaine réellement explorable (jusqu'à 150 MHz de part et d'autre du centre des raies CO_2 à $10,6 \mu\text{m}$ et $9,6 \mu\text{m}$). Ce calcul précis a mis en évidence, outre quelques nouvelles quasi-coïncidences dont le spectre a été mesuré mais non encore identifié, un certain nombre d'autres pour lesquelles l'observation et la mesure des spectres correspondant n'ont pas été faites. Il s'agit de transitions de valeurs J et K très élevées (elles sont résumées en annexe) ; leur détection nécessite de modifier l'installation expérimentale, en particulier de prévoir un système de chauffage du gaz absorbant. Cette modification va être entreprise. Elle permettra, aussi, une détection plus sensible des transitions de bandes "chaudes": $\nu_3 \rightarrow \nu_3 + \nu_6$ et $\nu_6 \rightarrow 2\nu_6$.

D'ores et déjà, les résonances mesurées et non identifiées peuvent provenir de telles transitions et, en particulier, de la bande $\nu_3 \rightarrow \nu_3 + \nu_6$ (la vibration ν_3 a l'énergie la plus basse : 610 cm^{-1} {43}).

La comparaison entre écarts hyperfins mesurés et calculés a permis de confirmer l'identification de deux transitions provenant de la bande $\nu_3 \rightarrow \nu_3 + \nu_6$. Il s'agit des transitions : $^R Q(24,3)$ de l'espèce $\text{CH}_3^{79}\text{Br}$ en quasi-coïncidence avec la raie 10 R 20 du laser à CO_2 et $^R Q(6,3)$ de l'espèce $\text{CH}_3^{81}\text{Br}$ en quasi-coïncidence avec la raie 10 R 28 du laser à CO_2 .

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau VI qui inclut les identifications, les mesures de fréquence et la précision des mesures.

Raie laser	Espèce isotopique	Identification	Bande	$2F'' \rightarrow 2F'$	Intensité relative	$\Delta\nu/\text{CO}_2$ (MHz)	Fréquence absolue (MHz)		
<u>Bande à 10,6µm</u>									
P40	81	$P_Q(51,4)$	ν_6	} 2 composantes part. résolues	M	67,7	27730090,10 ±0,5		
P38	81	$P_Q(29,4)$	ν_6		55 → 55	M	-23,6	27790986,78 ±0,5	
				61 → 61	}	M	-20,2	27790990,18 ±0,5	
				57 → 57		}	S	50,7	27791061,09 ±0,5
				59 → 59			S	54,3	
P38	79	$P_Q(30,4)$	ν_6	57 → 57					
P32	79	$P_R(44,7)$	ν_6	63 → 63					
				59 → 59					
P32	-	-	-	61 → 61					
P32	79	$P_Q(45,3)$	ν_6	2 composantes part. résolues	M	-146,8	27969302,94 ±0,5		
				2 composantes part. résolues	V.W	(-138,8)**	27969311,44 ±1		
P30	81	$P_Q(17,3)$	ν_6	2 composantes part. résolues	M	-127,2	27969322,54 ±0,5		
				31 → 31					
				37 → 37	S	157,3	28027589,16 ±0,5		
				33 → 33	}	S	163,9	28027595,59 ±0,5	
35 → 35									

.../...



Raie laser	Espèce isotopique	Identification	Bande	2F" → 2F'	Intensité relative	$\Delta\nu/\text{CO}_2$ (MHz)	Fréquence absolue (MHz)	
Bande à 10,6 μm (suite)								
P28	79	P _P (9,2)	v ₆	{	15 → 13	S	25,3	28084695,08 ± 0,5
					21 → 19	S	30,1	28084699,88 ± 0,5
					17 → 15	S	39,0	28084708,78 ± 0,5
P28	81	P _P (20,1)	v ₆	{	19 → 17	S	44,1	28084713,88 ± 0,5
					37 → 35			
					43 → 41			
P22	79	R _P (44,2)	v ₆	{	39 → 37	S	45,7	28084715,48 ± 0,5
					41 → 39			
					2 composantes part. résolues			
P22	81	P _Q (12,2)	v ₆	{	25 → 23	S	81,4	28252023,04 ± 0,5
					21 → 21			
					27 → 27			
P22	-	-	-	{	23 → 23	V.W	(74,6)**	28252016,24 ± 5
					25 → 25			
					23 → 23 ; 23 → 25			
P22	-	-	-	{	25 → 25	S	88,8	28252030,44 ± 0,5
					23 → 23			
					25 → 25 ; 23 → 25			
P22	-	-	-	{	23 → 25	V.W	(95,6)**	28252037,24 ± 5
					23 → 25			
					23 → 25			
P22	-	-	-	{	2 composantes part. résolues	V.W	(102,0)**	28252044,24 ± 5
					2 composantes part. résolues			
					2 composantes part. résolues			



.../....

Raie laser	Espèce isotopique	Identification	Bande	$2F'' \rightarrow 2F'$	Intensité relative	$\Delta\nu/\text{CO}_2$ (MHz)	Fréquence absolue (MHz)
Bande à 10,6 μm (suite)							
P22	-	-	-	1 composante	M	(147,5)**	28252089,14 \pm 10
P20	81	$R_P(20,0)$	ν_6	1 composante	S	-79,1	28306145,88 \pm 0,5
P20	81	$R_P(52,3)$	ν_6	} 2 composantes part. résolues	W	68,1	28306292,97 \pm 0,5
P20	-	-	-		1 composante	M	216,1
P18	81	$P_R(29,4)$	ν_6	55 \rightarrow 57	S	-103,4	28359670,39 \pm 0,5
				61 \rightarrow 63			
				57 \rightarrow 59	S	-99,9	28359673,89 \pm 0,5
59 \rightarrow 61							
P14	79	$P_Q(21,1)$	ν_6	39 \rightarrow 39	M	63,6	28464737,30 \pm 0,5
				45 \rightarrow 45			
				41 \rightarrow 41	M	65,0	28464738,70 \pm 0,5
				43 \rightarrow 43			
P10	-	-	-	1 composante	W	(-138,5)**	28566510,67 \pm 10
P10	-	-	-	1 composante	V.W	(-110,8)**	28566538,37 \pm 10
P10	-	-	-	1 composante	V.W	(-105,4)**	28566543,77 \pm 10
P10	-	-	-	1 composante	V.W	(-69,9)**	28566579,27 \pm 10

.../...



Raie laser	Espèce isotopique	Identification	Bande	$2F'' \rightarrow 2F'$	Intensité relative	$\Delta\nu/\text{CO}_2$ (MHz)	Fréquence absolue (MHz)
<u>Bande à 10,6μm (suite)</u>							
P10	-	-	-	1 composante	V.W	(-63,8)**	28566585,37 \pm 5
P10	-	-	-	1 composante	M	-53,8	28566595,37 \pm 0,5
P10	81	$R_P(7,0)$	ν_6	13 \rightarrow 11	S	-27,4	28566621,77 \pm 0,5
				15 \rightarrow 13	S	-25,3	28566623,87 \pm 0,5
				11 \rightarrow 9	S	-19,3	28566629,87 \pm 0,5
				17 \rightarrow 15	S	-17,3	28566631,87 \pm 0,5
				13 \rightarrow 10 ; 13 \rightarrow 13	V.W	(-14,6)**	28566634,57 \pm 1
				13 \rightarrow 13 ; 15 \rightarrow 13	V.W	(-13,6)**	28566635,57 \pm 1
				13 \rightarrow 13	V.W	(-1,2)**	28566647,97 \pm 1
P10	-	-	-	1 composante	V	(-15,7)**	28566633,47 \pm 1
P10	-	-	-	1 composante	V.W	(-16,1)**	28566633,07 \pm 1
P10	-	-	-	1 composante	V.W	(21,7)**	28566670,87 \pm 5
P10	81	$R_Q(67,0)$	-	1 composante	W	(114,9)**	28566764,07 \pm 20
P4	79	$R_P(11,1)$	ν_6	23 \rightarrow 21	S	-18,8	2874118,90 \pm 0,5
				21 \rightarrow 19			
				25 \rightarrow 23	S	-6,2	28714131,50 \pm 0,5
				19 \rightarrow 21			

.../...



Raie laser	Espèce isotopique	Identification	Bande	$2F'' \rightarrow 2F'$	Intensité relative	$\Delta\nu/\text{CO}_2$ (MHz)	Fréquence absolue (MHz)
<u>Bande à 10,6μm (suite)</u>							
R4	79	$R_Q(12,1)$	ν_6	25 \rightarrow 23	W	(-61,0)**	28922985,42 \pm 1
				25 \rightarrow 25 ; 25 \rightarrow 23 25 \rightarrow 23 ; 23 \rightarrow 23	W	(-52,0)**	28922994,08 \pm 1
				25 \rightarrow 25 23 \rightarrow 23	S	-43,8	28923002,62 \pm 0,5
				27 \rightarrow 27 21 \rightarrow 21	S	-35,6	28923010,82 \pm 0,5
				23 \rightarrow 25	W	(-27,0)**	28923019,42 \pm 5
				R4	-	-	-
R6	-	-	-	1 composante	W	-30,0	28967427,06 \pm 0,5
56	79	$R_P(21,3)$	ν_6	43 \rightarrow 41	S	112,3	28967569,36 \pm 0,5
				41 \rightarrow 39	S	112,3	28967569,36 \pm 0,5
				45 \rightarrow 43	S	119,9	28967576,96 \pm 0,5
				39 \rightarrow 37	S	119,9	28967576,96 \pm 0,5
R10	-	-	-	1 composante	V.W non mesuré (BF)	-	-
R10	79	$R_P(60,7)$	ν_6	1 composante	W	-34,6	29054038,09 \pm 0,5
R10	79	$P_R(59,3)$	ν_6	1 composante	W	3,5	29054076,19 \pm 0,5
R10	-	-	-	1 composante	V.W non mesuré (HF)	-	-

.../...



Raie laser	Espèce isotopique	Identification	Bande	$2F'' \rightarrow 2F'$	Intensité relative	$\Delta\nu/\text{CO}_2$ (MHz)	Fréquence absolue (MHz)
Bande à 10,6 μm (suite)							
R12	79	$R_Q(41,2)$	ν_6	1 composante	S	119,9	29096386,34 $\pm 0,5$
R14	-	-	-	1 composante	V.W	(-196)**	29137539,71 ± 20
R14	-	-	-	1 composante	V.W	(-141)**	29137594,61 ± 20
R14	-	-	-	1 composante	V.W	(-131)**	29177604,61 ± 20
R14	81	$R_Q(21,2)$	ν_6	43 \rightarrow 43	S	-38,3	29137697,81 $\pm 0,5$
				41 \rightarrow 41			
				45 \rightarrow 45			
				39 \rightarrow 39			
R14	79	$R_Q(22,2)$	ν_6	45 \rightarrow 45	S	-2,30	29137733,81 $\pm 0,5$
				43 \rightarrow 43			
				47 \rightarrow 47			
				41 \rightarrow 41			
R16	-	-	-	1 composante	W	3,9	29178459,57 $\pm 0,5$
R16	-	-	-	1 composante	W	9,0	29178464,67 $\pm 0,5$

.../...



Raie laser	Espèce isotopique	Identification	Bande	$2F'' \rightarrow 2F'$	Intensité relative	$\Delta\nu/\text{CO}_2$ (MHz)	Fréquence absolue (MHz)
<u>Bande à 10,6μm (suite)</u>							
R20	79	$R_Q(24,3)$	$\nu_3 \rightarrow \nu_3 + \nu_6$	49 \rightarrow 49	W	21,3	$29257679,12 \pm 0,5$
				47 \rightarrow 47			
				51 \rightarrow 51	W	26,0	
				45 \rightarrow 45			
R20	81	$R_Q(60,3)$	ν_6	1 composante	M	44,2	$29257702,72 \pm 0,5$
R28	81	$R_R(6,3)$	$\nu_3 \rightarrow \nu_3 + \nu_6$	13 \rightarrow 15	W	-55,8	$29406979,45 \pm 0,5$
				11 \rightarrow 13	W	-52,3	$29406985,95 \pm 0,5$
				15 \rightarrow 17	W	-33,3	$29407004,95 \pm 0,5$
				9 \rightarrow 11	W	-26,8	$29407011,45 \pm 0,5$
R28	81	$R_P(55,8)$	ν_6	2 composantes part. résolues	V.W	-20,6	$29407017,65 \pm 0,5$
R28	-	-	-	1 composante	V.W non mesuré (HF)	-	-
R32	81	$R_P(7,4)$	ν_6	13 \rightarrow 11	M	-81,8	$29477079,06 \pm 0,5$
				17 \rightarrow 15	M	5,25	$29477166,11 \pm 0,5$

.../...



Raie laser	Espèce isotopique	Identification	Bande	2F" → 2F'	Intensité relative	$\Delta\nu/\text{CO}_2$ (MHZ)	Fréquence absolue (MHZ)
<u>Bande à 10,6µm (suite)</u>							
R32	81	R _P (30,6)	ν ₆	$\left. \begin{array}{l} 61 \rightarrow 59 \\ 59 \rightarrow 57 \end{array} \right\}$	S	28,25	29477189,11 ± 0,5
				$\left. \begin{array}{l} 63 \rightarrow 61 \\ 57 \rightarrow 55 \end{array} \right\}$	S	34,05	29477194,91 ± 0,5
<u>Bande à 9,6µm</u>							
P18	81	R _Q (45,12)	ν ₆	1 composante	W	23,05	31438083,27 ± 0,5
P28	81	R _R (64,6)	ν ₆	1 composante	W	-14,85	31159493,33 ± 0,5

Tableau VI : Identifications et mesures de fréquence de l'ensemble des résonances de saturation observées.

** Mesure faite par interpolation linéaire à partir d'un spectre calibré.

L'incertitude sur la mesure dépend de la proximité de ce spectre par rapport à la résonance.

Elle tient compte, aussi, de l'hystérésis des céramiques piezoelectriques qui rend le balayage non linéaire.

2 composantes part. résolues : lire 2 composantes partiellement résolues.

Intensité : V.W = très faible ; W = faible ; M = moyenne ; S = forte.



CHAPITRE VI : DÉTERMINATION DES CONSTANTES MOLÉCULAIRES RELATIVES

AU NIVEAU FONDAMENTAL DE VIBRATION ET AU NIVEAU DE VIBRATION $\nu_6 = 1$

DES ESPÈCES ISOTOPIQUES $\text{CH}_3^{79}\text{Br}$ ET $\text{CH}_3^{81}\text{Br}$

Elle est obtenue au moyen d'un calcul basé sur une méthode de moindre carré, réalisé pour la circonstance par DEMAISON.

L'originalité de ce calcul est qu'il conduit à une détermination des constantes moléculaires, dans les deux états de vibration, à partir de données spectroscopiques de nature différente : mesures microondes, submillimétriques et infrarouges.

Les avantages d'un tel calcul sont :

- le grand nombre de mesures introduites
- l'utilisation de certaines mesures très précises (microondes et infrarouges en particulier).
- la diversité des valeurs des nombres quantiques J et K mises en jeu par les différentes mesures.

Ces avantages peuvent conduire à la détermination des constantes moléculaires jusqu'à un ordre élevé dans le développement de l'énergie du rotateur symétrique. L'expression de l'énergie des niveaux concernés par les transitions microondes, infrarouges et submillimétriques a donc été développée jusqu'à l'ordre sextique de la distorsion centrifuge :

Nous avons repris les expressions établies par TARRAGO {58}

dans l'état fondamental de vibration

$$E''_R = B'' J''(J''+1) + (A''-B'')K''^2 - D''_J J''^2(J''+1)^2 - D''_{JK} J''(J''+1)K''^2 - D''_K K''^4 + H''_J J''^3(J''+1)^3 + H''_{JK} J''^2(J''+1)^2K''^2 + H''_{KJ} J''(J''+1)K''^4 + H''_K K''^6$$

dans l'état de vibration dégénérée $v_6 = 1$

$$E'_R = v_0 + B' J'(J'+1) + (A'-B')K'^2 - 2(A'\zeta_6)K'1' - D'_J J'^2(J'+1)^2 - D'_{JK} J'(J'+1)K'^2 - D'_K K'^4 + \eta_J J'(J'+1)K'1' + \eta_K K'^3 1' + H'_J J'^3(J'+1)^3 + H'_{JK} J'^2(J'+1)^2K'^2 + H'_{KJ} J'(J'+1)K'^4 + H'_K K'^6 - 4q_{12}^2 \frac{(2K'1'+1) [J'(J'+1) - K'1'(K'1'+1)]}{Ae - Be + 2Ae \zeta_6} + q_0^2 \frac{[J'(J'+1) - K'1'(K'1'-1)] [J'(J'+1) - (K'1'-1)(K'1'-2)]}{Ae - Be - Ae \zeta_6}$$

si $K'1' \neq 1$

$\pm 2 q_{\text{eff}}^t J'(J'+1) \quad \text{si } K'1' = 1$

Les termes d'énergie relatifs à la correction quadripolaire n'ont pas été pris en compte. En effet, nous ne recherchons pas une détermination de la constante eqQ , déjà précisément calculée par ailleurs dans les deux états de vibration {37}. C'est pourquoi les fréquences introduites dans le calcul ont été corrigées de la structure quadripolaire. Elles sont introduites avec les nombres quantiques caractéristiques de l'état d'énergie initial et les règles de sélection correspondant au type de mesure :

- mesures microondes : $\Delta J = +1$; $\Delta K = \Delta l = 0$
- mesures submillimétriques : $\Delta J = -1$; $\Delta K = \Delta l = 0$
- mesures infrarouges : cf chapitre IV.

1) Transitions microondes, dans l'état fondamental de vibration ($\text{CH}_3^{79}\text{Br}$ et $\text{CH}_3^{81}\text{Br}$), mesurées et introduites dans le calcul de moindre carré.

Il s'agit des mesures effectuées, au laboratoire, par DEMAISON et Coll. {44} et {45}, ainsi que celles effectuées par SULLIVAN et FRENKEL {46}. Ces mesures sont rappelées dans le tableau V pour $\text{CH}_3^{79}\text{Br}$ et dans le tableau VI pour $\text{CH}_3^{81}\text{Br}$.

Dans ces tableaux, sont aussi notés les fréquences calculées, l'écart entre fréquences mesurées et calculées et le poids statistique des mesures*.

J'_i	K'_i	ν mesurée/ MH_z	ν calculée/ MH_z	$\nu_{\text{mes}} - \nu_{\text{cal}}$ / MH_z	poids stat/ KH_z
3	0	76543,0160	76543,0150	-0,0010	1
3	1	76541,9870	76541,9858	-0,0012	1
3	2	76538,9000	76538,8986	-0,0014	1
6	0	133941,1520	133941,1529	0,0009	1
6	1	133939,3510	133939,3519	0,0009	1
6	2	133933,9490	133933,9498	0,0008	1
6	3	133924,9490	133924,9496	0,0006	2
6	4	133912,3800	133912,3563	-0,0237	50
6	5	133896,1700	133896,1768	0,0068	50
6	6	133876,4600	133876,4200	-0,0400	50
10	1	210444,8500	210444,8427	-0,0073	50
10	2	210436,3500	210436,3551	0,0051	50
10	3	210422,2000	210422,2143	0,0143	50
10	4	210402,4100	210402,4281	0,0181	50
10	5	210377,0100	210377,0075	-0,0025	50
10	6	210345,9400	210345,9664	0,0264	50

.../...

*Ceci est général pour les tableaux relatifs aux mesures introduites.

J'_i	K'_i	ν mesurée/MHz	ν calculée/MHz	$\nu_{\text{mes}} - \nu_{\text{cal}}/\text{MHz}$	poids stat/KHz
10	7	210309,3400	210309,3220	-0,0180	50
10	8	210267,1100	210267,0947	-0,0153	50
10	9	210219,3200	210219,3078	-0,0122	50
10	10	210165,9900	210165,9878	-0,0021	50
11	0	229568,3780	229568,3770	-0,0010	2
11	1	229565,2910	229565,2902	-0,0008	2
11	3	229540,6060	229540,6060	0,0000	1
12	0	248686,2300	248686,2372	0,0072	50
12	1	248682,8900	248682,8933	0,0033	50
12	2	248672,8500	248672,8637	0,0137	50
12	3	248656,1400	248656,1537	0,0137	50
12	4	248632,8400	248632,7726	-0,0674	50
12	5	248602,7300	248602,7334	0,0034	50
12	6	248566,0400	248566,0526	0,0126	50
12	7	248522,7400	248522,7505	0,0105	50
12	8	248472,8600	248472,8511	-0,0089	50
12	9	248416,3800	248416,3821	0,0021	50
12	10	248353,3700	248353,3748	0,0048	50
12	11	248283,8700	248283,8643	-0,0057	50
12	12	248207,8800	248207,8892	0,0092	50

Tableau V : Transitions microondes, dans l'état fondamental de vibration de $\text{CH}_3^{79}\text{Br}$, introduites dans le calcul de moindre carré.



J''_i	K''_i	ν mesurée/ MH_Z	ν calculée/ MH_Z	$\nu_{\text{mes}} - \nu_{\text{cal}}/\text{MH}_Z$	poids stat/ KH_Z
0	0	19063,6270	19063,6214	-0,0056	10
1	0	38127,0070	38127,0076	0,0006	10
2	0	57189,9200	57189,9234	0,0034	60
2	1	57189,1500	57189,9564	0,0064	50
2	2	57186,8600	57186,8560	-0,0040	60
3	0	76252,1320	76252,1334	0,0014	1
3	1	76251,1200	76251,1108	-0,0092	60
3	2	76248,0600	76248,0437	-0,0163	60
3	3	76242,9200	76242,9336	0,0136	50
5	0	114373,4960	114373,4954	-0,0006	1
5	1	114371,9620	114371,9616	-0,0004	1
5	2	114367,3610	114367,3611	0,0001	1
5	3	114359,6980	114359,6964	-0,0016	5
5	4	114348,9800	114348,9716	-0,0084	7
7	1	152487,1800	152487,1665	-0,0135	50
7	2	152481,0100	152481,0330	0,0230	50
7	3	152470,8300	152470,8140	-0,0160	50
7	4	152456,5200	152456,5153	-0,0047	50
7	5	152438,1200	152438,1445	0,0245	50
7	6	152415,7100	152415,7116	0,0016	50
7	7	152389,2800	152389,2288	-0,0512	60
10	1	209645,2500	209645,2695	0,0195	60
10	2	209636,8600	209636,8371	-0,0229	60
10	3	209622,7800	209622,7882	0,0082	60

.../...



J''_i	K''_i	ν mesurée/MHz	ν calculée/MHz	$\nu_{mes} - \nu_{cal}$ /MHz	poids stat/KHz
10	4	209603,1500	209603,1303	-0,0197	60
10	5	209577,8600	209577,8742	0,0142	60
10	6	209547,0600	209547,0336	-0,0264	60
10	7	209510,6700	209510,6251	-0,0448	60
10	8	209468,6700	209468,6687	-0,0013	60
10	9	209421,1700	209421,1870	0,0170	60
11	0	228696,1760	228696,1744	-0,0016	3
11	1	228693,1070	228693,1077	0,0007	3
11	3	228668,5830	228668,5841	0,0011	3
11	5	228619,6100	228619,5900	-0,0200	60
11	6	228585,9200	228585,9477	0,0277	60
11	9	228448,6400	228448,6688	0,0288	60
15	0	304857,9400	304857,9547	0,0147	60
15	3	304821,1700	304821,1783	0,0083	60
15	9	304528,0100	304528,0435	0,0335	60
15	12	304273,1300	304273,1200	-0,0100	60

Tableau VI : Transitions microondes, dans l'état fondamental de vibration de $\text{CH}_3^{81}\text{Br}$, introduites dans le calcul de moindre carré.



2) Transitions microondes, dans l'état de vibration $\nu_6 = 1$ ($\text{CH}_3^{79}\text{Br}$ et $\text{CH}_3^{81}\text{Br}$), mesurées et introduites dans le calcul de moindre carré.

Il s'agit des mesures effectuées par MORINO et HIROSE {47}, des mesures tirées des études de HERLEMONT {48} et des mesures récentes effectuées par DEMAISON et Coll. {49}. Ces mesures sont rappelées dans le tableau VII pour $\text{CH}_3^{79}\text{Br}$ et dans le tableau VIII pour $\text{CH}_3^{81}\text{Br}$.

J'_i	$K'l'_i$	ν mesurée/MHz	ν calculée/MHz	$\nu_{mes} - \nu_{cal}$ /MHz	poids stat/KHz
1	1	38155,2900	38154,3488	-0,9412	2000
1	1	38119,2300	38118,5254	-0,7046	1000
3	-1	76266,6500	76266,4144	-0,2356	200
3	2	76270,3300	76270,1486	-0,1814	200
3	-3	76253,6400	76253,5725	-0,0675	200
3	3	76267,2800	76267,2371	-0,0429	200
7	-1	152517,6300	152517,5774	-0,0526	60
7	1	152598,3160	152598,3747	0,0587	50
7	-2	152506,8640	152506,8141	-0,0499	60
7	2	152525,1580	152525,1456	-0,0124	60
7	-3	152491,9470	152491,8992	-0,0478	60
7	3	152519,2940	152519,2805	-0,0135	60
7	-4	152472,8490	152472,8485	-0,0005	60
7	4	152509,3040	152509,3137	0,0097	60
7	6	152477,0320	152477,0676	0,0356	60
11	1	228644,5370	228644,5752	0,0382	50
11	-1	228738,1300	228738,2332	0,1032	200
11	-2	228722,1560	228722,1062	-0,0498	60
11	2	228749,8090	228749,8354	0,0264	60
11	3	228740,9120	228740,9323	0,0203	60
11	-5	228636,3670	228636,3557	-0,0113	60
11	5	228704,8020	228704,7656	-0,0364	60
11	-6	228595,3780	228595,4188	0,0408	60
11	7	228644,0700	228644,0466	-0,0234	60

Tableau VII : Transitions microondes, dans l'état de vibration $\nu_6 = 1$, de $\text{CH}_3^{79}\text{Br}$, introduites dans le calcul de moindre carré.



J'_i	$K'l'_i$	ν mesurée/MHz	ν calculée/MHz	$\nu_{mes} - \nu_{cal}$ /MHz	poids stat/KHz
0	0	18995,5400	18995,5860	0,0460	200
3	3	75977,6100	75977,5279	-0,0821	90
3	2	75980,4200	75980,4113	-0,0087	50
3	-1	75976,7100	75976,6774	-0,0326	70
3	-2	75971,4200	75971,3192	-0,1008	50
3	-3	75964,0600	75963,9017	-0,1583	160
7	-1	151938,2260	151938,2047	-0,0213	50
7	1	152018,4700	152018,4803	0,0103	50
7	1	151876,1100	151876,1641	0,0541	50
7	-2	151927,5150	151927,4986	-0,0164	50
7	2	151945,7150	151945,7591	0,0441	50
7	-3	151912,6910	151912,6695	-0,0215	50
7	3	151939,9550	151939,9649	0,0099	50
7	-4	151893,7650	151893,7255	-0,0395	50
7	-5	151870,6210	151870,6737	0,0527	50
7	-6	151843,5480	151843,5221	-0,0259	50
9	-2	189895,2400	189895,1786	-0,0614	70
9	4	189898,3800	189898,4484	0,0684	70
9	5	189880,8800	189880,9691	0,0891	80
9	-3	189876,7500	189876,6478	-0,1022	140
9	-4	189853,0300	189852,9720	0,0580	100
9	7	189830,6700	189830,6647	-0,0053	100
9	-5	189824,2000	189824,1610	-0,0390	60
9	-6	189790,2100	189790,2252	0,0152	100

.../...



J'_i	K'_i	ν mesurée/MHz	ν calculée/MHz	$\nu_{mes} - \nu_{cal}$ /MHz	poids statist.
9	-7	189751,1100	189751,1767	0,0667	100
9	-8	189706,9100	189707,0296	0,1196	100
9	8	189797,8700	189797,8612	-0,0088	150
9	9	189760,1400	189759,9760	-0,1640	200
9	-1	189908,5700	189908,5516	-0,0184	50
9	2	189918,0800	189918,0757	-0,0043	60
9	3	189910,7400	189910,8072	0,0672	80
11	-1	227869,4600	227869,4275	-0,0325	60
11	2	227880,9600	227880,9754	0,0154	70
11	-2	227853,4400	227853,3940	-0,0460	50
11	3	227872,1600	227872,2156	0,0556	60
11	-3	227831,1850	227831,1653	-0,0197	50
11	-4	227802,7260	227802,7605	0,0345	50
11	+5	227836,2400	227836,3953	0,1553	150
11	-5	227768,2500	227768,1927	-0,0573	100
11	6	227809,2460	227809,2779	0,0319	50
11	-6	227727,4300	227727,4752	0,0452	100
11	7	227776,0500	227776,0312	-0,0188	100
11	8	227736,7300	227736,6699	-0,0601	60
3	1	76016,6400	76016,8009	0,1609	250
9	1	189830,9700	189831,0277	0,0577	60
11	1	227990,0100	227989,9124	-0,0976	150

Tableau VIII : Transitions microondes, dans l'état de vibration $\nu_6 = 1$, de $\text{CH}_3^{81}\text{Br}$, introduites dans le calcul de moindres carrés.

3) Transitions infrarouges de la bande ν_6 de $\text{CH}_3^{79}\text{Br}$ et $\text{CH}_3^{81}\text{Br}$, mesurées et introduites dans le calcul de moindre carré.

- Il s'agit des mesures que nous avons effectuées ; celles concernant $\text{CH}_3^{79}\text{Br}$ sont résumées dans le tableau IX et celles concernant $\text{CH}_3^{81}\text{Br}$ dans le tableau X.

- Il s'agit, aussi, des mesures effectuées par IEKI et Coll. {12}. Elles ont une précision limitée par la largeur Doppler des raies d'absorption. Cependant, elles sont nombreuses et jouent un rôle non négligeable dans le calcul. Elles sont rappelées dans le tableau XI pour $\text{CH}_3^{79}\text{Br}$ et dans le tableau XII pour $\text{CH}_3^{81}\text{Br}$.

Les transitions infrarouges utilisées par DEROCHE et BETRANCOURT-STIRNEMANN ne sont pas introduites dans le calcul de moindre carré car nous les avons mesurées pour la plupart avec une meilleure précision (meilleure que celle de l'estimation faite par CHANG et Mc. GEE).

Raie $\text{CH}_3^{79}\text{Br}$	ν mesurée/ GH_Z	ν calculée/ GH_Z	$\nu_{\text{mes}} - \nu_{\text{cal}}/\text{MH}_Z$	poids stat/ KH_Z
$P_Q(30,4)$	27791,0629	27791,0630	0,0875	500
$P_Q(45,3)$	27969,3225	27969,3225	-0,0219	500
$P_Q(21,1)$	28464,7380	28464,7379	-0,0749	500
$R_P(11,1)$	28714,1253	28714,1250	-0,3170	500
$R_Q(12,1)$	28923,0067	28923,0069	0,1615	500
$R_P(21,3)$	28967,5732	28967,5732	-0,0390	500
$R_Q(41,2)$	29096,3863	29096,3864	0,0610	500
$R_Q(22,2)$	29137,7358	29137,7359	0,1086	500
$P_P(9,2)$	28084,7047	28084,7048	0,1133	500
$R_P(44,2)$	28252,0132	28252,0121	-1,1439	2000
$P_R(59,3)$	29054,0762	29054,0762	0,0057	500
$R_P(60,7)$	29054,0381	29054,0381	0,0002	500

Tableau IX : Transitions infrarouges de la bande ν_6 de $\text{CH}_3^{79}\text{Br}$ (mesurées par la méthode de l'absorption saturée "intra-cavité") introduites dans le calcul de moindre carré.

Raie $\text{CH}_3^{81}\text{Br}$	ν mesurée/ GH_z	ν calculée/ GH_z	$\nu_{\text{mes}}-\nu_{\text{cal}}/\text{MH}_z$	poids stat/ KH_z
$P_Q(51,4)$	27730,0901	27730,0901	-0,0020	500
$P_Q(29,4)$	27790,9885	27790,9888	0,3028	500
$P_Q(20,1)$	28084,7147	28094,7155	0,8315	500
$P_Q(12,2)$	28252,0268	28252,0265	-0,3086	500
$P_R(29,4)$	28359,6722	28359,6721	-0,0840	500
$R_Q(21,2)$	29137,6996	29137,6995	-0,1133	500
$R_P(7,4)$	29477,1206	29477,1209	0,2512	500
$P_Q(17,3)$	28027,5924	28027,5923	-0,1298	500
$R_P(20,3)$	29477,1920	29477,1919	-0,1124	500
$R_P(7,0)$	28566,6272	28566,6274	0,1885	500
$R_P(20,0)$	28306,1458	28306,1452	-0,6107	500
$R_P(52,3)$	28306,2930	28306,2929	-0,1441	500
$R_Q(60,3)$	29257,7027	29257,7028	0,1110	500
$R_R(64,6)$	31159,4933	31159,4933	-0,0334	500
$R_P(55,8)$	29407,0176	29407,0176	0,0373	500
$R_Q(45,12)$	31438,0833	31438,0833	-0,0013	500
$R_Q(67,0)$	28566,7641	28566,7456	-18,4983	20000

Tableau X : Transitions infrarouges de la bande ν_6 de $\text{CH}_3^{81}\text{Br}$ (mesurées par la méthode de l'absorption saturée "intra-cavité") introduites dans le calcul de moindre carré.



Raie $\text{CH}_3^{79}\text{Br}$	ν mesurée/ GH_z	ν calculée/ GH_z	$\nu_{\text{mes}} - \nu_{\text{cal}}/\text{MH}_z$	poids stat/ KH_z
$P_R(9,5)$	27795,0470	27795,0480	0,9522	10000
$P_R(12,5)$	27849,9350	27849,9301	-4,9142	10000
$P_P(3,3)$	27982,5260	27982,5186	-7,4140	10000
$P_P(4,3)$	27963,1890	27963,1814	-7,5638	10000
$P_R(13,4)$	28083,4250	28083,4196	-5,4195	10000
$P_R(4,3)$	28134,7740	28134,7670	-7,0345	10000
$P_R(5,3)$	28153,4950	28153,4883	-6,6716	10000
$P_R(7,3)$	28190,7270	28190,7219	-5,0705	10000
$P_R(3,1)$	28556,3370	28556,3380	0,9806	10000
$P_R(4,1)$	28575,1290	28575,1314	2,3563	10000
$P_R(7,4)$	27973,4340	27973,4250	-9,0205	10000
$P_P(6,2)$	28143,5240	28143,5213	-2,6706	10000
$P_P(3,2)$	28201,7240	28201,7374	-4,6071	10000
$P_R(4,2)$	28353,9990	28353,9968	-2,2156	10000
$R_P(4,0)$	28626,4690	28626,4724	3,4494	10000
$P_R(6,1)$	28612,5050	28612,5100	5,0376	10000
$R_P(2,0)$	28665,1250	28665,1278	2,8361	10000
$R_Q(1,0)$	28703,4160	28703,4182	2,2032	10000
$R_Q(3,0)$	28703,1190	28703,1229	3,9349	10000
$R_Q(5,0)$	28702,5860	28702,5914	5,4355	10000
$R_R(2,0)$	28760,4210	28760,4236	2,5551	10000
$R_P(3,1)$	28870,6930	28870,6963	3,3089	10000
$R_R(1,1)$	28966,3720	28966,3756	3,5684	10000
$R_R(4,3)$	29477,9240	29477,9290	4,9722	10000
$R_R(6,0)$	28835,2570	28835,2633	6,3008	10000

Tableau XI : Transitions infrarouges de la bande ν_6 de $\text{CH}_3^{79}\text{Br}$ (mesurées par la méthode de l'effet Stark) introduites dans le calcul de moindre carré.



Raie $\text{CH}_3^{81}\text{Br}$	ν mesurée/ GH_Z	ν calculée/ GH_Z	$\nu_{\text{mes}}-\nu_{\text{cal}}/\text{MH}_Z$	poids stat/ KH_Z
$P_P(3,3)$	27980,6040	27980,5995	-4,4686	10000
$P_R(9,5)$	27791,9860	27791,9670	-18,9997	10000
$P_P(4,3)$	27961,3410	27961,3359	-5,0849	10000
$P_R(4,3)$	28132,2770	28132,2696	-7,3908	10000
$P_R(5,3)$	28150,9290	28150,9200	-9,0460	10000
$P_R(7,3)$	28188,0250	28188,0124	-12,6211	10000
$P_P(9,2)$	28083,3470	28083,3417	-5,3001	10000
$P_P(6,2)$	28141,9370	28141,9344	-2,6416	10000
$P_P(3,2)$	28199,9300	28199,9290	-1,0316	10000
$P_R(4,2)$	28351,6130	28351,6100	-2,9899	10000
$P_R(13,2)$	28516,9660	28516,9630	-3,0081	10000
$R_P(4,0)$	28624,9560	28624,9568	0,8000	10000
$R_P(2,0)$	28663,4640	28663,4650	1,0313	10000
$R_Q(1,0)$	28701,6090	28701,6098	0,8284	10000
$R_Q(3,0)$	28701,3150	28701,3157	0,6705	10000
$R_R(2,0)$	28758,3980	28758,3989	0,8568	10000
$R_R(6,0)$	28832,9540	28832,9553	1,3438	10000
$R_R(4,3)$	29476,0710	29476,0758	1,7909	10000
$P_P(6,1)$	28363,1700	28363,1708	0,9004	10000
$P_R(4,1)$	28572,8540	28572,8550	0,9864	10000
$P_R(6,1)$	28610,0920	28610,0919	-0,0630	10000
$R_Q(2,0)$	28701,4910	28701,4922	1,1663	10000
$R_Q(4,0)$	28701,0800	28701,0803	0,3380	10000

.../...



Raie $\text{CH}_3^{81}\text{Br}$	ν mesurée/ GH_z	ν calculée/ GH_z	$\nu_{\text{mes}}-\nu_{\text{cal}}/\text{MH}_z$	poids stat/ KH_z
$R_P(11,1)$	28713,2390	28713,2379	-1,1182	10000
$R_P(5,1)$	28830,6200	28830,6164	-3,5550	10000
$R_R(1,1)$	28964,5320	28964,5288	-3,2106	10000
$R_P(3,1)$	28869,2160	28869,2131	-2,8634	10000
$R_P(14,2)$	28880,4020	28880,4023	0,2853	10000
$R_P(3,1)$	28554,1320	28554,1329	0,9102	10000

Talbeau XII : Transitions infrarouges de la bande ν_6 de $\text{CH}_3^{81}\text{Br}$ (mesurées par la méthode de l'effet Stark) introduites dans le calcul de moindre carré.

4) Transitions submillimétriques mesurées et introduites dans le calcul de moindre carré (concernant les espèces $\text{CH}_3^{79}\text{Br}$ et $\text{CH}_3^{81}\text{Br}$).

- Les mesures effectuées par CHANG et Mc. GEE n'ont pas été prises en compte [51]. En effet, la précision relative de ces mesures n'est pas suffisante, comparée à celle des autres mesures, pour qu'elles puissent jouer un rôle dans le calcul.

Nous avons retenu les mesures précises effectuées par DANGOISSE [59] concernant deux transitions (dans l'état $\nu_6 = 1$) :

J'_i	K'_i	ν mesurée / MH_z	ν calculée/ MH_z	$\nu_{\text{mes}}-\nu_{\text{cal}}/\text{MH}_z$	poids stat/ KH_z	
21	3	419062,2000	419062,2741	0,0741	600	Espèce $\text{CH}_3^{79}\text{Br}$
28	-3	549794,8000	549794,7333	-0,0667	500	Espèce $\text{CH}_3^{81}\text{Br}$

B''/KHz	9 568 192,831	(44)
D''_J/KHz	9,87337	(39)
D''_{JK}/KHz	128,665	(12)
H''_J/Hz	-0,0041	(12)
H''_{JK}/Hz	0,150	(46)
H''_{KJ}/Hz	5,911	(66)
B'/KHz	9 534 033,584	(838)
D'_J/KHz	9,9050	(14)
D'_{JK}/KHz	129,662	(108)
H'_J/Hz	0,0057	(9)
H'_{JK}/Hz	-0,958	(227)
H'_{KJ}/Hz	11,6	(24)
η_J/KHz	284,588	(128)
$\frac{q_0^2}{\text{Hz}}$	45,3	(16)
$Ae - Be - Ae\zeta_6$		
$\nu_0 + A' - B' - 2A'\zeta_6 - D'_K + H'_K/\text{MHz}$	28 703 473,57	(36)
$A' - B' - A'\zeta_6 - 2D'_K + 3H'_K/\text{MHz}$	111 955,794	(106)
$A' - B' - A'' + B'' - 6D'_K + 15H'_K/\text{MHz}$	903,900	(197)
$D'_K - 5H'_K/\text{KHz}$	2 734,9	(186)
$D'_K - D''_K - 15H'_K/\text{KHz}$	160,0	(224)
$q_{\text{eff}}^t/\text{KHz}$	-8 955,85	(218)
H'_K/KHz	4,425	(948)
$H'_K - H''_K/\text{KHz}$	5,939	(948)

Tableau XIII : Constantes moléculaires de $\text{CH}_3^{79}\text{Br}$ déterminées au moyen du calcul de moindre carré (les incertitudes entre parenthèses sont dans l'unité de la dernière décimale et correspondent aux erreurs standards).



5) Résultats du calcul de moindre carré

Toutes les constantes moléculaires (ou combinaisons de constantes moléculaires) intervenant dans les expressions d'énergie développée au début du chapitre, concernant l'état fondamental de vibration et l'état de vibration dégénérée $\nu_6 = 1$ des espèces $\text{CH}_3^{79}\text{Br}$ et $\text{CH}_3^{81}\text{Br}$ ont pu être calculées ; à l'exception cependant de $(q_{12}^2 / Ae - Be + 2Ae\zeta_6)$ dont la valeur n'est pas déterminable à partir des mesures introduites, de même que η_K dont la valeur a dû être fixée {57}.

L'ensemble des valeurs calculées est rassemblé dans le tableau XIII pour $\text{CH}_3^{79}\text{Br}$ et dans le tableau XIV pour $\text{CH}_3^{81}\text{Br}$.

Les constantes les moins facilement déterminables sont dans l'ordre H'_{JK} , H''_J , $H'_K - H''_K$. Cela est lié à l'insuffisance des transitions mesurées faisant intervenir des valeurs élevées des nombres quantiques J et K. Il apparaît donc très important de mesurer les transitions rassemblées en annexe (cf chapitre IV). En effet, certaines d'entre elles concernent des valeurs de J et K élevées pouvant permettre une meilleure détermination des constantes moléculaires H'_{KJ} , H''_J , $H'_K - H''_K$.

B''/KHz	9 531 830,315	(46)
$D''_{\text{J}}/\text{KHz}$	9,80104	(38)
$D''_{\text{JK}}/\text{KHz}$	127,832	(11)
H''_{J}/Hz	-0,0056	(10)
$H''_{\text{JK}}/\text{Hz}$	0,165	(44)
$H''_{\text{KJ}}/\text{Hz}$	5,767	(137)
B'/KHz	9 497 812,708	(529)
D'_{J}/KHz	9,84418	(102)
$K'_{\text{JK}}/\text{KHz}$	128,772	(48)
H'_{J}/Hz	-0,0057	(6)
H'_{JK}/Hz	0,152	(30)
H'_{KJ}/Hz	4,37	(77)
$\eta_{\text{J}}/\text{KHz}$	283,805	(86)
$\frac{q_0^2}{\text{Hz}}$	37,2	(10)
$Ae - Be - Ae\zeta_6$		
$\nu_0 + A' - B' - 2A'\zeta_6 - D'_K + H'_K/\text{MHz}$	28 701 666,03	(25)
$A' - B' - A'\zeta_6 - 2D'_K + 3H'_K/\text{MHz}$	112 010,996	(99)
$A' - B' - A'' + B'' - 6D'_K + 15H'_K/\text{MHz}$	906,002	(61)
$D'_K - 5H'_K/\text{KHz}$	2 417,8	(76)
$D'_K - D''_K - 15H'_K/\text{KHz}$	79,9	(29)
$q_{\text{eff}}^t/\text{KHz}$	-8 894,76	(161)
H'_K/KHz	0,805	(200)
$H'_K - H''_K/\text{KHz}$	-0,349	(76)

Tableau XIV : Constantes moléculaires de $\text{CH}_3^{81}\text{Br}$ déterminées au moyen du calcul de moindre carré (les incertitudes entre parenthèses sont dans l'unité de la dernière décimale et correspondent aux erreurs standards).



CONCLUSION

Nous avons mis au point et testé un spectromètre à haute résolution utilisable pour l'étude de transitions rovibrationnelles de faible moment dipolaire, dans la région 9-11 μ m.

Son principe de fonctionnement est basé sur la saturation d'un gaz à l'intérieur de la cavité d'un laser à CO₂ guide d'onde, haute pression.

Les caractéristiques d'un tel laser sont : une pureté spectrale élevée, une bonne stabilité, une forte densité de puissance "intra-cavité" et un accord en fréquence important sur chaque raie d'émission (environ 350 MHz pour les raies les plus intenses).

L'installation est complétée par un étalon de fréquence qui est un laser à CO₂ basse pression comportant, dans sa cavité, une cellule de fluorescence utilisée pour l'asservissement des fréquences d'émission.

Les résonances de saturation sont détectées sur la puissance extraite du laser guide d'onde et la détermination de leur fréquence est réalisée par la mesure du battement entre les deux lasers de l'installation (le laser à CO₂ guide d'onde est asservi au centre de la résonance à mesurer, le laser étalon est asservi au centre de la raie CO₂ correspondante).

Les performances du spectromètre ont été testées sur la molécule de bromure de méthyle (CH₃Br) qui présente une bande fondamentale d'absorption (bande ν_6) dans le domaine des émissions du laser à CO₂.

Nous avons, en particulier, dégagé les valeurs optimales des différents paramètres expérimentaux ; valeurs qui ont conduit à une résolution du spectromètre d'environ 300 KHz .

La reproductibilité des mesures, quant à elle, est meilleure que 100 KHz .

En ce qui concerne la spectroscopie proprement dite, environ cent résonances de saturation ont été détectées et mesurées dans les gammes d'accord des raies émises par le laser à CO_2 guide d'onde. La plupart de ces résonances a pu être identifiée ; elle correspond aux composantes hyperfines de transitions rovibrationnelles de la bande ν_6 des espèces isotopiques $\text{CH}_3^{79}\text{Br}$ et $\text{CH}_3^{81}\text{Br}$.

Un calcul numérique (utilisant des données spectroscopiques de nature différente : mesures microondes, submillimétriques et infrarouges) a fourni un ensemble de constantes moléculaires pour chacune des espèces isotopiques. Toutes les constantes infrarouges gagnent, par rapport aux précédentes déterminations, un à deux ordres de grandeur en précision. De nombreuses constantes moléculaires sont déterminées de manière significative pour la première fois.



Des améliorations expérimentales sont envisagées :

- Une élévation de la température du gaz absorbant pourrait faciliter la détection des résonances dont le niveau de départ est élevé (sans modification des autres conditions expérimentales). Un système de chauffage a été introduit dans la cellule d'absorption ; les premiers essais réalisés sur CH_3Br ont donné des résultats encourageants.

- Le domaine de fréquence explorable pourrait être sensiblement élargi :

* en travaillant avec un tube amplificateur de plus grosse section et de plus grande longueur pour permettre le fonctionnement du laser avec le protoxyde d'azote (N_2O).

* en améliorant l'étanchéité du tube amplificateur pour permettre le fonctionnement en "scellé" du laser avec différentes espèces isotopiques du CO_2 .

Notons, pour conclure, que les perspectives offertes par la méthode que nous avons développée ne se limitent pas à l'étude des bandes de vibration moléculaire de faible intensité (pour des molécules telles que CH_3OH , CH_3I , CH_3Cl etc...) :

- La forte densité de puissance à l'intérieur de la cavité laser a permis l'observation (et la mesure) de transitions multiphotoniques avec SF_6 (de telles transitions n'ont pas été observées avec CH_3Br).

- Des effets particuliers tels que "l'hystéresis" ou encore le fonctionnement du laser en régime de "Q-switch" peuvent aussi être étudiés pour différentes molécules absorbantes vers $10\mu\text{m}$.

Annexe 1 : Quasi-coïncidences non observées expérimentalement*

Il s'agit de transitions rovibrationnelles de la bande ν_6 de $\text{CH}_3^{79}\text{Br}$.

- Certaines n'ont pas été observées à cause du trop faible rapport signal sur bruit : valeurs élevées des nombres quantiques J et K.
- D'autres sont en quasi-coïncidence avec des raies non émises par le laser à CO_2 guide d'onde : gain trop faible.

$\Delta\nu_{\text{calculé}}/\text{CO}_2$ représente l'écart entre le centre de la raie CH_3Br et le centre de la raie CO_2 ; il est obtenu à partir de résultats (non définitifs) du calcul de moindre carré.

Raie $\text{CH}_3^{79}\text{Br}$	Raie CO_2	$\Delta\nu_{\text{calculé}}/\text{CO}_2$ (en MHz)
$R_R(16,9)$	9P30	-11,16
$R_R(29,12)$	9P6	84,14
$R_Q(38,1)$	10R2	46,77
$R_R(52,9)$	9P8	0,28
$R_Q(55,15)$	9R10	- 0,14
$P_R(69,5)$	10P2	148,15
$R_P(5,1)$	10R0	$2F'' = 9 \rightarrow 2F' = 5$ -29,22
		$2F'' = 13 \rightarrow 2F' = 11$ -45,55
$R_Q(12,4)$	10R40	68,55

*Elles peuvent l'être moyennant quelques améliorations du spectromètre.

Annexe 2 : Quasi-coïncidences non observées expérimentalement

Il s'agit de transitions rovibrationnelles de la bande ν_6 de $\text{CH}_3^{81}\text{Br}$.

(Pour plus de détails, voir annexe 1).

Raie $\text{CH}_3^{81}\text{Br}$	Raie CO_2	$\Delta\nu_{\text{calculé}}/\text{CO}_2$ (en MHz)
$R_Q(10,4)$	10R40	122,53
$R_R(16,8)$	9P38	-112,47
$R_R(20,13)$	9R10	-104,94
$R_R(26,7)$	9P40	27,48
$R_R(26,14)$	9R28	- 96,07
$R_Q(32,14)$	9R2	66,94
$R_R(34,14)$	9R36	122,55
$R_Q(35,10)$	9P34	-161,27
$P_P(37,1)$	10P40	-103,00
$R_R(45,0)$	10R34	- 98,81
$R_R(55,11)$	9R14	- 11,77
$R_Q(60,12)$	9P20	160,90
$P_R(66,5)$	10P4	138,27
$R_P(67,4)$	10P24	- 31,19
$R_Q(69,10)$	9P38	73,17



REFERENCES



- { 1} J. FLEURY
Rapport de D.E.A. - Lille (1978)

- { 2} M. LYSZYK
Thèse de 3^{ème} cycle - Lille (1978)

- { 3} F. HERLEMONT
Thèse de 3^{ème} cycle - Lille (1974)

- { 4} H. GREENSTEIN
J. of Applied Physics, vol. 43, n° 4 (avril 1972)

- { 5} K. TANAKA and T. TANAKA
J. of Mol. Spect., vol. 69, 335 (1979)

- { 6} T. TANAKA, C. YAMADA and E. HIROTA
J. of Mol. Spect., vol. 63, 142 (1976)

- { 7} K. MATSUMURA, K. TANAKA, C. YAMADA and T. TANAKA
J. of Mol. Spect., vol. 80, 209 (1980)

- { 8} K. KAWAGUCHI and T. TANAKA
J; of Mol. Spect., vol. 68, 125 (1977)

- { 9} T. AMANO and R.H. SCHWENDEMAN
J. of Chem. Physics, vol. 68, 530 (1978)

- {10} F. SHIMIZU
J. of Chem. Physics, vol. 52, n° 7 (1970)
F. SHIMOZU
J. of Chem. Physics, vol. 53, n° 3 (1970)
K. SHIMODA, Y. UEDA and J. IWAHORI
Appl. Phys., vol. 21, 181 (1980)
- {11} F. SHIMIZU
J. of Phys. Japan, vol. 38, 293 (1975)
- {12} M. IEKI, E. KUMATO, K. KAWAGUCHI, C. YAMADA, T. TANAKA and E. HIROTA
J. of Mol. Spect., vol. 71, 229 (1978)
- {13} G. DUXBURY, S.M. FREUD and J.W.C. JOHNS
J. of Mol. Spect., vol. 62, (1976)
- {14} F. SHIMIZU
J. of Phys. Soc. Japan, vol. 38 (1975)
- {15} C. YAMADA and E. HIROTA
J. of Mol. Spect., vol. 64, n° 31 (1977)
- {16} K. KAWAGUCHI, C. YAMADA, T. TANAKA and E. HIROTA
J. of Mol. Spect., vol. 64, n° 125 (1977)
G.L. CALDOW, G. DUXBURY and L.A. EVANS
J. of Mol. Spect., vol. 69, 239 (1978)
- {17} P.M. BURRELL, E. BJARNOV and R.H. SCHWENDEMAN
J. of Mol. Spect., vol. 82, 193 (1980)
- {18} A. FAYT, CH. LAMBEAU
A paraître

- {19} M.J. KELLY, R.E. FRANCKE and M.S. FELD
J. of Chem. Physics, vol. 53, 2979 (1970)
- {20} S.M. FREUD, G. DUXBURY, M. ROMMELD, J.T. TIEDJE and T. OKA
J. of Mol. Spect., vol. 52 (1974)
J.W.C. JOHNS, A.R.W. Mc KELLAR, T. OKA and M. ROMHELD
J. of Chem. Phys., vol. 62, 1488 (1975)
R.G. BREWER
Phy. Rev. Lett., vol. 25, n° 24 (1970)
- {21} F. CAPPELLANI and G. RESTELLI
J. of Mol. Spect., vol. 77, 36 (1979)
J.P. SATTLER and D.J. RITTER
J. of Mol. Spect., vol. 69, 486 (1978)
- {22} R.S. ENG and A.W. MANTZ
J. of Mol. Spect., vol. 74, 388 (1979)
- {23} J.P. SATTLER, T.L. WORCHESKY and W.A. RIESSLER
A paraître
- {24} F. ALLARIO, C.H. BAIR and J.F. BUTLER
IEEE, J. of Quantum Elect., vol. 11, n° 5 (1975)
- {25} A.G. MAKI, W.B. OLSON and R.L. SAMS
J. of Mol. Spect., vol. 81 (1980)
- {26} J.P. SATTLER and G.J. SIMONIS
IEEE, J. of Quantum Elect., vol. 13, n° 6 (1977)
- {27} G. GUELACHVILLY
J. of Mol. Spect., vol. 79, n° 1 (1980)
et références citées dans l'article.

- {28} J.G. BANTEGNIE
Thèse de 3^{ème} cycle - Lille (1980)
- {29} J.C. DEROCHE and C. BETRANCOURT-STIRNEMANN
Mol. Physics, vol. 32, 921 (1976)
- {30} K. SHIMODA and T. SHIMIZU
Non Linear Spectroscopy of Molecules, Pergamon Press, LTD, (1972)
- {31} C. BORDE
C.R. Acad Sciences, Paris, 271, 371 (1970)
- {32} E.R. PETERSEN, B.L. DANIELSON
Bull. Amer. Phys. Soc., vol. 15 (1970)
- {33} CH.J. BORDE, M. OUHAYOUN, A. VAN LERBERGHE, C. SALOMON, S. AVRILLIER,
C.D. CANTRELL and J. BORDE
in Laser Spectroscopy IV edited by H. WALTHER and K.W. ROTHE, Springer-
Verlag, New-York
- {34} J.D. KNOX and Y.H. SAO
Appl. Phys. Lett. 16, 129 (1970)
- {35} R.L. BARGER and J.L. HALL
Phy. Rev. Lett., vol. 22 (1969)
- {36} E. ARIMONDO, P. GLORIEUX and T. OKA
Phy. Rev. Lett., (avril 1978)
- {37} E. ARIMONDO, J.G. BAKER, P. GLORIEUX, T. OKA and J. SAKAI
J. of Mol. Spect., vol. 82, n° 1 (1980)
- {38} W.E. LAMB Jr
Phy. Rev., 134A, 1429 (1964)

- {39} M. OUHAYOUN
Thèse de doctorat, Paris 8e (1979)
- {40} K. UEHARA and K. SHIMODA
J. of Appl. Phys., 10, 460 (1971) and 10, 623 (1971)
- {41} V.S. LETOKHOV and V.P. CHEBOTAYEV
Non Linear Laser Spectroscopy, Springer-Verlag, New York (1977)
- {42} C.H. TOWNES and A.C. SCHALOW
Microwave Spectroscopie, Mc Graw-Hill, (1955)
- {43} G. GRANER
A paraître
- {44} J. DEMAISON, A. DUBRULLE, D. BOUCHER and J. BURIE
J. of Chem. Phys., vol. 67, n° 1 (1977)
- {45} B. DUTERAGE, D. BOUCHER, J. BURIE, J. DEMAISON and A. DUBRULLE
C.R. Acad. Sc. Paris, tome 284, (1977)
- {46} T.E. SULLIVAN and L. FRENKEL
J. of Mol. Spect., vol. 39, 185 (1971)
- {47} Y. MORINO and C. HIROSE
J. of Mol. Spect., vol. 24, 204 (1967)
- {48} F. HERLEMONT
Communication personnelle
- {49} J. DEMAISON
Communication personnelle

- {50} E.W. JONES, R.J.L. POPPLEWELL and H.W. THOMPSON
Spectrochimica acta, vol. 22, 647 (1966)
- {51} T.Y. CHANG and J.D. MCGEE
J. of Quantum Electron, vol. 12, 62 (1976)
- {52} F.R. PETERSEN, D.G. McDONALD, J.D. CUPP and B.L. DANIELSON
In Laser Spectroscopy edited by G. BREWER and A. MOORADIAN
- {53} F. HERLEMONT, J. THIBAUT and J. LEMAIRE
J. of Mol. Spect., vol. 61, 138 (1976)
- {54} T.H. EDWARDS and S. BRODERSEN
J. of Mol. Spect., 56, 376 (1975)
- {55} W.J.O. THOMAS, J.T. COX and W. GORDY
J. of Chem. Phys., vol. 22, 1718 (1954)
- {56} C. BETRANCOURT-STIRNEMANN, G. GRANER and G. GUELACHVILY
J. of Mol. Spect., vol. 51, 216 (1974)
- {57} N. BENSARI-ZIZI
Thèse de 3ème cycle, Orsay (1973)
- {58} G. TARRAGO
Cahiers de physique, 789 II (1957)
- {59} D. DANGOISSE
Thèse de doctorat, Lille (1980)

