UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE 50376 N° d'ordre 491 1980 164 164

# THESE

#### présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le grade de

#### DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Didier DANGOISSE

# LASERS MOLECULAIRES OPTIQUEMENT POMPES

# APPLICATION A LA SPECTROSCOPIE SUBMILLIMETRIQUE



Souterue le 26 September 1991

sion d'examen

Membres du Jury

Président	:	М	人名马克尔 包括	iversité de Lille I
Rapporteurs	:	Μ.	DYMANUS	Professeur, Université de Nimègue (Pays-Bas)
		М.	GRANER	Directeur de Recherches au CNRS
				Université de Paris-Sud
		Μ.	BELLET	Professeur, Université de Lille I
Examinateurs	:	М.	DECOMPS	Professeur, Université de Paris-Nord
		М.	DELHAYE	Directeur de Recherches au CNRS
				Université de Lille I
		М.	GLORIEUX	Professeur, Université de Lille I
		М.	LEMAIRE	Professeur, Université de Lille I

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 plus profonde gratitude.

J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur le Professeur BELLET qui a permis, dirigé ce travail et en a suivi les différentes phases avec intérêt.

Je remercie très vivement Monsieur le Professeur DYMANUS de l'Université de Nimègue ainsi que Monsieur GRANER, Directeur de Recherches au C.N.R.S. pour l'honneur qu'ils me font en acceptant de juger ce travail.

Je remercie également Monsieur le Professeur DECOMPS ainsi que Monsieur DELHAYE, Directeur de Recherches au C.N.R.S. d'avoir accepté de se joindre au Jury pour examiner ce travail.

Monsieur Jean LEMAIRE et Monsieur Pierre GLORIEUX, Professeurs à l'Université de Lille I, m'ont apporté une aide précieuse par leur collaboration amicale et critique lors de nombreuses discussions et je leur exprime ici toute ma reconnaissance. Mes remerciements vont également aux membres du laboratoire et en particulier à Alain DELDALLE, Nicole MONNANTEUIL, Edmond WILLEMOT et Jean Claude DEPANNEMAECKER pour l'aide précieuse qu'ils m'ont apportée durant la réalisation de ce travail et l'amitié qu'ils m'ont témoignée.

Je voudrais également que l'ensemble des techniciens du laboratoire et de l'U.E.R. de Physique Fondamentale trouvent ici l'expression de mes remerciements pour leur contribution à la réalisation de ce travail.

Madame NGUYEN, avec beaucoup de compétence, a apporté le plus grand soin à la dactylographie de ce mémoire, Monsieur RAFFAUD s'est chargé de l'illustrer et le Personnel du service de Polycopie de l'U.E.R. en a assuré la reproduction. C'est avec plaisir que je leur adresse un amical remerciement.

# Jable des matières

Page

Introduction		1
<u>Chapitre I</u> : P submil	Principe de fonctionnement des lasers limétriques	
I. Sources subm	nillimétriques	8
II. Généralités	sur l'interaction molécules-rayonnement	10
II.1.	Introduction	10
II.2.	Probabilité ou taux de transition	13
II.3.	Elargissement des transitions	14
	II.3.1 largeur naturelle	14
	II.3.2 largeur Doppler	14
	II.3.3 élargissement collisionnel	16
	II.3.4 élargissement par saturation	16
	II.3.5 probabilité de transition	18
II.4.	Principe de fonctionnement du laser	19
	II.4.1 coefficient d'amplification	19
	II.4.2 condition d'oscillation	20
	II.4.3 phénomènes de saturation	21

III. Principe de fonctionnement du laser SMM optiquement pompé 23

•

### Chapitre II : Dispositif expérimental et métrologie submillimétrique

I. Le laser submillimétrique	60
I.1. Schéma général de l'installation	60
I.2. Le laser de pompe	60
I.3. La cavité SMM	63
I.3.1 rappels théoriques	64
I.3.2 description de la cavité	70
I.3.3 caractéristiques de la cavité	75
I.3.4 puissance de sortie et stabilité du laser	
SMM	77
I.4. Système optique et alignement de l'ensemble	81
II. Détection et mesure de fréquence des émissions SMM	83
II.1. Les détecteurs	83
II.2. Méthodes de mesure de la longueur d'onde et	
de la polarisation du rayonnement SMM	89
II.3. Méthode de mesure des fréquences des émissions	
SMM	92
II.4. Recherche des émissions secondaires	97
III. Résultats expérimentaux	102
III.1. HCOOH	102
III.2. HDCO, D <sub>2</sub> CO	105
III.3. 0 <sub>3</sub>	107
III.4. (H <sub>2</sub> CO) <sub>3</sub>	107
III.5. CH <sub>3</sub> Br	109

# <u>Chapitre III</u> : Identification des émissions continues de lasers moléculaires optiquement pompés

I. Rappels théoriques et calcul des niveaux d'énergie 116 I.1. Calcul des niveaux d'énergie d'une molécule de type toupie asymétrique 116

I.1.1 introduction	116
I.1.2 hamiltonien rotationnel pour les états	
non résonnants	119
I.1.3 hamiltonien dans le cas d'états vibration-	
nels couplés par une résonance de Coriolis	123
I.2. Polarisation du rayonnement SMM émis	128
I.2.1 règles de sélection	128
I.2.2 polarisation	132
I.3. Exploitation numérique	137
II. L'acide formique	141
II.1. H <sup>12</sup> COOH	141
II.1.1 introduction	141
II.1.2 rappel des résultats infrarouges	142
II.1.3 rappel des résultats microondes	144
II.1.4 techniques d'identification et résultats	146
II.1.5 discussion	159
II.1.6 conclusion	161
II.2. H <sup>13</sup> COOH	163
II.2.1 introduction	163
II.2.2 rappel des résultats microondes	164
II.2.3 rappel des résultats infrarouges	164
II.2.4 techniques d'identification et résultats	165
II.2.5 conclusion	173
II.3. Cas des substitutions isotopiques HCOOD, DCOOH,	
DCOOD	174
III. Le formaldéhyde	175
III.1. Introduction	175
III.2. Rappel des résultats infrarouges	176
III.3. Rappel des résultats microondes	178
III.4. Méthodes d'identification et résultats	178
III.5. Conclusion	187

IV. L'ozone	188
IV.1. Introduction	188
IV.2. Rappels des résultats microondes et infrarouges	189
IV.3. Résultats et discussion	190
V. Le trioxane	195
V.1. Introduction	195
V.2. Calcul des niveaux d'énergie	198
V.3. Identification des émissions lasers	200
V.4. Détermination graphique du centre de bande de $v_{s}$	209
V.5. Conclusion	211
VI. Conclusion	213
<u>Chapitre IV</u> : Double résonance dans un milieu laser optiquemer	it pompé
	010
1. Situation du probleme	218
II. Cas du champ faible	220
II.1. Description du dispositif expérimental	220
II.2. Modèle théorique	222
II.2.1 cas de l'émission ayant un niveau commun	
avec la transition infrarouge de pompe	224
II.2.2 cas de l'émission secondaire	231
II.2.3 autres possibilités de faire varier le	
niveau de sortie du laser	235
II.3. Résultats expérimentaux et discussion	236
II.3.1 émission (a)	. 237
II.3.2 émission (b)	239
III. Cas du champ fort	
	240

III.2. Résultats expérimentaux 243

III.2.1 expériences sur l'émission à 331 µm

de HDCO. Vérification de l'attribution 243

III.2.2	expériences sur l'émission à 733 μm			
	de D <sub>2</sub> CO. Expériences à fréquence RF			
	balayée	245		
III.2.3	expériences sur l'émission à 733 um			
	de D <sub>2</sub> CO. Effet Autler-Townes sur le			
	mode de l'émission	246		
III.3. Analyse	théorique	249		
III.3.1	établissement du modèle	250		
III.3.2	états propres de la molécule "habillée	"251		
III.3.3	interaction de la molécule "habillée"			
	avec les champs IR et SMM	253		
III.3.4	calcul de la polarisation	258		
III.4. Discussi	on	266		
IV. Utilisation de la double résonance 267				

Conclusion

Annexe

Bibliographie

283

279

273

#### Introduction

Dans le domaine millimétrique, des sources monochromatiques, puissantes, modulables en amplitude et en fréquence, sont utilisées depuis de nombreuses années pour l'étude de la structure des molécules et des problèmes de transfert de l'énergie.

A partir de 1960, les lasers à décharge sont apparus dans le domaine visible et infrarouge puis dans l'infrarouge lointain (laser à HCN, H<sub>2</sub>O, SO<sub>2</sub>, etc...). Cependant, le nombre de molécules utilisables dans les lasers submillimétriques à décharge est très réduit ainsi que le nombre d'émissions recensées jusqu'à ce jour.

L'étude des lasers submillimétriques connut un regain d'intérêt à partir de 1970 avec l'apparition des premiers lasers optiquement pompés. Ces lasers sont à l'origine de plusieurs milliers d'émissions qui ont été observées à partir d'une trentaine de molécules possédant de trois à douze atomes.

Des modèles classiques et semi-classiques ont été élaborés pour permettre une meilleure compréhension de leur principe de fonctionnement. De nombreux auteurs ont apporté leur contribution à ce sujet. Leurs travaux ont permis en outre d'optimiser les paramètres des différents types de cavité choisis pour le laser.

Le développement de ces lasers a de plus bénéficié d'innovations technologiques importantes qui ont conduit à la fabrication de coupleurs infrarouges et submillimétriques très utiles pour ce type de source et à la mise au point des diodes Schottky pour les hautes fréquences.

Le premier chapitre est consacré au rappel des principes généraux de fonctionnement des lasers submillimétriques et aux développements technologiques qui en découlent.

Pour bien comprendre le fonctionnement d'un laser optiquement pompé, il est nécessaire d'identifier les niveaux d'énergie moléculaires mis en jeu dans les processus d'absorption et d'émission du rayonnement électromagnétique, c'est un des objectifs que nous nous sommes fixés en utilisant les données spectroscopiques fournies par le laser sur son milieu moléculaire. Cette source est en effet à l'origine d'une nouvelle forme de spectroscopie d'émission des états vibrationnels excités difficilement accessibles en spectroscopie hertzienne, que nous allons présenter ici.

Dans ce but, un laser submillimétrique optiquement pompé par un laser à  $CO_2$  a donc été construit dans le laboratoire. Il possède une très large gamme d'utilisation et des émissions ont ainsi pu être mises en évidence entre 50 µm et plus de 2 mm . La réalisation expérimentale est décrite dans le chapitre II où nous mettons l'accent sur le développement de la mesure des fréquences par battement de l'émission submillimétrique avec les harmoniques d'une source millimétrique. Cette technique permet d'obtenir une précision de mesure voisine de celle couramment atteinte dans le domaine microonde.

2

Pour tirer profit des mesures de fréquence des émissions submillimétriques et des transitions infrarouges associées, il est souvent nécessaire d'avoir une connaissance préalable des spectres de rotation pure et de rotation-vibration de la molécule. C'est pourquoi nous nous sommes intéressés à des molécules déjà étudiées dans notre laboratoire.

Après avoir rappelé les méthodes de calcul des niveaux d'énergie, nous exposerons au chapitre III les résultats obtenus concernant l'identification des émissions continues observées avec les lasers à acide formique, formaldéhyde, ozone et trioxane.

L'identification des émissions submillimétriques est basée essentiellement sur des méthodes graphiques ou des calculs de niveaux d'énergie. Il est parfois nécessaire d'apporter des vérifications expérimentales pour confirmer la validité des calculs.

Dans le chapitre IV, sont décrites des expériences de double résonance infrarouge-microonde et infrarouge-radiofréquence à l'intérieur de la cavité du laser submillimétrique. Elles sont utiles non seulement pour confirmer l'attribution des transitions, mais aussi pour favoriser une connaissance plus approfondie du fonctionnement des lasers optiquement pompés.

Enfin, nous mettrons l'accent sur l'intérêt de telles expériences pour la génération de nouvelles émissions et la modulation en amplitude de la puissance de sortie du laser.

3

4

.

# CHAPJJRE I

\* \* \*

Principe de fonctionnement

des

lasers submit

submillimétriques

6

.

.

-

.

Après un bref aperçu sur les sources disponibles dans le domaine submillimétrique (SMM), nous rappelerons les notions essentielles pour expliquer le fonctionnement du laser SMM optiquement pompé mis au point pour la première fois par Chang et Bridges en 1970.

Nous étudierons ensuite la dépendance du gain de ce type de laser en fonction desparamètres moléculaires. Les conséquences qui en découlent ont permis aux expérimentateurs d'en améliorer la technologie : les réalisations les plus originales seront rapidement décrites à la fin du chapitre.

#### I - SOURCES SUBMILLIMETRIQUES

On limite habituellement la région SMM à l'intervalle (100  $\mu$ m - 1 mm). Elle relie l'infrarouge aux microondes et est restée longtemps inexplorée à cause du manque de détecteurs sensibles et de la puissance insuffisante des sources. L'extension des techniques microondes dans le domaine SMM et la découverte des lasers moléculaires ont permis de combler le "trou" qui existait entre l'infrarouge et les microondes.

Dans le domaine microonde, des sources puissantes, modulables en fréquence et en amplitude permettent l'étude de la structure et des propriétés des molécules ainsi que des problèmes liés au transfert de l'énergie et à l'interaction molécule-rayonnement.

A cause du manque de sources disponibles, la longueur d'onde 1 mm est restée longtemps une barrière difficile à franchir. Gordy [G 1] fut le premier à faire de la spectroscopie SMM par multiplication de fréquence en 1964. Il fut suivi par de nombreux expérimentateurs, notamment dans notre laboratoire où ont été effectuées des études des états fondamentaux et excités de différentes molécules jusqu'à 400 GHz.

Actuellement, nous assistons au développement de sources SMM telles que les carcinotrons utilisés par A.F. Krupnov [K 1] jusqu'à 1500 GHz.

Depuis la mise au point du laser optique par Maiman en 1960 [M 1] et la réalisation du premier laser à gaz par Javan [J 1], l'ensemble des lasers couvre un grand domaine de fréquence s'étendant sans cesse. L'extension dans le domaine SMM des techniques utilisées avec le laser He-Ne (28 µm et 133 µm) ou avec le laser à CO<sub>2</sub> a rendu possible la construction de lasers SMM à décharge. Il n'y a que quelques molécules :  $H_2O$ , HCN,  $H_2S$ , OCS, SO<sub>2</sub>, HF, HCl, HBr, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>CO et certaines de leurs substitutions isotopiques pour lesquelles un effet laser SMM a été obtenu par décharge électrique. L'excitation n'est pas sélective en ce sens que tous les niveaux rotationnels d'un état excité sont peuplés et il faut donc une relaxation sélective pour produire une inversion de population [C2, C3]. Celle-ci est obtenue dans certains cas puisque le mode d'une vibration de pliage angulaire relaxe plus vite que celui d'une vibration de valence [C 2].

De plus, les niveaux d'énergie d'où partent ces transitions sont presque toujours associés à des perturbations entre niveaux vibrationnels (résonance de Fermi ou de Coriolis) [S2]. Il en résulte que la probabilité de transition entre certains niveaux rovibrationnels se trouve renforcée.

Ceci conduit néanmoins généralement à des lasers SMM ayant un faible gain et une puissance de sortie limitée même avec de longs résonateurs. Par exemple, contrairement au laser à  $CO_2$ , dont le rendement expérimental est très élevé (22 %), les lasers à HCN ont en régime continu des rendements de l'ordre de  $10^3$  fois plus faibles que le rendement théorique maximal qui serait d'environ 1 %.

D'autres techniques ont été mises à profit pour obtenir un rayonnement SMM accordable en fréquence : le mélange de deux rayonnements sur un élément non linéaire(diode à pointe ou diode Schottky) engendre un rayonnement à la somme et à la différence des fréquences.

Des travaux ont été effectués à partir d'un laser à HCN (337 µm) et d'un klystron [J 2, B 5]. Dans les premières tentatives les signaux étaient trop faibles pour des applications spectroscopiques ou difficiles à séparer du signal le plus intense à la fréquence du laser.

9

Un essai récent [B 6] a permis des études spectroscopiques de  $H_2S$  et  $SO_2$  entre 800 et 1000 GHz avec une puissance de l'ordre de 0,1  $\mu$ W à partir d'un laser à HCN de quelques dizaines de mW.

Notons que ce type de mélange de fréquences avait été réalisé antérieurement à partir d'un laser à  $CO_2$  [B 4] à 10 µm.

Un certain nombre de difficultés technologiques subsistent en ce qui concerne la propagation des ondes dans cette zone où les techniques de propagation optique ou guidée ne sont pas facilement transposables.

Le développement de semi-conducteurs, diodes MOM (métal-oxydemétal), jonctions de faibles surfaces,permet la détection et la génération de fréquences SMM. L'apparition des diodes Schottky pouvant être utilisées jusqu'à 4 THz est liée au développement des techniques photolithographiques.

### II - GENERALITES SUR L'INTERACTION MOLECULES - RAYONNEMENT

Ce paragraphe est essentiellement destiné à introduire les notations utilisées ultérieurement.

#### II.1 - Introduction

On considérera un gaz dans une enceinte contenant un rayonnement de fréquence v, le tout en équilibre thermique à la température T. Les populations suivent la loi de Boltzmann et la densité d'énergie du champ électromagnétique est donnée par la loi de Planck. Les molécules seront supposées n'avoir que deux états  $|1\rangle$  et  $|2\rangle$ d'énergie  $E_1$  et  $E_2$  ( $E_2 - E_1 = hv$ ).

10



Figure I-1

L'interaction entre le champ et une molécule fait intervenir trois processus :

#### l'absorption :

Les molécules peuvent passer de l'état |1> à l'état |2> en absorbant un photon d'énergie hv . Pendant le temps dt le nombre  $\mathrm{N}_2$ de molécules par unité de volume dans l'état |2> varie de :

$$(dN_2)_{abs} = N_1 \rho(v) B_{12} dt$$

Dans cette expression :

- ρ(ν) Β<sub>12</sub> représente la probabilité d'absorption (ou taux de transition ) par unité de temps.
- $\rho(v)$ est la densité d'énergie par unité de volume et par intervalle de fréquence.
- B<sub>12</sub> est le coefficient d'Einstein relatif à l'absorption.
- N<sub>1</sub> est le nombre de molécules par unité de volume (ou densité de molécules) dans l'état |1>.

#### l'émission spontanée :

Une molécule dans l'état |2> peut atteindre l'état |1> par émission spontanée de rayonnement La variation de la densité de molécules pendant le temps dt est :

$$(d N_2)_{em \text{ spont}} = -N_2 A_{21} dt$$

# A<sub>21</sub> représente la probabilité par unité de temps, elle ne dépend pas du champ.

*l'émission induite* : Sous l'action du champ de rayonnement présent dans le milieu, une molécule de l'état |2> peut descendre vers l'état |1>, et la variation du nombre de molécules prend la forme :

$$(d N_2)_{\text{em induite}} = -N_2 B_{21} \rho(v) dt$$

où :

B<sub>21</sub> représente le coefficient d'Einstein associé à l'émission induite.

Si le système est en équilibre, les densités de population de  $|1\rangle$  et  $|2\rangle$  demeurent constantes :

$$(d N_2)_{abs} + (d N_2)_{em spont} + (d N_2)_{em induite} = 0$$

et ainsi :

$$\begin{split} N_1 & \rho(\nu) \ B_{12} &= \ N_2 \ \left[ \ A_{21} + B_{21} \ \rho(\nu) \ \right] \\ & N_1 \quad \text{et} \quad N_2 \quad \text{étant déterminés} \quad \text{par} \quad \text{la loi de} \\ & \text{Boltzmann,l'identification de l'expression de la densité} \quad \rho(\nu) \quad \text{déduite} \\ & \text{de cette relation avec celle donnée par la loi de Planck conduit à poser :} \end{split}$$

$$B_{12} = B_{21}$$
  
 $A_{21} = B_{21} \ 8 \ \pi h \ \frac{v^3}{c^3}$ 

Les états  $|1\rangle$  et  $|2\rangle$  entre lesquels s'effectuent les transitions sont en général dégénérés et sont considérés respectivement comme la superposition de  $g_1$  et  $g_2$  sous-niveaux de même énergie. Les relations ci-dessus sont valables pour chaque couple de sous-niveaux |1,m> et |2,m> compatible avec les règles de sélection et on montre facilement que dans ce cas :

$$B_{12} = B_{21} \frac{g_2}{g_1}$$

#### II.2 Probabilité ou taux de transition

La probabilité d'émission induite (ou taux de transition) d'un photon d'énergie hv par une molécule dans l'état |2> s'exprime par :

$$(W_{21})_{\text{ind}} = B_{21} \rho(v) = \frac{c^{3}A_{21}}{8\pi hv^{3}} \rho(v)$$

L'expression de W<sub>21</sub> peut être écrite en terme de flux d'énergie :

$$(W_{21})_{\text{ind}} = \frac{c^3 A_{21} \rho(\nu)}{8 \Pi h \nu^3} = \frac{A_{21} c^2 I(\nu)}{8 \Pi h \nu^3}$$

où  $I(v) = c\rho(v)$  représente la puissance incidente ou flux d'énergie (unité : J.s<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup>).

Si on se limite à une interaction moléculaire de type dipolaire électrique, le traitement quantique de l'interaction molécule-rayonnement permet d'exprimer cette probabilité en fonction des paramètres moléculaires :

$$(W_{21})_{\text{ind}} = \frac{8\pi^{3}\rho(\nu)}{3h^{2}(4\pi\epsilon_{0})} | <2| \dot{\mu} | 1>|^{2}$$

où  $\mu$  représente le dipole électrique de la molécule. Les coefficients d'Einstein s'en déduisent aisément :

$$B_{21} = \frac{8\pi^{3}}{3h^{2}(4\pi\varepsilon_{0})} | <2 | \dot{\mu} | 1> |^{2}$$

$$A_{21} = \frac{64 \ \Pi^{4}}{3h(4 \Pi \varepsilon_{0})} \cdot \frac{\nu^{3}}{c^{3}} |<2| \overrightarrow{\mu} |1>|^{2}$$

#### II.3 Elargissement des transitions

Nous nous intéresserons dans ce paragraphe aux différents types d'élargissement des transitions moléculaires dans le but d'en déterminer les ordres de grandeur dans le cas des lasers SMM pompés en régime continu par un laser à  $CO_2$  (voir Tableau I.1). La longueur d'onde du rayonnement émis est le plus souvent située entre 100 µm et 2 mm. La pression dans la cavité du laser est généralement comprise entre 10 et 200 m Torr . Il existe deux catégories d'élargissements :

- élargissements homogènes : la fréquence centrale de la transition est la même pour toutes les molécules (largeur naturelle, élargissement collisionnel et élargissement par saturation en champ de rayonnement homogène, etc)
- élargissements inhomogènes : dûs à des effets qui n'affectent pas les différentes molécules de la même façon. Il en résulte un étalement de la fréquence centrale de la transition (effet Doppler, etc).

#### II.3.1. la largeur naturelle

Elle est liée à la probabilité d'émission spontanée qui limite la durée de vie des molécules et pourra être négligée dans le domaine SMM (voir tableau I.1).

#### II.3.2 la largeur Doppler

Le gaz est supposé en équilibre thermodynamique. Chaque molécule est en mouvement et un rayonnement de fréquence v interagit avec les molécules ayant une vitesse v suivant la direction de propagation du rayonnement si l'égalité suivante est vérifiée :

$$v = v_0 \left(1 - \frac{v}{c}\right)$$

 $v_{o}$  = fréquence centrale de la transition.

A l'équilibre thermodynamique, la loi de distribution des vitesses de Maxwell-Boltzmann donne la probabilité pour une molécule d'avoir sa composante de vitesse v comprise entre v et v + dv :

$$f(v) = \frac{1}{\sqrt{\pi} u} e^{-\frac{v^2}{u^2}}$$

avec

$$u = \sqrt{\frac{2RT}{M}}$$
 : vitesse la plus probable

R = constante des gaz parfaits
T = température en K
...
M = masse molaire

La forme de raie normalisée s'en déduit sous la forme d'une Gaussienne :

$$f(v) = \frac{1}{\Delta v_{D}} \sqrt{\frac{\text{Log 2}}{\Pi}} e^{-\frac{\text{Log 2}}{\Delta v_{D}^{2}} \cdot (v - v_{O})^{2}}$$

Dans cette expression  $\Delta \nu_{\rm D}$  est la demi-largeur à mi-hauteur de la transition qui s'exprime par :

$$\frac{\Delta v_{D}}{v_{O}} = \sqrt{\frac{2RTLog 2}{Mc^{2}}} = 3,57 \cdot 10^{-7} \sqrt{\frac{T}{M}}$$

et  $v_{o}$  est la fréquence centrale de la transition.

A titre d'exemple, à température ambiante, l'ordre de grandeur de  $\frac{D}{v}$  est de :

15

Δv

1 KHz / GHz	pour	$D_2CO$ (M = 32)
0.9 KHz/GHz	pour	HCOOH $(M = 48)$
0.6 KHz/GHz	pour	$(H_2CO)_3$ (M = 90)

#### II.3.3. Elargissement collisionnel

Les raies élargies par pression ont une forme de raie définie par :

$$f(v) = \frac{\Delta v}{\pi \left[ (v - v_0)^2 + (\Delta v)^2 \right]}$$

où 
$$\Delta v = \frac{1}{2 \Pi \tau}$$
 est la demi-largeur à mi-hauteur

 $\tau$  est le temps moyen entre deux chocs successifs.

Dans un gaz à basse pression et à température constante, l'élargissement dû aux collisions moléculaires est proportionnel à la pression :

$$\Delta v = C P$$

C est une constante caractéristique de chaque transition moléculaire, une valeur peut en être déterminée expérimentalement ou être calculée. Elle vaut de 10 à 20 MHz/Torr pour la plupart des molécules couramment utilisées dans les lasers SMM.

Dans ce qui précède, nous n'avons tenu compte que des collisions intermoléculaires. La contribution des chocs molécules parois à l'élargissement des raies peut être calculée par la théorie cinétique des gaz. Elle ne devient importante que si le libre parcours moyen des molécules est de l'ordre de grandeur des dimensions de la cellule. Nous discuterons de son importance dans les lasers SMM au paragraphe III.2.

#### II.3.4 Clargissement par saturation

Un traitement semi - classique de l'interaction molécule rayonnement permet de montrer que pour un système à deux niveaux, l'élargissement par saturation fait partie des élargissements homogènes et que la demilargeur à mi-hauteur de la transition s'exprime par :

$$\Delta v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{1}{\tau^2} + x^2}$$

avec :

$$x^{2} = \frac{4}{\overline{n}^{2}} | \langle 2 | \ddot{\mu} | 1 \rangle |^{2} E^{2}$$

(E est l'amplitude du champ électrique de l'onde).

L'élargissement en régime saturé est fonction de la pression, de l'élément de matrice de transition et de l'intensité du rayonnement. Il faut donc l'examiner dans chaque cas particulier.

## TABLEAU I-1

Comparaison de la contribution de différents types d'élargissement des

transitions

Δν demi-largeur à mi-hauteur						
Fréquence de la	Largeur	Largeur	Elargissement collisionne (MHz) (3)		collisionnel	
transition	naturelle (1)	Doppler (2)			(3)	
(GHz)	(MHz)	(MHz)	P=10mTorr	50mTorr	100mTorr	
	_					
300	5.10-1	0,27				
1000	1,9. 10 <sup>-5</sup>	0,9	0,2	1	2	
3000	5.10 <sup>-4</sup>	2,7				
30000	5.10 <sup>-1</sup>	27				
			ł			

(1) calculé pour  $\mu = 0, 10$ 

- (2) molécule HCOOH (M = 48)
- (3) calculé sur la base de 20 MHz/Torr (laser SMM à  $CH_3F$ )

#### II.3.5 Probabilité de transition

Il y aura émission induite ou absorption si la fréquence du rayonnement de densité  $\rho(v)$  se situe à l'intérieur du profil de raie :

La probabilité de transition s'exprime par :

$$(W_{21})_{ind} = c^2 \frac{I(v) A_{21}}{8 \Pi h v^3} f(v)$$

où la fonction f (v) est normée à l'unité.

Nous allons discuter la forme de f(v) dans le cas des transitions IR et SMM :

- Les élargissements Doppler et collisionnels des transitions SMM sont souvent du même ordre de grandeur. Néanmoins, dans les théories du laser SMM, pour les longueurs d'onde supérieures à 300  $\mu$ m, on ne tient souvent compte que de l'élargissement homogène dans le but de simplifier les modèles, f(v) est alors la Lorentzienne définie plus haut.

- Dans le cas de la transition IR de pompe où l'élargissement Doppler l'emporte sur toutes les autres causes d'élargissement  $(\Delta v_{\text{Doppler}} >> \Delta v_{\text{Homogène}})$  on peut considérer que le champ de fréquence v n'interagit qu'avec les molécules de "vitesse v". La fonction f(v)est alors une Lorentzienne dont la fréquence centrale correspond à la fréquence de résonance des molécules de composante de vitesse v selon la direction de propagation du champ. Pour les molécules de cette classe de vitesse, on aura :

$$\mathbf{f}(\mathbf{v}) = \frac{\Delta v_{\mathrm{H}}}{\Pi \left[ \left( v - v_{\mathrm{O}} \left( 1 - \frac{v}{c} \right) \right)^{2} + \Delta v_{\mathrm{H}}^{2} \right]}$$

Δν<sub>H</sub> représente l'élargissement homogène.

#### II.4 Principe de fonctionnement du laser

Considérons un rayonnement non polarisé, de fréquence v irradiant un volume unité contenant N molécules toujours assimilées à des systèmes à 2 niveaux d'énergie  $E_1$  et  $E_2$  en état d'inversion de population.

### II.4.1 Coefficient d'amplification

La variation du flux d'énergie I(v) du champ électromagnétique après avoir traversé une épaisseur dz de gaz, due aux interactions stimulées (absorption et émission) est :

$$\frac{d I(v)}{dz} = (N_2 W_{21} - N_1 W_{12}) hv = \Delta N \frac{c^2 A_{21}}{8 \Pi v^2} I(v) f(v)$$

où nous avons posé

$$\Delta N = N_2 - N_1 \frac{g_2}{g_1}$$

L'intégration donne :

$$I(v) = I_O(v) e^{\alpha(v)Z}$$

Dans cette expression :

$$\alpha(\nu) = \frac{1}{I(\nu)} \frac{dI(\nu)}{dz} = \Delta N \frac{c^2 A_{21}}{8 \pi v^2} f(\nu)$$

est le coefficient d'amplification et la quantité  $\Delta N > 0$  est appelée densité d'inversion de population, (exprimée en m<sup>-3</sup>).

 $\alpha(\nu)$  peut également se mettre sous la forme :

$$\alpha(\nu) = \Delta N \frac{8 \pi \nu^{3}}{3 h c (4 \pi \varepsilon_{O})} f(\nu) | \langle 2 | \dot{\mu} | 1 \rangle |^{2}$$

#### II.4.2 Condition d'oscillation

Nous venons d'indiquer que l'intensité du rayonnement croît et varie en fonction de z comme :

Si ce milieu est placé dans un résonateur et que le gain est suffisant pour compenser les pertes de la cavité, l'intensité du rayonnement augmente en fonction du temps et une oscillation à la fréquence de résonance de la cavité prend naissance.

On supposera qu'un seul mode de la cavité interagit avec le milieu.

Le coefficient de qualité est défini de la façon suivante :

$$Q = \omega \times \frac{\text{énergie emmagasinée dans un mode}}{\text{énergie perdue dans le mode / unité de temps}}$$

et peut être écrit :

$$Q = \omega \tau_c$$

où  $\tau_c$  représente la constante de temps d'amortissement du rayonnement associé à un mode de la cavité [Y 1].

$$\tau_{\rm C} = \frac{1}{\alpha' c}$$

où c est la vitesse de propagation dans la cavité (c<sub>n</sub>),

a' correspond aux pertes en intensité par passage du rayonnement dans la cavité.

La condition pour qu'une oscillation stable s'établisse est que le gain du milieu amplificateur soit égal aux pertes de la cavité.

Si le gain du milieu augmente, le point de fonctionnement du système se déplace vers un nouvel état d'équilibre associé à une valeur accrue de l'énergie d'oscillation contenue dans la cavité et donc de l'énergie couplée vers l'extérieur.

En régime stationnaire, l'accroissement d'énergie pendant le temps dt est égal aux pertes d'énergie pendant le même temps :

$$\left(\frac{d}{dt} I(v)\right)_{\text{pertes}} = -\frac{I(v)}{\tau}_{c}$$
$$\left(\frac{d}{dt} I(v)\right)_{\text{gain}} = c \alpha(v) I(v)$$

Lorsque le gain augmente, une oscillation stable apparaît tout d'abord lorsque la cavité est accordée sur la fréquence  $v = v_0$  et :

$$\Delta N = \frac{8 \pi v^2}{c^2 f(v_0) A_{21} \tau_c}$$

#### II.4.3 Phénomènes de saturation

L'intensité du rayonnement dans le milieu laser a toujours une valeur finie et les phénomènes de saturation sont d'une importance fondamentale dans de nombreux lasers à gaz.

Selon l'importance prise par les collisions moléculaires et l'effet Doppler dans le fonctionnement du laser, la saturation du gain prend une forme différente.

Cette saturation est due au fait que l'onde incidente crée de par son amplification des retombées importantes de  $|2\rangle$  vers  $|1\rangle$  et la quantité  $\Delta N$  est inférieure à sa valeur en champ nul.

#### Cas d'un élargissement homogène

Il est alors possible de montrer que le gain se met sous la forme [R 1]

$$\alpha(v) = \frac{\alpha_{0}(v)}{1 + \frac{I(v)}{I_{sat}(v)}}$$

où :  $\alpha_0(\nu)$  est le gain en champ nul (cas des signaux faibles :  $I(\nu) \simeq 0$  et  $\Delta N \simeq \Delta N^0$ ),

I (v) représente le paramètre de saturation égale à la valeur de I(v) pour laquelle 
$$\alpha(v) = \frac{\alpha_Q(v)}{2}$$

Ce type de saturation affecte le gain du laser SMM dans tous les cas où l'on peut négliger l'effet Doppler.

#### Cas d'un élargissement inhomogène

La saturation du gain apparaît à plus forte intensité dans le cas d'un élargissement inhomogène. Le gain peut s'écrire sous la forme  $[R \ 1 - H \ 2]$  :

$$\alpha(v) = \alpha_0(v) (1 + \frac{I(v)}{I_{sat}(v)})^{-\frac{1}{2}}$$

C'est également ainsi qu'évolue le coefficient d'absorption de la transition rovibrationnelle de pompe dans un laser SMM [H 2] en régime continu.

#### III - PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT DU LASER SMM OPTIQUEMENT rome

Après des généralités sur le pompage optique des molécules, nous décrirons un modèle permettant d'expliquer le fonctionnement du laser SMM optiquement pompé en régime continu. Puis nous étudierons la dépendance du gain de ce laser en fonction des paramètres moléculaires et des rayonnements de pompe et SMM.

24

#### III.1 Introduction

Dans la suite, nous considérerons un gaz polaire dans une cavité, en équilibre thermique en l'absence de "pompage". Nous ne considérerons que deux états vibrationnels |V> et |V'> de ce gaz. |V> désignera l'état de plus basse énergie, en général l'état fondamental de vibration. Les états de rotation correspondants seront notés |V,i> et |V',j> .

Le gaz est irradié à l'aide du rayonnement infrarouge d'un laser à  $CO_2$  dont on utilise parfoisles bandes séquentielles [W 4, W 14], exceptionnellement d'un laser à N<sub>2</sub>O [Y 2], H<sub>2</sub>O ou HF [F 1].

Le pompage avec un laser à  $CO_2$  est le plus répandu à cause de ses caractéristiques de puissance et de stabilité et parce qu'un grand nombre de molécules ont des bandes fondamentales de vibration comprises entre 9 µm et 11 µm.



Figure I-2

Si la fréquence de la transition  $|V,3\rangle + |V',2\rangle$  permise par les règles de sélection, est voisine de celle du champ de "pompe", l'état  $|V',2\rangle$ se trouve peuplé sélectivement et une inversion de population apparaît entre les niveaux de rotation de l'état  $|V'\rangle$ . Si le gain du milieu est suffisant pour compenser les pertes du résonateur, une oscillation à la fréquence correspondant à la transition  $|V',2\rangle + |V',1\rangle$  également permise par les règles de sélection, peut prendre naissance dans la cavité.

Si la molécule possède un état de vibration  $|V"\rangle$  (figure I-2) tel que :

$$E_V < E_{V''} < E_{V'}$$

des transitions laser du type  $|V',2\rangle + |V'',1\rangle$  peuvent être mises en évidence. De telles transitions ont été observées dans

OCS, HBr,  $CF_4$ ,  $CF_3$  I, NOC $\ell$ , NH<sub>3</sub>,  $C_2H_4$ ,  $C_2D_2$ , SF<sub>6</sub> [F 2, F 3, G 2].

Ces émissions ont une longueur d'onde généralement de l'ordre de 15 à 20  $\mu m_{\circ}$ 

#### III.2 Description du modèle

L'obtention d'un effet laser dépend essentiellement de la possiblité de maintenir dans le milieu un état d'inversion de population. Par suite de divers échanges d'énergie le milieu tend à revenir à l'équilibre thermique. Ces échanges d'énergie sont occasionnés par les transitions radiatives, les collisions intermoléculaires et les collisions moléculaires sur les parois. Les temps de relaxation sont très différents selon les types de transfert.

Nous allons décrire le modèle permettant d'expliquer le fonctionnement du laser SMM optiquement pompé dû à J.R. Tucker [T 1]. Ce modèle est représenté schématiquement à la figure I-3.



Figure I-3 : Diagramme des niveaux d'énergie avec indication. des transitions mises en jeu dans le fonctionnement d'un laser SMM optiquement pompé

#### III.2.1 niveaux d'énergie

Nous introduirons les notations suivantes :

\*  $n_i(v) dv$  représente la densité de molécules "de vitesse v" dans le niveau rotationnel i (dont la composante de vitesse selon la direction de propagation du rayonnement IR dans la cavité SMM est comprise entre v et v + dv).

\*  $\int_{-\infty}^{+\infty} n_i(v) dv = N_i$  représente la densité totale de molécules dans le niveau i.

•  $N_{ij} = N_i - \frac{g_i}{g_j} N_j$ ,  $N_{ij}$  est la différence de population entre les deux niveaux i et j pondérée par la dégénérescence de ceux-ci.

En l'absence de pompage IR nous supposerons que seul l'état  $|\rm V>$  est peuplé. Soit  $\mathcal{N}_{\rm O}$  la densité moléculaire correspondante.

\* nombre de molécules par unité de volume et par bande de vitesses (unité m-4.s)

Les molécules sont soumises aux rayonnements IR et SMM résonnants, un état stationnaire s'établit avec les densités respectives  $\mathcal{N}_{V}$  et  $\mathcal{N}_{V}$ , dans les états |V> et |V'> :

$$\Sigma$$
 N<sub>i</sub> =  $\eta_V$   
Etat |V>

i

$$\Sigma$$
 N<sub>j</sub> =  $\eta_V$ , j Etat |V'>

$$\eta_{o} = \eta_{V} + \eta_{V}$$

Les  $N_i$  et  $N_j$  sont les densités de molécules des niveaux rovibrationnels.

Nous supposerons également qu'en présence de pompage, les collisions avec changement d'état rotationnel établissent un équilibre de Boltzmann parmi les niveaux rotationnels de chacun des états vibrationnels |V> et |V'>. Par contre, les niveaux rotationnels directement connectés par les champs IR et SMM ne sont pas en équilibre thermique avec les autres niveaux du même état de vibration.

Pour les niveaux de l'état |V'> non connectés par les champs :

$$m_i^e(v) dv = f_i \eta_V, f(v)$$

est la densité de molécules de "vitesse v" en présence d'un équilibre de Boltzmann.

$$\frac{N_{i}^{e}}{N_{j}^{e}} = \frac{f_{i}}{f_{j}} = \frac{g_{i}}{g_{j}} e^{-(\frac{E_{i}-E_{j}}{kT})}$$

où  $f_i = \frac{1}{Z} g_0 e^{-E_i/kT}$  est la probabilité relative d'occupation du niveau i dans un état vibrationnel donné et  $Z = \sum_i g_i e^{-E_i/kT}$  est la fonction de partition de ce même niveau de vibration.

f(v) est la fonction de distribution des vitesses de Maxwell-Boltzmann (voir II.3.2).

#### III.2.2 Champs de rayonnement

Les probabilités de transitions radiatives IR et SMM sont données par  $W_{\rm p}(v)$  et  $W_{\rm s}(v)$  :

₩<sub>p</sub>(v) représente la probabilité de transition |V,3> → |V',2> des molécules de "vitesse v" :

$$W_{p}(v) = \frac{c^{2} I^{p}(v) A_{23}}{8 \Pi h(v_{p}^{O})^{3}} \cdot \frac{\Delta v_{H}}{\Pi [\Delta v_{H}^{2} + (v_{p} - v_{p}^{O}(1 - \frac{v}{c}))^{2}]}$$

où

 $\begin{array}{l} \nu_p \quad \text{est la fréquence du rayonnement de pompe} \\ \nu_p^o \quad \text{est la fréquence centrale de la raie d'absorption} \\ \Delta\nu_H \quad \text{est l'élargissement homogène de la transition (demi-largeur à mi-hauteur)} \\ I^p(\nu) \quad \text{est l'intensité du rayonnement incident (en W.m^-2)}. \end{array}$ 

Le rayonnement de pompe introduit dans la cavité SMM par un trou de couplage situé au centre d'un des miroirs interagit avec les molécules de l'état |V,3> appartenant à deux classes de vitesse ayant les composantes +v et -v par rapport à l'axe de propagation du rayonnement IR.

\* W(v) est la probabilité de désexcitation radiative de |V',2> - |V',1> . Comme l'élargissement homogène de la transition SMM est souvent prédominant, l'effet Doppler est négligé par souci de simplification et le rayonnement interagit avec toutes les molécules quelle que soit leur vitesse :

$$W_{\rm S}(\mathbf{v}) = W_{\rm S} = \frac{c^2 \mathrm{I}^{\rm S}(\mathbf{v}) \mathrm{A}_{21}}{8 \mathrm{II} \mathrm{h}(\mathrm{v}_{\rm S}^{\rm O})^3} \cdot \frac{\Delta \mathrm{v}_{\rm H}}{\mathrm{II} \left[ \Delta \mathrm{v}_{\rm H}^2 + (\mathrm{v}_{\rm S} - \mathrm{v}_{\rm S}^{\rm O})^2 \right]}$$

 $v_s$  est la fréquence du rayonnement émis

est la fréquence centrale de la transition SMM

 $v_{s}^{0}$
$I^{s}(v)$  est l'intensité du rayonnement. SMM.

#### III.2.3 Phénomènes de relaxation non radiative

Ils sont divisés en deux catégories :

\* Lors des collisions, les molécules peuvent changer d'état de rotation à l'intérieur d'un état de vibration.  $\gamma = 2\Pi\Delta\nu$  représente le taux de changement d'état rotationnel par collision ( $\Delta\nu$  est la demi-largeur collisionnelle à mi-hauteur). Cette quantité moyenne qui dépend de chaque transition et de chaque molécule est généralement voisine de  $10^8 \text{ sec}^{-1} \text{ Torr}^{-1}$  pour les molécules polaires. Comme la différence d'énergie entre niveaux de rotation ( $\sim 10 - 30 \text{ cm}^{-1}$ ) est souvent petite devant kT (= 200 cm<sup>-1</sup> à température ambiante) la principale contribution à l'élargissement par pression provient dechocsavec transfert d'énergie rotationnelle. Nous allons cependant discuter des autres causes d'élargissement qui ont une grande importance dans les lasers SMM.

\* La molécule peut se désexciter sur les parois de l'enceinte et l'énergie de vibration est ainsi transferée vers l'extérieur (l'adsorption fait partie de ce médanisme de désexcitation). L'énergie vibrationnelle peut également se transformer en énergie de translation et de rotation. Les ordres de grandeur de Γ, taux de dépeuplement du niveau vibrationnel excité, relevés dans la littérature [H 10] dépendent du mécanisme de relaxation des molécules et des états de vibration considérés.

Lorsque ce dépeuplement est dû à des effets de diffusion des molécules vers l'extérieur du milieu actif et de désexcitation sur les parois de l'enceinte :

 $r_{diff} \sim 10^3 \text{ sec}^{-1} \text{ Torr cm}^2$ 

Par contre, lorsqu'il est dû à des transferts d'énergie vibration-translation et vibration-rotation par collisions intermoléculaires :

$$\Gamma_{V-T/R}$$
 ~ 10<sup>3</sup> sec<sup>-1</sup> Torr<sup>-1</sup>

Les ordres de grandeur respectifs de  $\gamma$  et  $\Gamma$  indiquent que :

 $\gamma > > \Gamma_{V-T/R}$  $\gamma > > \Gamma_{diff} / cm^2 Torr^2$ 

\* Dans son modèle, J.R. Tucker tient compte d'un taux de redistribution des vitesses vers l'équilibre de Maxwell à l'intérieur de niveaux rotationnels connectés par le champ de pompe. Nous ne l'introduirons pas ici puisque P.R. Berman et al. [B 27] ont montré que les changements de la composante de vitesse v au cours des chocs moléculaires sont très faibles (85 cm s<sup>-1</sup>). Nous supposerons que le retour à l'équilibre de Maxwell s'effectue au cours des multiples collisions entre les molécules des niveaux rotationnels non connectés par les champs.

#### III.3 Equations de population en régime stationnaire

Les équations sont écrites pour les molécules de la "classe de vitesse v" et ne comportent pas la contribution de l'émission spontanée qui est négligeable ici :

$$\frac{dn_{3}}{dt}(v) = n_{23}(v) \quad W_{p}(v) + [f_{3}\mathcal{N}_{V} f(v) - n_{3}(v)] \gamma = 0 \quad (1)$$

$$\frac{dn_2}{dt}(v) = -n_{23}(v) W_p(v) - n_{21}(v) W_s(v) + [f_2 \mathcal{N}_V, f(v) - n_2(v)] \gamma = 0$$
(2)

$$\frac{dn_{1}}{dt}(v) = n_{21}(v) W_{S}(v) + [f_{1} N_{V}f(v) - n_{1}(v)] \gamma = 0 \quad (3)$$

Les indices 1,2,3 sont relatifs aux niveaux indiqués à la figure I-3. Ces équations ne tiennent pas compte du taux de dépeuplement  $\Gamma$  de l'état excité |V'>, nous l'introduisons en écrivant la conservation de la densité  $\mathcal{N}_{V'}$  de molécules de l'état excité |V'> en régime stationnaire :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} n_{23}(v) W_{p}(v) dv + \eta_{V}, \quad r = 0$$

Les équations (2) et (3) permettent d'exprimer  $N_{21}$  densité d'inversion de population en fonction de  $~{\cal N}_{V^+}$  :

$$N_{21} = \frac{\left[1 - \frac{\gamma}{\Gamma} \left(\frac{g_2}{g_1} f_1 - f_2\right)\right]}{\left[\left(1 + \frac{g_2}{g_1}\right) \frac{W_{S}(v)}{\gamma} + 1\right]} \cdot \frac{\Gamma}{\gamma} \eta_{V},$$

Cette expression peut être écrite sous la forme :

$$N_{21} = \frac{\left[1 - \frac{\gamma}{r} \left(\frac{g_2}{g_1} f_1 - f_2\right)\right]}{\left[1 + \frac{I^S}{I^S}\right]} \cdot \frac{r}{\gamma} \eta_{V},$$

$$I_{sat}^{s}(v_{s}) = \frac{8 \ln (v_{s}^{0})^{3}}{(1 + \frac{g_{2}}{g_{1}})c^{2}A_{21}} \qquad \frac{\gamma}{f(v_{s})}$$

 $f(\nu_{S})$  représente une forme de raie Lorentzienne (voir II.3.3).

Pour obtenir l'expression du gain  $\alpha(\nu_s) = \frac{N_{21}A_{21}}{8\Pi(\nu^0)} f(\nu_s)$ , il reste à calculer la densité de molécules  $\eta_{V}$ qui intervient dans l'expression de N<sub>21</sub>.

Deux relations ne faisant intervenir que les quantités  $n_{23}(v)$  et  $\mathcal{N}_{V}$ , peuvent être obtenues à partir des équations (1) et (2). (Pour simplifier les expressions on choisit de prendre  $f_2 = f_3$ , ce qui a pour effet d'introduire une erreur négligeable de l'ordre de  $\frac{hv_s}{kT}$ ).

$$n_{23}(v) = -\frac{1}{(1+\frac{g_2}{g_3})\frac{W_{p}(v)}{\gamma} + 1} \left\{ f_3f(v) \left[ \eta_0 \frac{g_2}{g_3} - \eta_V(1+\frac{g_2}{g_3}) \right] + n_{21}(v) W_s(v) \right\}$$

$$(1 + \frac{g_{2}}{g_{3}}) \eta_{V}, \Gamma + \gamma \int_{-\infty}^{+\infty} n_{\bar{2}3} (v) dv - \gamma f_{3} [\eta_{0} \frac{g_{2}}{g_{3}} - \eta_{V}, (1 + \frac{g_{2}}{g_{3}})] + N_{21} W_{s} = 0$$

En fait, la densité de population  $\mathcal{N}_V$ , déduite des équations ci-dessus dépend peu du champ SMM et la contribution de celui-ci peut donc être négligée.

Dans ces conditions,  $\alpha(\nu^{}_{\rm S})$  prend la forme :

$$\alpha(\nu_{s}) = \frac{g_{2}}{g_{2} + g_{3}} f_{3} \eta_{o} \frac{\left[1 - \frac{\gamma}{\Gamma} \left(\frac{g_{2}}{g_{1}} f_{1} - f_{2}\right)\right]}{\left[1 + \frac{I}{I_{sat}}\right]} \frac{c^{2}A_{21}}{8\pi(\nu_{s}^{0})^{2}} f(\nu_{s}) F(I_{p})$$

avec 
$$F(I_p) = \frac{1}{\frac{\gamma f_3}{\Gamma} + \frac{1}{1 - \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{f(v)}{(1 + \frac{g_2}{g_3}) \frac{W_p(v)}{\gamma} + 1}} dv$$

f(v) est la fonction de distribution des vitesses définie au § II.3.2.

# III.4 Variation du gain en fonction des paramètres y et l'et de l'intensité des rayonnements

Les différents termes qui composent  $\alpha(\nu_S)$  peuvent s'interpréter de la façon suivante .

\* A l'équilibre thermique la densité de molécules dans l'état  $|V,3\rangle$  est f<sub>3</sub>  $\mathcal{N}_0$ , un champ de rayonnement suffisamment intense peut égaliser les densités de population de  $|V,3\rangle$  et  $|V',2\rangle$ , une fraction  $\frac{g_2}{g_2 + g_3}$ de la densité de population de  $|V,3\rangle$  dont dépend  $\alpha(v_s)$  se trouve donc transférée dans l'état  $|V',2\rangle$ .

\* Le terme  $1 - \frac{\gamma}{\Gamma} \left[\frac{g_2}{g_1} f_1 - f_2\right]$  décrit la dépendance du gain par rapport à l'importance relative des taux de relaxation vibrationnelle  $\Gamma$  et rotationnelle  $\gamma$ . Il prend la forme :

$$1 - f_2 \frac{\gamma}{\Gamma} \left[ e^{hv_s/kT} - 1 \right]$$

Lorsque  $h\nu_{s}^{<<}$  kT la condition d'oscillation du laser SMM devient :

$$\frac{hv_s}{kT} f_2 \frac{Y}{\Gamma} < 1$$

Si  $f_2 = \frac{Y}{\Gamma} >> 1$  les molécules initialement transférées dans l'état |V',2> subissent un grand nombre de changements d'états rotationnels avant de se désexciter vibrationnellement et la population de l'état |V'> tend vers un équilibre de Maxwell-Boltzmann entre les sous-niveaux rotationnels de l'état |V'>. Il en résulte une destruction de l'inversion de population.

Par contre si  $f_2 \frac{\gamma}{\Gamma} << 1$ , la désexcitation vibrationnelle est suffisamment rapide pour que l'on puisse négliger la contribution des collisions avec changement d'état rotationnel dans la densité de population de  $|V',2\rangle$  et  $|V',1\rangle$ .

Ce modèle fait donc apparaître que le faible rendement du laser SMM est causé par les effets combinés d'un taux de relaxation rotationnelle  $\gamma$  important et d'un faible taux de dépeuplement  $\Gamma$  du niveau vibrationnel.

La relaxation rotationnelle réduit la densité d'inversion de population en dépeuplant le niveau supérieur de la transition SMM et en repeuplant son niveau inférieur. La faible valeur de  $\Gamma$  conduit à une accumulation de population dans l'état vibrationnel excité. Il en résulte une réduction de l'inversion de population puisque compte tenu d'une probabilité d'occupation plus grande, la densité de population de l'état  $|V',1\rangle$  augmentera plus que celle de  $|V',2\rangle$ .

Chang a montré qu'en introduisant un gaz tampon [C 4] on peut favoriser le dépeuplement du niveau vibrationnel excité. Les gaz utilisés sont l'hydrogène, l'azote mais aussi des gaz possédant de nombreux degrés de liberté vibrationnels ( $C_5H_{10}$ ,  $C_6H_{14}$ , etc).

\* le terme  $\frac{1}{1+\frac{1}{I_{sat}^{(v_s)}}}$  décrit la dépendance du gain  $\alpha(v_s)$  en  $\frac{1+\frac{1}{I_{sat}^{(v_s)}}}{I_{sat}^{(v_s)}}$  fonction de l'intensité du rayonnement SMM,

\* la fonction  $F(I_p)$  contient la dépendance du gain par rapport à l'intensité du rayonnement de pompe.

Le calcul de F(I<sub>p</sub>) s'effectue dans le cas limite où l'élargissement homogène est beaucoup plus petit que l'élargissement Doppler, ce qui est justifié pour la transition de pompe. Nous supposerons que l'écart à la résonance:  $\Delta v_p = v_p - v_p^0$  du champ de pompe est nul.

Le résultat s'exprime en fonction du paramètre de saturation infrarouge  ${\rm I}_{\rm O}$  :

$$I_{o} = \frac{8 \pi h (v_{p}^{o})^{3} \gamma}{(1 + \frac{g_{2}}{g_{3}}) c^{2} A_{23}} \pi \Delta v_{H}$$

et du rapport  $\epsilon_{p}$  des largeurs homogène et inhomogène

$$\varepsilon_{\rm p} = (\log 2)^{\frac{1}{2}} \frac{\Delta v_{\rm H}}{\Delta v_{\rm D}^{\rm p}} < < 1$$

où  $\Delta v_D^p$  est l'élargissement Doppler de la transition de pompe. F(I<sub>D</sub>) prend alors la forme suivante :

$$F(I_p) = \frac{\epsilon_p \Pi^2 \frac{I_p}{I_o}}{(\frac{I_p}{I_o} + 1)^2 + \epsilon_p \Pi^2 \frac{I_p}{I_o} \frac{\gamma}{r} f_1} \qquad (\frac{I_p}{I_o} << \frac{1}{\epsilon_p^2})$$

Dans le cas d'un champ de pompe très intense, la dépendance du gain SMM par rapport à  $\frac{I_p}{I_0}$  disparaît :

$$F(I_p) = \frac{1}{1 + f_1 \frac{\gamma}{r}} \qquad (\frac{I_p}{I_{\Theta}} \gg \frac{1}{\epsilon^2})$$

Ceci correspond au cas où  $I_p$  sature tout le profil Doppler de la raie de pompe. A des pressions suffisamment importantes, l'élargissement homogène devient supérieur à l'élargissement Doppler et  $F(I_p)$  s'écrit :

$$F(I_p) = \frac{I_p / I_o}{1 + \frac{I_p}{I_o} (1 + f_1 \frac{\gamma}{\Gamma})} \qquad (\varepsilon_p \gg 1)$$

#### III.5 Autres caractéristiques de l'émission SMM

A partir des équations de population du paragraphe III.3, nous avons dégagé quelques caractéristiques du gain à la fréquence  $v_{s}$ .

Nous allons maintenant discuter de quelques caractéristiques que ce modèle n'a pas fait apparaître.

# III.5.1 Caractéristiques liées au rayonnement de pompe

#### - <u>A sa fréquence</u>

Rappelons que si la puissance de pompe est faible (régime continu) le pompage ne sera efficace que si l'écart entre les fréquences centrales de l'émission du laser de pompe et de la transition rovibrationnelle du gaz est inférieur à 60 MHz. Cette condition est liée aux possibilités limitées d'accord en fréquence du laser à  $CO_2$  (en général de l'ordre de 50 MHz). L'utilisation récente [W 15] d'un laser "guide d'onde" a permis d'accroître cette gamme d'accord jusque 250 à 300 MHz (voir chapitre II).

En présence d'élargissement Doppler dominant de la transition SMM, il apparaît deux émissions SMM de fréquences voisines, associées aux molécules des "deux classes de vitesse + v et - v" pompées par le laser, telles que l'écart à la résonance soit donné par

$$\Delta v = \frac{+}{s\pm} (v_{1} - v_{s}^{\circ}) = \frac{+}{s\pm} (v_{s} - v_{p}^{\circ}) \frac{v_{s}^{\circ}}{v_{p}^{\circ}}$$

Une étude du gain SMM  $[W \ 1 \ - W \ 5 \ ]$  a été effectuée dans un milieu amplificateur en fonction du sens de parcours respectif des deux ondes IR et SMM. Si la direction du rayonnement IR est parallèle au faisceau SMM, le gain a un spectre étroit, si les faisceaux sont antiparallèles, la distribution des fréquences présente une largeur accrue et un maximum moins élevé  $[J \ 3 - F \ 4]$ .

## - A sa polarisation

La polarisation du rayonnement SMM est liée à celle du champ de pompe. Cet effet [C 5 - D 9] dû à la dégénérescence (2J+1) des niveaux rotationnels par rapport à l'orientation du moment angulaire total de la molécule, sera étudié au chapitre III.

#### III.5.2 Caractéristiques liées à la molécule

Nous pouvons donner; dans le cas d'une molécule émettant sur une transition purement rotationnelle, quelques conditions pour que celle-ci puisse donner naissance à des émissions nombreuses et intenses. Ces conditions sont relatives :

## - Au moment dipolaire permanent

Les molécules qui engendrent des émissions intenses ont généralement un moment dipolaire permanent supérieur à 1 Debye. Ceci s'explique par le fait que la probabilité de transition rotationnelle est directement liée au dipole permanent de la molécule. Cependant, le taux de transition rotationnelle par collision des molécules fortement polaires généralement plus élevé que celui des autres molécules est un élément défavorable pour maintenir l'inversion de population.

# - <u>A la disposition des niveaux d'énergie de la molécule</u>

Le niveau de départ du pompage doit avoir une probabilité d'occupation non négligeable, il faut pour cela qu'il appartienne à l'état fondamental et qu'il corresponde à une faible valeur du nombre quantique J (J < 30 par exemple). La molécule doit donc avoir une bande fondamentale active qui recouvre les bandes d'émission du laser à  $CO_2$ . Elle doit de plus être légère pour que les transitions de J faible soient situées dans le domaine SMM. Néanmoins, le pompage est plus probable dans le cas d'une molécule ayant beaucoup d'atomes comme  $(H_2CO)_3$  ou dont les niveaux sont multipliés par une structure hyperfine importante comme  $CH_3I$ , malheureusement les émissions sont souvent peu intenses, la probabilité d'occupation des niveaux d'énergie étant défavorable. Cette dernière remarque n'est cependant pas générale puisque la molécule  $CH_3I$  possède une émission intense de longueur d'onde  $\lambda = 447 \mu m (voir tableau I-3)$ .

# III.5.3 <u>Existence d'une inversion de population dans l'état</u> fondamental



En régime stationnaire, le seuil d'inversion de population pour le niveau 2 de l'état excité est réalisé par le pompage dès que la densité d'inversion de population  $N_2$  s'accroît de  $N_1 \frac{nv_s}{kT}$ ;

La difficulté d'obtenir l'inversion de population dans l'état fondamental provient du fait que seules les molécules de "vitesse v" interagissent avec le rayonnement et donc que même s'il y a inversion de population pour cette classe de vitesse, la population globable  $N'_2$  qui est le facteur conditionnant l'émission SMM, n'est pas inversée par rapport à celle du niveau l'. En effet, les niveaux rotationnels de l'état fondamental étant peuplés à température ambiante  $(N'_1 >> N_1)$  l'inversion de population entre les niveaux 2' et 1' est donc beaucoup plus difficile à réaliser que pour l'état excité. Elle n'est généralement obtenue qu'à partir d'un pompage en régime pulsé de grande intensité (cas du laser à  $CH_3F$ ).

#### III.5.4 Existence d'émissions en cascade



(V', 2> Certaines émissions apparaissent sans qu'il y ait de niveau d'énergie commun entre la transition de pompe et la transition de rotation relative à l'émission SMM (Figure I-5). Ceci est dû au fait que la relaxation rotationnelle par collision d'une molécule polaire suit bien les règles de transfert préférentiel ;

et

ΔK

Figure I-5 : émission SMM sous niveau commun avec la transition de pompe à cause du rôle dominant des

 $= 0, \pm 1$ 

collisions résonnantes.

Le modèle développé au paragraphe précédent et qui suppose que la probabilité de changement d'état rotationnel par collision est indépendante des nombres quantiques J et K est donc insuffisant pour expliquer ce phénomène.

ΔJ

#### IV - CARACTERISTIQUES DE L'EMISSION EN REGIME PULSE

#### IV.1 Introduction

Le fonctionnement en régime pulsé est recherché chaque fois que l'on dé sire atteindre de grandes intensités (de l'ordre du MW) dans une bande de fréquence de 25 à 50 MHz à partir d'une puissance de pompe (laser à CO<sub>2</sub> de type TEA) pouvant aller jusqu'à 100 MW [B 7, B 8, B 9, B 10 B 11, T 3, T 4, T 5, H 5, E 1, Y 3, C 6 ]. La durée des impulsions est généralement de l'ordre de 100 ns.

Notons qu'il n'est pas possible de faire fonctionner les lasers SMM en régime "Q-Switch" pour obtenir des impulsions intenses car la relaxation rotationnelle est trop rapide et le stockage de l'énergie est impossible.

Deux approches distinctes ont été utilisées pour calculer le gain de tels lasers : une théorie classique ne mettant en jeu que des transferts de population [T 6] et une théorie semi-classique faisant intervenir des mécanismes à deux photons [F 4, T 9].

Nous n'entrerons pas dans le détail de ces théories, nous contentant de rappeler quelques résultats sur le mécanisme de pompage à deux photons qui peut jouer un grand rôle dans les lasers SMM fonctionnant en régime pulsé.

#### IV.2 Mécanisme de pompage et d'émission à deux photons

[C 8, T 7, C 9, T 8, T 9, T 10]

L'analyse du pompage optique et de l'émission SMM qui lui est associée peut se faire à l'aide d'un modèle ne prenant en compte que des transferts de population [T 6] .

Ce modèle suppose un processus à deux étapes sans lien entre elles :

- excitation de molécules,

- émission laser.

Il est insuffisant pour décrire les processus à deux photons (Figure I-6). Le processus à deux photons (absorption d'un photon IR et émission simultanée d'un photon SMM)porte le nom d'effet Raman. Dans l'effet Raman "ordinaire" la molécule absorbe un photon à la fréquence  $v_p$  et en réémet spontanément un à la fréquence  $v_s$ . telle que  $v_p - v_s$  soit égale à une fréquence de résonance moléculaire. Ce processus est différent du pompage habituel qui implique la création d'une population dans l'état 2. Au contraire dans l'effet Raman, la population dans l'état 2 reste négligeable et le processus est dû à une cohérence entre les niveaux 1 et 3. Quand l'émission à la fréquence  $v_s$  n'est plus spontanée mais stimulée par un rayonnement cohérent, le processus correspondant est appelé effet Raman stimulé. Il a été observé dans le domaine SMM sur le laser à D<sub>2</sub>O.

Les manifestations des processus de type Raman dépendent du type d'élargissement dominant des deux transitions.

L'analyse théorique de D. Seligson et <u>al</u>. indique que lorsque les élargissements des transitions IR et SMM sont respectivement de type Doppler et homogène, le traitement quantique recoupe celui des équations de population [F 4].

Par contre, si les élargissementades deux transitions peuvent être considérés comme homogènes, ce qui se produit à pression suffisamment élevée ou lorsque la puissance de pompe est très intense, le traitement quantique prévoit des résultats qui s'écartent sensiblement de ceux des équations de population. Précisons d'abord quelques : notations à partir de la Figure I-6 :



Figure I-6

\*  $\omega_s = \omega_{21} + \delta s$  est la pulsation du rayonnement SMM.

L'évolution des éléments de la matrice densité est régie par les équations [T 9] :

 $\frac{d\rho_{mm}}{dt} = -\tau_{mm}^{-1} (\rho_{mm} - \rho_{mm}^{\circ}) + \frac{i}{n} [\rho, H]_{mm}$ 

$$\frac{d\rho_{mn}}{dt} = -\tau_{mn}^{-1} (\rho_{mn}) + \frac{i}{\hbar} [\rho, H]_{mn}$$

où :

\* les  $\rho_{mn}$  sont les éléments de matrice de l'opérateur densité  $\hat{\rho}$ . (m et n désignent les indices des niveaux d'énergie et prennent les valeurs 1, 2, 3). \* Les p<sup>o</sup><sub>mm</sub> sont les éléments diagonaux de la matrice densité en l'absence d'interaction avec les champs.

\* Les résultats seront donnés dans le cas limite où tous les temps de relaxation sont égaux (les molécules changent d'état rotationnel à chaque collision) :

$$\tau_{mm} = \tau_{mn} = \frac{1}{\gamma} = \frac{1}{2\pi\Delta\nu_{\rm H}}$$

\* H est le hamiltonien du système qui prend la forme :

$$H = H_{o} + V(t)$$

 $H_o$  est le hamiltonien de la molécule isolée et V(t) est le hamiltonien de perturbation lié à l'énergie d'interaction du dipôle avec le champ :

$$E(t) = E_p \cos (\omega_{pt} + \rho_p) + E_s \cos (\omega_{st} + \rho_s)$$

Dans la suite on posera :

$$x_p = \frac{\mu_{23}E_p}{2\hbar} \quad \text{et} \quad x_s = \frac{\mu_{21}E_s}{2\hbar}$$

A partir de ce formalisme, plusieurs auteurs ont montré que lorsque  $x_S \tau <<1$  la partie complexe de la susceptibilité liée directement au gain du milieu pouvait prendre la forme plus simple obtenue par Javan :

$$\chi''(\omega_{s}) = \frac{|u_{21}|^{2}}{4\pi} \tau r_{13}^{o} \frac{x_{p}^{2}}{\gamma_{x}^{2}} \begin{cases} \frac{1}{1 + (\gamma_{x}^{-\Omega})^{2}\tau^{2}} + \frac{1}{1 + (\gamma_{x}^{+\Omega})^{2}\tau^{2}} \\ \frac{1}{1 + (\gamma_{x}^{+\Omega})^{2}\tau^{2}} + \frac{1}{1 + (\gamma_{x}^{+\Omega})^{2}\tau^{2}} \end{cases}$$

où

 $\Omega = \frac{1}{2} \delta_{p} - \delta_{s}$   $\gamma_{x} = \frac{1}{2} \left[ \delta_{p}^{2} + 4 x_{p}^{2} \right]^{\frac{1}{2}}$   $r_{13}^{0} = \rho_{11}^{0} - \rho_{33}^{0} = \text{différence de population en l'absence de champ appliqué.}$ 

On pourra trouver une liste bibliographique des travaux sur ce sujet dans un article de Temkin [T 9].

La forme de raie de l'émission possède les caractéristiques suivantes :

- elle n'est pas lorentzienne

- elle présente deux maxima localisés à :

\*  $\delta_{s}^{\pm} = \pm x_{p}$  si  $\delta_{p} = 0$  (2 x porte le nom de pulsation de Rabi)

\*  $\delta_s^{\pm} = \frac{1}{2} \delta_p \pm \frac{1}{2} (\delta_p^2 + 4x_p^2)^{\frac{1}{2}}$  dans le cas général.



Figure I-7 Représentation schématique de X'' en fonction de w<sub>s</sub>

Lorsque  $\delta >> x_p$  le premier maximum se trouve à la résonance, le second  $(\delta_s = \delta_p)$ correspond au processus Raman.

 ↓ Ces résultats s'appliquent surtout aux lasers
 MM fonctionnant en régime pulsé à l'aide de fortes intensités de pompe. Des processus analogues (Chapitre IV) ont été obtenus en régime continu lorsque l'on introduit dans la cavité SMM un fort champ RF saturant,

en résonance ou quasi-résonance avec une

transition possédant un niveau commun avec celle associée à l'émission SMM.

#### V – TECHNIQUES EXPERIMENTALES

## V.1 Introduction

Les lasers SMM sont ou peuvent être utilisés dans les domaines très variés suivants :

- Mesure de densités électroniques de plasmas [B 17]

- Etude de propriétés de transmission des matériaux dans l'infrarouge lointain [D 38]

- Obtention de sources accordables en fréquence [B 6]
- Spectroscopie [B 6]
- Métrologie des fréquences
- Double résonance infrarouge-submillimétrique [F 10 ]
- Séparation isotopique
- Utilisation comme oscillateur local en radio astronomie

- Techniques Radar, etc (d'autres applications des lasers SMM sont mentionées dans [Y 4]).

Les champs d'application très divers expliquent le développement rapide de la technologie dans le domaine SMM.

Nous allons décrire quelques types de cavités qui ont été mises au point dans le but :

- d'augmenter le rendement de la conversion de la puissance IR en puissance SMM. Le pourcentage d'énergie IR absorbée par le gaz peut s'écrire :

$$\frac{\alpha_p L}{\alpha_p L + k}$$

où :  $\alpha_p$  est le coefficient d'absorption du gaz (souvent inférieur à  $10^{-1} m^{-1}$  [H 1] ).

- L est la longueure de la cavité
- k représente les pertes IR par passage.

Il est donc souhaitable de se placer dans les conditions  ${}_{\rm k}$   ${}^{<<} \alpha_{\rm p} L$  .

- de favoriser le dépeuplement du niveau vibrationnel excité par collision molécules-parois de l'enceinte.

L'optimisation du couplage d'entrée et de sortie de la cavité peut également favoriser l'augmentation de la puissance de sortie, nous décrirons ensuite certains types de coupleurs utilisés dans ce but.

#### V.2 Les cavités

Il existe plusieurs géométries possibles que l'on choisit suivant le type d'expériences à réaliser.

#### V.2.1 résonateurs ouverts (Figure I-8)

Les lasers en régime continu fonctionnent à basse pression (10-100 mT) et il faut un long trajet (1 à 3 m) du rayonnement  $IR^*$  dans le gaz pour augmenter la fraction d'énergie absorbée. Pour éviter les pertes par diffraction, le résonateur Pérot-Fabry doit également avoir des dimensions transverses importantes à cause de la divergence naturelle des modes. Ceci conduit à une structure volumineuse qui n'est également pas favorable à la désexcitation des molécules sur les parois (  $\Gamma$  est dominé par les processus V-T/R).

Le résonateur construit au laboratoire (Chapitre II) est malgré tout de ce type car il peut fonctionner sur une large gamme de longueurs d'onde (50  $\mu$ m - 2,5 mm). Ce dispositif est également favorable à l'introduction

<sup>\*</sup> Le rayonnement IR est le plus souvent introduit parallèlement à l'axe du résonateur, mais il peut aussi l'être transversalement comme dans le dispositif décrit par [E 2].



Figure I-8 - Résonateurs ouverts avec 1 et 2 trous de couplage



Figure I-9 - Cavités "guide d'onde"

BUS

de champs additionnels microonde ou radiofréquence sans pour autant perturber le fonctionnement du laser (Chapitre IV).

#### V.2.2 Cavités guidées (Figure I-9)

Les premiers lasers SMM "guide d'onde" sont apparus en 1973. Le laser "guide d'onde" peut être distingué du laser en résonateur ouvert par le fait que sur la plus grande partie de sa longueur la radiation est guidée et n'obéit plus aux lois de la propagation libre dans l'espace. Les principales contributions aux pertes sont les pertes de couplage, les pertes de propagation résistives (guides métalliques) et radiatives (guides diélectriques).

L'idée d'utiliser le résonateur guidé provient du fait que dans un résonateur ouvert les parois de l'enceinte contribuent peu au dépeuplement du niveau vibrationnel excité. La réduction du diamètre de l'enceinte ne peut se faire sans perturber profondément le mode gaussien existant dans la cavité.

Par contre, dans les cavités guidées, le taux de dépeuplement de l'état vibrationnel excité est dominé par la désexcitation sur les parois de l'enceinte. La condition d'oscillation définie précédemment

$$\frac{hv_s}{kT} f_2 \frac{\gamma}{\Gamma} < 1$$

dépend dans ce cas de la pression puisque  $\frac{\Upsilon}{\Gamma} \propto p^2 d^2$ . Une diminution du diamètre d del'enceinte s'accompagne d'une augmentation de la pression optimale de fonctionnement du laser, celle-ci s'ajoutant à l'effet de confinement de l'énergie IR introduite dans la cavité est à l'origine d'une meilleure efficacité du pompage.

Ces cavités constituent des ensembles compacts assurant une bonne désexcitation des molécules sur les parois et permettent l'utilisation de coupleurs variés et de petites dimensions (Figure I-9) [Y 4, Y 5, A 1, M 3, K 4, K 5, D 8, Y 6, H 8]. Les cavités les plus fréquemment utilisées sont cylindriques. On distingue les cavités métalliques dont les modes  $TE_{oq}$  se propagent avec de faibles pertes. Le diamètre des guides peut donc être réduit à quelques longueurs d'onde. Par contre, ces modes sont polarisés circulairement et se couplent mal aux modes TEM ce qui impose de placer le miroir mobile le plus près possible de l'extrémité du guide. Enfin, signalons que l'extrème complexité de l'interférogramme de la cavité rend impossible toute mesure de longueur d'onde par simple translation d'un miroir de celle-ci.

Les modes hybrides EH d'une cavité diélectrique se propagent avec des pertes plus importantes et nécessitent des diamètres de guide plus importants ( $\sim 100 \lambda$ ) [H 3]. Ils ont néanmoins l'avantage d'être polarisés linéairement et de bien se coupler aux modes TEM (au niveau du miroir mobile). Ces cavités peuvent être rendues monomodes. Des puissances pouvant aller jusqu'à 400 mW en régime continu ont été obtenues lorsque la cavité est associée à des coupleurs hybrides.

Signalons enfin que des cavités entre plateaux parallèles distants de quelques longueurs d'onde permettent un déplacement des niveaux d'énergie par effet Stark [J 5, T 11, F 6, M 4, C 10] et ainsi de faire varier  $v_s$  et  $v_p$ . Cependant, le volume peu important de la cavité réduit la puissance de sortie.

#### V.2.3 Autres types de cavités

Les oscillateurs usuels sont munis de miroirs pour assurer la contre réaction optique. Si le gain du milieu est suffisamment grand, il est possible d'obtenir une émission spontanée amplifiée et collective avec un dispositif sans miroir. Des impulsions de 30 KW ont ainsi été obtenues sur l'émission à 496  $\mu$ m de CH<sub>3</sub>F avec le dispositif de la figure I-10A[B 13] pompé par un laser de type TEA. Des émissions "superradiantes" ont également été détectées puis identifiées sur  $\rm D_2O~[L~2]$  .

Si ces lasers sont capables de fournir des puissances élevées, le spectre de l'émission est en général assez large (500 à 700 MHz de largeur totale à mi-hauteur). Pour diminuer la largeur spectrale de l'émission, certains expérimentateurs ont eu l'idée,courante en optique, d'utiliser un oscillateur suivi d'un tube amplificateur (Figure I-10 B).

F. Brown [B 16] a pu ainsi obtenir à l'aide d'un dispositif peu différent de celui de la Figure I-10 des impulsions de 0,6 MW avec un laser TEA de 170 MW (14 J en 80 n sec) utilisé pour le pompage des deux éléments.



## V.3 Les différents types de coupleurs

#### V.3.1 Couplages par trou

Ce type de coupleur conduit à un faisceau de sortie divergent avec des lobes latéraux importants. Ces caractéristiques seront décrites au Chapitre II.

#### V.3.2 Autres types de coupleurs

Lorsque les dimensions du résonateur le permettent, il est préférable d'utiliser des coupleurs efficaces sur toute la section des modes afin de réduire les perturbations de ces modes [W 6, W 7, W 8, W 9, B 18, T 12, T 13, H 7, Y 5, D 11].

Parmi les autres types de coupleurs, on peut citer :

- Les coupleurs interférométriques,

- les grilles métalliques qui assurent sur toute la section du guide un coefficient de couplage constant que l'on peut adapter pour une longueur d'onde choisie en jouant sur les paramètres géométriques a et g de la grille (Figure I-11). Ces grilles n'ont malheureusement pas dans l'IR une réflectivité suffisante pour permettre un grand nombre d'allers-retours du rayonnement dans la cavité. Pour remédier à ceci, on peut déposer un revêtement multicouche réfléchissant à l'IR, ou un anneau métallique.



et l'infrarouge lointain

#### VI - AVANTAGES DU POMPAGE OPTIQUE EN REGIME CONTINU

#### VI.1 Puissance de sortie

La puissance SMM par unité de volume peut être approximée quand l'énergie d'oscillation contenue dans la cavité est importante par la quantité [H 3 ] :

$$\frac{P_{s}}{V} = \frac{t}{a+t} \propto I_{sat}^{s}$$

avec P<sub>s</sub> puissance SMM I<sup>s</sup><sub>sat</sub> paramètre de saturation (voir § 3.2) t pertes de couplage en intensité a autres pertes de la cavité a gain en champ nul.

# TABLEAU I-2

Paramètres moyens des lasers SMM [H 3]

pression	30 - 300 mTorr
coefficient d'absorption IR	0,01 cm <sup>-1</sup> Torr <sup>-1</sup>
gain SMM en l'absence de saturation	$0, 1 - 1, 0 m^{-1}$
paramètre de saturation SMM	1 - 100 mW/cm <sup>2</sup>

Ces quantités sont fonction des caractéristiques du résonateur, des paramètres moléculaires et de la puissance de pompe.

En choisissant la valeur typique  $\frac{t}{a+t} = 0,5$  et en utilisant les valeurs expérimentales du tableau I-2, on obtient :

$$\frac{P}{V} = 0,2 \ a \ 200 \ mW/l$$

On peut atteindre dans les cas favorables (Tableau I-3) un rendement correspondant à 15 ou 20 % de la limite théorique :

$$P_{s} = \frac{v}{2} \frac{v}{v_{p}} P_{p} \text{ avec } P_{p} = Puissance de pompe de fréquence  $v_{p}$   
 $v_{e} = Fréquence du signal SMM$$$

Cette relation est obtenue dans le cas limite d'un fort champ de pompe produisant un champ SMM saturant qui tend à égaliser les populations des niveaux rotationnels qu'il connecte. Dans ce cas, la moitié des molécules excitées contribue à l'effet laser.

# Tableau I-3

Puissance obtenue sur les émissions les plus intenses des lasers SMM

optiquement pompés. La plupart de ces résultats ont été obtenus à l'aide

de résonateurs "guide d'onde" pour une puissance de pompe d'environ 30 W.

Molécule	Laser à CO <sub>2</sub>	Longueur d'onde $(\mu m)$	Puissance de sortie (mW)	Ref
нсоон	9 R 18	393.631		D 3
	9 R 20	432.631	35	ВЗ
	9 R 24	744,050	6	D 3
СН_ОН	9 P 32	42,159	5 5	H10
3	9 P 34	70,511	100	H10
	9 R 10	96,522	2 5	H10
	9 P 36	118,834	400	H10
	9 P 34	264,600	3.6	H10
	9 P 16	570,568	8	D 3
CH <sub>3</sub> OD	9 R 8	305.726	3	H10
сн <sub>з</sub> см	10 P 20	372.870	1	H 1 0
CH <sub>3</sub> I	10 P 18	447.142	4 0	H10
	10 P 32	1253.738	2	D 3
CH <sub>3</sub> F	9 P 20	496.072	10	H 1 0
c <sup>13</sup> H <sub>3</sub> F	9 P 32	1221.790	10	H10
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	10 P 14	554.365	3 (AUS)	D 3
	10 P 24	662.815	3 Miled	D 3
	10 P 22	890.100	4	D 3
	10 P 14	1020.000	0.1	H1 0

Les lasers SMM optiquement pompés sont entre 100  $\mu$ m et 500  $\mu$ m des sources puissantes, intéressantes par la multiplicité et la bonne définition de la fréquence de leurs émissions. Par contre, pour les longueurs d'onde comprise: entre 1 mm et 0,5 mm ils entrent en concurrence avec les carcinotrons et les diodes IMPATT (Figure I-12).



Figure I-12 : Comparaison des différentes sources submillimétriques d'après [H 3]

Ce schéma ne tient pas compte des carcinotrons utilisés par A.F. Frupnov [K 1] : ceux-ci fonctionnent entre 1,5 et 0,28 mm et délivrent, suivant la fréquence, des puissances comprises entre 100 et 0,1 mW

# VI.2 Comparaison du laser pompé au laser à décharge

Les principaux avantages des lasers pompés par rapport aux lasers à décharge peuvent se résumer ainsi :

\* Ces sources couvrent de manière discrète toute la région SMM
(6 octaves de 30 à 2000 µm à partir d'un grand nombre de molécules
(Tableau I-4). La distribution des longueurs d'onde présente un maximum
vers 300 µm (Figure I-13).

\* Le gain de ces lasers est souvent supérieur à celui des lasers à décharge ce qui permet à puissance de sortie analogue d'utiliser des résonateurs beaucoup plus courts. Les fluctuations thermiques associées à la décharge sont éliminées assurant ainsi une bonne pureté spectrale. Cependant les fluctuations de fréquence et d'amplitude du laser de pompe sont répercutées sur le laser SMM.

\* Le faisceau de sortie est complètement polarisé sans élément de polarisation.

On peut également signaler leur utilité du point de vue spectroscopique :

\* La multiplicité et la bonne définition de leur fréquence d'émission les mettent à l'origine d'une nouvelle forme de spectroscopie d'émission des états vibrationnels excités en utilisant les données fournies par le laser sur son milieu moléculaire (fréquence de l'émission SMM et de la transition IR correspondante) (voir Chapitre III).

\* Ils peuvent être utilisés comme source à fréquence fixe pour des études spectroscopiques utilisant par exemple l'effet Stark.

\* Ils peuvent constituer un élément d'une source accordable en fréquence (mélange sur un élément non linéaire du rayonnement avec celui d'une source accordable pour obtenir les bandes latérales [B 6].

#### TABLEAU [-4

liste des molécules avec lesquelles ont été observées des émissions SM en régime continu ou ausé

(laser de pomoe : CO2 ou N20)

WIECULES	REFERENCES	MOLECULES	REFERENCES	
нсоон	D10, D12, D13, R3, R4, W11, W12.	<sup>15</sup> NH3	W14	
сн <sup>3</sup> он	C11, D14, F7, H11, P2, R3, R4, T15, W1, W11, W12, W13, Y2, Y5, D5	0 <sup>2</sup>	WII	
CH_I	C12, D15, R3, W12	С <sub>2</sub> н <sub>5</sub> он	Jó	
CH	C11, C13, C14, F7, R3, W4,W12	C2H5C1	J6	
CHĮOD	820, K6, R3, D5	CH2C12	J6	
CH <sub>3</sub> CN	C12, C11, D16, R3, R4, Y2	CH2CHCN	D17,R4	
сн,ссн	C12, C14	<sup>1</sup> <sup>3</sup> CH <sub>2</sub> OH	H14	
снусі	C12,F7, J6	CD30D	D8 . K7	
MH3	C13, F6, F7, F9, W4, W11,Y2	C2H1(0H)2	T14	
020	W4	снзоснз	714	
$C_2H_4F_2$	F7, H11	CH2CHC1	C11, R3, R4	
C2H3F3	F7	<sup>13</sup> CH <sub>3</sub> F	C14	
CHANH	D17, R3, R4, T14	CH2F2	W10	
7. <sup>3</sup> H <sup>↑</sup>	013, RJ	CF2C12	L10	
Callse	$R_3, R_4$ , WII	CD2CL2	Z1	
DCOOH	Dó	CHED-OH	21	
CollaFa	B20, D17, H11, R3, R4	CH2DOH	ZI	
CH <sub>3</sub> Br	C12, D16	н <sup>13</sup> соон	013	
<sup>13</sup> CD <sub>3</sub> I	9G	HDCO	D19, D20	
CD,OH	WLJ	0200	D19, D20	
CF .Br	L9	(H2CO)3	020	
LICOOD	Do, DL3	cd <sup>2</sup> ct	08	
		DCOOD	D6, D13	





Jigure I-13 - Nombre d'émissions SNM continues observées par intervalle de 100 µm entre 50 µm et 2650 µm. Ce diagramme inclut dans la table d'émission de [K8] les mesures effectuées dans notre laboratoire.

# CHAPJJRE II

Dispositif expérimental

\* \*

Métrologie submillimétrique

Ce chapitre porte essentiellement sur la description de l'appareillage et de la métrologie SMM.

Nous commencerons par celle du laser à  ${\rm CO}_2~$  de pompe, indissociable du laser SMM.

Puis, la cavité du laser SMM sera décrite et nous justifierons le choix des dimensions du résonateur ouvert utilisable dans tout le domaine 50  $\mu$ m - 2 mm.

L'accent sera mis également sur les techniques de détection et le problème de la métrologie SMM. Nous verrons en effet au Chapitre III que la mesure précise de la fréquence (avec une erreur relative voisine de  $10^{-7}$ ) des émissions laser s'avère indispensable à leur identification.

Enfin, nous exposerons les résultats expérimentaux concernant les molécules HCOOH, H<sup>13</sup>COOH, HDCO, D<sub>2</sub>CO,  $(H_2CO)_3$ ,  ${}^{16}O_3$ ,  ${}^{18}O_3$ ,  $CH_3Br$ .

#### I – LE LASER SUBMILLIMETRIQUE

#### I.1 Schéma général de l'installation

Le laser SMM est constitué essentiellement d'un interféromètre de type Pérot-Fabry. Le pompage optique est réalisé à l'aide d'un laser à CO<sub>2</sub>. Ces deux éléments ont été construits dans le laboratoire. Nous allons aborder dans ce qui suit la description de leurs caractéristiques.

#### I.2 Le laser de pompe

Le laser de pompe a été entièrement réalisé et mis au point dans le laboratoire suivant une technique bien connue par tous les utilisateurs de laser. Nous n'en donnerons dans ce paragraphe que les principales caractéristiques sans en rappeler le principe de fonctionnement puisqu'il existe à ce sujet une abondante littérature (voir [D 37] pour ne citer qu'un ouvrage de synthèse).

La cavité du laserà  $CO_2$  se compose d'un réseau Jobin-Yvon (150T/mm) utilisé dans l'ordre 1 dans les conditions de Littrow, et d'un miroir bi-concave semi-réfléchissant en ZnSe de 10 m de rayon de courbure. Le pouvoir réflecteur du miroir (70 %) a été choisi pour obtenir une puissance de sortie d'environ 20 watts en fonctionnement monoraie et monomode sur l'émission 10 P 20 (émission J = 20, branche 10,6 µm). Cependant, dans ces conditions, l'émission est difficile à obtenir pour les raies ayant un gain faible (RO, R2, R46, R48, etc) et il faut remplacer ce miroir par un miroir plan concave semi-réfléchissant en ZnSe de pouvoir réflecteur 89 % pour obtenir sur ces raies une puissance de sortie de quelques watts. Le miroir est placé dans un support orientable "microcontrole" et la sélection des modes longitudinaux de la cavité peut s'effectuer au moyen d'une céramique piézoélectrique. (figure II-1).



Jigure II-1 : Le laser à CO2 de pompe

La longueur L peut également être ajustée par un réglage manuel à vis (déplacement du miroir de couplage de quelques µm par tour) qui agit par déformation d'une plaque d'acier solidaire du support de miroir. Ce dispositif a été étudié par J. Houriez dans sa thèse [H 12].

Une bonne stabilité de la longueur de la cavité est assurée par une structure en invar.

Le réseau est placé sur une platine goniométrique de grande précision. Le repérage des raies du laser s'effectue à partir d'un analyseur de spectre commercial "Optical Engineering". La longueur de cavité est de 1,5 m (l'intervalle spectral libre entre deux modes identiques consécutifs est  $\Delta v = \frac{c}{2L} = 100$  MHz).

Le tube à décharge refroidi par eau a une longueur de 1,3 m et un diamètre de 12 mm. Il est fermé à chaque extrémité par des lames en ZnSe placées sous incidence de Brewster, elles remplacent des fenêtres de NaCl utilisées dans un premier montage. Ces dernières ont l'inconvénient d'être sensibles à la corrosion et de nécessiter ainsi des polissages fréquents.

La décharge électrique dans le gaz s'effectue au moyen d'électrodes reliées à une alimentation pouvant débiter 80 m A maximum sous une tension de 15 KV.

Une pompe primaire à grand débit (35 m<sup>3</sup>/h) assure un écoulement rapide du mélange gazeux dans le tube à décharge. Enfin, la puissance IR de sortie est mesurée à l'aide d'un calorimètre "coherent radiation mod 201". L'accord en fréquence de la cavité sur chaque raie est très limité. Il est de l'ordre du  $\frac{1}{1000}$  de l'intervalle de fréquence qui sépare deux raies successives. Ceci rend les coïncidences avec les transitions d'absorption du gaz peu nombreuses. Pour remédier à cet inconvénient, nous avons construit un deuxième laser à CO<sub>2</sub> permettant un accord plus large de la fréquence d'émission.

Lorsque l'on augmente la pression du mélange gazeux s'écoulant dans la cavité, l'élargissement dominant des transitions devient de type collisionnel.

La plage d'accord en fréquence de l'émission peut alors être accrue si l'on réduit la longueur de la cavité. Cependant, l'élévation de pression s'accompagne d'une augmentation de la température du milieu amplificateur. Il est alors nécessaire d'accroître les échanges thermiques avec l'extérieur, d'où l'idée [L 3] d'utiliser un tube de section réduite ayant une bonne conductibilité thermique (tube en BeO). Ce raisonnement fait par Marcatili en 1964 a conduit à l'apparition des lasers à  $CO_2$  haute pression en 1972 [B 21 - J 7]. Plusieurs lasers de ce type ont été mis au point au laboratoire par J. Lemaire et son équipe, c'est pourquoi nous avons décidé d'adapter cette technique au pompage optique des lasers SMM.

L'échauffement important du milieu amplificateur n'est pas la seule conséquence de l'augmentation de pression, parmi celles-ci on peut citer :

- \* la diminution du gain maximum ( $\sim \Delta v^{-1}$ )
- \* l'augmentation de l'impédance de la décharge continue résultant d accroissement de la densité du gaz
- \* les risques d'instabilités du laser dûs au fait que la décharge électrique devient instable et se contracte dans un milieu à pression élevée.

Les caractéristiques choisies pour le laser sont :

- \* puissance de sortie : 5 W sur la majeure partie des raies
- \* gamme d'accord voisine de 300 MHz sur une dizaine de raies autour des P20 et R20 des branches 9,6 µm et 10,6 µm.

Plusieurs expérimentateurs ont montré que le seuil d'oscillation de nombreuses émissions pouvait être obtenu pour une puissance de pompe relativement faible (<5W). Nous nous sommes limités à cette valeur qui a l'avantage d'être obtenue avec un montage peu élaboré. La cavité se compose d'un réseau et d'un miroir semi-réfléchissant communs aux deux types de laser de pompe. Le tube en pyrex ( Ø int = 5 mm, épaisseur 3/10 mm) a été obtenu par étirage. Il est fermé par des fenêtres en NaCl placées en incidence de Brewster. La stabilisation mécanique est également assurée par une structure en invar.

Ce dernier type de laser a été utilisé pour obtenir un relevé des émissions continues du laser optiquement pompé à  $(H_2CO)_3$  à partir de la branche 10,6 µm où son fonctionnement est parfaitement monomode et monoraie.

#### I.3 La cavité submillimétrique

Le résonateur SMM que nous allons décrire se compose d'un miroir sphérique de 14 cm de diamètre et de 3 m de rayon de courbure placé à une distance voisine de 1,3 m d'un miroir plan de 10 cm de diamètre.

Nous avons vu dans le chapitre précédent que l'émission laser ne s'établit généralement que lorsque les deux conditions suivantes sont remplies :

- \* réalisation d'une inversion de population
- \* utilisation d'un résonateur dont les pertes propres sont suffisamment faibles pour permettre à l'oscillation laser de compenser ces pertes : gain = pertes.
Ici, le laser est obtenu en plaçant le milieu amplificateur dans un résonateur ouvert de type Pérot-Fabry dans lequel les deux rayonnements IR et SMM effectuent de multiples allers et retours.

Après de brefs rappels théoriques, nous donnerons les principales caractéristiques de la cavité SMM et du rayonnement émis.

# I.3.1 Rappels théoriques

Cette étude théorique n'est valable en toute rigueur que pour les résonateurs passifs, on peut néanmoins considérer qu'elle s'applique aussi aux résonateurs actifs si le gain du milieu amplificateur n'est pas trop grand, les modes du résonateur n'étant dans ce cas pratiquement pas perturbés par les effets de saturation [L 1, C 22].

Le problème de définir les modes dans la cavité a été résolu par deux approches distinctes :

La première [K 11] est basée sur les équations de Maxwell qui donnent une équation locale du champ dans une cavité constituée de miroirs de dimensions infinies (pertes par diffraction négligeables). Nous en déduirons la condition de résonance de la cavité et les caractéristiques du faisceau.

La deuxième approche [L 4 - L 7] consiste à résoudre les équations intégrales qui lient les champs sur les deux miroirs de dimensions finies en se basant sur la formulation du principe d'Huygens. Elle permet de calculer les pertes par diffraction pour des cavités constituées de miroirs de dimensions finies et nous servira à définir les dimensions du résonateur.

## a) équation locale du champ

Kogeinik [K 11] a montré qu'en résolvant l'équation classique de propagation d'une onde :

 $\nabla^2 U + k^2 U = 0$  (avec  $E(r,z,t) = E_0 U(r,z)e^{j\Omega t}$ 

=  $E_0 \Psi(r,z) e^{-jkz} e^{j\pi t}$ 

dans l'hypothèse  $\frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2}$  négligeable, la solution associée au mode TEM<sub>00</sub> (mode transverse électromagnétique) pouvait se mettre sous la forme :

$$E(\mathbf{r}, z) = E_{0} \frac{\omega_{0}}{\omega} e^{\left[-i(kz-\phi)-r^{2}\left(\frac{1}{\omega^{2}}+\frac{1k}{2R(z)}\right)\right]}$$

Dans cette équation :

$$\begin{split} & E(\mathbf{r},z) \text{ représente la distribution transverse du champ électriq} \\ & \phi = \text{Arc tg } (2z/k\omega^2) \text{ représente le déphasage le long} \\ & \text{de l'axe entre le faisceau gaussien et l'ondesplane idéale} \end{split}$$

 $R(z) = z \left[1 + (k \omega_0^2/2z)^2\right] \text{ est le rayon de courbure du front d'onde.}$ 

 $\omega^{2}(z) = \omega_{O}^{2} [1 + (2z/k\omega_{O}^{2})^{2}]$ 

 $k = \frac{2\pi}{\lambda}$  représente la constante de propagation

 $\omega = \text{demi-largeur à} \frac{1}{e} \quad \text{de la distribution radiale}$  d'amplitude du champ.

Kogelnik et Li ont montré que le faisceau existant dans la cavité pouvait être caractérisé par son front d'onde plan et la position de celui-ci.



Dans notre cas, la surface équiphase z = 0 coïncide avec le miroir plan (Figure II-2).

En postulant que les fronts d'onde au niveau des miroirs ont même rayon de courbure que ceux-ci, on peut déterminer le rayon de ceinture  $\omega_{a}$ :

$$\omega_{0} = (\frac{\lambda L}{\pi})^{\frac{1}{2}} (\frac{R - L}{L})^{\frac{1}{4}}$$

R est le rayon de courbure du miroir sphérique, et  $\omega(L)$  qui définit le contour à  $\frac{1}{e}$  de l'amplitude du champ à la distance z = L du miroir plan :

$$\omega(L) = \left(\frac{\lambda L}{\Pi}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{R^2}{L(R-L)}\right)^{\frac{1}{2}} 4$$

La figure II-3 donne  $\omega(L)$  et  $\omega_0$  pour le mode fondamental lorsque la longueur d'onde varie de 100  $\mu$ m à 2 mm.

Figure II-3 : Variation de w et de w, sur les miroirs en fonction de la longueur d'onde (longueur de la cavité : 1,30 m)



La divergence du faisceau laser est donnée par :

$$\theta = \lim_{z \to \infty} \frac{\omega(z)}{z} = \frac{2}{k\omega_0} = \frac{1}{2}$$
 angle au sommet.

Cette solution n'est pas la seule, il en existe d'autres qui sont pour une cavité de symétrie cylindrique des produits d'une Gaussienne et d'un polynôme de Laguerre associé (Modes TEMp¿) :

$$\frac{E}{E_{o}} = \frac{\omega_{o}}{\omega} \left(\frac{\sqrt{2}}{\omega} r\right)^{\ell} L_{p+\ell}^{\ell} \left(\frac{2}{\omega^{2}} r^{2}\right) e^{\left(-\frac{1}{\omega}(kz-\phi) - r^{2}\left(\frac{1}{\omega^{2}} + \frac{ik}{2R}\right) - \frac{1}{\omega}\ell\phi\right)}$$

Les premiers polynômes de Laguerre associés s'expriment par:

$$L_{O+\ell}^{\ell}(x) = 1$$
 et  $L_{1+\ell}^{\ell}(x) = \ell + 1 - x$ 

La figure II-4 donne les représentations schématiques de É pour quelques modes TEMpl.

p=0, 1=0

Jigure II-4 : Représentation du champ électrique É dans une cavité de symétrie cylindrique pour un mode TEM<sub>p1</sub>

Cas d'une polarisation verticale unique et d'un système d'axes Ox, Oy.





1=1

p=0,

p=2, l=1



p=0. 1=2



L'étendue du faisceau et le rayon de courbure du front d'onde sont semblables à ceux du mode fondamental.

Par contre, le déphasage • lié à la propagation du faisceau dépend de p et l et est donné par :

$$\phi = (2p + l + 1) \operatorname{Arctg} \frac{\lambda^2}{\Pi \omega_0^2}$$

68

p et l sont respectivement les nombres de noeuds suivant r et  $\phi$ .  $\lambda$  représente la longueur d'onde du champ.

La condition de résonance prend la forme :

$$v_{plq} = \frac{c}{2L} \left[q + \frac{1}{\pi} (2p+l+1) \operatorname{arc} \cos \sqrt{g_1 g_2}\right]$$

où :

$$g_i = 1 - \frac{L}{R_i}$$
 (R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> rayons de courbure des miroirs).

Dans notre cas particulier où  $R_1 = R$  ,  $R_2 = \infty$  , cette expression devient :

$$v_{plq} = \frac{c}{2L} \left[q + \frac{1}{\pi} (2p+l+1) \arccos \left(1 - \frac{L}{R}\right)\right]$$

Compte tenu des dimensions de la cavité, la variation de longueur de celle-ci entre les modes  $\text{TEM}_{plq}$  et  $\text{TEM}_{p'l'q'}$ , où p,l,q sont respectivement peu différents de p'l'q', est donnée par :

$$\Delta L \# \frac{\lambda}{2} \{q-q' + 0, 23 [2(p-p') + l - l'] \}$$



 $\Delta v = \text{demi-largeur} \quad \hat{a} \text{ mi-hauteur de la transition} (\# 1,5 \text{ MHz pour} \\ v = 600 \text{ GHz} \quad \hat{a} \quad p = 80 \text{ mT})$  $\Delta v_{\text{C}} = \frac{c}{2L} = 110 \text{ MHz}$ 

Figure II-5

L'intervalle spectral libre  $\Delta v_c$  étant bien supérieur à la largeur de raie, la cavité doit être accordée pour avoir résonance, contrairement à ce qui peut se produire pour les lasers dans l'IR ou le visible. En effet, pour ces derniers, la largeur inhomogène de la transition est très souvent supérieure à  $\Delta v_c$  et plusieurs modes peuvent exister simultanément.

## b) cavité avec des miroirs de dimensions finies

Les modes dans les résonateurs ont été étudiés par Boyd, Gordon, Kogelnik, Fox et Li [B 22, K 9, L 4, K 10]. Ces études ont permis notamment le calcul pour un mode choisi, des pertes par diffraction en fonction des caractéristiques géométriques de la cavité.

Pour résoudre le problème complexe du calcul du champ dans la cavité, les auteurs ont introduit deux hypothèses :

- \* les dimensions du résonateur sont grandes devant la longueur d'onde
- \* le champ dans la cavité est du type transverse électromagnétique (TEM).

Dans ce cas, la formulation de la diffraction selon la loi de Fresnel-Kirchoff permet d'obtenir deux équations intégrales qui relient les champs sur les deux miroirs en regard [L 7].

avec

 $s = s(r, \phi)$  coordonnée transverse

 $r, \phi$  = coordonnées polaires dans le cas de miroirs circulaires

- E = distribution relative du champ électrique sur le miroir
- γ = valeur propre de l'équation intégrale (elle rend compte de l'atténuation et du déphasage de l'onde pendant son trajet d'un miroir vers l'autre).

69

Les distributions transverses du champ sont données par les fonctions aux valeurs propres des équations intégrales. Des solutions analytiques peuvent être obtenues à partir des fonctions tabulées de Flammer [S 8].

Il existe également des solutions approchées calculées itérativement par Fox et Li dans quelques cas particuliers. Des réseaux de courbes ont été tracés par T. Li (Figure II-6). Ils représentent les pertes par diffraction en fonction du nombre de Fresnel  $N = \frac{a^2}{\lambda L}$  où a est le rayon des miroirs. Ces réseaux concernent le mode fondamental et quelques modes d'ordre faible pour différentes valeurs des paramètres  $g = 1 - \frac{L}{R}$ où R représente le rayon de courbure du miroir sphérique.



I.3.2 - Description de la cavité SMM [S 1]

Les miroirs du résonateur sont en aluminium et ont été travaillés au tour avant d'être polis à la main. Ils sont fixés chacun par un système de cardans pour être mobiles autour de deux axes perpendiculaires, facilitant ainsi le réglage de leur parallélisme. Le miroir plan est fixé sur une platine de translation "Schneeberger" sans frottement et sans jeu ; il peut se déplacer par rapport au miroir sphérique afin d'obtenir l'accord de la cavité sur une fréquence choisie. et les variations de position sont repérées à l'aide d'une vis micrométrique (Figure II-8).

Les supports des mécanismes de translation et de rotation des miroirs (Figures II-8,9) sont fixés aux deux flasques fermant un tube de Pyrex en deux parties mises bout à bout de 75 cm de longueur chacune et 17 cm de diamètre intérieur. L'étanchéité entre les différents éléments est réalisée à l'aide de joints toriques (figure II-7).

Le couplage du résonateur avec les éléments extérieurs (laser de pompe, détecteur) s'effectue par un seul trou de couplage qui assure l'introduction de l'énergie IR et l'extraction d'une partie de l'énergie SMM présente dans la cavité. Le trou de couplage d'un diamètre de 4 mm est réalisé au centre du miroir sphérique qui est mobile en rotation seulement. Ce trou débouche dans un élément de couplage (Figure II-9) assurant la séparation par un miroir placé à 45° des deux rayonnements IR et SMM dont les angles de divergence sont différents. Ce miroir est percé d'un trou pour permettre l'introduction du rayonnement IR dans la cavité.

Afin de garder l'étanchéité de la cavité tout en permettant le passage des rayonnements, deux fenêtres ferment les sorties du coupleur (Figure II-9) : l'une en quartz (ou téflon) transparente uniquement au rayonnement SMM, évite le retour du rayonnement IR sur le détecteur, l'autre en ZnSe traitée antireflet à 10  $\mu$ m permet l'introduction du rayonnement IR.

Une installation à vide munie d'une pompe à diffusion d'huile permet d'atteindre dans l'enceinte une pression inférieure à  $10^{-4}$  Torr. Ce laser fonctionne sans écoulement gazeux. La pression optimale de travail varie avec chaque émission et est généralement comprise entre 10 et 150 m Torr . Cette pression est mesurée à l'aide d'une jauge de Pirani dont la réponse dépend fortement du gaz étudié : nous en avons realisé l'étalonnage à partir d'une jauge à capacité "Datametrics" pour la plupart des gaz placés dans l'enceinte et la précision de mesure est ainsi de quelques m Torr .



Jigure II - 7 : Schéma de l'interféromètre du laser SM

Vis micrométriques



Figure II-8 : Cavité submillimétrique. Miroir plan.



Figure II-9 : Cavité submillimétrique. Miroir sphérique.

Pour s'affranchir des vibrations du bâtiment l'ensemble de l'installation laser est fixée sur une table constituée à partir d'une plaque de marbre de 800 kg reposant sur des chambres à air. Ce dispositif a une fréquence de résonance voisine de 1 Hz ; il protège en outre l'installation des vibrations mécaniques (provenant des pompes à vide, etc...).

## I.3.3 - Caractéristiques de la cavité

Le choix du résonateur a été-guidé par l'estimation des pertes pour les deux rayonnements IR et SMM.

### Pertes du résonateur dans le domaine SMM (100 µm-2mm)

Elles sont dues aux pertes par diffraction par réflexion sur les miroirs par couplage.

Le coefficient de perte théorique par réflexion sur les miroirs est toujours inférieur à 1 %. Le coefficient de perte par diffraction peut être estimé en fonction du nombre de Fresnel à partir des travaux de T. Li (Figure II-6). Il est au maximum de 4 % pour une longueur d'onde de 2 mm.

Je Jigure II -10 : Variation du nombre de Fresnel N de la cavité SMM en fonction de la longueur d'onde. La partie hachurée correspond au domaine des longueurs d'onde où ont été observées les émissions SMM.

La figure II-10 représente N en fonction de la longueur d'onde.

En hachuré, figure le domaine de longueur d'onde où ont été observées des émissions SMM. Ce graphe justifie les grandes dimensions des miroirs nécessaires pour conserver un nombre de Fresnel > 1 jusqu'à  $\lambda$  = 2,5 mm et posséder ainsi une large gamme d'utilisation.

En faisant la supposition que pour le mode TEM<sub>00</sub>, la répartition du champ dans la cavité reste voisine de celle d'une cavité sans trou, on peut évaluer le coefficient de pertes par couplage par la quantité :

 $\alpha = \frac{a^2}{\omega^2} \quad (\# \ 1 \ \% \ \text{pour} \ \lambda = 500 \ \mu\text{m})$ a = rayon du trou de couplage $\omega = \omega(z) \quad \text{pour} \ z = L \ (\text{cf. § I.3.1})$ 

Cette quantité ne représente en fait qu'une grossière approximation du coefficient de pertes par couplage. Le trou de couplage au centre du miroir sphérique a un diamètre de 4 mm. Deux autres miroirs sphériques de même rayon de courbure munis de trous de couplage de diamètre 2 et 6 mm ont également été essayés pour étudier la variation de la puissance de sortie en fonction du diamètre du trou de couplage.

Pour les émissions intenses, le diamètre de 4 mm semble correspondre pour le mode TEM<sub>00</sub> au couplage optimum dans le domaine de longueur d'onde compris entre 300  $\mu$ m et 600  $\mu$ m. Rappelons aussi qu'une diminution de la surface du trou augmente la divergence du faisceau de sortie.

### Pertes pour le rayonnement IR

Pour éviter le retour hors de la cavité d'une partie importante de la puissance IR incidente, il est nécessaire de s'écarter de la configuration semi-confocale. Dans le cas contraire le rayonnement IR est refocalisé sur le trou de couplage après seulement quatre trajets à à l'intérieur de la cavité.

76

où



Figure II-11 : Puissance relative de pompe réfléchie dans un résonateur faiblement absorbant en fonction du rapport L/R (d'après Chang)

Chang [C 5] a relevé (Figure II-11) pour une cavité du même type que la nôtre le pourcentage de la puissance de pompe réfléchie hors de celle-ci en fonction du rapport  $\frac{L}{R}$  (L = longueur de cavité et R rayon de courbure du miroir). Cette courbe montre que les valeurs les plus favorables du rapport  $\frac{L}{R}$  sont comprises entre 0,3 et 0,4 ou 0,6 et 0,7. Le rapport  $\frac{L}{R}$  de notre cavité est voisin de 0,4.

Signalons également qu'une partie du rayonnement est diffusée à cause de la mauvaise qualité optique de la surface des miroirs.

## I.3.4 Puissance de sortie et stabilité du laser SMM

Nous pouvons distinguer trois catégories de paramètres influant sur la puissance de sortie du laser, sa stabilité en amplitude et sa stabilité en fréquence :

- \* paramètres liés au gaz : pression, température, moment dipolaire, taux de relaxation, masse molaire, etc...
- paramètres liés à la cavité SMM : caractéristiques géométriques et types de couplage
- \* paramètres liés au rayonnement IR : puissance, écart à la résonance, stabilité en amplitude et en fréquence, configuration spatiale du champ IR dans la cavité.

## a) puissance de sortie

Le taux de conversion en puissance du rayonnement IR en rayonnement SMM est très faible. Expérimentalement, les puissances recueillies sont de l'ordre du  $\frac{1}{100}$  de la limite théorique :

$$P_{SMM} = \frac{1}{2} \frac{v_{SMM}}{v_{IR}} P_{IR}$$

Dans les cas favorables, elle est de l'ordre de quelques mW pour une puissance de pompe de 15 à 20 W. La théorie du laser SMM optiquement pompé exposée au Chapitre I permet de comprendre les raisons d'un rendement aussi faible.

Il ne faut pas en outre oublier que la puissance de pompe est mesurée à la sortie du laser à  $CO_2$  et que le rayonnement subit des pertes dans son trajet vers la cavité SMM (réflexions sur les lentilles et pertes au niveau du coupleur). De plus, une partie du faisceau est rejetée hors de la cavité compte tenu de la géométrie de celle-ci (cf. § I.3.3).

Nous avons pu vérifier comme l'ont fait de nombreux auteurs [L 8, D 3] que la puissance de sortie varie en fonction de plusieurs paramètres qui sont :

\* la puissance IR :

Les courbes de la figure II-12 font nettement apparaître l'importance des phénomènes de saturation qui deviennent prépondérants pour les pressions inférieures à 25 mT. A haute pression, la puissance de sortie devient une fonction linéaire de la puissance de pompe.

\* La pression dans la cavité SMM :

A basse pression, la réduction de la puissance de sortie est due à la réduction du nombre de molécules et aux phénomènes de saturation (Figure II-13).

#### \* Le temps :

Si à l'instant t = 0, le rayonnement IR est introduit dans la cavité, l'intensité du rayonnement SMM qui y a pris naissance décroît en





fonction du temps pour atteindre un régime permanent fonction de la pression (Figure II-14). Ce phénomène dépendant des différents processus de relaxation et de diffusion peut s'expliquer en résolvant en fonction du temps les équations du chapitre I § III.

## Stabilité de l'émission SMM

Le laser SMM ne présente une bonne stabilité en amplitude et en fréquence que si le laser de pompe, monomode, est lui-même stable en amplitude et en fréquence.

Nous avons pu constater qu'au bout d'une heure de fonctionnement la diminution de la puissance de sortie sur l'émission à 74.2  $\,\mu m\,$  de

 $H^{12}COOH$  (9 R 40) était de l'ordre de 20 %. Elle est liée essentiellement à la dérive thermique de la longueur de la cavité du laser à CO<sub>2</sub>. La cavité SMM n'est pas stabilisée en longueur et une faible dérive a pu être observée, elle devient négligeable au bout d'une heure de fonctionnement. La dérive à long terme, de l'ordre de 1 µm, correspond pour une longueur d'onde de 500 µm à une variation de fréquence de 0,5 MHz.

## I.4 Système optique et alignement de l'ensemble

Un système composé de deux miroirs dorés et deux lentilles est utilisé pour introduire le faisceau IR dans la cavité. Il permet également de le focaliser à l'entrée de l'élément de couplage et d'en régler l'ouverture dans la cavité. Les lentilles et les miroirs sont fixés sur des éléments de translation et de rotation et l'ensemble est placé sur un banc d'optique.

Nous avons représenté très schématiquement (Figure II-15) la marche du rayonnement IR ainsi que le volume actif du gaz (en pointillé) en prenant comme base les positions expérimentales des lentilles et un diamètre de 5 mm pour le faisceau de pompe au niveau du miroir de couplage du laser à CO<sub>2</sub>.



81

Le réglage de l'ensemble s'effectue de la façon suivante :

\* alignement optique du résonateur SMM avec un laser He-Ne, le diaphragme (D) sert à repérer le trajet du faisceau hors de la cavité,

\* alignement du laser à  $CO_2$  : le faisceau du laser He-Ne pénètre dans la cavité par le réseau et en sort par le miroir de couplage. Il est alors introduit dans la cavité SMM à travers le diaphragme (D) en positionnant les miroirs (1) et (2). Les lentilles de focalisation sont ensuite mises en place puis translatées pour obtenir le maximum de signal SMM détecté en agissant sur l'ouverture du faisceau IR.

#### II - DETECTION ET MESURE DE FREQUENCE DES EMISSIONS SMM

Après la recherche des coïncidences qui s'effectue en relevant les variations de pression dues à l'absorption du rayonnement IR par le gaz, la mesure de la fréquence des émissions s'effectue en deux étapes successives : mesure de la longueur d'onde puis mesure de la fréquence du signal de sortie du laser par battement avec un signal dont la fréquence est un multiple de celle d'une source millimétrique.

Ce paragraphe sera d'abord consacré à la description des détecteurs utilisés puis à celle des méthodes de mesure des longueurs d'onde et des fréquences. Enfin, nous indiquerons la méthode utilisée pour repérer les émissions en "cascade".

## II.1 - Les détecteurs

Parmi les détecteurs existants dans le domaine SMM, nous avons utilisé le détecteur pyroélectrique, la diode à pointe tungstène-silicium et la diode Schottky.

### a) détecteur pyroélectrique

Le détecteur pyroélectrique est un détecteur thermique qui fonctionne à température ambiante. Le rayonnement absorbé, converti en chaleur, provoque une modification du réseau cristallin du matériau constituant le détecteur. Il en résulte une modification de la polarisation de celui-ci lorsque la température est inférieure à la température de Curie.

Nous possédons deux types de détecteurs pyroélectriques :

- \* un détecteur "Molectron" (cristal LiTaO3)
- \* un détecteur "Mullard" (cristal TGS).

A titre d'exemple, on peut donner les caractéristiques du premier détecteur :

Réponse en V/W :  $R_V = \frac{V}{W} = \frac{K R_E}{\sqrt{1 + (2I f R_E C_E)^2}}$ 

où  $R_E$  est la résistance de charge  $C_E$  est la capacité totale K est une constante dépendant du matériau

Pour la longueur d'onde 0,632 µm :

f

avec f = 40 Hz :  $R_V \# 14000 \text{ V/W}$ : Puissance équivalente de bruit  $\# 3.10^{-9} \text{W/H}_z^{\frac{1}{2}}$ avec f = 1000 Hz :  $R_V \# 600 \text{ V/W}$ 

est la fréquence de modulation du signal.

: Puissance équivalente de bruit #  $2.10^{-8}$  W/H<sub>z</sub>.

La réponse spectrale  $(0,01 - 1000 \ \mu\text{m})$  est limitée au domaine SMM par une fenêtre en TPX placée devant l'élément détecteur.

Ce type de détecteur a été utilisé essentiellement pour optimiser le réglage du laser, et relever les interférogrammes de la cavité pour en déduire les longueurs d'onde des nouvelles émissions observées.

## b) <u>les diodes</u>

L'un des éléments les plus importants dans la mesure des fréquences des émissions SMM est l'élément non linéaire permettant d'engendrer les fréquences harmoniques d'une source millimétrique et d'en réaliser le battement avec la fréquence de la radiation issue du laser.

L'utilisation d'une diode en tant que générateur d'harmoniques et mélangeur est basée sur la dépendance non linéaire entre courant et tension. On peut montrer que le courant a des composantes aux harmoniques de la fréquence du rayonnement. Quand il y a plusieurs radiations, le courant a des composantes aux fréquences sommes et différences .

 $f = n_1 f_1 + n_2 f_2 + \dots + n_i f_i$ 

 $n_i = 0, \pm 1, \pm 2,$ 

### La diode à pointe tungstère-silicium

Elle est constituée d'un fil de tungstène qui sert d'antenne terminé d'une pointe fine mise en contact avec une base de silicium.

Les premières mesures de fréquences ont été effectuées à l'aide d'un détecteur "Custom Microwave" comportant une diode à pointe. Cet appareil conçu pour être un multiplicateur de fréquences millimétriques semble inadapté aux fréquences comprises entre 300 et 1500 GHz. Les instabilités mécaniquées du contact en rendent l'usage très délicat.

Le même type de diode a ensuite été utilisé en structure ouverte (détecteur à structure ouverte "Custom Microwave"). Ce dispositif fragile semble avoir une meilleure stabilité mécanique que le précédent (Figure II-16).

Deux processus sont à l'origine de l'obtention du signal : les courants sont induits dans l'antenne puis redréssés au niveau de la jonction. Le fil de tungstène qui sert d'antenne hautement directionnelle a une longueur égale à plusieurs fois la longueur d'onde [E 5]. En accord avec la théorie des

antennes longues L.M. Matarrese et K.M. Evenson ont montré que si l'on fait varier l'angle entre le faisceau incident de rayons supposés parallèles et l'antenne, le signal détecté présente une série de maxima dont le plus grand est obtenu lorsque l'angle  $\theta$  formé par l'antenne et le faisceau vaut :

 $\theta = \cos^{-1} (1 - 0, 371 - \frac{L}{\lambda})$ 



Figure II-17 :

Diode Schotthy du MIT

Coupe de la diode

L'ensemble précédent qui constitue la diode est monté sur une platine à plusieurs degrés de liberté dont l'un permet de faire varier l'angle entre l'antenne et le faisceau incident.

## La diode Schottky

La plupart des mesures de fréquences ont été éffectuées à l'aide d'une diode Schottky construite au MIT et aimablement prétée par J.J. Jimenez. Elle possède des caractéristiques voisines des diodes décrites dans [F 8] (voir aussi [V 7]).

La préparation de ce type de diode se fait grâce à des procédés photolithographiques.

Il s'agit comme dans le cas de la diode à pointe d'un contact métal-semiconducteur. Ce contact est réalisé lors de la construction de l'élément qui comporte un grand nombre de jonctions de surface ayant des diamètres de l à 5  $\mu$ m (Figure II-17). Un fil de tungstène de 12,5  $\mu$ m de diamètre terminé d'une pointe fine, mis en contact avec l'une des jonctions, sert d'antenne.

Après établissement du contact, une fenêtre en  $A\ell_2O_3$  maintient solidaires deux cylindres de cuivre dont l'un supporte la matrice de diodes et l'autre le fil de tungstène. Le tout forme un ensemble qui présente une bonne stabilité mécanique.

En haute fréquence, les éléments qui limitent le fonctionnement de la diode peuvent être représentés par le schéma équivalent dont la fréquence de coupure est :

$$f_{c} = \frac{1}{2 I R_{S} C_{b}}$$



 $R_b$  = résistance de jonction, fonction de la tension de polarisation shuntée par une capacité  $C_b$ . Les deux éléments sont en série avec une résistance ohmique  $R_S$ .

Les caractéristiques de la diode en notre possession sont :

 $R_{\rm S} \#$  28 Ω  $C_{\rm b} \#$  4,6.10<sup>-15</sup> F

La fréquence de coupure théorique est donc de 1240 GHz.

## c) autres types de détecteurs

Tous les détecteurs décrits précédemment fonctionnent à température ambiante. Nous avons également fait l'acquisition d'un détecteur photoconductif à InSb "Advanced Kinetics" fonctionnant à basse température. Sa réponse spectrale s'étend de 100 µm à 8 mm. Sa constante de temps estréduite à 70 ns lorsque l'on utilise un préamplificateur cryogénique monté dans le cryostat et relié directement à ses bornes. Un champ magnétique produit par une bobine supraconductrice permet d'améliorer les caractéristiques du détecteur qui sont pour une longueur d'onde de 1 mm :

Réponse en tension  $R_V$  : 1500 V/W

Puissance équivalente de bruit :  $10^{-12}$  W/H<sub>2</sub>.

Ces caractéristiques sont obtenues pour une température de 1,5° K et un champ magnétique de 10 KOe.

Malgré de bonnes performances, ce détecteur réclame un environnement technique encombrant et des manipulations lourdes.

Signalons enfin qu'il existe d'autres types de détecteurs, notamment les jonctions Josephson permettant de détecter le battement du rayonnement SMM avec des harmoniques élevées (~ 100) de sources centimétriques [B 24, B 25] . Ces détecteurs fonctionnent à la température de l'hélium liquide et sont d'un emploi délicat.

#### II.2 - Méthodes de mesure de la longueur d'onde et de la

polarisation du rayonnement SMM

Il existe plusieurs méthodes permettant de mesurer la longueur d'onde  $\lambda$  du rayonnement SMM. Par exemple , plusieurs auteurs [ C12, W 11 T15, C14, Z1] utilisent un interféromètre de Pérot-Fabry pour mesurer  $\lambda$  à la sortie du laser. D'autres encore utilisent un spectromètre à réseaux comportant plusieurs réseaux adaptés à la longueur d'onde [T 14]. La précision relative des mesures est très variable (10<sup>-3</sup> à 10<sup>-4</sup> suivant les publications).

Nous avons préféré relever l'interférogramme de la cavité SMM en translatant le miroir plan. C'est la méthode la plus directe, utilisée par de nombreux auteurs [H11, R4] pour estimer la longueur d'onde des émissions. L'erreur reste toutefois importante et peut atteindre 1 à 2  $\mu$ m. Le signal est visualisé en modulant mécaniquement le faisceau IR.

L'avantage de notre type de cavité réside dans le fait que pour les longueursd'onde supérieures à 300 µm, les modes d'ordre élevé restent peu nombreux. L'interférogramme est alors beaucoup plus facile à exploiter que celui d'une cavité "guide d'onde" métallique (voir Figure, II-18).

89



## Figure II-18:

Interférogramme de la cavité laser SMM "guide d'onde" métalli que d'après [D 21]

(Diamètre du guide : 25 mm Longueur : 1,30 m)

Lorsque la cavité ne résonne que sur une seule longueur d'onde  $\lambda$ , l'enregistrement se répète identiquement à lui-même tous les  $\lambda/2$ et donne des indications sur la structure des modes et leur identification. L'interférogramme de la cavité est parfois composé de la superposition de plusieurs systèmes de résonances mettant en évidence plusieurs émissions SMM engendrées par la même raie de pompe. Nous verrons dans le Chapitre III qu'il s'agit souvent d'émissions"en cascade". Les figures II-19, 20, 21, 22 correspondent à des représentations schématiques d'interférogrammes dans lesquels ne figurent que les modes les plus intenses.

La figure II-22 correspond à un relevé des résonances de la cavité pour les longueurs d'onde 742,6 µm et 786,2 µm de la molécule  $H^{12}COOH$ . Les modes  $TEM_{pl}$  avec p et  $l \neq 0$  n'apparaissent que plus faiblement car ils sont associés à des pertes plus élevées et à un couplage de sortie plus faible.



H<sup>13</sup>COOH 788 µm 838 µm Laser à CO<sub>2</sub> : 9 P 12 Les lignes pointillées relient les positions des modes TEM<sub>p</sub>l successifs ayant mêmes valeurs de p et l



Figure II - 22: Interférogramme des raies 742,6 µm et 786,2 µm (9,6µm R(40)) de l'acide formique H<sup>12</sup>COOH.

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

Le rayonnement SMM est polarisé linéairement dans une direction fonction de celle du rayonnement de pompe (cf. Chapitre III § I.2). La détermination de la direction de polarisation s'effectue à l'aide d'un analyseur rudimentaire construit au laboratoire par juxtaposition de fils de cuivre de 1/100 mm de diamètre, et placé devant le détecteur. Sa forte atténuation dans les deux directions de polarisation le rend impropre à l'analyse de émissions peu intenses.

## II.3 - Méthode de mesure des fréquences des émissions SMM

Au début de cette étude, les longueurs d'onde de plusieurs centaines d'émissions SMM étaient connues avec une précision relative ne dépassant pas  $10^{-3}$ .

Les seules mesures précises de fréquence dont nous disposions concernaient les lasers SMM à décharge à  $H_2O$ , HCN,  $D_2O$  et les lasers

optiquement pompé à  $CH_3OH$  et  $CH_3F$  [C13, E6, P2]. Parmi les résultats les plus originaux, on peut citer :

\* la mesure absolue de la fréquence des émissions à 28  $\mu$ m et 78  $\mu$ m du laser à H<sub>2</sub>O. La mesure est obtenue en faisant battre sur une diode MOM (W-N<sub>1</sub>) la fréquence d'un klystron 29 GHz et les harmoniques de la fréquence d'un laser à HCN avec la fréquence de l'émission du laser à H<sub>2</sub>O [E 6].

\* La mesure de fréquence des émissions de  $CH_3OH$  à partir de deux lasers à  $CO_2$  stabilisés sur deux raies différentes et d'une source millimétrique. Le mélange des fréquences s'effectue sur une diode  $MOM(W-N_1)$  [P 2].

De nombreux auteurs ont effectué depuis la mesure de fréquence d'environ 300 émissions entre 100  $\mu m$  et 2000  $\mu m$  [K 8] .

Les mesures de fréquence sont réalisées au laboratoire par battement sur une diode de la fréquence du rayonnement SMM et d'une fréquence harmonique d'un klystron millimétrique de marque Varian de la bande 50-80 GHz stabilisé en phase. Ces sources ont une puissance suffisante pour engendrer dans la diode mélangeuse des fréquences harmoniques de rang élevé ( $n \sim 20$ ). Le signal de battement est appliqué à un récepteur puis visualisé. Le rang d'harmonique n est calculé à partir de la mesure approchée de la longueur d'onde de l'émission par translation du miroir plan de la cavité.

Dans ce paragraphe, nous décrirons la chaîne d'asservissement en phase du klystron, les récepteurs utilisés et enfin, la méthode de mesure.

## a) sources hyperfréquences

L'observation de signaux de battement entre le signal de fréquence  $v_{\rm L}$  issu du laser et les harmoniques élevés d'un klystron à l'aide d'un récepteur à bande étroite nécessite une stabilisation de la fréquence du klystron pour éviter les dérives en fréquence de celui-ci dans le temps, et aussi pour avoir une bonne mesure de sa fréquence.

Une partie du rayonnement à la fréquence  $v_{K}$  issue du klystron est mélangée à un rayonnement de fréquence multiple de celle d'un oscillateur étalon  $v_{E}$ . Le battement à la fréquence  $|v_{K} - nv_{E}|$ voisine de 30 MHz, est appliqué à un synchriminateur Schomandl qui transmet des tensions de correction au réflecteur du klystron.

La fréquence du klystron étant supérieure à 50 GHz, il est nécessaire d'utiliser un dispositif de stabilisation à deux étages dans lequel une première source étalon fournit une fréquence synthétisée inférieure à 12 GHz.

Ce procédé d'asservissement en phase a été mis au point par plusieurs chercheurs du laboratoire et nous ne ferons que décrire très succinctement les trois chaînes de stabilisation utilisées qui ne diffèrent que par la nature du premier étage (Figure II-23) :

\* klystron Varian X 13 (8 GHz <  $v_{\rm E}$  < 12 GHz) synchronisé sur les harmoniques d'un quartz étalon (f  $\sim$  15 MHz) par l'intermédiaire d'un oscillateur de référence MOS. La source 50-80 GHz est alors balayée par variation de la fréquence du quartz.

\* Carcinotron (8 <  $v_E$  < 12 GHz) stabilisé en phase par un synchriminateur Schomandl sur le signal issu d'un synthétiseur Adret 110 MHz. Un balayage en fréquence de faible amplitude s'effectue en appliquant une tension en dent de scie à l'interpolateur du synthétiseur Adret.

\* Source CTI (4,8 <  $\nu_{\rm E}$  < 5,33 GHz) pilotée par un synthétiseur Adret 600 MHz.

## b) récepteurs

Deux types de récepteurs sont utilisés :



Dispositifs de stabilisation 3• II-23 95

\* récepteur 30 MHz, à bande passante étroite : 5 KHz

\* dispositif dérivé d'une platine de réception TV composé de deux amplificateurs distincts de bande passante 1 et 10 MHz dont la fréquence centrale est accordable sur trois bandes de fréquence :

40	-	70	MHz	Bande	passante	1	ou	6	MHz
165	-	225	MHz		*1	1	ou	10	MHz
471	-	823	MHz		**	1	ou	10	MHz

### c) méthodes de mesure

La fréquence  $v_i$  du récepteur est habituellement fixée à environ 600 MHz, la fréquence du klystron est alors choisie pour vérifier la relation :

$$|v_L - nv_K| = v_i$$

La mesure de la fréquence de l'émission SMM s'effectue en deux étapes :

- la fréquence  $\nu_{\rm E}$  de l'oscillateur étalon est choisie pour avoir :

 $v_{\rm K} - n v_{\rm E} = + 30 \text{ MHz}$  $v_{\rm L} - n' v_{\rm K} = - v_{\rm L}$ 

La fréquence du rayonnement SMM est alors donnée par

$$(nv_{\rm E} + 30 \text{ MHz}) n' - v_{\rm i} = v_{\rm L}$$

- Puis, on fait varier la fréquence de l'oscillateur étalon de façon à avoir :

$$v_{\rm K} - nv'_{\rm E} = -30 \text{ MHz}$$
  
 $v_{\rm L} - n'v_{\rm K} = +v_{\rm i}$ 

La fréquence  $v_{I_{\rm c}}$  s'exprime par :

$$(nv'_{\rm F} - 30 \, \text{MHz}) \, n' + v_{\rm i} = v_{\rm L}$$

La moyenne des deux mesures élimine la fréquence  $v_i$  du récepteur :

$$v_{i} = \frac{n n'}{2} (v_{E} + v'_{E})$$

La plupart des mesures ont été effectuées en utilisant la diode Schottky comme élément non linéaire. Elle est montée sur une platine à plusieurs degrés de liberté pour la positionner dans le rayonnement SMM et devant le guide millimétrique (Figure II-24).

La figure II-25 montre un signal de battement associé à l'émission à 788 µm de HCOOH.

La figure II-26 représente pour la même émission les différents signaux de battement obtenus en faisant varier la longueur de la cavité pour décrire un contour de mode.

Le test de la chaîne de mesure de fréquence a été effectué sur l'émission à 699  $\mu$ m de CH<sub>3</sub>OH. Notre mesure (428628,5 MHz) est en bon accord avec celle obtenue par F.R. Petersen et al [P 2] (428628,5  $\pm$  0,5 MHz).

Quel que soit le type de récepteur utilisé, la précision de mesure est de 0,5 à 1 MHz. Elle provient surtout de la difficulté de déterminer la position de la fréquence centrale de l'émission.

Dans l'estimation de la précision nous n'avons pas tenu compte du déplacement de la fréquence centrale de la transition SMM due à l'effet Autler-Townes. Il semble dans la plupart des cas difficile à mettre en évidence.

#### II.4 Recherche des émissions secondaires

La recherche des "cascades d'émission" est un élément important qui favorise l'identification des émissions SMM (cf. Chapitre III). Nous avons cherché à les mettre en évidence surtout pour la molécule



(B)

BHS

Figure II-24 : Vue du dispositif expérimental

- (A) Laser à CO<sub>2</sub>(B) Laser SMM
- (C) Source millimétrique
- (D) Détecteur Schottky sur son support



- (a) Signal de battement entre la fréquence  $v_K$  du klystron et l'harmonique n de l'oscillateur BUS étalon
- (b) Signal de battement détecté de l'émission à 788  $\mu\,m\,$  de  $H^{13}\text{COOH}$

Figure II-25



Figure II - 26 : Evolution du signal de battement détecté de l'émission à 788  $\mu m$ de H13COOH en fonction de la fréquence de l'émission (balayage point par point d'un mode de la cavité).
d'acide formique qui en fournit de nombreux exemples.

Lorsque l'interférogramme comporte pour chaque émission plusieurs modes TEM<sub>pl</sub> il est possible de choisir la longueur de la cavité pour faire coïncider les modes de deux émissions distinctes.

Lorsque ces émissions sont des "émissions en cascade", il en résulte un accroissement global sensible du signal détecté permettant de les repérer.

Par exemple, l'acide formique  $H^{13}COOH$  pompé par la 9 P 12 du laser à  $CO_2$  engendre deux émissions à 788 µm (émission primaire) et 838 µm (émission secondaire). Nous avons réalisé la coïncidence entre le mode  $TEM_{OO}$  de l'émission secondaire avec un mode  $TEM_{pl}$  de l'émission primaire. La courbe A, Figure II-27, représente la courbe de variation de la puissance de sortie relevée dans ces conditions à l'aide du détecteur pyroélectrique en fonction de la pression. En l'absence de coïncidence de ces deux modes, les puissances de sortie recueillies séparément sur chaque émission à 838 µm). La courbe C est relative à l'émission à 788 µm (mode  $TEM_{OO}$ ), elle permet de comparer la puissance de sortie et la pression optimale de fonctionnement du laser à  $H^{13}COOH$  sur les deux émissions.

Le fait que la puissance émise à la fréquence de la cascade est plus importante dans le cas d'émissions simultanées est confirmé par des expériences où on a utilisé la sélectivité de la détection hétérodyne pour séparer les deux émission:

A titre d'exemple, la Figure II-28 montre l'amplitude des signaux obtenus sur l'émission à 464  $\mu$ m de H<sup>13</sup>COOH (9 R 26). La raie 9 R 26 engendre deux émissions : l'une à 448  $\mu$ m (émission primaire), l'autre à 464  $\mu$ m (émission secondaire).

Les modes de ces deux émissions coïncident pour une longueur L de la cavité, il en résulte une augmentation notable de la puissance de sortie de l'émission secondaire puisque l'inversion de population associée à cette émission n'est plus due uniquement à la relaxation rotationnelle mais également à la désexcitation radiative qui vient repeupler sélectivement le niveau supérieur de la transition à 464 µm.





A : Le laser oscIIle símultanément sur les deux longueurs d'onde — émission primaire (mode TEM<sub>pl</sub>) — émission secondaire (mode TEM<sub>po</sub>)

B : Emission secondaire (mode TEM<sub>00</sub>)

C : Emission primaire (mode  $TEM_{00}$ )

La puissance émise dans le mode TEM<sub>pl</sub> de l'émission primaire seule est voisine de celle représentée en B.



Figure II - 28: Représentation schématique de l'interférogramme de la cavité pour l'émission à 464 µm de H<sup>13</sup>COOH (Les traits pointillés indiquent la position du mode TEM<sub>pl</sub> de l'émission à 448 µm).

#### III. RESULTATS EXPERIMENTAUX

#### III.1 HCOOH

Les premières émissions SMM du laser à HCOOH ont été observées en 1973 par Wagner et al [W 11] avec un résonateur ouvert et un laser de pompe à  $CO_2$  pulsé. Puis, de nouvelles mesures de longueur d'onde ont été effectuées en régime continu avec des résonateurs ouverts ou des guides d'onde métalliques ou diélectriques. Le seuil de l'émission laser est obtenu pour une puissance de pompe souvent inférieure à 7 W et une pression optimale dans la cavité de l'ordre de 0,1 à 0,2 Torr.

La précision relative des mesures de longueur d'onde était de 10<sup>-3</sup>. De plus, il existait quelques désaccords entre les différentes publications notamment en ce qui concerne l'attribution des raies de pompe du laser à CO<sub>2</sub>.

Nous avons entrepris les mesures par hétérodynage de la fréquence des émissions du laser à  $H^{12}COOH$  et 16 émissions ont été mesurées entre 380 et 1000 GHz. D'autres émissions d'intensité plus faible ont été mesurées par Dyubko et al [D 6] spécialement celles attribuées à l'état excité  $v_8$ . En tout, 26 émissions ont été mesurées pour  $H^{12}COOH$  et les raies de pompe du laser à  $CO_2$  sont maintenant correctement attribuées. Les 19 émissions observées avec notre dispositif sont reportées dans le Tableau II-1. Les mesures de fréquence sont généralement en bon accord avec celles de Dyubko [D 6], Kramer [W 12] et Radford [R 3] et l'écart est généralement inférieur à 1,6 MHz.

Un travail analogue a été réalisé avec la substitution isotopique <sup>13</sup>C de l'acide formique. Les 21 émissions observées sont reportées dans le Tableau II-2. On remarque que l'émission engendrée par la 9 P 6 semble comporter deux composantes distantes de 3 MHz que l'on peut faire osciller simultanément. Deux hypothèses peuvent être formulées pour tenter d'expliquer ce phénomène : TABLEAU II-1

Emission submillimétrique de la molécule H<sup>12</sup>COOH

r	<b></b>				. <u> </u>															<b>-</b> . 4
Intensité (Uarb)	2.0	1	2 0	12	45	2	18	6 0	2	60	2	100	2	-	10	4 5	Ţ	e	Q	
Pression (mT)	0 †	15	30	50	5.0	3.0	30	. 6.0	3.0	60	7 D	8 ()	I	30	0 †	0 7	30	0	30	servé avec HCOOD dan
Polarisation	//	"cascade"		//	//	"cascade"	11	11	"cascade"	11	"cascade"	//	"cascade"	J	//	//			-	Ref[D_26] (c) ahe
Fréquence (MHz)	403721.6	381336.9 (d)	653822.2	447765.0	584388.2	561724. *	402919.6	716155.8	693788.5 (c)	692949.5	672335.5 (a)	761607.6 (b)	739161.0	516538.7 (d)	670867.2	991776.9	685316.6 *	581930.3	561748.6	(b) écart de 3.7 MH+ avec
Longueur d'onde (µm)	742.572	786.161	458.522	669.530	513.002	533.700	744.050	418.613	432.109	432.632	445.897	393.631	405.584	580.387	446.873	302.278	437.451	515.169	533.677	avec Ref[D 26]
Laser CO <sub>2</sub>	9 R 40		9 R 38	9 R 30	9 R 28		9 R 24	9 R 22		9 R 20		9 R 18		9 R 22	9 R 16	9 R 4	9 P 16			(a) écart de 2,6 MHz

mesure de Fréquence de [D 6 ] (d) La plupart de ces émissions (exceptées celles repérées par (d)) ont été également mesurées par Dyubko [D 6] ou Radford [R 3]. [ŋ 7ŋ] -.

103

RUS

	H <sup>1 3</sup> C00H
	molécule
2-27	la
EAU	de
TABL	submillimétriques
	Emissions

์ลแร บนะ

Intensité (U.arb) ഹ 50 25 2 17 100 23 23 ~ S 67 m ~ ٢~ ١ 33 Pression (mT) 4 0 50 5025 50 30 50 50 50 4 0 ¢ 0 4 0 50 5030 50 50 **Polarisation** L cascade cascade cascade 11 . . . . . | | 11 11 - 2 1  $\sim$ Т Fréquence (MHz) 559214.1 785587.2 955370.3 290953.9 268514.8 668383.0 645231.8 380004.0 200953.9 1160071.8 336434.4 523810.4 955368.1 357589.7 546225.3 784063.1 627229.1 761888.8 ł I I Longueur d'onde (µm) 536.096 381.615 572.330 1030.378 1116.483 448.533 464.627 313.797 788.919 838.369 1491.846 258.425 548.843 382.357 477.963 393.485 891.087 255 480 310 Laser CO<sub>2</sub> 16 46 32 30 26 9 12 14 20 24 26 30 32 32 28 ٩ ۵. œ æ ۲ ۲ ۵. ۵. ط ط ط 2 æ ۵. Δ. 10 10 σ б 6 б 6 6 6 δ σ 6 σ 6 10

\* il n'existe qu'une seule transition rotationnelle et l'émission n'est pas monomode,

\* les émissions sont relatives à deux transitions de fréquences très voisines.

Certaines de ces émissions, notamment l'émission à 258  $\,\mu\text{m},$  sont très intenses.

Pour certaines raies de pompe (9 R 18, 9 R 20, ...), il n'a pas été possible de rechercher d'éventuelles émissions, car celles de la forme <sup>12</sup>C sont encore obtenues en utilisant le produit, fabriqué par le CEA, dont la pureté isotopique n'est que de 90 % en carbone 13.

Les trois substitutions isotopiques deutérées de la molécule  $H^{12}COOH$  fournissent également de nombreuses émissions SMM. Les mesures de fréquence par hétérodynage ont été effectuées par Dyubko et al [D 6].

### III.2 HDCO et D<sub>2</sub>CO

Les résultats sont reportés au Tableau II-3. La fréquence la plus élevée (1542524,6 MHz) a été mesurée par battement avec la fréquence harmonique de rang 20 du klystron 74-80 GHz.

Quelques émissions de longueur d'onde inférieure à 200 µm n'ont pu être mesurées par hétérodynage. La faiblesse de la puissance émise et l'obligation d'avoir recours à des fréquences harmoniques de rang élevé des sources millimétriques rendent ces mesures de fréquence particulièrement difficiles.

Contrairement au cas de l'acide formique, aucune émission secondaire n'a pu être mise en évidence.

La plupart des émissions mesurées par battement sont très intenses. En particulier l'émission à 243  $\mu$ m de D<sub>2</sub>CO (9 R 24) fournit avec notre dispositif expérimental, une puissance de sortie comparable à celle de l'émission à 393  $\mu$ m de H<sup>12</sup>COOH (9 R 18). Ceci peut se

		द्य	icsions submillimétri	ques des molécu	les HDCO et D	2 C O	26
	Laser C(	02 Longueur d'onde (µm)	Fréquence (MIz)	polarisation	pression (mT)	intensité (U.arb)	$^{\Delta v}\mathbf{p}^{=}$ vabsorption -v (MHz) ± 20 MHz
	<b>J</b> 9 R 26	195	I	//	60	7	
	9 R 22	152	ł	1	25	0.2	
HDC0	6 b 8	194.35	1542524.6	//	35	65	
	9 P 16	405.49	739340.3	11	3 3 3	15	
	10 R 34	155	I	ł	25	0.2	
	10 P 30	331.09	905477.0	//	15	24	
	<b>9</b> R 32	752.68	398299.6 (a)	1	25	4 6	
	9 R 24	243.85	1229421.8	//	35	100	+ 30
	9 R 14	233.13	1285968.5	//	25	24	- 20
	9 P 32	733.57	408673.8 (a)	//	25	7	
D, CO ,	<b>9</b> P 32	733.60	408661.1	I	< 15	0.3	
- 	<b>9</b> P 32	319.27	939000.3	1	2.5	7	
	10 R 32	737.11	406711.7 (b)	//	25	65	
	10 P 8	278.40	1076846.2 (a)	//	25	50	+ 20
	10 P 24	324.42	924078.4 (b)	1 1	25	34	+ 20
	10 P 16	244.	1	1	2 0	***	- 40
	<b>(10</b> P 28	364.483	822512.2	I	10	0.4	09+
	(a)	mesurée également	par [D 7]	(b) mesure de[D7]			

106

Rales 1-3

BUS

justifier en remarquant que HDCO et  $D_2CO$  ont quelques unes des caractéristiques (grand moment dipolaire permanent, masse molaire relativement faible) qui rendent possible la génération d'émissions intenses.

Pour  $D_2CO$ , les écarts à la résonance entre les raies du laser à  $CO_2$  et l'absorption du gaz, sont reportés dans le Tableau II-3. Ils sont obtenus en balayant le contour de mode du laser de pompe jusqu'à obtenir le maximum de l'intensité de l'émission SMM. La précision de ces mesures est de l'ordre de  $\pm$  20 MHz.

### III.3 L'ozone

Sept émissions ont été détectées. Trois d'entre elles ont été mesurées par battement (Tableau II-4). Trois émissions avaient déjà été détectées par Wagner et al [W 11] à l'aide d'un pompage en impulsions de 100 à 150 W. Une de ces émissions (121  $\mu$ m) n'a pu être obtenue avec notre laser probablement en raison de l'écart trop important entre l'émission du laser à CO<sub>2</sub> et l'absorption du gaz.

Les mesures ont été effectuées dans des conditions extrémement difficiles dues pour une grande part à l'instabilité du laser consécutive à une dissociation rapide des molécules.

La transition la plus intense (163  $\mu$ m) pompée par la 9 P 40 a été détectée à l'aide de la diode Schottky, mais le battement n'a pu être obtenu à cause de la difficulté d'engendrer dans la diode mélangeuse des harmoniques de rang élevé (n > 20) de la source millimétrique.

## III.4 (H<sub>2</sub>CO)<sub>3</sub>

Le trimère cyclique du formaldéhyde possède une bande d'absorption très intense dans la région 9,6  $\mu$ m = 10,6  $\mu$ m [N 3].

TABLEAU II-4 Emissions submillimétriques des molécules <sup>16</sup>0<sub>3</sub> et <sup>18</sup>0<sub>3</sub>

Laser CO <sub>2</sub>	Longueur d'onde (µm)	Fréquence (MHz)	Pression (mT)	Intensité (U.arb)
9 P 40	163.61 * 163.5 237.2 192.0		80	100 _ _
9 P 30	171.5 * 171.8 217.829 313.6	1376271.1	80 80 80	85 100 10
9 P 14	121 *	-	-	
9 P 6	149.2	-	80	10
9 R 32	489.038	613025.0	60	8
9 P 10	722.360	415018.4	60	8

\* voir référence [W 11]

# Tableau II-6

Emissions submillimétriques de la molécule CH3Br

Laser CO <sub>2</sub>	Longueur d'onde (µm)	Fréquence (MHz)	Pression (mT)	Intensité (U.arb)
10 P 38	545.280	549794.8	45	100
9 P 28	245.04	-	90	8
9 P 40	585.72	-	45	1 2
10 R 20	660.70	-	50	10
10 R 14	715.389	419062.2	30	4 0
10 R 32	545.39	-	20	10

(a) mesurée également par [D 7]

Toutes ces émissions avaient déjà été observées avec un laser fonctionnant en régime pulsé [C 12]

BUS ULLE

(<sup>18</sup>0<sub>3</sub>)

Les émissions observées sont très nombreuses (Tableau II-5) et certaines d'entre elles ont la particularité de se situer en basse fréquence (6 fréquences inférieures à 300 GHz). Un laser à  $CO_2$  plus puissant devrait permettre d'augmenter ce spectre qui apparaît comme étant l'un des plus riches puisque des coïncidences ont été détectées avec la plupart des raies du laser à  $CO_2$ .

## III.5 CH<sub>3</sub>Br

De nombreuses émissions ont été observées par Chang et al [C 12] dans  $CH_3Br$  avec un pompage en régime pulsé (200 W) et les mesures de longueur d'onde ont été effectuées avec un interféromètre de type Pérot-Fabry.

Nous avons pu obtenir une oscillation sur certaines transitions avec notre dispositif expérimental. Les mesures sont reportées au tableau II-6.

TABLEAU II-5Emissions submillimétriques de la molécule (H2CO)3

Laser CO <sub>2</sub>	Longueur d'onde (µm)	Fréquence (MHz)	Pression	Intensité (U.arb)
	× /		(c)	
9 R 32	711.751	421203.7	90	3
9 R 30	384.869	778946.7	100	_
9 R 26	497	_	40	_
	889.716	336952.9	70	100
9 R 24	948.924	315928.6	40	_
9 R 22	459.428	652533.9	100	5
9 R 20	889.465	337047.8	70	4 0
9 R 16	694.428	431711.4	60	5
9 R 14	789	-	90	0,2
9 R 12	661	-	90	2
9 R 10	558.577	536707.3	3 5	3
9 P 10	710 (a)	-	35	
9 P 16	500	-	90	2
9 P 18	389 (a)	-	> 80	1
9 P 20	279	-	4 0	2
9 P 26	1581.705	189537.5	90	3
9 P 30	749.371	400058.4	60	10
9 P 32	813.653	368452.2	90	15
10 R 30	2031.281	147587.9	90	3
10 R 26	393	-	90	2
10 R 22	695 (a)	-	30	-
	727 (a)	-	30	-
	782 (a)	-	30	-
	1053.476	284574.4	90	5
	1185.078	252972.6	90	50
10 R 18	(Ь)	-		-
) R 12	404	-	0.0	-
	15/9.903	189/53./	80	10
10 R 10	366 (a)	-	200	-
10 5 6	1292.743	231904.1	80	30
	948.200	310133.4	80	1
LU P 0	952	-	90	1
•• P 12	301 1055	-	50	1
89 F 10	750 (5)	-	45	± 
	501 164	598192 4	70	5
10 P 20	733(a)	-	50	
10120	750.605	399400-6	60	10
	771.037	388816.9	60	10
10 P 22	467 (a)	-	70	-
10 / 11	419.838	714065.8	90	10
10 P 26	(b)	_		-
10 P 30	491.375	610108.3	80	8
10 P 32	813 (a)	-	70	-
10 P 34	679.765	441023.2	90	60
10 P 36	607.714	493311.8	80	10
	656 (a)		35	
10 P 38	593	-	80	1
10 P 40	509.889	587955.6	100	1 0
10 P 44	433	-		-

BUS

(a) émissions obtenues avec le laser CO<sub>2</sub> possédant une gamme d'accord en fréquence plus large (b) V < 0.5 mV  $\lambda$  trop difficile à déterminer.

(c) mesurée à l'aide d'une Jauge de Pirani.

## CHAPIJRE III

\* \* \*

.

Identification des émissions continues de

lasers moléculaires optiquement pompés

• • • · ·

.

Le problème de l'identification des émissions SMM est assez différent selon qu'il s'agit d'émissions d'un laser à décharge ou d'un laser optiquement pompé.

En effet, les niveaux de vibration-rotation des molécules d'un laser à décharge  $(SO_2, H_2O)$  ne sont pas peuplés sélectivement par le mécanisme d'excitation. Nous avons rappelé que cette excitation ne provoque une inversion de population que si les temps de relaxation associés aux niveaux d'énergie sont différents. A ce phénomène s'ajoute généralement une résonance locale concernant un petit nombre de niveaux de vibration-rotation. Le nombre de raies SMM émises dans ces conditions ne peut donc qu'être relativement petit. Par exemple, en ce qui concerne le laser à  $SO_2$  [S 2] trois niveaux de rotation de l'état excité 3  $v_2$  sont en résonance de Fermi avec trois niveaux de  $v_1 + v_2$  (J = 29, 30, 31 et  $K_{-1} = 15$  de  $3v_2$  avec  $K_{-1} = 13$  de  $v_1 + v_2$ ). Parmi les dix transitions rotationnelles identifiées, quatre ont pour niveau d'arrivée et cinq pour niveau de départ un niveau résonnant. La dixième est une émission secondaire ("cascade" d'émission ayant un niveau d'énergie commun avec la plus intense des précédentes).

Nous avons vu au chapitre I que l'existence de résonances entre états vibrationnels n'était pas nécessaire dans le cas du pompage optique pour produire des émissions SMM. Le problème de l'identification des transitions consiste donc à rechercher les niveaux d'énergie connectés par les rayonnements IR et SMM sachant que dans la plupart des cas, l'un des niveaux d'énergie est commun aux deux transitions. Cet aspect sera développé dans ce chapitre. Au début de cette étude, seules quelques émissions des lasers SMM optiquement pompés étaient déjà identifiées ( $O_3$ ,  $CH_3I$ ,  $CH_3F$ ,  $CH_3CN$ ,  $CH_3Br$ ). Il s'agit, mis à part l'ozone, de toupies symétriques. Depuis les émissions d'autres molécules ont également été identifiées : (Tableau III,1).

Si la détermination du nombre de quantique J est souvent assez aisée, les valeurs des autres nombres quantiques, ainsi que la localisation du niveau vibrationnel dans lequel cette émission intervient, sont en général beaucoup plus difficiles à obtenir. Les émissions SMM se situent parfois dans des états excités ayant des énergies vibrationnelles élevées (pompage optique à partir de bandes chaudes).

Par exemple, dans  $CH_3Br$  [D 24], les émissions SMM attribuées à  $v_6$  ( $w_6 \# 954 \text{ cm}^{-1}$  pour <sup>79</sup>Br) mais aussi à  $v_3 + v_6$  ( $w_3 \# 611 \text{ cm}^{-1}$ ) et 2  $v_6$  ont permis la détermination des paramètres des molécules (<sup>79</sup>Br et <sup>81</sup>Br). Les valeurs de J sont déduites sans ambiguité des mesures de longueur d'onde SMM de Chang et Mc Gee [C 12], par contre les valeurs de K ne sont obtenues que par l'attribution de la transition de pompe.

Nous nous proposons dans ce chapitre, après avoir rappelé les méthodes de calcul des niveaux d'énergie d'exposer les résultats concernant l'identification des raies d'émission continues observées au laboratoire avec les molécules suivantes :

HCOOH ,  $H^{13}COOH$  ,  $D_2CO$  , HDCO ,  $O_3$  et  $(H_2CO)_3$  .

Toutes ces molécules ont été étudiées en spectroscopie hertzienne dans notre laboratoire . Néanmoins, les données concernant les niveaux vibrationnels proches de 1000 cm<sup>-1</sup> restent peu nombreuses (les états excités vers  $1000 \text{ cm}^{-1}$  de  $(\text{H}_2\text{CO})_3$  et  $\text{H}^{13}\text{COOH}$  sont par exemple totalement inconnus). Des résonances de Coriolis en rendent parfois l'étude encore plus difficile.

# TABLEAU III-1

## Liste des molécules où des transitions laser ont été

Molécules	Références	Molécules	Références
D <sub>2</sub> 0	J8, L2, W 4	0 <sub>3</sub>	H15 + présent travail
14 <sub>NH</sub> 3	W4, Y7, F5, C15, F9	нсоон	D26, D27 (présent travail)
15 <sub>NH3</sub>	W14	н <sup>13</sup> соон	présent travail
<sup>12</sup> CH <sub>3</sub> F	W4, C11, C13, C14	CH <sub>3</sub> <sup>79</sup> Br	D24
<sup>13</sup> CH <sub>3</sub> F	C14	CH <sub>3</sub> <sup>81</sup> Br	D24
CH <sub>2</sub> CF <sub>2</sub>	D25	CH <sub>3</sub> CN	C14
CD <sub>3</sub> C1	D8	сн <sub>з</sub> ссн	C14
сн <sub>з</sub> он	Н13, С16	CH <sub>3</sub> I	G4, 01
HDCO	D19 (présent travail)	(H <sub>2</sub> CO) <sub>3</sub>	présent travail
D <sub>2</sub> CO	D19 (présent travail)	<sup>13</sup> сн <sub>3</sub> он	H14
CF <sub>3</sub> Br	L9	CF <sub>2</sub> C1 <sub>2</sub>	L10
сн <sub>з</sub> сі	D38		'

## identifiées

#### I - RAPPELS THEORIQUES ET CALCUL DES NIVEAUX D'ENERGIE

Nous rappelerons d'abord les principales étapes théoriques du calcul des niveaux d'énergie des molécules du type toupie asymétrique. Le cas de  $(H_2CO)_3$  seule toupie symétrique étudiée, sera abordé ultérieurement. Nous donnerons ensuite les règles de polarisation du rayonnement émis par rapport au rayonnement de pompe. Ces règles seront très utiles pour l'identification des émissions SMM.

#### I.1 Calcul des niveaux d'énergie d'une molécule de type toupie asymétrique

### I.1.1 Introduction

La configuration instantanée des noyaux de la molécule est repérée dans l'espace au moyen d'un trièdre  $G_{XYZ}$  lié à la molécule, mobile par rapport au trièdre  $G_{XYZ}$  dont les directions sont fixes. Le choix du centre de gravité comme origine des axes fixes permet la séparation du mouvement de translation de l'ensemble des noyaux du mouvement des noyaux par rapport au centre de gravité de l'ensemble.

Il est commode de prendre les directions  $G_{xyz}$  du repère lié à la molécule en coïncidence avec les axes principaux d'inertie de la molécule (la configuration d'équilibre des noyaux est prise comme référence et on impose les conditions d'Eckart [E 7] ). Ce choix permet de séparer approximativement la vibration de la rotation.

Watson a montré que le hamiltonien d'une molécule pouvait s'écrire [W 17] :

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} (P_{\alpha} - P_{\alpha}) \mu_{\alpha\beta} (P_{\beta} - P_{\beta}) + \frac{1}{2} \sum_{s} \frac{\pi^2}{s} - \frac{1}{8} \frac{\pi^2}{s} \sum_{\alpha} \mu_{\alpha\alpha} + V(\theta_{s})$$

- \*  $\frac{1}{8} \overline{h}^2 \sum_{\alpha} \mu_{\alpha\alpha}$  est le potentiel de Watson.
- \*  $\alpha$  et  $\beta$  peuvent prendre les valeurs x, y, z.
- \*  $\theta_{\text{c}}$  est une coordonnée normale
- \* I est le moment conjugué correspondant à la coordonnée normale  $\theta_s$
- \* μ<sub>αβ</sub> est une composante de l'inverse du tenseur d'inertie instantané du solide principal correspondant aux noyaux
- \*  $V(\theta_s)$  est l'énergie vibronique
- \* P représente l'observable moment cinétique total de la molécule
- \*  $\vec{P_{\tau}}$  représente l'observable moment cinétique interne de la molécul

Dans le cas des toupies asymétriques, lorsque  $\vec{P}_I$  ne contient aucune contribution d'origine électronique et que les spins sont négligés :

$$P_{I\alpha} = \sum_{s,t} \zeta^{\alpha} \theta_{st}$$

Les composantes des vecteurs  $\vec{\zeta}$  sont les coefficients de couplage de Coriolis

Les coordonnées normales sont choisies de manière à diagonaliser la partie quadratique du potentiel d'interaction des noyaux dans l'hypothèse de petits mouvements de ceux autour d'une position d'équilibre fixe. Le tenseur # # peut alors être décomposé en série :

$$\mu_{\alpha\beta} = \mu_{\alpha\beta}^{\circ} + \sum_{s} \left(\frac{\partial \mu_{\alpha\beta}}{\partial \theta_{s}}\right)_{\circ} \theta_{s} + \frac{1}{2} \sum_{r,s} \left(\frac{\partial^{2} \mu_{\alpha\beta}}{\partial \theta_{r} \partial \theta_{s}}\right)_{\circ} \theta_{r} \theta_{s} + \dots$$

On peut aussi écrire H sous la forme  $H = H_0 + H_1 + H_2 + ...$ avec :

$$H_{O} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} \mu_{\alpha\beta}^{O} P_{\alpha} P_{\beta} + \frac{1}{2} \sum_{S} (\Pi_{S}^{2} + \omega_{S}^{2} \theta_{S}^{2})$$

$$H_{1} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} \sum_{s} \left(\frac{\partial \mu_{\alpha\beta}}{\partial \theta_{s}}\right)_{0} \quad \theta_{s} P_{\alpha} P_{\beta} - \sum_{\alpha,\beta} \mu_{\alpha\beta}^{0} P_{1\alpha} P_{\beta}$$
$$+ \sum_{r,s,t} \sum_{rst}^{b} \theta_{rst} \theta_{rst} \theta_{rst}$$

$$H_{2} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} \sum_{r,s} \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^{2} \mu_{\alpha\beta}}{\partial \theta_{r} \partial \theta_{s}} \right)_{0} \theta_{r} \theta_{s} P_{\alpha} P_{\beta}$$
$$- \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} \sum_{r} \left( \frac{\partial \mu_{\alpha\beta}}{\partial \theta_{r}} \right)_{0} \left( P_{I\alpha} \theta_{r} + \theta_{r} P_{I\alpha} \right) P_{\beta}$$
$$+ \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} \mu_{\alpha\beta}^{0} P_{I\alpha} P_{I\beta} - \frac{\overline{n}^{2}}{8} \sum_{\alpha} \mu_{\alpha\alpha}^{0} + \sum_{r,s,t,u} B_{rstu} \theta_{r} \theta_{s} \theta_{t} \theta_{u}$$

Dans cette expression, les différents termes sont regroupés par ordre de grandeur et les deux derniers termes  $H_1$  et  $H_2$  sont considérés comme des hamiltoniens de perturbation de  $H_0$ , hamiltonien du rotateur rigide.

. Toutefois, le développement du hamiltonien à l'aide de la théorie des perturbations necéssite l'examen des dégénérescences et n'est justifié que si les corrections apportées à l'énergie d'ordre zéro sont petites.

Pour les toupies asymétriques,  $H_0$  est affecté uniquement de la dégénérescence M, liée à l'isotropie de l'espace. On élimine son influence en choisissant  $P_Z$  et  $H_0$  pour définir la base des vecteurs d'état de rotatic On peut distinguer les cas de dégénérescence suivants :

- Cas des états de rotation d'un même niveau de vibration : ils doivent être considérés comme s'ils appartenaient à un sous espace d'états quasi-dégénérés de ce niveau de vibration.

- Cas de deux niveaux de vibration ayant des énergies vibrationnell très voisines ( $E_V \cong E_V$ ) : l'ensemble des états de rotation des deux niveaux de vibration forme un sous espace d'états quasi-dégénérés (Figure III,

D'une manière générale, dans le cas de quasi-dégénérescences, on isole le sous espace d'états quasi-dégénérés.

La décomposition du hamiltonien s'effectue à l'aide de transformations de contact unitaires [W 23, S 7].

Un état de la molécule est représenté pour les toupies symétriques lorsque les effets dûs aux spins sont négligés par le vecteur :

$$|R\rangle$$
  $(V\rangle$  =  $|J,K,M,V\rangle$ 

où :

|R> représente un vecteur d'état de l'espace de rotation et |V> un vecteur d'état de l'espace de vibration.

On peut résumer ainsi les propriétés du hamiltonien :

Il commute avec  $P^2$  carré du moment angulaire total et est donc diagonal en J. Il est par ailleurs diagonal en M, mais il ne l'est en V que si les interactions vibrationnelles ou de vibration-rotation peuvent être négligées. Par contre, pour les toupies asymétriques, il n'est pas diagonal en K.

Nous venons de rappeler qu'il est possible de diagonaliser partiellement la matrice du hamiltonien. Nous allons maintenant nous intéresser à la restriction de cette matrice au bloc associé à un seul état vibrationnel non resonnant, puis nous examinerons le cas de deux états vibrationnels couplés par une résonance de Coriolis.

### I.1.2 Hamiltonien rotationnel pour les états non résonnants

Watson a montré qu'après plusieurs transformations de contact vibrationnelles, le hamiltonien prend une forme standard puis, une forme réduite après une transformation unitaire bien choisie . Le hamiltonien de rotation pure correspondant à un état vibrationnel donné peut être écrit sous la forme réduite suivante [W 16, W 17, W 18] :

 $H_{rot} = \sum_{\substack{p,q,r \\ p+q+r \text{ pair}}} h_{pqr}^{V} (P_{x}^{p} P_{y}^{q} P_{z}^{r} + P_{z}^{r} P_{y}^{q} P_{x}^{p})$ 

Dans cette expression n'apparaît qu'un nombre minimum de coefficients  $h_{pqr}^V$  déterminables à partir de l'étude expérimentale des spectres.

G. Steenbeckeliers a développé ce hamiltonien réduit dans la représentation I<sup>r</sup>  $\begin{pmatrix} z \leftrightarrow a \\ x \leftrightarrow b \\ y \leftrightarrow c \end{pmatrix}$ 

sous la forme :

$$H_{\text{rot}}^{V^{+}} = \frac{A+C}{2} P^{2} - \Delta_{J} P^{4} + H_{J} P^{6} + \frac{A-C}{2} (\frac{\kappa-1}{2} P^{2} + \frac{3-\kappa}{2} P_{Z}^{2})$$

$$- \Delta_{JK} P^{2} P_{Z}^{2} - \Delta_{K} P_{Z}^{4} + H_{JK} P^{4} P_{Z}^{2} + H_{KJ} P^{2} P_{Z}^{4} + H_{K} P_{Z}^{6}$$

$$+ \frac{A-C}{2} \cdot \frac{1+\kappa}{2} (P_{X}^{2} - P_{Y}^{2}) - 2 \delta_{J} P^{2} (P_{X}^{2} - P_{Y}^{2}) - \delta_{K} Z(2)$$

$$+ 2 h_{J} P^{4} (P_{X}^{2} - P_{Y}^{2}) + h_{JK} P^{2} Z(2) + h_{K} Z(4)$$

où :

\* A, B, C représentent les constantes de rotation

\*  $Z(i) = (P_X^2 - P_y^2) P_z^i + P_z^i (P_X^2 - P_y^2)$ \*  $\kappa = \frac{2B - A - C}{A - C}$  est le paramètre d'asymétrie de Ray exprimé à partir des constantes rotationnelles et vérifiant la relation  $-1 \leq \kappa \leq +1$  (les deux limites correspondent aux cas des toupies symétriques allongée et aplatie).

Dans la base  $|J,K, M\rangle$  les seuls éléments de matrice non nuls sont du type  $\Delta K = 0$ ,  $\pm 2$ .

Il est possible de scinder la matrice (pour une valeur de J quelconque) en quatre sous matrices par changement de base (base de Wang) puisque le hamiltonien est totalement symétrique pour le groupe de symétrie D<sub>2</sub>.

On écrit les vecteurs de la base de Wang sous la forme :

 $2^{-\frac{1}{2}}$  [|J,K,M> + (-1)^{Y} |J,-K,M> ]

Les sous matrices  $E^+$ ,  $E^-$ ,  $O^+$ ,  $O^-$  correspondent aux quatre représentations irréductibles du groupe  $D_2$ . Ces matrices sont notées E lorsque K est pair, O lorsque K est impair. Leur signe + ou correspond à la parité du nombre entier  $\gamma$ .

Les éléments non nuls de ces sous matrices sont les suivants :





Matrice du Hamiltonien

avant réduction

BUS

Matrice décomposée en blocs correspondant aux états vibrationnels en interaction. (Il peut exister deux ou plusieurs états interagissants :

$$v_3$$
,  $v_4$  et  $v_6$  de  $0_2 CO$ ).



Bloc diagonal en J composé de matrices carrées de dimensions 2(2J + 1). Pour les molécules traitées dans ce qui suit, chacune d'entre elles se factorise en 2 ou 4 sous matrices suivant le groupe de symétrie de la molécule (C<sub>S</sub> ou C<sub>2V</sub>). L TOORE

$$H_{KK}^{(0)} = \frac{A+C}{2} J(J+1) + \frac{A-C}{2} \begin{cases} K^{2} + \frac{k-1}{2} [J(J+1) - K^{2}] \end{cases}$$

$$H_{KK}^{(1)} = -\Delta_{J} J^{2} (J+1)^{2} - K^{2} [\Delta_{JK} J(J+1) + \Delta_{K} K^{2}]$$

$$H_{KK}^{(2)} = H_{J} J^{3} (J+1)^{3} + K^{2} [H_{JK} J^{2} (J+1)^{2} + H_{KJ} K^{2} J(J+1) + H_{K} K^{4}]$$

$$H_{K,K+2}^{(0)} = -\frac{A-C}{2} (\frac{\kappa+1}{2}) g(J,K+1)$$

$$H_{K,K+2}^{(1)} = [2 \delta_{J} J(J+1) + \delta_{K} K_{2}] g(J,K+1)$$

$$H_{K,K+2}^{(2)} = -[2h_{J} J^{2} (J+1)^{2} + h_{JK} J(J+1) K_{2} + h_{K} K_{4}] g(J,K+1)$$

où :

|K| est noté K dans le but d'alléger l'écriture  $g(J,K) = \frac{1}{2} \sqrt{[J(J+1) - K^2]^2 - K^2}$   $K_{2n} = K^{2n} + (K+2)^{2n}$ 

En raison du facteur de phase arbitraire qui affecte chaque vecteur |J,K,M> les éléments matriciels de Px et Py ne sont pas définis de manière unique. Nous avons choisi ceux de Px réels et ceux de Py imaginaires.

Les matrices symétriques E et 0 prennent la forme bien connue :



 $E^+$  s'obtient à partir de  $E^-$  en supprimant la première ligne et la première colonne.

Ces sous matrices sont ensuite diagonalisées numériquement. Un état propre rotationnel est repéré par les valeurs de J,  $K_{-1}$ ,  $K_{+1}$  suivant la notation de Mulliken.

## I.1.3 <u>Hamiltonien dans le cas d'états vibrationnels couplés</u> par une résonance de Coriolis

La résonance de Coriolis couple les niveaux de rotation de deux ou plusieurs états vibrationnels de symétries différentes et la perturbation apportée est d'autant plus forte que les différences d'énergie vibrationnelle  $E_V - E_V$ , sont plus réduites.

Les conditions pour que deux niveaux rovibrationnels soient couplés sont les suivantes :

\* Leurs vecteurs d'état doivent appartenir au même type de symétrie puisque le hamiltonien est invariant pour les opérations de symétrie de la molécule.

\* Enfin, comme H et P<sup>2</sup> carré du moment angulaire total commutent, les niveaux rovibrationnels couplés doivent avoir même valeur de J. La matrice correspondant aux deux états vibrationnels en interaction de Coriolis a la forme suivante :

H <sub>VV</sub>	Η <sub>VV</sub> ,
H <sub>VV</sub> ,	н <sub>v</sub> , <sub>v</sub> ,

On montre que H<sub>VV</sub>,qui ne contient que des opérateurs agissant dans le sous espace de rotation de chaque état vibrationnel,peut s'écrire aprés transformation de contact rotationnelle sous la forme :

où H<sub>Vrot</sub> est le hamiltonien de rotation en l'absence de résonance  $E_v$  = l'énergie de vibration de l'état considéré.

 $\rm H_{VV'}$  contient des opérateurs ayant des éléments de matrice entre états remplissant les conditions précisées au début de ce paragraphe. Il s'agit des opérateurs suivants :

$$\begin{array}{ccc} (1) \\ h &= \Sigma & \mu^{\circ} & P\alpha & P\beta \\ & \alpha\beta & & \alpha\beta \end{array}$$

et

$$h_{\alpha,\beta}^{(2)} = \sum_{\alpha,\beta} \sum_{s,t} \frac{\gamma}{2} \left( \frac{\partial^2 \mu_{\alpha\beta}}{\partial \theta_s \partial \theta_t} \right)_{0} \theta_s \theta_t^{P_{\alpha} P_{\beta}}$$

L'examen de la table des caractères (Tableau III-2) du groupe de symétrie de chaque molécule permet de déterminer les éléments de matrice non nuls de  $h^{(1)}$  et  $h^{(2)}$  [M 5].

### TABLEAU III-2

# TABLES DE CARACTERES DES GROUPES $C_S$ ET $C_{2V}$

Types de symétrie des coordonnées normales

	CS	
Molécules	A	
НСООН		
HDCO	A۱	

Ε

 $\sigma(ab)$ 

1 1  $P_{c}, \theta_{1}, \Pi_{1}$ 1 -1  $P_{a}, P_{b}, \theta_{2}, \Pi_{2}$ 

et des composantes de P

1 représente la vibration dans le plan

2 représente la vibration hors du plan.

						Types de	symétrie	
	C <sub>2V</sub>	E	$C_2(a)$	$\sigma(ab)$	$\sigma(ac)$	des composantes de P	des coordoni 03	nées normales 1 D2CO
Molécules	A	1	1	1	1		θ, Π,	
$\begin{bmatrix} D_2 CO \\ at \end{bmatrix}$	A'	1	1	-1	-1	Pa		
03	в	1	-1	1	-1	Pb	θ <sub>3</sub> Π <sub>3</sub>	θεΠε
( )	B'	1	-1	-1	1	Pc		θ, Π,

Ainsi, pour toutes les molécules de symétrie  ${\rm C}_{\rm S}$  étudiées ici :

HDCO, HCOOH , 
$$H^{13}COOH$$
 ,

(1) (2) h et h peuvent être écrits comme suit :

$$\begin{split} h^{(1)} &= - \left( \begin{array}{c} \mu_{zz}^{0} P_{z} \zeta_{1z}^{Z} + \mu_{xx}^{0} P_{y} \zeta_{1z}^{X} \right) \left( \begin{array}{c} \frac{\omega_{z}}{\omega_{1}} \right)^{\frac{1}{2}} q_{1} P_{2} - \left( \begin{array}{c} \frac{\omega_{1}}{\omega_{2}} \right)^{\frac{1}{2}} q_{2} P_{1} \end{array} \right) \\ h^{(2)} &= \frac{1}{2} \left[ \left( \frac{\partial^{2} \mu_{xy}}{\partial q_{1} \partial q_{2}} \right)_{0} + \left( \frac{\partial^{2} \mu_{xy}}{\partial q_{2} \partial q_{1}} \right)_{0} \right] q_{1} q_{2} \left( \begin{array}{c} P_{x} P_{y} + P_{y} P_{x} \right) \\ &+ \frac{1}{2} \left[ \left( \frac{\partial^{2} \mu_{zy}}{\partial q_{1} \partial q_{2}} \right)_{0} + \left( \frac{\partial^{2} \mu_{zy}}{\partial q_{2} \partial q_{1}} \right)_{0} \right] q_{1} q_{2} \left( \begin{array}{c} P_{z} P_{y} + P_{y} P_{z} \right) \end{array} \right) \end{split}$$

dans lequel 1 et 2 représentent les indices des deux états excités. ( $\nu_6$  et  $\nu_8$  pour HCOOH,  $\nu_4$  et  $\nu_6$  pour D<sub>2</sub>CO,  $\nu_5$  et  $\nu_6$  pour HDCO).

$$H_{VV'} = F_{bc} (P_X P_y + P_y P_x) - i G_a P_z + F_{ac} (P_z P_y + P_y P_z) - i G_b P_x$$

En ce qui concerne  $\rm D_2CO\,$  qui possède la symétrie  $\rm C_{2V}\,$  les termes  $\rm G_{b}\,$  et  $\rm F_{ac}\,$  disparaissent.

Pour la molécule d'ozone (symétrie  $C_{2V}^{()}$ ) où les états vibrationnels  $\nu_1$  et  $\nu_3$  sont en interaction de Coriolis  $h_1^{(2)}$  et  $h_2^{(2)}$  deviennent :

$$h_{\perp}^{(1)} = -\mu_{yy}^{\circ} \zeta_{13}^{y} \left\{ \left\{ \frac{\omega_{3}}{\omega_{1}} \right\}^{\frac{1}{2}} q_{1}P_{3} - \left\{ \frac{\omega_{3}}{\omega_{3}} \right\}^{\frac{1}{2}} q_{3}P_{1} \right\}^{P}_{y}$$
$$h_{\perp}^{(2)} = \frac{1}{2} \left[ \left\{ \frac{\partial^{2} \mu_{zx}}{\partial q_{1} \partial q_{3}} \right\}_{0}^{\circ} + \left\{ \frac{\partial^{2} \mu_{zx}}{\partial q_{3} \partial q_{1}} \right\}_{0}^{\circ} \right] q_{1}q_{3} \left( P_{z}P_{x} + P_{x}P_{z} \right)$$

où l'on a posé :

$$P = \left(\frac{\overline{n}}{\omega}\right)^{\frac{1}{2}} \Pi \qquad \text{et} \qquad q = \left(\frac{\omega}{\overline{n}}\right)^{\frac{1}{2}} \theta$$

 $H_{VV}$ , prend dans ce dernier cas la forme suivante :

$$H_{VV}$$
, =  $F_{ab}$  ( $P_x P_z$  +  $P_z P_x$ ) -  $i G_c P_y$ 

On peut donc exprimer  $G_i$  et  $F_i$  sous une forme plus générale :

$$G_{i} = B_{ii} \left[ \left( \frac{\omega_{2}}{\omega_{1}} \right)^{\frac{1}{2}} + \left( \frac{\omega_{1}}{\omega_{2}} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \zeta_{12}^{i}$$
$$F_{ij} = \frac{1}{8} \left[ \left( \frac{\partial^{2} \mu_{ij}}{\partial q_{1} \partial q_{2}} \right)_{0} + \left( \frac{\partial^{2} \mu_{ij}}{\partial q_{2} \partial q_{1}} \right)_{0} \right]$$

avec i = a, b, c

 $B_{ii} = A_{eq}, B_{eq}, C_{eq} = constante rotationnelle à l'équilibre.$ 1, 2 = indices des états vibrationnels excités.

Nous avons montré que deux niveaux rovibrationnels résonnants avaient même valeur de J. Compte-tenu des éléments de couplage définis précédemment, leurs valeurs de K sont reliées par :

$$|\Delta K| = 0, 1, 2$$
 (HCOOH, HDCO)  
= 0, 2 (D<sub>2</sub>CO)  
= 1, 3 (0<sub>3</sub>)

Chaque bloc diagonal en J a pour dimension 2(2J+1) que l'on peut réduire en décomposant l'espace des états en quatre (deux) représentations irréductibles du groupe de symétrie  $C_{2V}$   $(C_S)$  de la molécule. Cette opération s'effectue au moyen d'une "double" transformation de Wang et d'un réarrangement des lignes et des colonnes suivant la parité en K des nouveaux vecteurs. On passe ensuite dans la base  $|J, K_{-1}, K_{+1}, V>$ par diagonalisation directe du sous espace des états associés aux vibrations quasi-dégénérées.

Ce cas a été traité pour une molécule de symétrie  $C_{2V}$  par L.E. Snyder lors de l'étude de H<sub>2</sub>S [S 4].

W	0
0	W

Dans la base des toupies symétriques, les éléments de matrice du bloc résonnant correspondant aux deux états en résonance prennent, pour HCOOH, la forme donnée par G. Steenbeckeliers (Annexe 1).

Pour la molécule d'ozone, les éléments de matrice ont été mis sous une forme analogue par N. Monnanteuil [M 8].

#### I.2 Polarisation du rayonnement SMM émis

Dans ce paragraphe, nous rappelerons quelques notions essentielles sur l'interaction du champ électromagnétique avec le dipôle electrique de la molécule, nous en déduirons les règles régissant la direction de polarisation du champ émic par rapport au champ de pompe.

### I.2.1. Règles de sélection

Les transitions radiatives entre deux niveaux rovibrationnels sont dues à l'interaction du champ electromagnétique avec le moment dipôlaire de la molécule.

Dans le cas des noyaux effectuant des petits mouvements autour d'une position d'équilibre, approximation déjà faite pour le développement du hamiltonien, le moment dipôlaire peut être décomposé en série par rapport aux coordonnées normales.

$$\mu_{g} = (\mu_{g})_{O} + \sum_{S} \left( \frac{\partial \mu_{g}}{\partial \theta_{S}} \right)_{O} \theta_{S} + \dots$$

Les composantes de  $\mu$  par rapport autrièdre fixe de référence s'écrivent :

$$\mu_{F} = \sum_{g} \Phi_{Fg} \mu_{g}$$

où  $\Phi_{Fg}$  représente le cosinus directeur.

On se limite au développement du moment dipôlaire au premier ordre par rapport aux coordonnées normales, l'intensité d'absorption ou d'émission d'une transition est proportionnelle au carré de l'élément de matrice du moment dipôlaire entre états connectés par la transition considérée. En conséquence, la transition  $|V > \bigotimes |R > \rightarrow |V' > \bigotimes |R' >$  n'est possible que si  $\langle V' | \bigotimes \langle R' | \mu_F | R \rangle \bigotimes | V \rangle$  est non nul.

a) <u>Iransition de rotation pure : (V' = V)</u> Elle est due au dipôle permanent  $\stackrel{\bullet}{\mu}$  de la molécule :  $| < V | \bigotimes < R' | \mu_F | R > \bigotimes | V > |^2 = \sum_{g} (\mu_g)_0^2 | < R' | \Phi_{Fg} | R > |^2$ 

Soit dans la base des toupies symétriques :  $(|R\rangle = |J,K,M\rangle)$ 

$$| < R' | \Phi_{Fg} | R > |^2 = | \Phi_{Fg} (J,J') |^2 | \Phi_{Fg} (JK,J'K') |^2 | \Phi_{Eg} (JM,J'M')^2$$

dont les valeurs sont données dans le tableau III-3.

On constate que le maximum de ces quantités est obtenu pour M = 0pour les transitions  $\Delta J = \pm 1$ , et M = J pour les transitions  $\Delta J = 0$ .

.

## TABLEAU III-3

# Expression de $| < R' | \phi_{Fg} | R > |^2$ pour différents types de

### transitions

\* Valeur du nombre quantique M rendant  $|\langle R'|\phi_{F_{q}}|R\rangle|^{2}$  maximum



Pour les toupies asymétriques, l'élément de matrice réduit  $\Phi_{Fg}(JK,J'K')$ est à remplacer par un terme  $\Phi_{Fg}(JK_{-1}K_{+1},J'K'_{-1}K'_{+1})$  que l'on peut déduire du précédent à l'aide d'une méthode décrite par Schwendeman [S 6]. Elle consiste à appliquer aux cosinus directeurs les mêmes transformations que celles utilisées pour diagonaliser le hamiltonien. Le terme  $\langle J'M' | \Phi_{Fg} | JM \rangle$  n'est bien entendu pas modifié puisque le hamiltonien est diagonal en M. Les règles de sélection de rotation pure pour les toupies asymétriques sont regroupées dans le tableau suivant :

Composantes du moment dipolaire	tran <sup>K</sup> -1	sitic <sup>K</sup> +1	ons p	ermis <sup>K !</sup> -1	es K ' + 1
а	e O	e e	↔ ↔	e	0
Ь	e	e	<b>*&gt;</b>	o	0
	C e	e	$\leftrightarrow$	e	0 e
с	e	0	<b>↔</b>	0	0

e : pair o : impair

### b) Iransition de vibration rotation

Elle est due au moment dipolaire induit par la vibration considérée

$$|\langle V'|\bigotimes \langle R'| \quad \mu_{F} |R \rangle \bigotimes |V \rangle|^{2} = \sum_{g} |\langle V'| \sum_{g} \frac{\partial \mu_{g}}{\partial \theta_{g}} \theta_{g} |V \rangle|^{2} |\langle R'| \phi_{Fg} |R \rangle|^{2}$$

On limite le développement du moment dipolaire au premier ordre par rapport aux coordonnées normales, les seules transitions autorisées sont alors telles que  $\Delta V = \pm 1$  quelle que soit la vibration normale considérée.

Les éléments non nuls de  $\langle V' | \frac{\partial \mu_g}{\partial \theta_s} \theta_s | V \rangle$  appartiennent à la représentation totalement symétrique du groupe de symétrie de la molécule.

Avec la condition  $\Delta V = \pm 1$ , c'est ce qui fixe au premier ordre les règles de sélection des transitions d'absorption IR.

### I.2.2. Polarisation

A l'équilibre thermique les molécules sont orientées au hasard et les différentes projections MR du moment angulaire total de la molécule suivant une direction fixe  $G_Z$  de l'espace sont équiprobables. La réponse (absorption ou émission) du système soumis à un rayonnement de pompe polarisé rectilignement est donc indépendante de la polarisation du rayonnement incident. Ce champ (champ IR de pompe dans notre cas) est à l'origine d'une distribution non uniforme des molécules par rapport au nombre quantique M dans le niveau supérieur de la transition infrarouge. Suivant que M = J ou M = 0 sont favorisés, on a un alignement des dipôles dans la direction du champ électromagnétique ou dans la direction perpendiculaire. L'origine de l'alignement est due ici à l'importance différente des éléments de matrice de transitions associés aux valeurs possibles de M. Dyubko  $[D \ 9]$  a vérifié, expérimentalement, que le gain SMM d'un milieu amplificateur dépend de la direction de polarisation du rayonnemen SMM qui traverse le milieu par rapport à celle du champ IR de pompe.

En fait, la polarisation du rayonnement SMM dépend non seulement de l'orientation créée par le champ de pompe mais aussi de la façon dont l'émission SMM dépend de cette orientation. Il est donc nécessaire de prendre en compte simultanément les deux effets dans un calcul comme celui de Drozdowicz et Temkin [T 7].

Dans le chapitre I, nous avons rappelé la relation donnant la composante  $\chi''(\omega_s)$  de la susceptiblité évoluant à la pulsation  $\omega_s$  obtenue à partir d'un traitement semi-classique. Ce calcul ne prend pas en compte la dégénérescence des niveaux d'énergie.

Si les molécules correspondant à des valeurs de M différentes n'ont pas d'interaction entre elles, Drozdowicz et Temkin écrivent  $\chi''(\omega_S)$  sous la forme :

$$\chi''(\omega_{S}) = \sum_{M_{1},M_{2},M_{3}} \chi''(\omega_{S},\mu_{13} (M_{1}M_{3}),\mu_{32} (M_{3}M_{2}))$$

Dans cette expression :



 $J_1, M_1, J_2, M_2, J_3, M_3$ : nombres quantiques des états |1> , |2> , |3> .

Cette expression peut être évaluée dans le cas de champs d'intensité arbitraire. néanmoins, comme il est difficile d'obtenir des expressions analytiques simples. nous nous limiterons au cas où les champs sont faibles.

Dans ce cas  $\chi''(\omega_s)$  est alors proportionnelle à

$$\alpha = r_{13}^{\circ} \sum_{\substack{M_1 \in M_1, M_2 \mid 2 \leq M_3 \leq M_2 \mid 2 \leq M_3 \mid 2 \leq$$

où  $r_{13}^{\circ}$  la différence totale de population de tous les sous systèmes M entre les niveaux 1 et 3 , en l'absence de champs.

Drozdowicz et Temkin ont effectué le calcul de  $\chi''(\omega_s)$  en tenant compte du type de transitions (R,P,Q) et ont obtenu l'expression du rapport du gain SMM dans les polarisations parallèles et perpendiculaires. On peut, à partir de ces expressions, en déduire les règles de polarisation relative du champ émis par un laser SMM et du champ de pompe.

Les auteurs montrent que  $\alpha$  peut prendre la forme :

$$\alpha = r_{13}^{O} F(J_1, J_2, J_3) S_{13} S_{32}$$

avec dans la base des toupies asymétriques :

$$-S_{13} = C_{13} | \Phi_{zg} (J_1 K_{-1} K_{+1}, J_3 K_{-1} K_{+1}) |^2$$
$$-S_{32} = C_{32} | \Phi_{zg} (J_3 K_{-1} K_{+1}, J_2 K_{-1} K_{+1}) |^2$$

On suppose que  $S_{13}$  et  $S_{32}$  n'ont respectivement qu'une seule composante suivant g et g'

- C<sub>13</sub> et C<sub>32</sub> s'écrivent :

	$J_i = J_j + 1$	J <sub>i</sub> = J <sub>j</sub>	J <sub>i</sub> = J <sub>j</sub> -1
C <sub>ij</sub>	 4(J <sub>j</sub> +1)	$\frac{2 J_{j} + 1}{4 J_{j} (J_{j} + 1)}$	1j

-  $F(J_1,J_2,J_3)$  est une quantité de l'ordre de l'unité. Elle est égale au rapport entre deux quantités :

\* la valeur de  $\chi^{\prime\prime}(\omega_{_{\rm S}})$  calculée rigoureusement en tenant compte des sommations sur  $M_1,M_2,M_3$ 

\* la valeur obtenue en négligeant la dégénérescence M et en remplaçant  $\mu_{1_3}^2$  et  $\mu_{3_2}^2$  par leur valeur moyennée sur les différentes valeurs possibles de M.

Cette fonction F nous permettra le calcul de  $\chi''(\omega_{\rm S})$  à partir de la force de raie des transitions.

Les valeurs de la fonction  $F(J_1, J_2, J_3)$  sont tabulées en fonction de  $J_3$  (Tableau III,4). Ce tableau ne contient que les valeurs de F relatives aux valeurs du gain SMM le plus élevé.

## TABLEAU III-4

<u>Fonction F (J</u>1, J2, J3) <u>en fonction de J3 [T7]</u>

	Р	Q	R
P.	$\frac{3}{5}  \frac{4 J_{3}^{2} + 8 J_{3} + 5}{(J_{3}+1)(2J_{3}+3)} (\parallel)$	$\frac{3}{10}  \frac{4  J_3 + 3}{J_3 + 1}  (\downarrow)$	<u>6</u> 5 (   )
Q	$\frac{3}{10}  \frac{4  J_3 + 3}{J_3 + 1} \qquad (1)$	$\frac{3}{5}  \frac{3 J_3^2 + 3 J_3 - 1}{J_3 (J_3 + 1)} (  )$	$\frac{3}{10}  \frac{4  J_3 + 1}{J_3}  (\downarrow)$
R	<u>6</u> (  )	$\frac{3}{10}  \frac{4  J_3 + 1}{J_3}  (1)$	$\frac{3}{5}  \frac{4 J_3^2 + 1}{J_3(2 J_3 - 1)}  (  )$

émission

р от ре

> Les signes || et ] indiquent la polarisation SMM privilégiée. Celle-ci correspond au gain SMM maximum (voir Tableau III-6).

## TABLEAU III-5

Rapport des gains SMM

type de a transition type de rotation de la transition de pompe IR	Р	Q	R
Ρ	$\frac{4}{3}$ (  )	$\frac{1}{2}$ (1)	$\frac{4}{3}$ (  )
Q	$\frac{1}{2}$ (])	3 (  )	$\frac{1}{2}$ (])
R	$\frac{4}{3}$ (  )	$\frac{1}{2}$ (1)	- <u>4</u> 3(  )

Les signes || et \_ indiquent la polarisation SMM privilégiée.
Le tableau III-5 donne le rapport des gains SMM dans les polarisations parallèles et perpendiculaires, dans le cas de champs faibles, et lorsque  $J_3 \rightarrow \infty$ .

L'émission d'un laser SMM est donc linéairement polarisée par rapport au rayonnement de pompe.

De ce tableau on peut déduire les règles de polarisation énoncées par Chang [C 5] et reprises par Henningsen [H 13] :

> champs polarisés parallèlement :  $\Sigma \Delta J$  pair champs polarisés perpendiculairement :  $\Sigma \Delta J$  impair  $\Delta J$  = Variation du nombre quantique J lors de chaque transition

Ce raisonnement n'est valable que pour une cavité isotrope comme le Pérot-Fabry avec couplage circulaire que nous avons utilisé. Par contre, dans les lasers en guides d'onde métalliques à cause des réflexions multiples du rayonnement I.R sur les parois, celui-ci se dépolarise et la polarisation du champ SMM est déterminée essentiellement par les caractéristiques du guide d'onde (modes de la cavité, etc ...).

### I.3 Exploitation numérique

Les spectres rotationnels de la plupart des molécules utilisées ont été préalablement étudiés au laboratoire dans le domaine millimétrique.

Nous utilisons comme point de départ de cette étude numérique les constantes moléculaires déduites de l'analyse de ces spectres.

Les rappels théoriques qui précèdent permettent le calcul des niveaux d'énergie, nous allons décrire rapidement les programmes de calcul numérique dont nous disposons.

Pour les états de vibration non résonnants, deux programmes de calcul mis au point par N. Monnanteuil [M 8] et B. Dutérage [D 28] sont utilisés. Le premier permet soit le calcul d'un spectre de rotation pure, soit le calcul d'un spectre de rotation-vibration d'une toupie asymétrique, dans un intervalle de fréquence choisi . Le deuxième programme permet d'affiner les constantes moléculaires d'un état vibrationnel par une méthode de moindres carrés sur les transitions de rotation pure. Ils utilisent pour le calcul des niveaux d'énergie le hamiltonien de Watson développé jusqu'aux termes en  $P^6$ .

Pour les états vibrationnels en résonance de Coriolis, nous disposons d'un programme de calcul de fréquences et d'un programme de moindres carrés. Les matrices du hamiltonien pour chaque valeur de J sont construites à partir des éléments du Tableau en Annexe I.

Signalons également que le programme de moindres carrés des états excités non résonnants ne permet pas de tenir compte des transitions IR correspondant aux émissions SMM identifiées. Il est parfois utile pour

\* Elle a été effectuée sur l'ordinateur du Centre Interuniversitaire de Traitement de l'Information de l'Université de Lille I. améliorer les paramètres moléculaires de traiter simultanément les fréquences SMM et IR correspondantes ainsi que les fréquences des transitions microondes attribuées aux deux états excités concernés par le "pompage". Ces programmes peuvent être utilisés en fixant à zéro toutes les constantes de couplage de Coriolis.

Lors des calculs de moindres carrés si toutes les données IR, SMM et microondes n'ont pas la même qualité, il est nécessaire d'introduire une pondération qui tienne compte de l'erreur expérimentale sur la fréquence de chaque transition.

Cette incertitude  $\delta F_k$  sur les mesures est estimée à :

100	KHz	en spectrométrie Stark
1	MHz	pour les émissions SMM
40	MHz	pour les transitions IR mesurées par
		spectrométrie infrarouge conventionnelle.

Après des rappels sur la méthode des moindres carrés, nous indiquerons comment s'effectue la pondération. Nous disposons d'un ensemble de  $\ell$  fréquences f<sub>m</sub> correspondant à un ensemble de fréquences calculées f<sub>c</sub> à partir de la théorie de Watson.

Les  $\ell$  valeurs f<sub>c</sub> dépendent de q paramètres P :

 $f_{ck} = f_{ck} (P_1, P_2, ..., P_q)$  (k = 1, ...,  $\ell$ )

La détermination de ces paramètres se ramène à la résolution du système surabondant :

 $F_{c} [P_{1}, P_{2}, \dots P_{q}] = F_{m}$ 

Ce système n'a en général pas de solution exacte, il reste  $\ell$  résidus :

$$e_k = f_{mk} - f_{ck}$$

A partir de la connaissance approchée des q paramètres  $P_i^o$ , il est possible d'obtenir une meilleure solution

$$P_{i} = P_{i}^{O} + dP_{i}$$
 (i = 1, ..., q)

Le problème de la détermination des accroissements  $\mathrm{dP}_1$  s'effectue à partir du système linéaire suivant :

$$f_{mk} - (f_{ck})_{P=P^{O}} = \sum_{i=1}^{q} \left( \frac{\partial f_{ck}}{\partial P_{i}} \right)_{P=P^{O}} dP_{i}$$

La méthode choisie consiste à minimiser la somme des carrés des résidus  $\varepsilon_i$  définis par :

$$\epsilon_{k} = f_{m_{k}} - (f_{ck}) - \sum_{i=1}^{q} A_{ki} dP_{i}$$

c 
$$A_{ki} = \frac{\partial f_{ck}}{\partial P_i}$$

ce qui est obtenu lorsque :

$$dP = N^{-1} \tilde{A} (F_m - F_c)$$

 $(\widetilde{A} : \text{matrice transposée de } A \text{ et } N = \widetilde{A} A).$ 

La matrice A est construite à partir d'une méthode analytique. Lorsque les valeurs expérimentales des fréquences n'ont pas toutes la même précision, on leur affecte un poids  $W_k$  inversement proportionnel à l'incertitude de mesure :

ave



 $\delta F_k$  est l'incertitude sur la mesure de la k<sup>ième</sup> des  $\ell$  transitions. On remplace alors dans les équations précédentes :

$$f_{mk} - f_{ck}$$
 par  $(f_{mk} - f_{ck}) W_k$ 

et  $A_{ki}$  par  $A_{ki} W_k$ .

## b) Qualité des résultats

Le critère de convergence adopté est que l'écart type  $\sigma$  défini par :

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i} (f_{mi} - f_{ci})^{2}}{\ell - r}}$$

avec r : nombre de paramètres à affiner ( r  $\leq$  q)

soit de l'ordre de grandeur de l'erreur expérimentale sur les transitic mesurées avec la plus grande précision.

L'estimation de la précision sur les paramètres (déviation standard) est obtenue par :

$$\sigma_{P_k} = \sigma \sqrt{(\tilde{A} A)_{kk}^{-1}}$$

Les règles de polarisation, tout comme les méthodes théoriques et numériques permettant le calcul des niveaux d'énergie rappelées dans ces paragraphes nous serviront à identifier les émissions SMM mesurées (chapitre II). Les méthodes d'identification variant sensiblement d'une molécule à l'autre, nous avons choisi de présenter l'étude molécule par molécule.

# II – L'ACIDE FORMIQUE [D 27]

#### II.1 H<sup>12</sup>COOH

## II.1.1 Introduction

Parmi les nombreuses molécules produisant un effet laser quand elles sont pompées par un laser à CO<sub>2</sub>, la molécule d'acide formique est l'une des plus utilisées car elle fournit quelques émissions intenses [T 16, G 5]. Il est donc particulièrement intéressant de proposer une identification de ces émissions.

Trente six émissions laser ont pu être observées dans la région SMM dont 26 sont mesurées avec précision [D 12, D 13, D 6, R3]. Il est presque sûr que toutes les émissions observées ici appartiennent bien à  $H^{12}COOH$  car ses différentes substitutions isotopiques spécialement la plus abondante naturellement  $H^{13}COOH$  ne produisent pas d'émission aux mêmes fréquences pour les mêmes raies du laser à  $CO_2$ .

L'acide formique est une toupie faiblement asymétrique ( $\kappa = -0.95$ ) qui possède la symétrie Cs. Son spectre rotationnel a des analogies avec celui d'une toupie symétrique allongée. Sa configuration d'équilibre plane est représentée schématiquement par la figure III.2 :



142

les axes principaux d'inertie a et b se trouvent dans le plan de la molécule et l'axe c est perpendiculaire à ce plan. Le moment dipolaire permanent se situe dans le plan de la molécule et vaut 1,4 D. Le rapport de ses projections suivant les axes a et b est tel que :

$$\left|\frac{\mu_{\rm b}}{\mu_{\rm a}}\right|^2 = 0.035$$

Il ressort de ces considérations que les émissions correspondant au dipôle a sont favorisées et nous verrons qu'aucune émission n'a pu être attribuée au dipôle b.

# II.1.2 Rappel des résultats infrarouges

Le spectre infrarouge de HCOOH a été relevé par plusieurs auteurs [H 17, P 7, W 24] avec des spectromètres à faible résolution. Les valeurs des énergies vibrationnelles inférieures à 1100 cm<sup>-1</sup> déduites de ces études sont rassemblées dans le tableau III-6.

# TABLEAU III-6

type des vibrations	Ref H 17 cm <sup>-1</sup>	Ref P7 cm <sup>-1</sup>	Ref D 32 cm <sup>-1</sup>	Ref W 24 cm <sup>-1</sup>	Notre Etude cm <sup>-1</sup>	Type des résonances	Type de bandes infra- rouges
ν <sub>7</sub> (cisaillement OCO)	625.4	625	626.158			<b>n</b> Coriolis	a et b
$v_{g}$ (torsion COH)	641.8	638	640.722				с
ν <sub>8</sub> (balancement CH)	1033.4			1033	1033.467	+ Coriolis	c
∨ <sub>6</sub> (déformation COH-CO)	1105.4			1105	1104.851		a et b

# Energies vibrationnelles de HCOOH inférieures à 1200 cm<sup>-1</sup>

La molécule possède 9 vibrations normales. Les transitions de l'état fondamental vers les états excités  $v_6$  et  $v_8$  sont susceptibles d'être pompées par le laser à CO<sub>2</sub>. Le pompage peut aussi s'effectuer à partir des niveaux  $v_7$  et  $v_9$ , ceux-ci étant un peu peuplés à température ambiante



absorption

Figure III-3 : Représentation schématique de la branche à 9,6  $\mu$ m du laser à CO<sub>2</sub> et des bandes d'absorption de HCOOH (a) indiquant les coïncidences. La figure III-3 donne la position des raies de pompe par rapport au contour schématique des bandes IR de  $v_6$  et  $v_8$ . Le type des transitions d'absorption est fonction de la variation du moment dipolaire induite par la vibration normale. La vibration  $v_6$  est une vibration dans le plan, les règles de sélection des transitions rovibrationnelles dépendent de :

$$\frac{\partial \mu_{A}}{\partial \theta_{\epsilon}}$$
 et  $\frac{\partial \mu_{b}}{\partial \theta_{\epsilon}}$ 

 $\nu_8$  est une vibration hors du plan c'est dans ce cas la quantité  $\frac{\partial\,\mu_C}{\partial\,\theta_8}$  qui intervient.

II.1.3 Rappel des résultats microondes [W 19 - W 20 - W 21 - W 22]

La spectroscopie microonde de HCOOH, développée depuis de nombreuses années, conduit à une bonne connaissance des spectres rotationnels de la molécule, tant dans l'état fondamental de vibration que dans les états excités  $v_6$ ,  $v_7$ ,  $v_8$ ,  $v_9$ .

Les paramètres les plus récents [W 19] de l'état fondamental de l'isomère cis ont été obtenus par E. Willemot en utilisant une méthode de moindres carrés portant sur 284 transitions observées entre 8 et 300 GHz. Ils sont le point de départ de nos calculs de niveaux d'énergie (Tableau III-7).

# TABLEAU III-7

# Constantes rotationnelles de H<sup>12</sup>COOH

- (a) paramètres de E. Willemot utilisés pour le calcul des niveaux d'énergie dans l'état fondamental (b) paramètres obtenus à partir des données microondes et laser (J <35,K<sub>1</sub> < 3 seulement) \* paramètre fixé sur sa valeur dans</li>
- $(\sigma$ ) écart statistique sur le ou les derniers chiffres

paramètres obtenus à parti	r des données microondes		
Constantes MHz	H <sup>12</sup> COOH (a) Fond.	H <sup>12</sup> COOH <sup>(b)</sup> v <sub>6</sub>	$H^{12}COOH$ (c)
	(σ)	(σ)	(σ)
A	77512.231 (9)	77853.19 (3)	76724.20 (6)
В	12055.104 (1)	12003.043 (8)	12001.46 (1)
C	10416.114 (1)	10352.251 (8)	10419.90 (1)
۵.,	0.0099894 (18)	0.01026 (9)	0.0103 (1)
ΔJK	- 0.086250 (24)	- 0.0922 (2)	- 0.0660 (3)
۵. ۲	1.70229 (31)	1.705 (10)	1.289 (29)
٤ _	0.00194920(42)	0.00207 (1)	0.001814 (5)
δ <sub>K</sub>	0.042500 (47)	0.0581 (10)	0.010 (1)
н	(0.928 (40)) 10	.8 *	*
н <sub>јк</sub>	-	-	-
H <sub>KJ</sub>	(- 0.1026 (20)) 1(	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	*
<sup>н</sup> к	(0.1195 (34)) 10	o <sup>-3</sup> *	*
٦	(0.6035 (60)) 1	°-8 *	*
h J K	-	-	-
h <sub>ĸ</sub>	(0.1255 (57)) 1	o <sup>-4</sup> *	*

La mesure et l'analyse du spectre de  $v_6$  et  $v_8$  entre 8 et 200 GHz ont permis la détermination d'un jeu de paramètres rotationnels. Nous ne décrirons pas ici les différentes étapes du travail qui ont conduit à l'identification de ces transitions et nous nous contenterons d'utiliser les paramètres obtenus lors de cette étude comme "paramètres de départ". Notons toutefois que la présence dans le spectre identifié de  $v_6$  et  $v_8$ de 10 transitions de type b permet de penser que les paramètres A,  $\Delta K$  et δK sont relativement bien déterminés. Signalons enfin que les deux états vibrationnels sont couplés par une résonance de Coriolis, mais que celle-ci ne semble pas perturber profondément les fréquences des transitions du spectre identifié (J < 20,  $K_{-1}$  < 7). L'étude microonde des états vibrationnels excités  $v_6$  et  $v_8$  n'a pas permis la détermination des constant de couplage. Cette étude microonde concerne également les spectres des états vibrationnels excités v, et v, de HCOOH, ceux des états fondamentaux et dans certains cas des états excités de plus faible énergie des substitutions isotopiques en <sup>13</sup>C, D, <sup>18</sup>O. Plus récemment, le spectre de l'état fondamental de l'isomère trans a été analysé par Hocking [H 16].

A la suite des rappels théoriques du chapitre I, il apparaît que les émissions SMM continues sont généralement observées entre états de rotation d'un état vibrationnel excité. Cette considération rend difficile l'identification de toutes les raies d'émissions (ainsi que de la transition infrarouge associée) parce que si les informations acquises par la spectroscopie hertzienne dans le domaine 8 - 300 GHz sur le spectre rotationnel sont nombreuses, ces informations concernent surtout, l'état fondamental ou les états vibrationnels d'énergie inférieure ou égale à 1100 cm<sup>-1</sup>.

#### II.1.4 Jechniques d'identification et résultats

L'identification des émissions SMM s'effectue en plusieurs étapes que l'on peut résumer succinctement :

- Détermination graphique des valeurs de J et K associées aux émissions.

- Prise en compte des autres informations fournies par le laser (fréquence et direction de polarisation du rayonnement IR de pompe , existence d'émissions secondaires).
- Utilisation simultanée des données IR et microondes disponibles avec les nouvelles mesures pour améliorer les paramètres moléculaires et déterminer l'énergie vibrationnelle de l'état excité concerné par l'émission laser.

#### a) détermination graphique des valeurs de J des émissions SMM

La possibilité d'une émission mettant en jeu les niveaux rotationnels de l'état fondamental ne peut être écartée à priori et le calcul du spectre microonde a été extrapolé systématiquement jusqu'à 1000 GHz. Les écarts types  $\sigma$  relatifs aux transitions de type R<sub>a</sub> sont en général faibles (< 0.5 MHz). Ils montrent qu'aucune émission ne peut être attribuée à l'état fondamental puisque l'écart minimum de fréquence est toujours au moins supérieur à 5 MHz. Néanmoins, la connaissance des niveaux d'énergie de rotation de l'état fondamental s'avère très utile pour le calcul des fréquences des transitions IR. L'examen du spectre rotationnel montre la disposition "en paquets" régulièrement espacés des transitions de type R<sub>a</sub>, caractéristique des toupies faiblement asymétriques. Les fréquences "réduites"  $\frac{F}{J+1}$  de ces transitions se placent, en fonction de  $(J+1)^2$ , sur des séries de courbes qui se rapprochent d'autant plus de droites que la valeur de K<sub>a</sub>est proche de J.

Nous allons justifier l'allure de ces courbes  $v_{J,K} = F_{J,K-1} / J+1$ en fonction de  $(J+1)^2$  dans le cas où  $K_{-1}$  est proche de J. J est le nombre quantique du niveau inférieur de la transition et  $F_{J,K_{-1}}$  est la fréquence de la transition associée à la valeur de  $K_{-1}$ .

Nous pourrons ensuite, à partir de la connaissance des paramètres rotationnels de  $v_6$  et  $v_8$ , déduire les courbes relatives à ces états excités et identifier par une méthode graphique les émissions SMM.

Cette justification s'effectue en évaluant par une méthode de perturbation l'énergie des niveaux pour chaque transition. Ceci n'est possible que si les éléments de matrice de l'opérateur de perturbation sont petits devant la différence d'énergie des deux niveaux couplés par cet opérateur, et ne s'applique donc pas au cas de résonances.

Le hamiltonien du rotateur rigide a la forme :

$$H_{R} = H_{O}' + V$$

où  $H'_0$  représente le hamiltonien de la toupie symétrique allongée et V l'opérateur de perturbation qui rend compte de l'asymétrie de la molécule.

Les éléments de matrice de ces opérateurs dans une base de vecteurs propres du hamiltonien de la toupie symétrique sont obtenus à partir des éléments de E<sup>+</sup>, E<sup>-</sup>, O<sup>+</sup>, O<sup>-</sup> définis dans le paragraphe I.1.2. Les éléments de H<sub>R</sub> s'expriment par :

$$H'_{QKK} = \frac{A+C}{2} J (J+1) - \frac{A-C}{2} [J (J+1) - 2 K^2]$$

$$V_{K_{2}K} = \frac{B-C}{2} [J (J+1) - K^2]$$

$$V_{K,K+2} = - \frac{B-C}{2} g (J, K+1)$$

La quantité  $\frac{B-C}{2}$  est relativement petite ( $\kappa = -0,95$ ). L'expression ci-dessus indique aussi que V<sub>K,K</sub>, est d'autant plus faible que K est proche de J.

Les valeurs propres du hamiltonien du rotateur rigide peuvent être écrites pour K > 2 :

$$E_{K} = E_{K}^{\circ} + \frac{|V_{K,K+2}|^{2}}{E_{K}^{\circ} + E_{K+2}^{\circ}} + \frac{|V_{K,K-2}|^{2}}{E_{K}^{\circ} - E_{K+2}^{\circ}}$$

où :

 $E_{K}^{O}$  représente la contribution diagonale à l'énergie de  $H_{R}^{O}$ . La contribution non diagonale prend la forme suivante :

$$E_{K} = + \frac{1}{16} - \frac{(B-C)^{2}}{2A - (B+C)} + \frac{J^{2}(J+1)^{2}}{K^{2}-1} + 2J (J+1) - 3K^{2}$$

L'expression de  $E_K$  reste valable si on tient compte des effets de la distorsion centrifuge. Toutefois, dans un but de simplification de l'expression, nous ne conserverons que la contribution diagonale de la distorsion centrifuge du premier ordre. On obtient alors :

$$E_{K} = E_{K}^{O} + E_{K}^{I} - \Delta_{J} J^{2} (J+1)^{2} - \Delta_{JK} J(J+1) K^{2} + \Delta_{K} K^{4}.$$

A partir d'un calcul simple, il est alors possible d'écrire la fréquence réduite d'une transition caractérisée par  $\Delta J = +1$  et  $\Delta K_{-1} = 0$ sous la forme :

$$v_{J,K} = F_{J,K} / J + 1 = \lambda_0 + \lambda_1 - 2\Delta_{JK} K^2 + (\frac{\lambda_1}{K^2 - 1} - 4\Delta_J) (J + 1)^2$$

où :

$$\lambda_0 = B + C$$
  
 $\lambda_1 = \frac{1}{4} (B - C)^2 / 2A - (B + C).$ 



Figure III-4 : Courbes de la fréquence réduite  $F(J,K_{-1},K_{+1})/(J_{+1})$  en fonction de  $(J_{+1})^2$  (état fondamental de  $H^{12}{\rm COOH}$ )



Cette propriété est illustrée par les courbes de la figure III,4 et ne se justifie pleinenement que si K est proche de J.

Lorsque K est proche de J, les droites sont caractérisées par leur ordonnée à l'origine :

$$\lambda_0 + \lambda_1 - 2\Delta_{JK} K^2$$

et par leur pente :

$$\frac{\lambda_1}{K^2-1} - 4\Delta_J .$$

Les valeurs des paramètres rotationnels de  $v_6$  et  $v_8$  déduites de l'étude microonde nous permettent de calculer :

$$\Delta \lambda_{6} = (\lambda_{0})_{\text{FOND}} - (\lambda_{0})_{\nu_{6}} = 116 \text{ MHz}$$

$$\Delta \lambda_{8} = (\lambda_{0})_{\text{FOND}} - (\lambda_{0})_{\nu_{8}} = 50 \text{ MHz}$$

$$(\lambda_{1})_{\text{FOND}} - (\lambda_{1})_{\nu_{6}} = -0.04 \text{ MHz}$$

$$(\lambda_{1})_{\text{FOND}} - (\lambda_{1})_{\nu_{8}} = 0.29 \text{ MHz}$$

Les valeurs des paramètres de distorsion centrifuge étant peu différentes de celles de l'état fondamental, on peut donc supposer que les courbes analogues pour les états  $v_6$  et  $v_8$  conservent la même pente et sont décalées en basse fréquence respectivement de 116 et 50 MHz.

Les points  $v_{JK}$  correspondant aux émissions SMM associées à  $v_6$  et  $v_8$ doivent donc, pour une certaine valeur de J, se trouver décalés respectivement de  $\Delta\lambda_6$  et  $\Delta\lambda_8$  de l'une des courbes tracées pour l'état fondamental. Dans la plupart des cas, ces considérations conduisent à une solution unique comme le montre la figure III-4 puisque les valeurs possibles de J sont d'autant moins nombreuses que J est plus faible. Il n'existe, sauf peut-être pour les valeurs de  $K_{-1}$  élevées, aucune ambiguité sur  $K_{-1}$ .

Les valeurs graphiques de  $\Delta \lambda_6 = (\lambda_0)_{\text{FOND}} - (\lambda_0)_{\nu_6} \# 120 \text{ MHz}$  $\Delta \lambda_8 = (\lambda_0)_{\text{FOND}} - (\lambda_0)_{\nu_8} \# 60 \text{ MHz}$ 

sont en bon accord avec les valeurs déduites de l'analyse des spectres millimétriques.

# b) Identification de la transition IR de pompe

La méthode graphique n'utilise que la fréquence de l'émission SMM et ne permet pas d'affirmer que tous les points  $v_{J,K}$  qui se placent correctement par rapport aux courbes appartiennent effectivement à  $v_6$  et  $v_8$  d'autant plus que la résonance de Coriolis peut modifier profondément le faisceau de courbes associées à  $v_6$  et  $v_8$  pour les valeurs de  $K_{-1}$ élevées. Il est donc nécessaire d'avoir recours à des calculs de niveaux d'énergie dans l'état fondamental et dans les états excités et d'utiliser les autres informations fournies par le laser SMM pour déterminer sans ambiguité les nombres quantiques des deux transitions IR et SMM.

Comme nous l'avons vu au chapitre précédent, dans certains cas (9R 18, 9R 20, etc) une raie de pompe donne naissance à 2 ou 3 émissions SMM. Celle qui a la longueur d'onde la plus courte est souvent la plus intense. Leur maximum d'intensité est obtenu pour le même réglage en fréquence du laser à  $CO_2$ . Quand la longueur de l'interféromètre SMM est ajustée de façon à ce que celui-ci oscille simultanément (sur 2 modes transverses différents) à 2 fréquences différentes, la puissance de sortie semble beaucoup plus élevée que celle recueillie séparément pour chacune d'entre elles. Les fréquences de ces 2 émissions sont séparées d'environ 22,5 GHz, écart proche de la fréquence de la transition rotationnelle

 $J: 0 \rightarrow 1$ 

Ces remarques permettent d'attribuer ces émissions à deux transitions de type  $R_a$  consécutives (  $\Delta J = -1$ ), ce que semble confirmer la méthode graphique.

Dans certains cas, l'émission secondaire n'avait pas été observée lors de la première étude expérimentale à cause de sa très faible intensité et de la complexité de l'interférogramme de la cavité SMM due à la présence de nombreux modes. Sa localisation a ensuite été permise par le calcul approché de sa longueur d'onde.

L'identification des émissions et des transitions IR s'effectue de la façon suivante :

- Le spectre rotationnel de chaque état est extrapolé jusqu'à 1000 GHz à partir des paramètres résultants de l'étude microonde. Les fréquences mesurées sont comparées au spectre calculé.

- Pour chaque possibilité retenue, une boucle d'énergie est construite comme l'indiquent les figures III-5, 6, 7. Ces boucles d'énergie,qui tiennent compte des règles de polarisation rappelées au paragraphe I.2, conduisent à l'attribution des transitions IR.

Cette méthode permet la détermination des énergies vibrationnelles de  $v_6$  et  $v_8$  avec une précision limitée par celle du calcul des niveaux d'énergie de la molécule. La précision du calcul des niveaux peut être estimée à quelques  $10^{-3}$  cm<sup>-1</sup> pour les niveaux peu affectés par la résonance de Coriolis (J  $\leq 20$ , K<sub>-1</sub>  $\leq 5$ ).

La puissance du laser à  $CO_2$  est relativement faible et le pompage est résonnant. La fréquence des raies du laser à  $CO_2$  étant dans ce cas connue avec une excellente précision, (quelques KHz), les seules incertitudes sur les fréquences des raies d'absorption infrarouge résident dans la méconnaissance de l'écart à la résonance  $\Delta v_P$  que nous supposerons inférieur à 50 MHz. Cet écart  $\Delta v_P$  a pu être déterminé expérimentalement pour quelques transitions par spectroscopie d'absorption en utilisant le laser à c comme source. La méthode utilisée ici ne permet qu'une localisation approximat



formique



(± 20 MHz) de la fréquence centrale de la transition IR (Tableau III-8).

# TABLEAU III-8

Valeur de  $\Delta v_P$ 

Ecart à la résonance entre les absorptions de HCOOH et le laser à  $CO_2$  en MHz ( ± 20 MHz)

Laser CO <sub>2</sub>	$\Delta v_{\rm P} (v_{\rm HCOOH} - v_{\rm CO_2})$
9 R 40	- 30
9 R 22	+ 20
9 R 24	- 20
9 R 28	+ 40
9 R 30	- 30
9 R 20	+ 30
9 R 18	+ 30
9 R 16	+ 10

c) Identification dans l'état excité  $v_6$ 

La raie 9 R 40 donne naissance à deux émissions SMM localisées respectivement à 403721,6 MHz (1) et 381336,9 MHz (2). Le calcul de fréquence le plus proche à partir des paramètres résultant de l'étude microonde est obtenu pour des transitions de l'état excité  $v_6 (f_{mes} - f_{calc})$  vaut respectivement 8,5 MHz et 10,2 MHz).

L'identification proposée est la suivante :

# TABLEAU III-9

Transitions	identifiées	dans	H <sup>1</sup> <sup>2</sup> COOH	- Etat	excité	Ve
	6					

Laser CO2	cm <sup>-1</sup>	H <sup>12</sup> COOH absorption v J K <sub>-1</sub> K <sub>+1</sub>	nombre d'onde calculé (cm <sup>-1</sup> ) <sup>*</sup>	H <sup>12</sup> COOH émission $v = J K_{-1} K_{+1}$	fréquence mes (MIz)	$f_{mes}$ - $f_{calc}$ (MHz)
9 R 40	1090.028	(0) 19 3 17 → (6) 18 3 16	1090.028	(6) 18 3 16 $\rightarrow$ (6) 17 3 15 (6) 17 3 15 $\rightarrow$ (6) 16 3 14	403721.6 ** 381336.9	- 0.05 - 0.01
9 R 38	1089.001	$(0) \ 30 \ 2 \ 28 \ \rightarrow \ (6) \ 30 \ 1 \ 29$	1089.001	(6) 30 1 29 → (6) 29 1 28	653822.2 <del>**</del>	5.08
9 R 28	1083.478	(0) 27 5 23 → (6) 26 5 22	1083.482	$\begin{array}{rrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrr$	584388.2 ** 561724 **	9.8 -
9 R 24	1081.087	(0) 17 9 9 $\rightarrow$ (6) 18 8 10 (0) 17 9 8 $\rightarrow$ (6) 18 8 11	1081.115	$\begin{array}{rrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrr$	) 402929.6 **	- 11.35
9 R 22	1079.852	(0) 33 12 21 $\rightarrow$ (6) 32 12 20 (0) 33 12 22 $\rightarrow$ (6) 32 12 21	1079.989	(6) 32 12 20 $\rightarrow$ (6) 31 12 19 (6) 32 12 21 $\rightarrow$ (6) 31 12 20 (a) at 12 12 (a) (b) (c) (c) (c) (c) (c) (c) (c) (c) (c) (c	) 716155.8	29.9
		· ·		(6) 31 12 19 $\rightarrow$ (6) 30 12 18 (6) 31 12 20 $\rightarrow$ (6) 30 12 19	693788.5	- 27.5
				$\begin{array}{rrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrr$	671419.5	- 25.6
9 R 20	1078.590	(0) 34 0 34 → (6) 33 0 33	1078.587	$\begin{array}{rrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrr$	692949.5 ** 672335.5 **	- 0.12 - 0.12
9 R 18	1077.302	(0) 35 9 27 $\rightarrow$ (6) 34 9 26 (0) 35 9 26 $\rightarrow$ (6) 34 9 25	1077.356	$\begin{array}{rrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrr$	) 761607.6 **	- 33.6
				$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	739161.0 **	- 30.4
9 R 14	1067.539	(0) 45 6 40 $\rightarrow$ (6) 44 6 39	1067.525	(6) 44 6 39 → (6) 43 6 38	991776.9	91
9 p 16	1050.441	(0) 26 13 13 $\rightarrow$ (6) 26 12 14 (0) 26 13 14 $\rightarrow$ (6) 26 12 15	1050.571	(6) 26 12 14 $\rightarrow$ (6) 25 12 13 (6) 26 12 15 $\rightarrow$ (6) 25 12 14	) 581930.3	- 20.7

\* calculé à partir de  $\omega_6 = 1104.851 \text{ cm}^{-1}$ 

\* \* transitions identifiées en bon accord avec les travaux de Dyubko [ D 26].



(1) (6) 
$$18_{3,16} + (6) 17_{3,15}$$

(2) (6) 
$$17_{3,15}$$
 + (6)  $16_{3,14}$ 

La valeur du centre de bande déduite du calcul des niveaux d'énergie diffère de 0.6 cm<sup>-1</sup> de la valeur proposée par Hisatsuneet Heicklen [H 17].

Pour confirmer cette identification, une expérience de double résonance infrarouge microonde a été réalisée. Le faisceau IR est introduit dans une cellule métallique en guide de la bande K contenant le gaz à irradier Le champ de sonde est fixé à la fréquence de la transition de type  $Q_a$ :

(0) 19  $\rightarrow$  (0) 19 de l'état fondamental.

L'interaction du champ de pompe avec les molécules crée une inversion du signal microonde, confirmant ainsi l'identification proposée pour la transition d'absorption IR :

 $(0) 19_{3,17} \rightarrow (6) 18_{3,16}$ 

Une expérience de double résonance infrarouge-microonde effectuée à l'intérieur de la cavité SMM a aussi servi de vérification [D 30]. Elle sera décrite au chapitre suivant .

En tout, quinze émissions ont été attribuées à l'état  $v_6$ . Le tableau III-9 résume les attributions proposées pour les émissions SMM ainsi que pour les transitions de pompe correspondantes.

# d) Identification dans l'état excité Va

Seules quelques émissions sont associées à l'état  $v_8$ . Ceci peut s'expliquer par le fait que contrairement à la bande  $v_6$ , la bande  $v_8$  est peu intense. Une émission en basse fréquence (247 GHz) pompée par la 9 P 28 est identifiée dans  $v_{\theta}$  ( $f_{mes}-f_{calc} < 1$  MHz). La détermination du centre de bande à partir de la boucle d'énergie est en bon accord avec celle proposée par Hisatsune et Heicklen [ H 17]. Les résultats reportés dans le tableau III-10 ont nécessité un calcul des niveaux d'énergie de l'état excité  $v_{\theta}$  réalisés à partir des paramètres rotationnels (Tableau III-7).

## II.1.5 Discussion

Pour chaque état vibrationnel, les fréquences SMM ont été introduites dans un calcul de moindres carrés simultanément avec les transitions microondes affectées d'un poids correspondant à l'erreur expérimentale, afin d'affiner les paramètres rotationnels du Tableau III-7. Les transitions SMM avec J > 35 ou  $K_{-1} > 3$  n'ont pu être utilisées et pour celles-ci, les différentes valeurs du centre de bande de  $v_6$  et  $v_8$  peuvent varier de 0,1 cm<sup>-1</sup> à 0,2 cm<sup>-1</sup>.

Deux hypothèses peuvent expliquer cet échec :

- La résonance de Coriolis : les niveaux de vibration sont séparés de 72 cm<sup>-1</sup> et l'analyse récente des bandes IR  $v_6$  et  $v_8$  [D31] montre que les niveaux d'énergie avec des valeurs de K\_1 élevées, sont très affectés par la résonance. Le croisement entre les sous niveaux K\_1 se produit pour des valeurs de K\_1 entre 20 et 21. Ceci explique que seules



# <u> Iransitions identifiées dans II<sup>12</sup>COOI - État excité ve</u>

Laser CO <sub>2</sub>		11 <sup>1</sup> <sup>2</sup> COOH absorption	II COOII émission fréque mes (N	ce f -f -f alc z) mes calc
	-T-	$(v) J K_1 K_1$	(v) J K-J K <sub>+</sub> J	(MIIZ)
9 P 28	1039.369	(0) 12 3 10 → (8) 11 4 8	(8) 11 4 8 + (8) 10 4 7 247075	8 0.7
9 P 16	1050.441	(0) 30 3 28 + (8) 30 4 26	(8) 30 4 26 $\rightarrow$ (8) 29 4 25 685316	6 21.0

Ces transitions ont été identifiées en bon accord avec les travaux de Dyubko [ D 26]

----

les transitions associées à  $K_{-1} < 3$  aient pu être introduites dans le calcul de moindres carrés.

- Les paramètres intervenant dans les termes en P<sup>6</sup> de  $v_6$  et  $v_8$  fixés à leur valeur dans l'état fondamental sont peut-être trop imprécis : en effet, le spectre rotationnel observé (J < 20, K<sub>-1</sub> < 7) est insuffisant pour les déterminer, de façon plus précise.

Ainsi, pour l'état  $v_6$ , la valeur de l'énergie vibrationnelle qui paraît la plus correcte (1104.851 cm<sup>-1</sup>) est celle qui provient de la boucle d'énergie de la figure III-5. En effet, dans ce diagramme n'interviennent que des niveaux d'énergie caractérisés par de faibles valeurs de J et K<sub>-1</sub> et donc peu perturbés par la résonance de Coriolis. Pour les mêmes raisons, nous avons choisi pour calculer celle de  $v_8$  la boucle d'énergie de la figure III-7. J.C. Deroche [D 31] propose pour  $v_6$  et  $v_8$  des valeurs qui diffèrent respectivement de 0,2 10<sup>-3</sup> et 4.2 10<sup>-3</sup> cm<sup>-1</sup>.

# II.1.6 Conclusion

La difficulté de ce travail est due à la densité du spectre calculé de cette molécule ainsi qu'au manque de données infrarouges suffisamment précises.

Pour améliorer les paramètres moléculaires, il est nécessaire de tenir compte des coefficients de couplage  $\zeta_{68}^{a}$  et  $\zeta_{68}^{b}$ . Le nombre d'informations trop restreint que nous possédons les rend malheureusement indéterminables. Leurs valeurs viennent d'être tout récemment déduites de l'analyse infrarouge des bandes  $v_{6}$  et  $v_{8}$  [D 31].

Un travail analogue sur l'identification des émissions de  $H^{12}COOH$  en bon accord avec celui-ci a été effectué indépendamment par Dyubko et al. [D 26]. Pour vérifier l'attribution de l'émission à 513 µm, les auteurs ont réalisé une expérience de double résonance IR-SMM. Le gaz, placé dans une cellule d'absorption, est pompé par la 9 R 28 et

in the second
11121
(
_
-
-
<
44
<b>i</b>
В
V
-



<u>Jréquence calculée des "cascades" pouvant être observées dans 11²20011</u>

Tréquence       Pompe       (v) $J$ $K_{-1}$ $K_{ij}$ $K_{ij2}$ (MIZ)       9 P 16       (8)       29       4       25       661345         969095       9 P 16       (8)       29       4       25       661345         946400       (8)       28       4       24       637516         946400       (8)       27       4       23       637516	$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	
Fréc 1 1 66 3 7 96 3 7 94	20 CO 20 CO	
	1 1 2 1 2 1 2 1 2 1 2 1 2 1 2 1 2 1 2 1	
ل 43 41	5 2 2 3 4 <sup>4</sup> 5 3 4 5 5	
(v) (6) (6) (6)	(6) (6)	
Pompe 9 R 4	9 1 4 6	
fréquence (NIIZ) 358917 633465 613140	539071 380520 358115	671419
K+1 14 13 28 27	2 6 2 0 1 9	
	ب ب م م م م م	12 4 12
ل 16 29 28	27 24 23 23 17 11 16	30 29
$ \begin{array}{c} (v) \\ (6) $	<ul> <li>(6)</li> <li>(6)</li> <li>(6)</li> <li>(6)</li> <li>(6)</li> </ul>	(9)
R 40 R 38	9 R 28 R 24 8	9 R 22

le rayonnement de "sonde" produit par un carcinotron est résonnant soit avec la transition (6)  $27_{5,23} + (6) 26_{5,22}$  (584 GHz) ou la transition (6)  $28_{5,24} + (6) 27_{5,23}$  (607 GHz) de l'état  $v_6$ . Dans chacun des cas, une variation du signal de sonde a été mise en évidence, indiquant que le niveau  $27_{5,23}$  est commun à toutes ces transitions.

En tout, 17 des 26 émissions mesurées par battement ont été identifiées. Cependant, une des émissions non attribuées semble relativement intense [670867.2 MHz (9 R 16)]. Les transitions non identifiées peuvent provenir de bandes chaudes d'absorption infrarouge provoquant une émission SMM dans des états vibrationnels d'énergie > 1100 cm<sup>-1</sup>. Il a été montré pour plusieurs molécules [C14,D24,O1] qu'un grand nombre de raies laser pouvaient provenir d'absorption dans des bandes chaudes (pompage à partir de l'état  $v_3$  de CH<sub>3</sub>Br :  $\omega_3$  # 611 cm<sup>-1</sup>). C'est particulièrement possible lorsqu'il existe des états vibrationnels de faible énergie ( $v_7$  et  $v_9$ ).

Dans le but de favoriser une recherche ultérieure des émissions en cascade, nous avons indiqué dans le Tableau III-11 les émissions secondaires relatives aux raies du laser à CO<sub>2</sub> qui engendrent des émissions SMM que nous avons identifiées.

#### II.2 H<sup>13</sup>COOH

#### II.2.1 Introduction

La configuration de la molécule change peu lorsqu'un atome de carbone 13 est substitué au carbone 12, et les propriétés de la molécule décrites au paragraphe précédent restent valables.

Vingt émissions SMM ont été observées : il nous a paru intéressant de les identifier pour déterminer les paramètres moléculaires des états excités mis en jeu.

# II.2.2 Rappel des résultats microondes

L'étude microonde de l'état fondamental s'est développée également depuis de nombreuses années dans le laboratoire, et le spectre observé est riche en transitions de type a et b. Les paramètres moléculaires les plus récents obtenus par E. Willemot [W 19] nous permettent de calculer les niveaux d'énergie de l'état fondamental. Par contre, les spectres des états excités de la molécule sont totalement inconnus.

#### II.2.3 Rappel des résultats infrarouges

Ils sont pratiquement inexistants. R.L. Reddington [R 6] a étudié les différentes formes isotopiques de l'acide formique (isolées dans une matrice de gaz rare). Le Tableau III-12 résume les valeurs des énergies vibrationnelles de  $v_7$ ,  $v_9$ ,  $\dot{v}_6$ ,  $v_8$ .

On remarque que la valeur de  $\Delta = \omega_8 - \omega_6$  est comparable à celle de H<sup>12</sup>COOH. On peut donc faire l'hypothèse que le spectre rotationnel de  $\nu_6$  et  $\nu_8$  n'est pas plus perturbé par la résonance de Coriolis que celui de H<sup>12</sup>COOH.

# TABLEAU III-12

<u>Chergies vibrationnelles de H<sup>13</sup>COOH inférieure à 1200 cm<sup>-1</sup></u> (isolé dans une matrice de gaz rare) [R 6]

Јур	e des vibrations	cm <sup>-1</sup>	présente étude (cm-1)	Jype des bandes infrarouges
V <sub>7</sub>	(cisaillement OCO)	621.4	-	a et b
ν <sub>s</sub>	(torsion COH)	636.1	-	· c
ν <sub>8</sub>	(balancement CH)	1022.0		a et b
۷ <sub>6</sub>	(déformation CO-COH)	1093.5	1095.409	c

# II.2.4 Jechniques d'identification et résultats

Les méthodes utilisées sont identiques à celles du paragraphe précédent.

Le calcul systématique des transitions jusque 1000 GHz de l'état fondamental montre qu'aucune émission ne peut être attribuée à celui-ci.

# a) méthode graphique

On trace comme précédemment les courbes associées à l'état fondamental  $v_{J,K} = F_{J,K_{-1}} / J+1 = f(J+1)^2$  pour chaque valeur de  $K_{-1}$ . Ce faisceau de courbes se superpose parfaitement à celui de H<sup>12</sup>COOH. Il est décalé vers les basses fréquences de la quantité :

$$(\Delta\lambda)_{Ol3} = 38 \text{ MHz}$$

On place ensuite les points  $\frac{v \text{ laser }}{(J+1)^2}$  relatifs à chaque émission pour les valeurs de J les plus probables .

Dans le cas de H<sup>12</sup>COOH, nous avons remarqué que les points  $v_{J,K}$ associés aux émissions de  $v_6$  et  $v_8$  étaient décalés respectivement des quantités  $\Delta\lambda_6$  et  $\Delta\lambda_8$  par rapport au faisceau de courbes tracé pour l'état fondamental.

On peut donc faire l'hypothèse que cette propriété se retrouve pour la forme  $^{13}C$  et que les quantités  $\Delta\lambda$  ont le même ordre de grandeur.



Figure III-8 : Courbes de la fréquence réduite  $F(J, K_{-1}, K_{+1})/(J+1)$  en fonction de  $(J+1)^2$  (état fondamental de  $H^{1,3}COOH$ )

BUS UUG



Les points isolés ,  $\bullet$  Etat  $\nu_6$  correspondent à la fréquence réduite des émissions SMM (  $\bigcirc$  Etat  $\nu_6$  167

BUS

On détermine ainsi les valeurs possibles de J et  $K_{-1}$  de chaque émission compte-tenu de la localisation de la raie de pompe par rapport aux centres de bande (Figure III-8).

## b) Identification dans l'état excité v6

L'examen des courbes de la figure III-8 montre que les émissions pompées par la 9 P 12, 9 R 30 et 9 R 26 sont des émissions en "cascade". Ceci est confirmé par l'analyse de l'interférogramme de la cavité SMM. Par contre, il semble que les deux émissions obtenues à partir de la 9 P 24 n'en sont pas, elles n'appartiennent peut-être pas au même état excité. En effet, leur intensité maximalen'est pas obtenue pour le même règlage de fréquence du laser à CO<sub>2</sub>.

Les résultats obtenus sont reportés dans le Tableau III-13. On peut remarquer que l'émission intense pompée par la 9 P 16 (1160071.8 MHz) n'a pu être identifiée, elle correspond d'après sa fréquence à une valeur de J > 50.

Toutes les transitions SMM identifiées sont ensuite introduites dans un calcul de moindres carrés pour calculer les paramètres rotationnels et les niveaux d'énergie de l'état  $v_6$ . Les constantes de distorsion centrifuge  $\Delta_K^{(n)}$  et  $\delta_K$  sont fixées à leur valeur dans l'état fondamental (Tableau III-14). Cette façon de procéder est rendue nécessaire par le fait que toutes les transitions introduites sont de type R<sub>a</sub> et ne permettent donc pas de déterminer A,  $\Delta_K^{(n)}$  et  $\delta_K$ .

La valeur de  $\Delta\lambda_6$  # 126 MHz est voisine de la valeur graphique (130 MHz).

Il est préférable pour déterminer le centre de bande de procéder à un calcul de niveaux d'énergie qui ne prennepas en compte les transitions associées aux valeurs de J et K\_1 élevées (Figure III-9). Ces transitions n'avaient pu être utilisées précédemment dans le cas de  $H^{12}COOH$  à cause de la résonance de Coriolis.

<sup>\*</sup> On note que les écarts  $f_{mes} - f_{calc}$  sont généralement plus faibles que ceux correspondant à l'état  $v_6$  de H<sup>12</sup>COOH (Tableau III-Il est cependant difficile de comparer les valeurs de ces deux tableaux puisque les paramètres de l'état  $v_6$  de H<sup>12</sup>COOH ont été obtenus avec un nombre très restreint d'informations et sans l'apport de données microondes.

# TABLEAU III-13

- Etat excité v6



Jransitions identifiées dans H<sup>13</sup>COOH

Laser CO	0 <sub>2</sub> cm <sup>−1</sup>	(v)	J	H <sup>13</sup> K_1	СООН <sup>К</sup> + 1	abs	orpti	on			(v)	H	I <sup>1 3</sup> C K-1	СООН К <sub>11</sub>	émis	ssion				fréquence mes (MHz)	ffcalc ** (MHz)
9 R 30	1084.635	(0)	14	3	12	+	(6)	13	3	11	(6)	13	3	11	+	(6)	12	3	10	290953.8	- 0.2
							_	<b></b>			(6)	12	3	10	+	(6)	11	3	9	268514.8	+ 0.8
9 P 12	1053.923	(0)	18	7	11	<b>→</b>	(6)	17	6	12	(6)	17	6	12	<b>→</b>	(6)	16	6	11		- 0.4
		(0)	18	7	10	+	(6)	17	6	11	(6)	17	6	11	+	(6)	16	6	10	380004.0	- 1.0
											(6)	16	6	11	+	(6)	15	6	10	257590 7	+ 0.5
											(6)	16	6	10	+	(6)	15	6	9	357589.7	+ 0.4
9 R 32	1085.765	(0)	24	2	22	+	(6)	24	2	23	(6)	24	2	23	+	(6)	23	2	22	523810.4	- 0.1
9 R 26	1082.296	(0)	29	4	2 5	+	(6)	2 <b>9</b>	3	26	(6)	29	3	26	+	(6)	28	3	25	668383.0	+ 0.3
											`(6)	28	3	2 5	+	(6)	27	3	24	645231.8	- 0.4
9 P 20	1046.854	(0)	27	2	25	+	(6)	26	1	26	(6)	26	1	26	+	(6)	25	1	25	546285.3	+ 0.1
9 P 24	1043.183	(0)	26	8	18	+	(6)	25	7	19	(6)	25	7	19	+	(6)	24	7	18		+ 0.4
											(6)	2 5	7	18	+	(6)	24	7	17	559214.1	- 0.1
9 P 32	1035.473	(0)	35	8	28	+	(6)	34	7	27	(6)	34	7	27	+	(6)	33	7	26 *	761888.7	+ 31.7
9 P 14	1052.195	(0)	10	9	2	+	(6)	9	8	1	(6)	9	8	1	+	(6)	8	8	0		
		(0)	10	9	1	+	(6)	9	8	2	(6)	9	8	2	+	(6)	8	8	1	200953.9	+ 1.4
9 P 6	1058.948	(0)	44	4	41	+	(6)	43	4	40	(6)	43	4	40	+	(6)	42	4	39 <b>*</b>	955368.1 955370.3	-287.6 -285.4

\* tentative d'identification

Les paramètres des colonnes (b) et (c) ont été obtenus avec un nombre trop restreint d'informations, c'est pourquoi l'écart statistique n'est pas mentionné.

\*\* carculé à partir des paramètres (b) du tableau III-14

TABLEAU III-14

(3115) (1148)

Constartes rotationnelles de H<sup>1 3</sup>COOH

H <sup>13</sup> COOH (c) état excité V <sub>6</sub>	75907.7	11995.2	10312.3	0.0101	- 0.0913	1.655 *	0.0020	0.04229*
H <sup>1 3</sup> COOH (c) état fondamental	75580.744	12053.5623	10379.0010	6600.0	- 0.0850	1.655 *	0.0020	0.04229 *
H <sup>1</sup> <sup>3</sup> COOH (b) état excité v <sub>6</sub>	76405	12001.9	10304.6	787600.0	- 0.0330	1.655 *	0.00441	0.04229 *
H <sup>1 3</sup> COOH (a) état fondamental (σ)	75580.800 (69)	12053.5663(33)	10378.9988(33)	0.009914(17)	- 0.084799(55)	1.655 (13)	0.0019784(13)	0.04229 (26)
Constantes (MHz)	٧	B	c	۲۵	۵JK	ΔK	٤ð	δK

(a) Paramètres de E. Willemot utilisés pour le calcul des niveaux d'énergie de l'état fondamental.

(b) Obtenus uniquement à partir de 12 transitions laser.

(c) Obtenus à partir de transitions microondes, SMM et IR (voir Tableau III-13)

Les paramètres du second ordre sont fixés sur leur valeur dans l'état fondamental de H<sup>12</sup>COOH \* Paramètre fixé sur sa valeur dans l'état fondamental.

σ Ecart statistique sur le ou les derniers chiffres.

Les informations étant trop peu nombreuses, ceci ne peut se faire qu'en tenant compte simultanément des fréquences IR et SMM.



c) Calcul mixte IR - SMM - microonde

On introduit dans un calcul de moindres carrés des transitions millimétriques de l'état fondamental, les transitions rotationnelles de  $v_6$  ayant des valeurs de J et K<sub>-1</sub> faibles ainsi que les transitions rovibrationnelles correspondantes, chacune affectée d'un poids égal à l'erreur expérimentale (Tableau III-15). Les transitions de l'état fondamental sont choisies au hasard parmi les transitions de type R et Q de J faible pour ne pas alourdir la procédure de calcul.

Les constantes déterminées à l'issue du calcul font apparaître que :

\* les paramètres de l'état fondamental sont cohérents avec les résultats de E. Willemot (Tableau III-14),

\* les paramètres de l'état excité  $v_6$  varient légèrement par rapport au précédent calcul, notamment le paramètre A. Notons que les constantes  $\Delta_K$  et  $\delta_K$  restent fixés à leur valeur dans l'état fondamental.

\* les nouveaux paramètres obtenus pour l'état excité  $v_6$  présentent des variations par rapport à ceux de l'état fondamental très voisines des variations observées dans H<sup>12</sup>COCH.
	-
- 1	
	-1
***	
2	2
18	5
٤.	<u> </u>
- •	الي
- 0	Ω.
1	
p	1 w

Jable de fréquences de la nolécule 11<sup>13</sup>Cool

BUL									الله بور بد ما به بالم المالية الله به ما بوليد ما الله عنه المالية. والمالية المالية من المالية المالية المال 
S III	niv su	đ		ર પ્રાકૃ	$f_{cafc}$ (MIZ) (a)	écart stat (NUZ)	1.211W)	12 (M12)	erreur oxpérimontale (MIZ)
	(v) J K_A K	(v) H	ر بر	ι κ <sub>+1</sub>					
	1 0 1 (0)	(0)	0	0	22432.52	0.01	22432.50	- 0.02	0.05
	(0) 2 0 2	(0)	-	-	44832.15	0.02	44832.21	0.06	0.05
	(0) 2 1 2	(0)	1	1	43190.82	0.02	43190.80	- 0.02	0.05
	(0) 2 1 1	(0)	1	0	46539.47	0.02	46539.49	0.02	0.05
	0 8 (0)	(u) 1	2 0	2	67166.07	0.03	67166.09	0.02	0.05
	(0) 3 2 1	(0)	2 2	0	61429.19	0.03	67429.22	0.03	0.05
	(0) 3 2 5	(0)	2 2	1	67298.65	0.03	67298.62	- 0.03	0.05
	(0) 3 1	(0)	~ 1	2	64765.34	0.03	64765.57	0.03	0.05
	(0) 2 1 5	0	2	-	69787.89	0.03	69787.93	0.04	0.05
(a) falcul affactuá avec les	(0) 3 1 2	0	. 3	ŝ	69529.32	0.04	69529.23	- 0.09	0.05
		(0)	0 * .	4	73137.57	0.05	73137.45	- 0.12	0.10
parametres des colonnes (c)	(0) 2 0	(u) (	0 7	4	111508.62	0.04	111508.63	0.01	0.08
du tableau III-14.	(0) 5 2	(0)	4 2	2	112737.97	0.04	112737.95	- 0.02	0.08
	(0) 5 2 4	0)	2 4 4	e	112088.78	0.04	112088.78	0.00	0.08
	(0) 5 1	0)		£	116196.69	0.04	116196.75	0.06	0.08
	(0) 5 1 4	0	- S	J.	25101.19	0.08	25101.25	0.05	0.05
	(0) 6 5 5	0)	رو م	-	134593.64	0.05	134693.66	0.02	0.08
	(0) 5 2	0) E	5 1	4	181794.49	0.10	181794.51	0.02	0.12
	v (0)	(0)	9	2	157196.08	0.05	15/195.83	- 0.23	0.08
	(0) 6 2 1	0)	9 9	ų	178030.53	0.10	178030.51	- 0.02	0.12
	(0) 7 2	.0)		9	174164.32	0.10	174164.39	0.07	0.12
	96(0)	0)	8	e	202080.02	0.08	202081.11	0.19	0.12
	8 01(0)	0) /	6 (	-	224533.71	0.17	224533.60	- 0.11	0.12
	(0)12 4	) (O	11	æ	269835.73	0.24	269835.79	0.06	0.16
	(0)15 21	0) 0	15 2	14	63537.68	0.08	63537.65	- 0.03	0.05
	(0)17 2 1	5 (0	1 1 1	16	178915.65	0.13	178915.84	0.19	0.12
	(6)13 31	ا (۶	12	10	240954.98	1.15	290953.80	- 1.18	1.00
	(6)12 3 1(	9) (6		6	268515.81	1.11	268514.85	- 0.96	1.00
	(6)16 6 1	1 (P	) 15 (	10	357589.00	0.69	357589.69	0.69	1.00
	(6)16 6 1(	) (F	) 15 (	6	357589.11	0.69	357589.69	0.58	1.00
	(6)17 61	2 (6	) 16 (		380003.29	0.73	380004.00	0.71	1.00
	(6)17 61	۱ (e	) 16 (	10	380003.51	0.73	380004.00	61.0	1.00
	(6)13 31	0) (0	÷ ۲۱	1 1 2	32516485.09	36.01	32516543.00	57.01	10.00
	(6)17 61	2 (0	81(	11	31595761.50	26.66	31595831.00	69.80	40.00
	(6)17 61	0) 1	18	10	31595761.62	26.66	31595831.00	69.38	40.00
	(e)g B	1 (6	8	0	200955.53	0.80	200953.91	- 1.62	1.00
	8 6 (9)	2 (G	8 (	-	200955.53	0.80	200953.91	- 1.62	1.00
	8 6 (9)	0) 1	01(	~ ~	31544076.11	43.87	31544028.00	-48.13	40.00
	8 6 (9)	2 (0	010		31544076.11	43.87	31544028-00	-48.11	40.00
	(6)24 2.2	3) (6	) 2.3	22	523806.24	1.25	523810.36	4.12	1.00
	(6)29 3 21	5 (F	) 2.B	1 25	668384.09	1.31	668383.05	- 1.04	1.00
	(6)28 3 2	5 (5	) 2 7	3 24	645231.87	1.18	64523]。84	- 0.03	1.00
	(6) 26 1 2	9 (9 9	125	1 25	546227.30	1.65	546225.32	- 1.78	1.00
	(6) 24 2 2	3 (0	62 (	22	32550442.43	34.88	32550429.00	-13.45	40.00
	(6)29 3 2	0 ( 0 9	5.6	1 25	32446395.28	49.94	32446424.00	28.72	40.00
	(6)26 1 2	ы () ()	72	25	31384015.24	50.01	31383900.00	-115.24	40.00

172 | aju

# d) Identification dans V8

Les informations obtenues sont trop fragmentaires et il n'est pas possible de conclure. On peut seulement proposer une valeur de J et une valeur probable de  $K_{-1}$  (Tableau III-16) en rappelant que la possibilité que ces émissions appartiennent à un autre état excité n'est pas à exclure.

Laser à CO <sub>2</sub>	cm <sup>-1</sup>	$H^{13}COOH \text{ émission}$ (v)J K <sub>-1</sub>	Fréquence mesurée (MHz)
9 P 24	1043,103	$(8)35_8 \longrightarrow (8)34_8$	785587.2
9 P 26	1041,279	$(8)35(K_{-1} \ge 9) \rightarrow (8)34$	740063.1
9 P 30	1039,369	$(8)28_{(K_{-1}^{-1})} \rightarrow (8)27$	627229.1
10 R 32	983,252	$(8)15_5 \rightarrow (8)14_5$	336434.4

# TABLEAU III-16

Ientative d'identification dans  $H^{13}COOH$  - Ctat excité  $v_{e}$ 

#### II.2.5 Conclusion

C'est un exemple où, bien que les données microondes et IR fassent défaut, il est possible de proposer une solution à partir de la seule connaissance du spectre de rotation de l'état fondamental. Néanmoins, ce travail n'a été rendu possible que grâce à une bonne connaissance de la forme <sup>12</sup>C de la molécule.

# II.3 Cas des substitutions isotopiques HCOOD, DCOOH, DCOOD

Dyubko [D 6] a observé et mesuré un grand nombre d'émissions dans les substitutions isotopiques deutérées de l'acide formique.

Malheureusement, les états excités d'énergie supérieure à 600 cm<sup>-1</sup> de ces molécules n'ont jamàis été étudiées.

La méthode graphique utilisée avec succès dans les deux cas précédents ne permet pas d'obtenir une solution.

Plusieurs hypothèses sont avancées pour expliquer cet échec :

\* Les états excités des différentes substitutions isotopiques qui ont des énergies vibrationnelles proches de 1000 cm<sup>-1</sup> ne correspondent pas toujours aux mêmes types de vibration que pour la forme <sup>12</sup>C. La méthode graphique est basée sur le fait que B, C et les paramètres de distorsion centrifuge varient peu d'un état de la molécule à l'autre, il n'est pas sûr que ce soit le cas ici.

\* Des résonances de Fermi et de Coriolis annoncées par les spectroscopistes infrarougespeuvent perturber profondément les spectres rotationnels des états excités.

\* Un certain nombre d'émissions semblent être peu intenses et peuvent provenir d'un pompage à partir de bandes chaudes.

Pour reprendre ce travail avec quelques chances de succès, il serait peut être nécessaire de refaire une étude expérimentale systématique de ces émissions, de rechercher la présence d'éventuelles émissions "en cascade" et de pouvoir disposer d'informations sur les spectres IR.

# III - LE FORMALDEHYDE [ D 19 ]

## III.1 Introduction

Le laser à H<sub>2</sub>CO fonctionne en tant que laser à décharge [H 1] et aucune coïncidence n'existe avec les raies du laser à CO<sub>2</sub> excepté pour les 9 R 28 et 9 P 12 du laser isotopique à C<sup>18</sup>O<sub>2</sub> [G6]. Ce type de laser n'a pas été utilisé à notre connaissance pour le pompage optique d'un laser à H<sub>2</sub>CO.

Par contre, les substitutions isotopiques deutérées de la molécule HDCO et  $D_2CO$  sont riches en émissions submillimétriques. Ces molécules sont des toupies faiblement asymétriques possédant soit la symétrie  $C_{2V}$  ( $D_2CO$ ) soit la symétrie  $C_s$  (HDCO).

La figure III-10 donne une représentation schématique de ces molécules.



Figure III-10 : Représentation schématique des molécules  $D_2C0$  et HDC0

Compte tenu des valeurs du paramètre d'asymétrie de Ray

 $\kappa = - 0.936$  (HDCO)

 $\kappa = - 0.894$  (D<sub>2</sub>CO)

le spectre rotationnel de type  $R_a$  est disposé, comme dans le cas de l'acide formique étudié précédemment, en "paquets" régulièrement espacés caractéristiques des toupies faiblement asymétriques. Ces transitions se situent malheureusement très vite hors du domaine millimétrique lorsque J croît (J  $\gtrsim$  5), ce qui rend difficiles les mesures de fréquences en spectrométrie d'absorption (pour D<sub>2</sub>CO par exemple, la fréquence de la transition J : 0  $\rightarrow$  1 de l'état fondamental vaut 58,5 GHz). Elles sont cependant très intenses ( $\mu_a = 2,3$  D).

La variété HDCO possède suivant l'axe b une composante du moment dipolaire dont la valeur est très faible :

 $\left(\frac{\mu_{\rm b}}{\mu_{\rm a}}\right)^{\rm z} = \frac{1}{120}$ 

à laquelle est associée un spectre de faible intensité  $(R_b, P_b, Q_b)$ .

Le calcul des niveaux d'énergie utilise les informations spectroscopiques déduites des analyses microonde et infrarouge sur ces molécules.

#### III-2 Rappel des résultats infrarouges

Les bandes d'absorption de HDCO ( $\nu_5$  et  $\nu_6$ ) et de D<sub>2</sub>CO ( $\nu_4$ ,  $\nu_6$  et  $\nu_3$ ) (Tableau III-17) sont comprises entre 9 µm et 11 µm et sont fortement perturbées par une résonance de Coriolis.

<u>Energies vibrationnelles de HDCO et D2CO vers 1000 cm<sup>-1</sup></u>

$D_2^{*}CO$	* HDC0	Type des vibrations	$D_2CO (cm^{-1})$	HDCO (cm <sup>-1</sup> )	Type des bandes IR
ν,	۷ <b>4</b>	cisaillement CD <sub>2</sub> (HD)	1105.7 (N2)	1400.0 (J9)	a
∿ ب	V 6	hors du plan	938.0345 (C17)	1058.758 (A2)	b
ν.	V s	rotation $CD_2$ (HD)	989.2519 (C17)	1028.392 (A2)	b

\* A cause de ses propriétés de symétrie (groupe  $C_S$ ) la numérotation des états fondamentaux de vibration de HDCO est différente de celle de  $D_2$ CO. La correspondance est la suivante :

HDCO:  $v_1, v_2, v_3, v_4, v_5, v_6$  $D_2CO: v_1, v_5, v_2, v_3, v_6, v_4$ 

En ce qui concerne HDCO, ces bandes ont été étudiées en détail par M. Allegriniet <u>al</u> [A 2] utilisant soit un spectromètre à réseaux soit un spectromètre stark laser. Leur analyse qui tient compte des données purement microondes obtenues dans le laboratoire nous fournit les énergies rovibrationnelles des niveaux rotationnels de  $v_5$  et  $v_6$ .

Signalons enfin que les expériences de double résonance infrarougeradiofréquence effectuées par P. Glorieux [G 6] localisent les raies d'absorption du gaz en coïncidence avec celles du laser. Néanmoins, nous verrons plus tard que toutes les coïncidences ne sont pas associées à une émission SMM.

Pour D<sub>2</sub>CO les valeurs précises des centres de bande de  $v_{*}$  et  $v_{6}$  proviennent des travaux de spectroscopie laser Stark de Coffey et al [C 17]. Pour  $v_{3}$  nous ne disposons que d'une valeur approximative du centre de bande [N 2].

# III.3 Rappel des résultats microondes [D 33, D 34]

Les études microondes fournissent un jeu de paramètres pour l'état fondamental et les états excités concernés par l'émission laser, à partir de l'analyse du spectre relevé entre 8 et 300 GHz pour D<sub>2</sub>CO et HDCO. Ce travail de spectroscopie a fait l'objet de ma Thèse de troisième cycle (Tableaux III-18 et 19). Il a été développé ultérieurement en ce qui concerne les états  $v_5$  et  $v_6$  de HDCO [D 33], parallèlement à l'étude infrarouge de M. Allegrini [A 2].

L'interaction de Coriolis dans  $D_2CO$  couple les trois états excités  $v_3$ ,  $v_4$  et  $v_6$ . Le nombre trop restreint d'informations n'a permis que de considérer la résonance entre les états  $v_4$  et  $v_6$ .

# III.4 Méthodes d'identification et résultats

Les fréquences des transitions rotationnelles et rovibrationnelles sont calculées selon la procédure habituelle (cf Chapitre III § I.3).

Les constantes rotationnelles utilisées pour le calcul des niveaux rovibrationnels de  $D_2CO$  et de HDCO proviennent des études microondes décrites précédemment [D 33, D 34].

Les spectres IR et SMM calculés sont comparés aux mesures. Notons toutefois que ces calculs de fréquences n'ont pas la précision atteinte pour HCOOH. En effet, nous calculons des niveaux d'énergie jusque J = 25 et  $K_{-1}$  = 6 alors que le spectre microonde n'est relevé dans le cas de D<sub>2</sub>CO que jusque J = 8 et  $K_{-1}$  = 4. Aussi, dans un premier temps nous retenons comme solution possible toutes les raies infrarouges calculées se trouvant à  $\pm$  1 cm<sup>-1</sup> du nombre d'onde du rayonnement de pompe et toutes les raies de rotation ayant une

# TABLEAU III-18



Constantes (MHz)	$D_2CO$ état fondamental ( $\sigma$ )	$D_2CO$ état excité y <sub>4</sub> (d)	$D_2CO$ état excité ( $\alpha$ )6
A	141653.30 (5)	139612 (23)	143478 (18)
В	32283.57 (1)	31872.3 (7)	32384.8 (7)
С	26185.34 (1)	26239.2 (7)	25995.2 (7)
ΔJ	0.05231 (2)	0.037 (3)	0.063 (4)
۵JK	0.623 (2)	-0.60 (1)	3.61 (1)
Δ <sub>K</sub>	4.40 (3)	4.40 <del>**</del>	4.40 <del>**</del>
δ <sub>J</sub>	0.0143 (2)	0.0004 (2)	0.013 (2)
δ K	0.520 (4)	0.520 **	0.520**
Н <sub>Ј</sub>	_	÷ .	-
Н <sub>ЈК</sub>	-0.0000029 (24)	-	_
H <sub>KJ</sub>	0.0003 (1)	-	_
H <sub>K</sub>	-0.0062 (11)	-	
h <sub>J</sub>	-	-	
h <sub>JK</sub>	-	-	· _
h <sub>K</sub>	0.0002 (8)	-	— .
G <sub>a</sub>		136	178 * Réf. [č 17]
F <sub>bc</sub>			7 (4)
$\Delta = \omega_6 - \omega_4$		153	5459 * Réf. [C 17]

Constantes Rotationnelles de D2CO (déduites de l'étude du spectre microonde [2 34])

 $\sigma$  Ecart statistique sur le ou les derniers chiffres

# TABLEAU III-19

Constantes	rotationnelles	de	HDCO

Constantes (MHz)	HDCO [D 34] Etat fondamental (1)	HDCO [D 33] Etat excité v <sub>5</sub> (1)	HDCO [D 33] Etat excité v <sub>6</sub> (1)	HDCO Etat excité ν₅(2)	HDCO Etat excité v <sub>6</sub> (2)
A	198111.99 (6)	206864	187746	203333	191931
В	34910.84 (2)	34727	34890	34944	34679
С	29561.07 (2)	29418	29607	29421	29609
ΔJ	0.0619 (3)	0.061	0.061	0.053	0.054
ΔJK	0.711 (2)	-0.97	2.52	-0.81	2.29
Δ <sub>K</sub>	5.97 (3)	5.97**	5.97 <del>**</del>	5.97**	5.97**
δJ	0.01168 (2)	0.003	-0.008	0.0074	0.0149
δ <sub>K</sub>	0.928 (3)	0.928**	0.928**	0.928**	0.928**
н <sub>J</sub>	-0.000031 (1)		-	**	**
H <sub>JK</sub>	0.00066 (1)	-	-	**	**
H <sub>KJ</sub>	-0.0044 (2)		-	**	**
H <sub>K</sub>	0.9911 (78)	-	-	**	**
hJ	0.00000108 (5)		_	**	**
h <sub>JK</sub>	-	-	-		-
h <sub>K</sub>	0.0496 (4)	-	-	**	**
Ga		184	499	1	76772
Gb			0 <del>×</del>		1 3 9 6 8
F <sub>bc</sub>			- 3 2		28
$\Delta = \omega_6 - \omega_5$		910	)350 * Ref [A 2]	9	10350 * Ref [A 2]

\* Paramètre bloqué
\*\* Paramètre fixé sur sa valeur dans l'état fondamental

- (1) Déduits de l'étude du spectre microonde
- (2) Obtenus à partir de la totalité du spectre rotationnel mesuré

 $(\sigma)$  Ecart statistique sur le ou les derniers chiffres

# TABLEAU 111-20

Transitions identifiées dans HDCO



10 P 30 934.894 (0) 15 5 10 $\div$ (5)	9 P 16 1050.441 (0) 11 1 11 + (5)	9 R 26 1082.296 (0) 25 5 21 + (6)	Laser CO <sub>2</sub> cm <sup>-1</sup> HDCO absorpti (v) J $K_{-1}$ $K_{+1}$
14 4 11 934.895	12 0 12 1050.430	24 6 19 - (	lon nombre * d'onde mes(cm <sup>-1</sup> )
(5) 14 4 11 + (5) 13 4 10	(5) 12 0 12 + (5) 11 0 11	(6) 24 6 19 + (6) 23 6 18 1	HDCO émission
905477.0 +0.1***	739340.3 -0.1***	1537000** 9029	$\frac{\text{freq} \cdot \text{mes}}{(\text{MHz})} \frac{\text{f} \cdot \text{mes} - \text{f}}{(\text{MHz})}$

- \* Voir référence [A 2]
- \* calculée à partir de la mesure de la longueur d'onde  $(\pm 10 \text{ GHz})$
- \*\*\* déterminée à partir des paramètres des deux dernières colonnes du tableau III-23

fréquence  $|f_{mes} - f_{calc}| < 2 \text{ GHz}$  pour ne conserver ensuite que les possibilités qui respectent les règles de polarisation et permettent de construire une boucle d'énergie à partir de la valeur de l'énergie vibrationnelle de l'état excité.

#### a) identification dans HDCO

Le Tableau III-20 résume les attributions proposées.

Deux transitions de pompe des 8 émissions observées sont identifiées à l'aide de la liste des fréquences mesurées des bandes  $v_5$  et  $v_6$  de M. Allegrini [A 2]. Les fréquences calculées pour l'émission SMM sont en bon accord avec les mesures.

Nous allons maintenant discuter quelques unes des attributions proposées. L'émission SMM pompée par la 9 R 26 du laser à CO<sub>2</sub>, attribuée à la transition (6)  $24_{6,19} \rightarrow$  (6)  $23_{6,18}$  est identifiée en bon accord avec l'étude de Glorieux et Hills [G 6] du spectre radiofréquence de HDCO et D<sub>2</sub>CO observé en double résonance infrarouge-radiofréquence dans la cavité d'un laser à CO<sub>2</sub>.

L'introduction à l'intérieur de la cavité du laser SMM d'un rayonnement radiofréquence montre une augmentation de puissance de l'émission obtenue avec la 10 P 30 quand le champ additionnel fixé à 49,6 MHz est résonnant avec la transition (0)  $15_{5,11} \rightarrow (0) 15_{5,10}$ de l'état fondamental, confirmant ainsi l'identification de cette émission (Figure III-11). Ces travaux seront décrits au prochain chapitre.



Diagramme partiel des niveaux d'énergie dans HDCO

Glorieux et Hills mentionnent une forte coïncidence entre la transition (0)  $7_3 \rightarrow$  (6)  $6_3$  et la 9 P 16 du laser à  $CO_2$ . Au lieu de l'émission attendue, (6)  $6_3 \rightarrow$  (6)  $5_3$ , on observe l'émission (5)  $12_{0,12} \rightarrow$  (5)  $11_{0,11}$  à 739318 MHz, la coïncidence correspondante ne pouvant donner lieu à des signaux de double résonance IR-radiofréquence puisque  $K_{-1} = 0$ .

Le fait que l'émission n'ait pas été obtenue sur la transition (6)  $6_3 \rightarrow (6) 5_3$  n'est pas surprenant et il y a plusieurs exemples de coïncidences pour lesquelles on n'observe pas d'émission SMM (pour HDCO on peut citer les 10 P 40, 9 P 26, 9 P 34). Des comportements similaires ont été observés dans CH<sub>3</sub>I [0 1] et CH<sub>3</sub>Br [D 24].

Toutes les autres émissions observées et non mentionnées au Tableau III-20 restent non identifiées et les principales raisons sont :

- \* l'absence de mesures précises des fréquences
- \* l'imprécision des calculs de fréquence résultant d'une détermination insuffisante des constantes de couplage de Coriolis pour extrapoler le calcul du spectre avec des valeurs de J > 20.

#### b) Identification dans D2CO

Dix émissions SMM ainsi que les transitions d'absorption correspondantes sont identifiées (Tableau III-21). Les différences

TABLEAU III-21

Transitions identifiées dans D2CO

<b></b>						1		<u> </u>					
	10 P 16	10 P 28	10 P 8	10 R 32	9 P 32		9 P 32	9 R 14		9 R 24	9 R 32	Laser CO <sub>2</sub>	
	947.741	936.803	954.545	983.253	1035.473		1035.473	1074.646		1081.087	1085.765	cm <sup>-1</sup>	
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	(0) 21 8 13 + $(6)$ 21 7 14	(0) 15 4 11 + $(6)$ 14 3 12	(0) 20 1 19 + $(6)$ 19 2 18	(0) 8 1 7 + (6) 7 2 6	(0) 15 2 13 + $(6)$ 16 3 14		(0) 6 3 4 + (6) 7 4 3	(0) 20 2 19 $+$ $(6)$ 21 3 18	(0) 20 5 15 + (6) 21 6 16	$(0)$ 20 5 16 $\div$ (6) 21 6 15		D <sub>2</sub> CO absorption (v) J K <sub>-1</sub> K <sub>+1</sub>	
948.008	948.009	936.866	954.666	983.266	1035.559		1035.533	1074.708	1081.262	1081.525	1091.025	nombre d'onde_calc (cm <sup>-</sup> )	
$\begin{pmatrix} 6 \\ 21 \\ 7 \\ 15 \\ + \\ (6) \\ 20 \\ 7 \\ 14 \\ \end{pmatrix}$	(6) 21 7 14 + (6) 20 7 13	(6) 14 3 12 + $(6)$ 13 3 11	(6) 19 2 18 + (6) 18 2 17	(6) 7 2 6 + (6) 6 2 5	(6) 16 3 14 + (6) 15 3 13	(6) 7 4 4 + (6) 6 4 3	(6) 7 4 3 + (6) 6 4 2	(6) 21 3 18 + $(6)$ 20 3 17	(6) 21 6 16 + $(6)$ 20 6 15	(6) 21 6 15 + (6) 20 6 14		$D_2CO$ émission (v) J K <sub>-1</sub> K <sub>+1</sub> .	
1228/		822512.	1076846.	406711.	939000.3	408661.1	408673.8	1285968.5		1229421.8	398299.6	freq. mes (MHz)	
* 00.	, , ,	.2	2	7									

\* calculé à partir de la longueur d'onde

**\*\*** tentative d'identification



f \_\_f \_\_f \_\_sont parfois relativement faibles ( < 40 MHz). C'est le cas des émissions associées aux raies 10 R 32 et 9 P 32. Elles correspondent à des valeurs de J et K\_\_1 faibles. Les autres écarts sont en général beaucoup plus grands et peuvent provenir du fait que le couplage de Coriolis n'est pas totalement pris en compte. Toutefois, il ne semble pas qu'il puisse y avoir d'autres possibilités d'identification excepté pour la raie associée à la 9 R 24 où deux solutions sont à considérer.

Avec la 9 P 32, trois émissions ont été observées, deux d'entre elles apparaissent simultanément pour le même réglage de fréquence du laser à CO<sub>2</sub>, la troisième est obtenue pour un autre accord de la longueur de cavité du laser à CO<sub>2</sub>. L'une des deux raies observées simultanément apparaît uniquement à basse pression. La seconde atteint son maximum pour P  $\sim$  60 mT. Dans ce cas une expérience de double résonance infrarougeradiofréquence permet de créer et d'accroître l'oscillation pour 20 < P < 40 mT quand le champ radiofréquence fixé à 17.3 MHz est résonnant avec la transition de type  $Q_a$ : (6)  $7_4$  + (6)  $7_4$  de l'état  $v_6$ . Ces expériences [D 36] qui seront décrites au prochain chapitre confirment l'identification de ces transitions.

Cette vérification expérimentale pourrait également s'effectuer sur l'émission SMM obtenue avec la 10 R 32 (Figure III-12).

Dans le cas de la 9 R 32, la fréquence calculée de la transition (3)  $7_{0,7} \rightarrow (3) 6_{0,6}$  est très proche de la fréquence mesurée ( < 1 MHz) cependant, pour la transition IR de pompe correspondante, nous obtenons une valeur qui diffère de 5,36 cm<sup>-1</sup> de la valeur calculée en adoptant 1105.7 cm<sup>-1</sup> [N 2] pour l'énergie vibrationnelle de v<sub>3</sub>. Ce type de transition avec K<sub>-1</sub> = 0 est pourtant généralement bien calculé à partir des constantes moléculaires et il n'existe aucune autre possibilité dans v<sub>3</sub>. Rien ne permet donc de confirmer cette identification puisque c'est la seule émission qui puisse être attribuée à cet état excité.

Signalons pour terminer qu'une émission très intense mesurée par Dyubko [D 7] et pompée par la 10 P 24 n'a pu être attribuée ni à  $v_4$ ,  $v_6$  ni à  $v_3$ . Elle correspond vraissemblablement d'après sa fréquence à une transition : J : 15  $\rightarrow$  16.



Figure III-12 : Diagrammes partiels des niveaux d'énergie dans  $D_2CO$ 

186

Compte tenu de l'intensité de cette émission, il est difficile de concevoir un pompage à partir d'une bande chaude puisque les premiers états excités de la molécule sont les états  $v_4$  et  $v_6$  proches de 1000 cm<sup>-1</sup> et sont donc peu peuplés à température ambiante. Il s'agit donc vraisemblablement d'une transition de  $v_4$  ou  $v_6$ , pour laquelle les niveaux d'énergie sont fortement déplacés par la résonance de Coriolis et que nous calculons mal avec nos paramètres.

## III.5 Conclusion

Le calcul des niveaux d'énergie de HDCO et D<sub>2</sub>CO ainsi que les expériences de double résonance infrarouge-radiofréquence ont permis l'identification d'un bon nombre des transitions. Un calcul de moindres carrés prenant en compte la totalité du spectre rotationnel des états excités  $v_5$  et  $v_6$  de HDCO, c'est à dire les transitions microondes mesurées au laboratoire, les deux émissions laser identifiées et de fréquence supérieure à 1000 GHz et les transitions radiofréquences mesurées par Glorieux et Hills, permet l'amélioration des paramètres moléculaires déduits de l'étude microonde. L'apport de transitions fortement résonnantes et la possibilité de déterminer la constante de couplage de Coriolis G<sub>b</sub> conduisent à des paramètres fortement différents de ceux obtenus uniquement à partir du spectre microonde. Le travail correspondant n'a pu être effectué pour D<sub>2</sub>CO et n'est possible que si on tient compte de la résonance de Coriolis entre  $v_4$ ,  $v_6$  et  $v_3$  ce qui nécessite un beaucoup plus grand nombre de données.

#### IV.1 Introduction

L'ozone (Figure III-13) est une toupie asymétrique légère, formée de trois atomes d'oxygène (  $\kappa = -0.97$ ).



molécule d'ozone

Elle possède un moment dipolaire permanent de 0.532 D dirigée suivant l'axe b de moyenne inertie.

Compte tenu du principe de Pauli et de l'absence de spin, les seuls niveaux rotationnels permis sont de type :

```
ee, oo pour l'état fondamental et l'état v_1
eo, oe pour l'état excité v_3.
```

Les transitions de rotation pure sont de type b . Les transitions de rotation-vibration sont de type b pour la bande  $v_1$  et de type a pour la

bande  $v_3$  (Tableau III-22).

# TABLEAU III-22

Vibrations type	Cnergies (cm <sup>-1</sup> )	Jype des bandes infrarouges	résonances
$v_1$ (élongation symétrique)	1103.15	b	1
$v_2$ (déformation angulaire)	700.93	b	CORIOLIS
$v_3$ (élongation antisymétrique)	1042.096	a	4

# Energies vibrationnelles fondamentales de 03

# IV-2 Rappel des résultats microondes et infrarouges

L'étude microonde la plus récente de l'état fondamental, effectuée par J.C. Depannemæcker, aboutit à la détermination de 16 constantes de la théorie de Watson [D 35].

Une première étude microonde [T17] des états excités  $v_1$  et  $v_3$  en résonance de Coriolis a permis l'identification de 26 transitions de rotation et deux transitions rovibrationnelles. Cette étude fournit en outre la différence des énergies vibrationnelles de  $v_1$  et  $v_3$  et les coefficients de couplage de Coriolis, elle a été améliorée par J.C. Depannemaecker pour aboutir à 40 transitions attribuéespour les deux états excités [B 26].

Enfin, un spectre à haute résolution dans la bande des 10  $\mu$ m a été enregistré par P. Pinson [B26] et analysé par N. Monnanteuil, il concerne essentiellement la bande  $v_3$ . Les paramètres moléculaires déduits de toutes ces études permettent le calcul à quelques  $10^{-3}$  cm<sup>-1</sup> près des niveaux d'énergie de la molécule et s'avèrent très utiles pour l'identification des émissions submillimétriques du laser à ozone.

#### IV-3 Résultats et discussion

Sept émissions ont été observées dans  ${}^{16}O_3$  dont deux sont mesurées par battement ; elles correspondent à des transitions de rotation pure des états excités  $v_1$  et  $v_3$  (Tableau III-23) et sont identifiées à l'aide du spectre calculé.

Notons que trois des émissions du Tableau III-23, obtenues à partir d'un laser optiquement pompé en régime pulsé, avaient déjà été attribuées à des transitions de rotation pure de  $v_3$ . [H 15]

Nous allons discuter maintenant d'une situation relativement rare dans les lasers SMM et qui est bien illustrée sur l'exemple suivant :

La raie pompée par la 9 P 30 (Fig. III-14) mesurée à 1376271.8 MHz est une transition rotationnelle de type Q : il n'y a,mis à part dans  $D_{20}$  [J 8] et  $CH_{3}OH$  [H 13], que peu d'autres exemples connus d'émissions de ce type. En effet, les émissions SMM identifiées jusqu'ici dans les toupies asymétriques correspondent souvent à  $\Delta J = -1$ .

Il est intéressant de noter qu'à partir du niveau supérieur de la transition laser, trois transitions permises de type R, Q ou P se situent dans le domaine SMM (Figure III-14) et il est possible dans ce cas de comparer les intensités des trois émissions SMM correspondantes . Une disposition analogue des niveaux d'énergie existe aussi pour la 9 P 40 du laser à CO<sub>2</sub>. TABLEAU III-23

Transitions identifiées dans 03

fcalc (MIz) 1830523 1773794 1376269 953876 2496057 2014959 fréq<sub>mes</sub> 3 1833590 9 + (3)15 7 8<sup>\*</sup> 1776020 376271.1(a) 2009330 955970 9 + (3) 16 7 109 + (3) 17 7 10(3)24 11 14  $\rightarrow$  (3)23 10 13<sup>4</sup> 8 9 + (1) 16 82 + (3) 10 8émission  $(v) J K_{-1} K_{+1}$ o œ 6 ω æ  $^{03}$ (3)11 (3)16 (3)16 (3)16 (1)17 nombre d'onde calculé (cm<sup>-1</sup>) 1027.3828 1037.4342 (0) 23 11 13 + (3) 24 11 14 1052.1985 1058.9536 6 2 6 œ 6 8 + (3)166 + (1) 173 + (3)11absorption  $(v) J K_{-1} K+1$ (0)16106 8 03 (0)12 (0)16  $(cm^{-1})$ 1027.382 1037.434 1052.195 Laser CO<sub>2</sub> P 40 30 P 14 ٩ 6 Ø 6

été Deux des trois émissions obtenues à partir d'un pompage en régime pulsé, ont et 9 P 30) détectées avec notre dispositif expérimental (avec les 9 P 40 \*

612014

613025.0 (a)

(1)25

1058.7941

1 25

+ (1)25

24

2

(0)25

1085.765

32

Υ

6

1058.948

ç

٩

σ

6

(a) Il s'agit ici des seules mesures précises de fréquence. Les autres fréquences ont été obtenues à partir de la longueur d'onde.

888 UUE

191





Diagramme partiel des niveaux d'énergie dans 0,2

Il est souvent difficile de comparer les intensités des émissions associées à des raies de pompe différentes, à cause de la méconnaissance d'un certain nombre de paramètres (écart à la résonance de la transition infrarouge,probabilité d'occupation des niveaux, transferts d'énergie par collisions moléculaires). Ici la comparaison est rendue possible car les trois transitions sont issues de la même transition de pompe et ont le même niveau de départ.

En nous référant au paragraphe I-2, nous pouvons évaluer la quantité  $\alpha_0 = F(J_1, J_2, J_3) S_{32}$ . La "force de raie"  $S_{32}$  de la transition SMM peut être évaluée numériquement. Nous ne tiendrons pas compte de la force de raie de la transition de pompe qui intervient également dans l'expression de  $\chi$ " ( $\omega_s$ ) puisque cette quantité est la même pour les trois transitions. Les valeurs de  $\alpha_0 = F(J_1, J_2, J_3) S_{32}$  sont cohérentes avec les puissances recueillies sur chaque émission. Toutefois, les résultats de ce calcul sont à utiliser avec précaution puisqu'il ne s'intéresse qu'aux moments de transition et la puissance de sortie n'est pas déterminée uniquement par ceux-ci.

Les valeurs de  $\alpha_0$  du Tableau III-27 indiquent que conformément aux résultats expérimentaux, l'émission la plus intense pompée par la 9 P 30 est de type Q alors qu'elle est de type R pour la 9 R 40. Un calcul ne faisant intervenir ni le moment dipolaire induit par la vibration moléculaire, ni les sommations sur M aurait montré que dans les deux cas la transition la plus intense devait être de type R.

# TABLEAU III-24

Valeurs de  $\alpha_0$  pour les émissions associées à la 9 P 40 et 9 P 30

Laser à CO <sub>2</sub>	Emission Laser $160_3$	λ μm	F(J <sub>1</sub> , J <sub>2</sub> , J <sub>3</sub> )	S 3 2	۵ <sub>0</sub>	I (U-arb)
	(3)11 9 2 + (3)10 8 3	163	<u>6</u> 5	8.614	10.337	100
9 P 40	(3)11 9 2 → (3)12 8 5	237	$\frac{4 J_{3}^{2} + 8 J_{3} + 5}{(J_{3} + 1)(2 J_{3} + 3)}$	0.251	0.483	-
	(3)11 92 + (3)11 8 3	192	$\frac{3}{10} \frac{4J_3 + 3}{J_3 + 1}$	2.639	3.101	-
	(3)16 89 + (3)1578	171	$\frac{3}{10}  \frac{4 J_3 + 1}{J_3}$	8.523	10.387	85
9 P 30 '	(3)16 8 9 + (3)16 7 10	216	$\frac{3}{5} \frac{3 J_{3}^{2} + 3 J_{3} - 1}{J_{3} (J_{3} + 1)}$	5.655	11.964	100
	(3)16 89 → (3)17710	313	$\frac{3}{10} \frac{4J_3 + 3}{J_3 + 1}$	1.329	1.571	10

<u>du laser à CO2</u>

 $J_3$  : nombre quantique du niveau supérieur des transitions IR et SMM  $J_1,J_2$  : nombres quantiques des niveaux inférieurs des transitions IR et SMM

I : intensité des émissions (unité arbitraire ).

193

On peut résumer ainsi les résultats expérimentaux :

<u>9 P 40</u> : une seule transition SMM a été observée, les deux autres correspondent à des valeurs de  $\alpha$  trop faibles,

<u>9 P 30</u> : deux transitions ont été observées à 171 et 216  $\mu$ m.

L'étude détaillée de l'interférogramme montre également de petites résonnances qui pourraient être attribuées à une émission à 313 µm bien que celle-ci soit extrèmement faible (Tableau III-24).

Les émissions SMM pompées par la 9 P 6 et 9 R 32 sont identifiées dans  $v_1$  malgré l'importance de f<sub>mes</sub>-f<sub>calc</sub>. Les travaux récents de Barbe et al [B 28] conduisent à une amélioration des paramètres moléculaires qui confirment ces identifications.

La raie à 121  $\mu$ m pompée en régime pulsé par la 9 P 14 [W 11] n'a pu être observée probablement en raison de l'écart à la résonance  $\Delta p$  trop important de la transition IR.

#### V - LE TRIOXANE

#### V.1 Introduction

La molécule de trioxane  $(H_2CO)_3$ , trimère cyclique du formaldéhyde (Figure III-15) est une toupie symétrique aplatie appartenant au groupe de symétrie  $C_{3V}$ .



Figure III-15 : Représentation schématique de la molécule de Jrioxane

Elle possède vingt états fondamentaux de vibration [T 18, N 3] :

- \* 7 vibrations totalement symétriques de type A1
- \* 3 vibrations de type A<sub>2</sub>
- \* 10 vibrations dégénérées d'ordre 2.

Les études spectroscopiques sont rares dans le domaine infrarouge. A partir de la plus récente d'entre elles  $[T \ 18]$ , on peut établir, le diagramme d'énergie jusque 1100 cm<sup>-1</sup> (Figure III-16) : il fait apparaître



Figure III-16 : Diagramme d'énergie de  $(H_2CO)_3$  jusque 1100 cm<sup>-1</sup>

en tout 15 états vibrationnels : états excités par un ou plusieurs quanta, correspondant à une ou plusieurs vibrations. L'examen de ce diagramme montre que la possibilité d'un pompage à partir de bandes chaudes n'est pas à écarter puisque le plus bas de ces états se situe à 307 cm<sup>-1</sup>.

L'étude microonde du trioxane a été développée au Laboratoire par J.M. Colmont [C\_18, 19, 20]. Elle concerne les états excités  $v_7$ ,  $v_{19}$ ,  $v_{20}$ ,  $2v_{20}$ ,  $v_7 + v_{20}$ ,  $v_{19} + v_{20}$  d'énergie vibrationnelle inférieure à 850 cm<sup>-1</sup>.

L'étude des états fondamentaux des formes asymétriques obtenues par substitution isotopique en <sup>13</sup>C et <sup>18</sup>O a permis en outre de calculer la constante de rotation associée au moment d'inertie par rapport à l'axe de symétrie (Tableau III-25).

TABLEAU III-25

Constantes	Etat fondamental [C 21] (MHz)	Etat $v_s$ (MHz) ( $\sigma$ )
В	$5273,258 \pm 4.10^{-3} *$	5271,473 (3)
D j	$0,00135 \pm 1.10^{-5} *$	0,001352(8)
D <sup>IK</sup>	- 0,00209 ± $1.10^{-5}$ *	- 0,00209 (2)
С	2933,95 ± 0,34 (b)	
۷ <sub>0</sub>		$977,172 \pm 0,02 \text{ cm}^{-1}$ (a)
5 C		16,2 ± 1,5 MHz (a)

## Constantes moléculaires de $(H_2CO)_3$ dans l'état excité $v_s$

\* Déterminée à partir d'un calcul de perturbation

(o) Ecart type

(a) Détermination graphique

(b) Déterminée à partir de l'étude de la forme asymétrique  $(H_2^{12}C0)_2(H_2^{13}C0)$  et des relations de Kraitchman.

197

Les cas où l'émission SMM a lieu dans le niveau de départ pompé par le laser étant rarissimes (voir chapitre I,§3), il est logique de supposer que l'émission concerne des états vibrationnels d'énergie supérieure

à 850 cm<sup>-⊥</sup>.

Six émissions parmi les 48 mises en évidence pour  $(H_2CO)_3$  sont de fréquence inférieure à 320 GHz et associées à des raies du laser à CO<sub>2</sub> dont le nombre d'onde est compris entre 966.250 cm<sup>-1</sup> et 982.095 cm<sup>-1</sup>. Nous ferons l'hypothèse qu'elles interviennent toutes dans le même état excité non dégénéré  $v_5$ .

La valeur de J des émissions est en général facile à déterminer car les constantes moléculaires varient peu d'un état excité à l'autre de la molécule de trioxane. Par contre, la détermination de la valeur du nombre quantique K est beaucoup plus difficile et nécessite l'apport de données microondes. Dans le cas présent, c'est la connaissance approximative de la constante B de l'état  $v_s$  à partir des fréquences laser qui a permis l'identification de transitions microondes non attribuées. Les résultats de l'analyse microonde ont ensuite rendu possible la détermination des valeurs de K des émissions laser de même que l'énergie vibrationnelle de l'état excité concerné. Dans ce cas, il y a donc un aller - retour nécessaire entre études de spectroscopie microonde et SMM.

Après de brefs rappels sur le calcul des niveaux d'énergie, nous expliciterons les principales étapes du travail qui a conduit à l'identification des six émissions mentionnées ci-dessus.

# V.2 Calcul des niveaux d'énergie

L'énergie d'un niveau de rotation d'un état de vibration non dégénéré peut s'écrire sous la forme :

$$\frac{E}{h} = BJ(J+1) + (C-B)K^{2} - D_{J}J^{2}(J+1)^{2} - D_{JK}J(J+1)K^{2} - D_{K}K^{4}$$

198

où B et C sont les constantes de rotation,

 $D_J$ ,  $D_{JK}$  et  $D_K$  sont les coefficients de distorsions centrifuge du premier ordre.

Dans le schéma (Figure III-17), les indices (1) et (2) repèrent respectivement l'état vibrationnel excité et l'état fondamental.



Figure III-17 La fréquence de la transition rotationnelle  $v_{c}$  prend la forme bien connue :

 $v_{s} = 2 B^{(1)}J - 4 D^{(1)}_{J}J^{3} - 2 D^{(1)}_{JK}JK^{2}$ 

(J : nombre quantique du niveau supérieur).

L'analyse du spectre infrarouge de  $(H_2CO)_3$  [N 3] indique que la bande  $v_5$  est une bande parallèle et les règles de selection sont alors :

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

On peut donc écrire la fréquence de la transition infrarouge  $\nu_{\mbox{ IR}}$  dans les trois cas suivants :

$$J = J_{2}$$

$$v_{IR} = v_{0} + \delta B \{J(J+1)-K^{2}\} + \delta CK^{2} - \delta D_{K}K^{4} - \delta D_{J}J^{2}(J+1)^{2} - K^{2}J(J+1)\delta D_{JK}$$

$$J + 1 = J_{2}$$

$$v_{IR} = v_{0} + \delta B \{J(J+1)-K^{2}\} + \delta CK^{2} - \delta D_{K}K^{4} - (J+1)^{2}[J^{2}\delta D_{J} - 4(J+1)D_{J}^{(2)}]$$

$$- 2(J+1)B^{(J+1)}K^{2} [\delta D_{JK}J - 2D_{JK}^{(2)}]$$

BUS

$$J-1 = J_{2}$$

$$v_{IR} = v_{0} + \delta B \{J^{2} - K^{2}\} + \delta C K^{2} - \delta D_{K} K^{4} - J^{2} [(J+1)^{2} \delta D_{J} + 4 J D_{J}^{(2)}]$$

$$+ J (B^{(1)} + B^{(2)}) - J K^{2} [\delta D_{JK} (J+1) + 2 D_{JK}^{(2)}]$$

Dans ces expressions :

 $v_{O} = \text{ énergie vibrationnelle de l'état excité}$   $\delta B = B^{(1)} - B^{(2)}$   $\delta D_{J} = D^{(1)}_{J} - D^{(2)}_{J}$   $\delta D_{JK} = D^{(1)}_{JK} - D^{(2)}_{JK}$   $\delta D_{K} = D^{(1)}_{K} - D^{(2)}_{K}$   $\delta C = C^{(1)} - C^{(2)}$ 

#### V.3 Identification des émissions laser

Les six transitions SMM conduisent à une valeur de B voisine de 5271 MHz et les valeurs de J correspondantes sont reportées dans le Tableau III-26. Il n'existe aucune ambiguité sur la détermination de J car les termes  $D_J$  et  $D_{JK}$  restent petites devant le terme principal de rotation 2BJ. En effet, les analyses du spectre rotationnel ont montré que pour tous les états excités étudiés les variations des constantes B,  $D_J$  et  $D_{JK}$  par rapport aux valeurs de l'état fondamental sont faibles et en tout cas inférieure à 1 à 2%, on peut faire la supposition qu' il en est de même pour l'état  $v_5$ .

En posant 
$$\frac{v_i}{J_i} = \frac{v_s}{J_i} + 4 D \frac{(1)}{J_i} J_i^2$$

quantité proche de 2B, on peut obtenir les relations suivantes :

$$\frac{1}{D_{JK}^{(1)}} \begin{bmatrix} \frac{v_i}{2J_i} - \frac{v_j}{2J_j} \end{bmatrix} = K_j^2 - K_j^2$$

J représente le nombre quantique du niveau supérieur et les indices i et j sont les indices repérant les différentes émissions.

Pompe1	ν <sub>s</sub> (MHz)	J. i	$\frac{\dot{\mathbf{v}_{i}}}{\mathbf{J_{i}}}_{(\text{MHz})}$	$K_2^2 - K_{i}^2$
982.095	147587.9	14	10543.048	166 ± 20
977.213	284574.4	27	".730	0
977.213	252972.6	24	.635	23 ± 20
970.547	189753.7	18	.620	27 ž 20
969.139	231904.1	22	.711	5 ± 20
966.250	316153.4	30	.306	103 <u>+</u> 20 .
	Pompe1 982.095 977.213 977.213 970.547 969.139 966.250	Pompe cm $v_{s}$ (MHz)982.095147587.9977.213284574.4977.213252972.6970.547189753.7969.139231904.1966.250316153.4	Pompe cmJi $v_{s}$ (MHz) $J_{i}$ 982.095147587.9977.213284574.4977.213252972.6970.547189753.7189753.718969.139231904.122316153.4	Pompe cm <sup>-1</sup> $v_{s}$ (MHz) $J_{i}$ $\frac{v_{i}}{J_{i}}$ (MHz)982.095147587.91410543.048977.213284574.427".730977.213252972.624.635970.547189753.718.620969.139231904.122.711966.250316153.430.306

TABLEAU III-26

Nous pouvons déduire du tableau III-26 les inégalités suivantes :

# $K_2 \sim K_5 \sim K_3 \sim K_4 > K_6 > K_1$

La précision sur  $K_2^2 - K_1^2$  est liée à celle sur  $v_s$  (± 0.5 MHz)

En faisant la supposition que  $\delta D_J$  et  $\delta D_{JK}$  sont petits, car l'étude microonde a montré que les constantes de distorsion variaient au maximum de quelques % d'un état excité à l'autre, on peut déterminer les valeurs possibles de K<sub>i</sub> pour chaque émission ainsi que les valeurs extrèmes de la constante B qui en résultent.

Pour cela, on représente graphiquement  $\frac{\nu_i}{2J_i}$  en fonction de K<sup>2</sup> (Figure III-18). On détermine ainsi compte tenu des erreurs expérimentales des rectangles de longueur  $(J_i - 1)^2$ . Les intersections avec les différents



Localisation de la valeur de K des émissions Détermination approchée du paramètre B rectangles des deux droites extrêmes de pente  $-D_{JK}$  permet d'obtenir les valeurs de K<sub>i</sub> à considérer pour chaque émission. Leur intersection avec l'axe des ordonnées définit les valeurs limites de la constante B.

Le nombre quantique K ne peut être déduit sans ambiguité des seules fréquences mesurées des émissions, il est nécessaire d'introduire des données supplémentaires. Celles-ci sont fournies par un certain nombre de transitions observées en spectroscopie hertzienne par J.M. Colmont et non identifiées. On recherche dans ce spectre résiduel des transitions correspondant à cette valeur de B. Pour cela, on représente (Figure III-19) :

 $\frac{v}{J} = 2B^{(1)} - 4D^{(1)}_{J}J^{2} - 2D^{(1)}_{JK}K^{2}$ 

en fonction de K<sup>2</sup>. Les points se placent sur une série de droites correspondant chacune à une valeur de J.

La pente de la droite fournit - 2  $D_{JK}^{(1)}$  ; l'ordonnée à l'origine est :

$$\beta = 2B^{(1)} - 4D^{(1)}_{J}J^{2}$$

La valeur de  $D_J^{(1)}$  est ensuite déterminée en traçant en fonction de  $J^2$  la droite (Figure III-20) :

$$\beta = 2B^{(1)} - 4D^{(1)}_{J}J^{2}$$

La détermination graphique des constantes moléculaires conduit aux résultats suivants :

 $B^{(1)} = 5271.47 \pm 0.05 \text{ MHz}$  $D^{(1)}_{JJ} = 1.35 \pm 0.07 \text{ kHz}$  $D^{(1)}_{JK} = -2.07 \pm 0.05 \text{ kHz}$ 

obtenus à partir de 36 transitions correspondant à quatre valeurs de J différentes.

203







J	:	9	<b>→</b>	10
J	:	10	÷	11
J	:	13	<b>→</b>	14
J	:	14	<b>→</b>	15

Un calcul de moindres carrés effectués à partir de ces transitions permet d'obtenir une solution confirmant la solution graphique (Tableau III - 27). De plus, ce calcul lève le doute sur les valeurs de K associées aux émissions laser (Tableau III-28).

Les transitions  $J : 17 \rightarrow 18$  ont également été mesurées en spectroscopie hertzienne mais n'ont pas été introduites dans le calcul de moindres carrés, les spectres des autres états excités situés dans cette gamme de fréquences n'ayant pas été identifiées par J.M. Colmont.

Signalons enfin que l'étude microonde montre que les transitions J : 14  $\rightarrow$  13 (10 R 30) et J : 18  $\rightarrow$  17 (10 R 2) ont été observées par les deux méthodes :

- spectroscopie hertzienne

et

- laser SMM.

# Tableau III-27

J	K	Fréquence mes. (MHz)	fmes <sup>-f</sup> calc (MHz)	J	К	Fréquence mes. (MHz)	fmes <sup>-f</sup> calc (MHz)
9 → 1 O	0 )		0.04	13 → 14	0)		0.04
	1 {	105424.10	-0.00		1 (	147586.45	-0.02
	2)		-0.13		2)		-0.20
	3	-	-		3	147587.00	0.06
	4	105424.63	-0.10		4	147587.41	0.06
	5	105425.16	0.06		5	147587.86	-0.02
	6	105425.59	0.02		6	147588.74	0.21
	7	105426.27	0.15		7	-	-
	8	105426.78	0.03		8	-	-
	9	-	-		9	147591.23	0.06
10 -> 11	0)		0.05		10	-	-
	1 (	115965.27	0.01		11	147593.33	-0.19
	2		-0.13		12	-	-
	3	115965.58	0.15		13	-	-
	4	115966.01	0.05	14 → 15	0)		0.06
	5	115966.37	0.00		1	158126.01	0.01
	6	115966.79	-0.09		2)		-0.18
	7	115967.45	-0.03		3	-	
	8	-	-		4	_	-
	9	115968.83	-0.12		5	158127.50	-0.01
	10	-	_		6	158128.11	-0.10
					7	158129.17	0.14
					8	-	
					9	158131.17	0.12
					10	158132.16	-0.08
					11	158133.40	-0.16
					12	158135.19	0.18
					13	_	
					14	-	$- \begin{pmatrix} 3US \\ UUS \end{pmatrix}$

Iransitions identifiées dans le trioxane (état excité  $v_s$ )
II-28	
TABLEAU	

Identification des émissions SMM du trioxare (état excité v;)

Laser $C0_2$		(H <sub>2</sub> CO) 3	(H <sub>2</sub> CO) <sup>3</sup>	freq. <sub>mes</sub>	$f_{mes}-f_{calc}$ (MLz)
	5	J,K absorption	J,K émission	(ZIIM)	
10 R 30 9	982.095	$1^{3}_{5(4)} \rightarrow 1^{4}_{5(4)}$	$1^{4}_{5(4)} \rightarrow 1^{3}_{5(4)}$	147587.9	0(K=5) 0, $6(K=4)$
10 R 22 9	977.213	$2^{7}_{14} + 2^{7}_{14}$	$27_{14} \rightarrow 26_{14}$	284574.4	- 0,9
		$2^{4}_{13} + 2^{4}_{13}$	$2^{4}_{13} + 2^{3}_{13}$	252972.6	- 0,4
10 R 12	970.547	$19_{13} + 18_{13}$	$18_{13} + 17_{13}$	189753.7	- 0,6
10 R 10	969.139	$23_{14} + 22_{14}$	$22_{14} \rightarrow 21_{14}$	231904.1	- 1,2
10 K 6	966.250	$3^{3}_{9(10)} \xrightarrow{3} 3^{0}_{9(10)}$	$3^{0}_{9(10)} \xrightarrow{2^{9}_{9(10)}}$	316153.4	+ 0,8( $k=9$ ) - 1,53( $k=10$ )

( ) autre valeur possible de K

### V.4 Détermination graphique du centre de bande de $v_5$

Comme nous l'avons déjà remarqué les constantes  $D_{J}^{(1)}$  et  $D_{JK}^{(1)}$ sont peu différentes de celles de l'état fondamental. On pourra donc négliger la contribution de  $\delta D_{J}$  et  $\delta D_{JK}$  dans l'expression de  $v_{IR}$ définie au paragraphe précédent.

La valeur du paramètre  $D_{K}$  peut être estimée peu différente de la valeur très faible de  $\Delta_{K} = 0,17 \pm 0,33$  KHz déduite par J.M. Colmont de l'étude de l'état fondamental de la forme isotopique asymétrique de la molécule :  $(H_2^{12}CO)_2(H_2^{13}CO)$ . On peut donc faire la supposition que la contribution de  $\delta D_{K}$  est négligeable dans le calcul de  $v_{IR}$ . Compte tenu des valeurs de J et K des émissions lasers, les contributions de  $\delta D_{J}$ ,  $\delta D_{JK}$ ,  $\delta D_{K}$  sont probablement inférieures à l'erreur expérimentale de  $\pm 40$  MHz sur la détermination de  $v_{TR}$ .

Ces considérations rendent possible la simplification des expressions précédentes :

$$J = J_{2} \qquad v' = v_{IR} - \delta B(J+1)J = v_{0} + (\delta C - \delta B)K^{2}$$

$$J+1 = J_{2} \qquad v' = v_{IR} + (2J+1)B^{(2)} - \delta BJ(J+1) - 4(J+1)^{3} D_{J}^{(2)} - 2(J+1)K^{2}D_{JK}^{(2)}$$

$$= v_{0} + (\delta C - \delta B)K^{2}$$
(1)

 $J-1 = J_{2} \quad v' = v_{IR} - J(B^{(1)}+B^{(2)}) - \delta BJ^{2} - 4J^{3}D_{J}^{(2)} + 2JK^{2}D_{JK}^{(2)}$ 

$$= v_{O} + (\delta C - \delta B) K^{2}$$

Si on représente  $v_i$  en fonction de  $\frac{v_i}{2J_i}$ , ces deux quantités étant fonction de K<sup>2</sup>, on obtient une droite de pente :

$$\frac{\delta C - \delta B}{-D_{JK}^{(1)}}$$
 qui coupe les axes en  $v_0$  et  $B^{(1)}$ 

Connaissant  $B^{(1)}$  et  $D^{(1)}_{jk}$  on obtient ainsi  $v_0$  et &C (Figure III-21).



 $\delta C = 16,2 \pm 1,5$  MHz  $v_0 = 977,172 \pm 0,02$  cm<sup>-1</sup>

#### V.5 Conclusion

Six émissions ont donc été identifiées dans l'état excité  $v_s$ . Toutes les autres restent non identifiées et appartiennent peut être à des états excités dégénérés ou des sommes d'états excités (Figure III-16). Les données trop parcellaires obtenues avec le laser empêchent toute tentative d'identification.

Pour favoriser une étude future, nous avons :

- la valeur probable de J du niveau supérieur  $(J \# \frac{v_s}{2B})$ 

- calculé une valeur approximative de la constante B associée à chaque émission (B =  $\frac{v_i}{2J_i}$  dans le cas des états excités non dégénérés)

- de localiser la bande d'absorption IR à laquelle appartiennent les transitions de pompe. Pour cela on définit la quantité  $\gamma$  de la façon suivante :



La quantité  $\gamma$ , valeur approchée du centre de bande, permet de séparer les transitions d'absorption infrarouge en différents groupes. Son calcul s'effectue en négligeant la contribution de D<sub>J</sub> de l'ordre de  $1/1000 \text{ cm}^{-1}$  et en supposant que les règles de sélection IR sont du type  $\Delta K = 0$  pour des états non dégénérés. Il n'est pas légitime de considérer des états excités non dégénérés puisque vers  $1000 \text{ cm}^{-1}$  seuls  $2v_7$  et  $v_5$ sont de type A<sub>1</sub>, néanmoins  $\gamma$  peut donner une localisation approchée de l'état excité concerné par l'émission laser. Les valeurs de  $\gamma$  sont reportées dans le Tableau III-29.

TABLEAU III-29

Fréquence (MHz)	Pompe Laser à CO <sub>2</sub>	$\frac{v_{i}}{2J_{i}}$ (MHz)	γ (cm <sup>-1</sup> )	v * (a)	Valeur de J du niveau sup. de l'émission
421203.7	9 R 32	5269.37	1071.72 (R)	$v_{17}$	40
778946.7	9 R 30	5277.94	1058.65 (R)	$v_6 + v_{20}$	74
336952.9	9 R 26	5267.65	1071.06 (R)	V <sub>17</sub>	32
315928.6	9 R 24	5267.91	1070.55 (R)	V <sub>17</sub>	30
652533.9	9 R 22	5272.74	1058.09 (R)	V6 + V20	6 2
337047.8	9-R-20	5269.14	1090.18 (P)		3 2
431711.4	9 R 16	5269.31	1090.74 (P)		4 1
536707.3	9 R 10	5268.86	1090.14 (P)		51
189537.5	9 P 26	5265.81	1047.95 (P)	2v <sub>19</sub>	18
· 400058.4	9 P 30	5267.83	1051.13 (P)	2v <sub>19</sub>	38
368452.2	9 P 32	5266.91	1048.11 (P)	2v <sub>19</sub>	3 5
598192.4	10 P 18	5256.07	945.98 (Q)	V18	57
399400.6	10 P 20	5259.17	944.19 (Q)	Vie	. 38
388816.9	10 P 20	5257.98	944.19 (Q)	V <sub>18</sub>	37
714065.8	10 P 22	5252.97	942.38 (0)	Via	68
610108.4	10 P 30	5268.64	934.90 (P)	207	58
441023.2	10 P 34	5255.04	946.06 (P)	V18	4 2
493311.8	10 P 36	5253.96	945.82 (P)	V18	47
587955.6	10 P 40	5258.07	944.94 (P)	V18	56

(a) La transition de pompe pourrait être du type  $v_x \rightarrow v_x + v^*$  ou  $v_x$  est indéterminé.

( ) type de la transition IR correspondant à une valeur de  $\gamma$  proche d'une énergie vibrationnelle de la figure III-17.

#### VI - CONCLUSION

Nous avons montré que le laser SMM est un outil intéressant pour l'étude spectroscopique des états vibrationnels excités en utilisant les informations spectroscopiques fournies par le laser sur son milieu moléculaire. Contrairement à la spectroscopie d'absorption classique où l'on mesure des fréquences de raie et parfois des intensités, la spectroscopie des émissions SMM utilise plusieurs informations à savoir :

- \* la fréquence et l'intensité du rayonnement émis
- \* la fréquence du rayonnement infrarouge absorbé associé à chaque émission
- \* l'éventuelle présence d'émissions secondaires ("cascades")
- \* la polarisation des rayonnements l'un par rapport à l'autre.

Au début de ce travail, les seules émissions identifiées concernaient presque toujours des toupies symétriques, nous avons étendu l'étude au cas plus complexe des toupies asymétriques et à une toupie symétrique possédant un grand nombre de vibrations fondamentales.

L'objet du travail était double : d'une part attribuer les transitions intervenant dans les lasers SMM, d'autre part, se servir de ces lasers comme outils de spectroscopie et en déduire des informations spectroscopiques inaccessibles en spectroscopie hertzienne.

Les résultats acquis lors de cette étude peuvent se résumer par le tableau suivant :

Molécule	Nombre de transitions identifiées (1)/nombre de transitions observées (2)	Observations
H <sup>12</sup> COOH	17 / 26	Détermination des énergies vibrationnelles de $ u_6$ et $ u_8$
H <sup>13</sup> COOH	16 / 20	Détermination des constantes rotationnelles et de l'énergie vibrationnelle de ν <sub>6</sub>
HDCO	3 / 6	Amélioration des constantes rotationnelles de $v_5$ et $v_6$ déduites de l'étude microonde
D <sub>2</sub> C0	10 / 11	-
1 <sup>6</sup> 0 3	7 / 7	-
(H <sub>2</sub> CO) <sub>3</sub>	6 / 48	Détermination des constantes rotationnelles et de l'énergie vibrationnelle de $v_s$ . Détermination des valeurs de J de toutes les émissions observées.

(1) y compris les tentatives d'identification

(2) y compris les émissions dont seules la longueur d'onde a pu être mesurée dans notre laboratoire.

Néanmoins, bien que la précision relative des mesures de fréquence soit voisine de celle de la spectroscopie hertzienne, les informations acquises sont souvent trop parcellaires et ne sont utilisables que si des études parallèles et complémentaires sont effectuées dans les domaines microonde , IR et radiofréquence. Le cas du trioxane est à cet égard significatif puisque l'attribution des valeurs du nombre quantique J des émissions laser a permis l'identification du spectre rotationnel de l'état excité  $v_5$  (non réalisée à l'aide des seules observations microondes). En retour, celle-ci rend possible la détermination des valeurs de K des émissions laser.



# CHAPIJRE IV

Double résonance dans un milieu

\* \*

laser optiquement pompé

L'identification des émissions SMM est basée essentiellement sur des calculs de niveaux d'énergie. Les expériences de double résonance assurent une vérification expérimentale de certaines des attributions.

La première partie du travail est consacrée à l'étude des signaux de double résonance détectés sur l'émission SMM en présence d'un champ additionnel (microonde) de faible intensité. Ces expériences ont ensuite été étendues au domaine radio-fréquence et conduisent en présence d'un champ de forte intensité à des effets qui ne peuvent s'expliquer simplement que par une théorie semi-classique.

Enfin, nous mettrons l'accent sur l'intérêt de ces expériences pour la génération de nouvelles émissions SMM et la modulation en amplitude de la puissance de sortie du laser.

#### I - SITUATION DU PROBLEME

L'introduction d'un champ additionnel dans la cavité d'un laser optiquement pompé où les molécules interagissent déjà avec deux champs, donne naissance à une grande variété de phénomènes permettant de mieux comprendre le fonctionnement du laser.

Le diagramme des niveaux d'énergie peut se représenter par la figure IV-1 : les niveaux  $|V',1\rangle$ ,  $|V',2\rangle$ ,  $|V|3\rangle$  sont les niveaux d'énergie mis en jeu dans l'émission laser. Le niveau |V'|, a $\rangle$  peut appartenir indifféremment à l'état vibrationnel inférieur ou supérieur.

Si l'une des transitions :

$$|V', a\rangle \longleftrightarrow |V', 1\rangle$$

$$|V', a\rangle \longleftrightarrow |V', 2\rangle$$

$$|V', a\rangle \longleftrightarrow |V, 3\rangle$$

est permise par les règles de sélection de type dipolaire, l'introduction dans la cavité d'un rayonnement à la fréquence de l'une de ces trois transitions induit des variations de la puissance de sortie de l'émission SMM.



Figure IV-1 : Diagramme des niveaux d'énergie

La fréquence de ces transitions peut se situer dans tout le domaine allant des ondes SMM aux radiofréquences. Nous nous sommes cependant limités aux domaines microonde et radiofréquence. Les transitions de dédoublement K des toupies asymétriques (HCOOH,  $D_2CO$ , HDCO) et les transitions de type quadripolaire des toupies symétriques (CH<sub>3</sub>I) fournissent des exemples de transitions qui pourront être utilisées dans de telles expériences.

Deux cas seront distingués dans cette étude :

\* Le champ additionnel (microonde) est peu intense et les signaux obtenus peuvent s'expliquer simplement par des transferts de population.

\* Avec un champ plus intense (radiofréquence), il est possible d'observer des effets liés à la cohérence entre les différents niveaux d'énergie.

Les phénomènes de double résonance à partir de systèmes à 3 ou 4 niveaux d'énergie ont déjà été étudiés par de nombreux auteurs. Les signaux obtenus proviennent des effets d'absorption ou de dispersion des molécules soumises à deux champs électromagnétiques.

Javan [J 10] a présenté la première analyse semi-classique d'un système à trois niveaux dans le cas où l'élargissement des transitions est homogène et où l'un des champs est faible. Plus récemment, de nombreux auteurs dont Macke [M 9], Brewer et Hahn [B 29], Takami [T 19], Panock et Temkin [T 9] et enfin Kancheva et Pushkarov [K 13] ont étudié les systèmes à trois niveaux interagissant avec deux champs d'intensité et de décalage arbitraires.

L'appellation double résonance n'est plus rigoureuse dans le cas présent puisque le milieu moléculaire est soumis à trois champs. On peut néanmoins se ramener à l'étude de phénomènes de double résonance (Figure IV-1 : (3) et (3')) si on considère que le seul effet du champ IR est de transférer les molécules de l'état fondamental vers l'état excité et de créer ainsi un système à trois niveaux d'énergie en état d'inversion de population. C'est sur ce système "préparé" par le champ IR que nous étudierons les effets de double résonance couplant l'émission SMM et l'absorption du rayonnement additionnel. Ceci revient à négliger tout effet lié à la cohérence IR.

#### II - CAS DU CHAMP FAIBLE

Après la description du dispositif expérimental, nous indiquerons une méthode permettant de déterminer le signe et l'ordre de grandeur de la variation de la puissance de sortie du laser en fonction de l'intensité du champ additionnel microonde. Enfin, nous décrirons les résultats expérimentaux obtenus avec le laser SMM à acide formique.

#### II.1 Description du dispositif expérimental

Ce travail a été réalisé sur le laser à acide formique décrit dans le Chapitre II. La figure IV-2 représente le schéma du dispositif expérimental. Le rayonnement microonde fourni par un carcinotron est introduit dans la cavité au moyen d'un guide d'onde recourbé, dont l'extrémité pénêtre dans l'enceinte par un orifice latéral du tube de Pyrex. L'angle formé par l'axe du laser et le guide d'onde de la bande X assure des réflexions multiples du rayonnement microonde sur les parois latérales de l'enceinte. Pour augmenter le nombre de réflexions, l'enceinte est recouverte extérieurement d'une enveloppe métallique. L'adaptation du guide d'onde à la cavité est assurée par un té hybride ("E-H tuner"). Compte tenu de l'importance de la section du tube, la densité de puissance est très faible (P microonde :  $\sim 100$  mW, section du tube : 200 cm<sup>2</sup>). Nous avons vérifié que la répartition du



Figure IV-2 : Schéma du dispositif expérimental

221

champ dans un plan de section droite de la cavité est pratiquement uniforme en introduisant dans celle-ci une sonde équipée d'un détecteur en structure guidée.

Le rayonnement SMM est recueilli sur un détecteur Schottky pour suivre son évolution en fonction de la fréquence du carcinotron modulé en fréquence à 100 Hz.

Après amplification, le signal détecté est introduit dans un moyenneur numérique et accumulé pendant une durée d'environ 100 s. La sensibilité du dispositif est alors suffisante pour détecter les signaux de double résonance sur l'émission secondaire à 786 µm de HCOOH (9 R 40) malgré sa très faible intensité. Cette technique de moyennage permet également de s'affranchir des éventuelles instabilités en amplitude du laser SMM dues pour une grande part au laser de pompe puisque les variations de longueur de la cavité SMM sont négligeables durant le temps d'accumulation du signal.

Une technique de détection synchrone par double modulation en fréquence du carcinotron a également été utilisée. Le procédé de moyennage numérique garde cependant l'avantage de donner directement la forme du signal et a donc été préféré pour les expériences décrites par la suite.

#### II.2 Modèle théorique

Tant que l'intensité du rayonnement microonde est faible, un modèle ne mettant en jeu que des transferts de population reste justifié et permet de fixer l'ordre de grandeur de l'amplitude des signaux attendus.

Si  $I_S$  et  $I'_S$  représentent les densités d'énergie SMM en absence et en présence de champ microonde, on peut évaluer la quantité  $\Delta I_S = I'_S - I_S$ en fonction de la densité de puissance microonde  $I_m$  et des paramètres moléculaires.

Nous avons rappelé au Chapitre I qu'en présence d'élargissement homogène

de la transition, le gain du laser pouvait se mettre sous la forme :

(1) 
$$\alpha(\nu_{\rm S}) = \frac{\alpha_{\rm O}}{1 + \frac{I_{\rm S}}{I_{\rm Sat}}}$$

En présence d'irradiation microonde, le gain en champ nul  $\alpha_0$  et le paramètre de saturation I<sub>sat</sub> varient, les grandeurs correspondantes seront notées par des lettres primées. Elles sont reliées par une relation identique à la précédente :

$$\alpha'(v_{s}) = \frac{\alpha'_{o}}{1 + \frac{I'_{s}}{I'_{sat}}}$$

Cette relation sera justifiée ultérieurement. L'équation locale liant le gain du milieu laser aux pertes du résonateur a la forme bien connue :

$$\frac{dI_{s}(z)}{dz} = (\alpha_{z}(\nu_{s}) - K) I_{s}(z)$$

où :

K représente les pertes du résonateur supposées réparties uniformément sur toute la longueur du milieu amplificateur.

Pour les émissions SMM à 742 et 786  $\mu$ m du laser à acide formique utilisées dans ces expériences, les pertes de couplage sont voisines de 1 à 2 %. On peut donc considérer que I<sub>s</sub><sup>(z)</sup>ne varie pratiquement pas en fonction de z et inclure les pertes de couplage dans les pertes définies plus haut.

Le champ additionnel ne modifiant pas les pertes de la cavité, la condition d'oscillation du laser s'exprime par :

$$\alpha(\nu_{\rm S}) = K = \alpha'(\nu_{\rm S})$$

Il en découle une relation liant  $I'_s$  et  $\alpha'_o$  aux quantités correspondantes en l'absence de champ microonde :

$$I'_{s} = I'_{sat} \left(\frac{\alpha'_{o}}{\alpha_{o}} \left(1 + \frac{I_{s}}{I_{sat}}\right) - 1\right)$$

Nous allons établir l'expression de la variation d'intensité  $\Delta I_s$ pour la transition  $|V', 2\rangle \rightarrow |V', 1\rangle$  et l'émission secondaire qui lui est associée dans le cas où l'état  $|V', a\rangle$  est couplé à l'état  $|V', 2\rangle$ par le champ microonde. Ce calcul sera réalisé en plusieurs étapes que l'on peut résumer ainsi :

\* Etablissement d'équations liant les variations de population des niveaux connectés par les trois champs.

\* Calcul du gain SMM et donc de  $\alpha_0$  et I en présence et en absence de champ microonde.

\* Détermination de la variation d'intensité  $\Delta I_S$  induite par le champ microonde.

Enfin, nous examinerons rapidement les autres possibilités de faire varier la puissance de sortie du laser à l'aide du champ additionnel.

# II.2.1 <u>Cas de l'émission ayant un niveau commun avec</u> la transition IR de pompe

Une fois fixée la fréquence  $v_s$  par l'accord de la cavité, l'introduction du rayonnement microonde d'intensité  $I_m$  supposée constante et indépendante de la fréquence induit des variations de



l'intensité SMM I' présente dans la cavité (Figure IV-3). Celle-ci dépend en outre des conditions de fonctionnement du laser.

Figure IV-3

### a) Equation de population

Le modèle utilisé est analogue à celui qui a été développé au Chapitre I - §III3 et nous conserverons les mêmes notations.

Lorsqu'un état stationnaire apparaît en présence des trois champs de rayonnement, nous continuerons à supposer comme au Chapitre I que les populations des niveaux non directement connectés par les champs tendent vers l'équilibre de Boltzmann à l'intérieur de chaque niveau vibrationnel. Dans ce cas, les densités de population des niveaux rotationnels sont liées par des relations analogues à celles du Chapitre I.

(2) 
$$\frac{dn_{3}(v)}{dt} = n_{23}(v) W(v) + \gamma [f(v) f_{3} \eta_{V} - n_{3}(v)] = 0$$

(3) 
$$\frac{dn_{2}(v)}{dt} = -n_{23}(v) W(v) - n_{21}(v) W'_{s} + \gamma [f(v) f_{2} \eta_{v} - n_{2}(v)] = 0$$
$$\frac{dn_{1}(v)}{dt} = n_{21}(v) W'_{s} - n_{1a}(v) W_{m} + \gamma [f(v) f_{1} \eta_{v} - n_{1}(v)] = 0$$

$$\frac{\mathrm{dn}_{a}(v)}{\mathrm{dt}} = + n_{1a}(v) W_{m} + \gamma [f(v) f_{a} \eta_{v}, - n_{a}(v)] = 0$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} n_{23}(v) W(v) dv + \eta_{v}, \Gamma = 0$$

Rappelons brièvement la signification des différentes quantités intervenant dans ces équations :

\*  $\mathcal{N}_{\mathrm{V}}$  et  $\mathcal{N}_{\mathrm{V}}$ , sont les densités de population des états vibrationnels V et V' ( $\mathcal{N}_{\mathrm{V}}$  +  $\mathcal{N}_{\mathrm{V}}$ , =  $\mathcal{N}_{\mathrm{O}}$  et en absence totale d'irradiation  $\mathcal{N}_{\mathrm{V}}$  =  $\mathcal{N}_{\mathrm{O}}$ ).

\*  $n_i(v) dv =$  densité de population des molécules de "vitesse v" du niveau rotationnel i telle que :

 $\int_{-\infty}^{1} n_{i}(v) dv = N_{i}$ 

\*  $n_{ij} = n_i - \frac{g_i}{g_j} n_j$ 

\* f = probabilité d'occupation du niveau rotationnel j dans un état vibrationnel choisi.

\* W(v) = taux de pompage (fonction de la vitesse).

\*  $W'_{s}$  = taux d'émission SMM en présence de champ microonde (indépendant de la vitesse).

\*  $W_m$  = taux d'absorption du champ microonde.

$$= \frac{c^2 I_m A_{a1}}{8 \pi h (v_m^0)^3} f(v_m)$$

 $(I_m$  est l'intensité du champ microonde,  $\nu_m^o$  la fréquence centrale de la transition et  $f(\nu_m)$  la lorentzienne

$$\frac{\Delta \upsilon}{\Pi} \quad \left[ \left( \upsilon \ - \ \upsilon_m^{\rm O} \right)^2 \ - \ \left( \Delta \upsilon \right)^2 \ \right]^{-1} \quad {\rm avec} \ \Delta \upsilon = \gamma/2 \Pi \ ) \, . \label{eq:solution}$$

\*  $\gamma$  et  $\Gamma$  sont respectivement les taux de relaxation rotationnelle et de dépeuplement du niveau vibrationnel excité, supposés indépendants des nombres quantiques.

# b) <u>Calcul de a'at et a'</u>

Dans le paragraphe I §III.3 nous avons montré que le gain SMM était directement proportionnel à la quantité  $\eta_v$ , calculée à partir des équations (2) et (3). Les champs microonde et SMM n'induisent que des transferts entre niveaux rotationnels qui affectent peu la densité de population  $\eta_v$ . Ces transferts pourront être négligés dans le calcul de  $\eta_v$ .

Dans ces conditions, on peut montrer après un calcul analogue à celui du chapitre I que le gain SMM prend la forme :

$$\alpha'(v_{s}) = \frac{g_{2}}{g_{2}+g_{3}} f_{3} \eta_{o} \qquad \frac{\left[1 - \frac{\gamma}{r} \left(\frac{g_{2}}{g_{1}}f_{1} - f_{2}\right) + \frac{g_{2}}{g_{1}} \frac{\gamma}{r} \left(f_{1} - f_{a}\right) \frac{w_{m}}{2w_{m}+\gamma}\right]}{\frac{w_{s}'}{\gamma} \left[1 + \frac{g_{2}}{g_{1}} \left(1 - \frac{w_{m}}{2w_{m}+\gamma}\right)\right] + 1}$$

$$\times \frac{A_{21}}{8\pi} - \frac{c^{2}}{\left(v_{s}^{0}\right)^{2}} f(v_{s}) F(I_{p})$$

Cette expression est obtenue dans le cas où  $g_1 = g_a$  (la transition microonde est de type  $Q_a$ ).

La fonction  $F(I_n)$  représente la dépendance du gain SMM en fonction de l'intersité de

1.1

pompe, elle a été définie au Chapitre I.

En écrivant  $\alpha'(\nu_S)$  sous une forme faisant apparaître le gain en champ SMM nul et le paramètre de saturation (voir (1) page 223 ), on est amené à poser :

\* 
$$\alpha'_{o} = \frac{g_{2}}{g_{2}+g_{3}} f_{3} \eta_{o} \left[1 - \frac{\gamma}{\Gamma} \left(\frac{g_{2}}{g_{1}} f_{1} - f_{2}\right) + \frac{g_{2}}{g_{1}} \frac{\gamma}{\Gamma} \left(f_{1} - f_{a}\right) \frac{W_{m}}{2W_{m}+\gamma}\right]$$
  
\*  $\frac{A_{21}}{8\pi} \frac{c^{2}}{\left(\nu_{s}^{o}\right)^{2}} f(\nu_{s}) F(I_{p})$   
\*  $I'_{sat} = \frac{8\pi \left(\nu_{s}^{o}\right)^{3}}{\left[1 + \frac{g_{2}}{g_{1}} \left(1 - \frac{W_{m}}{2W_{m}+\gamma}\right)\right]c^{2}f(\nu_{s}) A_{21}} \gamma$ 

 $\alpha'_{O}$  et I'\_sat sont des quantités jouant des rôles analogues à  $\alpha_{O}$  et I<sub>sat</sub> en l'absence de champ microonde, ellestendent respectivement vers ces valeurs lorsque  $W_{m}$  tend vers 0.

Ces expressions mettent en évidence la dépendance du gain  $\alpha'(\nu_s)$ en fonction du champ microonde. Cette dépendance se manifeste au niveau du gain en champ SMM nul et du paramètre de saturation SMM. Elle peut s'interprèter en comparant I'<sub>sat</sub> et  $\alpha'_o$  aux quantités correspondantes obtenues en annulant  $W_m$ :

\* La présence du champ microonde entraîne une variation de  $\alpha_0$ . Le signe de cette variation est fonction de celui de  $(f_a - f_1)$  puisque lors de l'établissement des équations on a supposé qu'en l'absence de signal SMM l'état  $|V', 1\rangle$  est en équilibre de Boltzmann avec  $|V', a\rangle$ .

\* La présence du champ microonde accroît le paramètre de saturation Ceci s'interprète simplement en considérant qu'une partie de la densité de population qui arrive en  $|V', 1\rangle$  en émettant un photon SMM est transférée en  $|V', a\rangle$  par le champ  $W_m$  sans provoquer de réduction de l'inversion de population entre les deux niveaux laser.

# c) <u>Calcul de AI</u>s

En écrivant  $\alpha_0'$  sous la forme  $\alpha_0 + \Delta \alpha_0$  avec

$$\Delta \alpha_{0} = \frac{g_{2}}{g_{2}+g_{3}} f_{3} \eta_{0} \frac{\gamma}{r} \frac{g_{2}}{g_{1}} (f_{1}-f_{a}) \frac{W_{m}}{2W_{m}+\gamma} \frac{c^{2}A_{21}}{8\pi(v_{s}^{0})^{2}} f(v_{s}) F(I_{p})$$

la variation de la densité d'énergie SMM prend la forme :

$$\Delta I_{s} = \frac{\Delta \alpha_{o}}{\alpha_{o}} I'_{sat} \left( \frac{I_{s}}{I_{sat}} + 1 \right) + \left( \frac{I'_{sat}}{I_{sat}} - 1 \right) I_{s}.$$

Tant que le taux de pompage microonde reste faible devant le taux de relaxation rotationnelle  $(\frac{W_{m}}{\gamma} \ll 1)$  on peut développer  $\Delta I_{s}$  au premier ordre en fonction de  $\frac{W_{m}}{\gamma}$ :

$$\Delta I_{s} = \left[ \begin{array}{c} \frac{\Upsilon}{\Gamma} \frac{g_{2}}{g_{1}} (f_{1} - f_{a}) \\ 1 - \frac{\Upsilon}{\Gamma} (\frac{g_{2}}{g_{1}} f_{1} - f_{2}) \end{array} (I_{s} + I_{sat}) + \frac{g_{2}}{g_{1} + g_{2}} I_{s} \right] \frac{W_{m}}{\Upsilon}$$

La condition de gain positif est que la quantité  $1 - x = 1 - \frac{\gamma}{\Gamma} \left(\frac{g_2}{g_1} f_1 - f_2\right)$ soit positive (voir chapitre I).

L'équation de  $\Delta I_s$  a été établie en n'introduisant pas explicitement les pertes du résonateur. Compte-tenu de ces pertes, la condition d'oscillation du laser impose que la quantité 1 - x soit égale à une constante k > 0 dépendant des pertes du résonateur. Il en résulte que même au voisinage immédiat du seuil d'oscillation,  $\Delta I_s$  garde toujours une valeur finie. En remarquant que  $\frac{h\nu_s}{kT}$  et  $\frac{h\nu_m}{kT}$  sont beaucoup plus petits que 1 (voir figure IV-5),  $\Delta I_s$  prend la forme approchée suivante :

(4) 
$$\Delta I_{s} = \begin{bmatrix} xv_{m} \\ (1-x)v_{s} \end{bmatrix} (I_{s} + I_{sat}) + \frac{I_{s}}{2} \end{bmatrix} \frac{W_{m}}{\gamma} \qquad f_{a} < f_{1}$$

11 -

Nous ne connaissons malheureusement que les ordres de grandeur de  $\gamma$  et  $\Gamma$ , il est donc difficile de discuter de l'importance du terme  $\frac{x\nu_m}{(1-x)\nu_s}$ .

Notons cependant que dans le cas présent pour 0 < x < 0.9, il reste compris entre 0 et ½ puisque  $\frac{\nu_s}{\nu_m} \sim 20$ . Ce terme apporte alors une contribution à  $\Delta I_s$  qui reste inférieure au deuxième terme de (4).

On aura donc dans ces conditions une variation de  $\Delta I_s$  avec la fréquence microonde de l'ordre de  $I_s \frac{W_m}{\gamma}$  suivant une forme lorentzienne  $f(v_m)$ .

A titre d'exemple, considérons ce qui se passe quand

$$I_s = I_{sat} = 4 \text{ mW} / \text{cm}^2$$

 $\Delta I_s$  peut s'écrire :

$$\Delta I_{s} = \frac{(10 - 9x)}{(1 - x)} \qquad \frac{\nu_{m}}{\nu_{s}} \qquad \frac{I_{s}I_{m}c^{2}A_{1a}}{8\pi h(\nu_{m}^{0})^{3}\gamma} \qquad f(\nu_{m})$$

dont la valeur maximum est donnée par :

$$\Delta I_{s} = \frac{(10 - 9x)}{1 - x} \frac{\nu_{m}}{\nu_{s}} \frac{I_{s}I_{m}}{6h^{2}c\varepsilon_{o}\nu_{m}^{o}} \frac{(\mu_{1a})^{2}}{\Delta\nu^{2}}$$

230

En choisissant x = 0,5 ,  $I_m = 0,5 \text{ mW/cm}^2$ ,  $\mu_{1a} = 0,25 \text{ D}$  et  $\Delta v = 300 \text{ kHz}$ , on obtient des variations relatives de puissance de l'ordre du %.

#### II.2.2 Cas de l'émission secondaire



Figure IV-4

Le bilan des transferts d'énergie collisionnels a été effectué précédemment en considérant égaux tous les taux de relaxation y.

Cette approximation ne permet pas de rendre..... compte de l'apparition d'une inversion de population dans le cas d'émission "en cascade". C'est la situation rencontrée (figure IV-4) lorsque le laser IR peuplant le niveau |V',3>, l'émission est observée à la fréquence de la transition |V',2> + |V',1> .

(La cavité est accordée pour que le laser soit monoraie).

Lorsque tous les taux de relaxation rotationnelle sont égaux, la densité de population qui quitte l'état  $|V',3\rangle$  a été jusqu'ici représentée par :

 $\gamma [N_3 - f_3 \eta_V, ]$ 

Cette quantité peut encore s'écrire :

$$\gamma [ (N_3f_1 - f_3N_1) + (N_3f_2 - f_3N_2) + \dots + (N_3f_1 - f_3N_1) + \dots ]$$

Dans cette décomposition,  $\gamma (f_1 N_3 - f_3 N_1)$  représente la densité de population qui quitte  $|V',3\rangle$  pour  $|V',i\rangle$  quel que soit i. Si on introduit un taux de relaxation  $\Lambda > \gamma$  entre ces deux états, on écrira alors la densité de population qui quitte  $|V',3\rangle$  sous la forme :

$$\gamma [N_3 - f_3 \mathcal{N}_V, ] + (\Lambda - \gamma) (f_1 N_3 - f_3 N_1)$$

Dans ces conditions, l'état d'équilibre sera décrit par les équations suivantes :

$$\frac{\mathrm{d}N_3}{\mathrm{d}t} = - \int_{-\infty}^{+\infty} n_{34}(v) W(v) dv + \gamma [f_3 \eta_V, -N_3] + (\Lambda - \gamma) [f_3 N_2 - f_2 N_3] = 0$$

$$\frac{dN_2}{dt} = -N_{21}W'_{s} - N_{2a}W_{m} + \gamma [f_2\eta_{V} - N_2] + (\Lambda - \gamma) [f_2N_3 - f_3N_2] = 0$$

$$\frac{\mathrm{d}N_1}{\mathrm{d}t} = N_{21}W'_{s} + \gamma[f_1\eta_{V'} - N_1] = 0$$

$$\frac{dN_a}{dt} = N_{2a}W_m + \gamma [f_a \eta_V, - N_a] = 0$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} n_{34}(v) W_{p}(v) dv + \eta_{V}, r = 0$$

En contractant les deux premières équations en une seule, on obtient :

$$-A \left[ n_{34}(v) W(v) dv - B (N_{21}W'_{s} + N_{2a}W_{m}) + \gamma [f_{2}\eta_{V}, -N_{2}] \right] = 0$$

avec :

ſ

\* 
$$A = 1 + \frac{\gamma f_3}{r} - \frac{1 + \frac{\gamma f_3}{r} + \frac{\gamma}{r} \frac{\tilde{n} f_3 f_2}{1 + n f_3}}{1 + n f_2 - \frac{n^2 f_3 f_2}{1 + n f_3}}$$
  
\*  $B = 1 - \frac{\frac{n f_3}{1 + n f_3}}{1 + n f_2 - \frac{n^2 f_3 f_2}{1 + n f_3}}$ 

\* 
$$\eta = \frac{\Lambda - \gamma}{\gamma}$$

Le système précédent se réduit à trois équations à trois inconnues. La solution de ce système permet d'obtenir le gain SMM  $\alpha'(\nu_{S})$  :

$$\alpha'(v_{s}) = \frac{g_{3}}{g_{3}+g_{4}} f_{4} \eta_{0} \frac{\left[A - \frac{\gamma}{\Gamma} \left(\frac{g_{2}}{g_{1}} f_{1} - f_{2}\right) - \left(A + \frac{\gamma}{\Gamma} \left(f_{2}-f_{a}\right)\right) \frac{BW_{m}}{W_{m}(1+B)+\gamma}\right]}{\frac{W_{s}}{\gamma} (B - B^{2} \frac{W_{m}}{W_{m}(1+B)+\gamma} + \frac{g_{2}}{g_{1}}) + 1}$$

$$x = \frac{c^2 A_{21}}{8\pi (v_0)^2} f(v_s) F(I_p)$$
.

Les valeurs de I' et  $\alpha'_{O}$  s'en déduisent aisément :

$$I_{sat} = \frac{8 \Pi h (v_s^{o})^3}{(B - \frac{B^2 W_{III}}{W_m (1+B) + \gamma} + \frac{g_2}{g_1}) f(v_s) A_{21} c^2} \gamma$$

$$\alpha'_{o} = \frac{g_{3}}{g_{3}+g_{4}} f_{4} \eta_{o} \left[ A - \frac{\gamma}{\Gamma} \left( \frac{g_{2}}{g_{1}} f_{1} - f_{2} \right) - \frac{BW_{m}}{W_{m}(1+B)+\gamma} \left( A + \frac{\gamma}{\Gamma} \left( f_{2} - f_{a} \right) \right) \right]$$

$$\times \frac{c^{2}A_{21}}{8\pi(\nu_{s}^{o})^{2}} f(\nu_{s}) F(I_{p})$$

Comme dans le cas précédent, le champ microonde modifie à la fois le gain en champ nul et le paramètre de saturation :

En l'absence d'émission SMM induite, si  $f_a \# f_2$ , une partie des molécules excitées par le champ IR en |V', 3> est transferrée par collision en |V', 2> puis en |V', a> par le champ microonde réduisant ainsi l'inversion de population  $N_{21}$ . L'inversion de population sera par contre accrue si

$$A + \frac{\gamma}{r} (f_2 - f_a) < 0$$
.

Ceci peut se produire dans le cas où le niveau  $|V', a\rangle$  a une population à l'équilibre supérieure à celle du niveau  $|V', 2\rangle$  en présence de pompage IR.

La présence du champ microonde accroît le paramètre de saturation : en réduisant la densité d'inversion de population  $N_{21}$ , l'émission SMM induite diminue l'influence de  $w_m$  sur cette inversion de population.

Tant que le pompage microonde reste faible devant le taux de relaxation rotationnelle, il est justifié comme dans le cas précédent de développer l'expression de  $\Delta I_s$  en fonction de  $\frac{W_m}{\gamma}$ . Le développement au premier ordre conduit au résultat suivant :

$$\Delta I_{s} = -\left[\frac{A + \frac{\gamma}{\Gamma}(f_{2} - f_{a})}{A - \frac{\gamma}{\Gamma}(\frac{g_{2}}{g_{1}}f_{1} - f_{2})} \quad (I_{s} + I_{sat}) - \frac{g_{1}B}{g_{1}B + g_{2}} \quad I_{s}\right]\frac{BW_{m}}{\gamma}$$

Puisque  $\frac{h\nu_m}{kT} < \frac{h\nu_s}{kT} << 1$  le premier terme du crochet est peu différent de :

$$\frac{A + \frac{\gamma}{\Gamma} f_2 h \frac{\nu_m}{kT}}{A - \frac{\gamma}{\Gamma} f_2 h \frac{\nu_s}{kT}} \quad (I_s + I_{sat}) > (I_s + I_{sat})$$

(La condition d'oscillation du laser impose que le dénominateur soit strictement positif).

Ce terme est donc, quelle que soit la valeur de I<sub>sat</sub>, supérieur au deuxième qui est de l'ordre de  $\frac{I_s}{2}$ . La variation du niveau de sortie du laser est donc due principalement à celle du gain SMM en champ nul.

#### II.2.3 Autres possibilités de faire varier le niveau

# <u>de sortie du laser</u>

Remarquons que dans le cas (3) de la Figure IV-1, si on suppose que la contribution du champ microonde à la quantité  $\mathcal{N}_V$ , est négligeable, on obtient une expression de  $\Delta I_s$  développée au premier ordre en  $\frac{W_m}{r}$  analogue à la précédente dans laquelle A = B = 1.

La comparaison des expressions de  $\Delta I_s$  développées au premier ordre en  $\frac{W_m}{\lambda}$  montre que parmi les deux possibilités dans l'état |V'>de faire varier la puissance de sortie du laser, le couplage du niveau a par le champ additionnel au niveau supérieur de l'émission SMM semble être le plus efficace.

Dans le cas (3") de la Figure IV-1, le problème est compliqué par la présence d'un élargissement Doppler dominant de la transition IR. On peut à partir des considérations précédentes conclure que l'action du champ additionnel sur le coefficient d'absorption IR se décomposera en une contribution sur la valeur de ce coefficient en champ nul, fonction de  $(f_a - f_3)$  et une contribution sur le paramètre de saturation IR.

Dans le cas où  $f_a \# f_3$ , il en résulte une augmentation de la quantité  $F(I_n)$  et donc de la puissance de sortie du laser.

## II.3 Résultats expérimentaux et discussion

Ce travail a été réalisé sur le laser à acide formique. La Figure IV-5 représente le diagramme partiel des niveaux d'énergie de HCOOH. Le rayonnement IR (9 R 40 du laser à  $CO_2$ ) réalise l'inversion de population entre les niveaux (6)  $18_{3,15}$  et (6)  $17_{3,14}$ mais aussi par suite de transferts par collision entre les niveaux (6)  $17_{3,14}$  et (6)  $16_{3,13}$ .

Le rayonnement SMM s'établit donc aux fréquences des transitions

(6)  $17_{3,14} \rightarrow$  (6)  $16_{3,13}$  381336 MHz (b)

L'une ou l'autre de ces raies est sélectionnée par accord de la longueur de la cavité SMM.

Les trois transitions microondes accéssibles sont de type  $Q_a$  :

(0)	<sup>19</sup> 3,16		(0) 19 <sub>3,17</sub>	22303 MHz	(α)
(6)	<sup>18</sup> 3,15	<del>-</del>	(6) 18 <sub>3,16</sub>	17435 MHz	(B))
(6)	<sup>17</sup> 3,14		(6) 17 <sub>3,15</sub>	12710 MHz	(Y)

238

L'intensité du rayonnement microonde étant faible, les variations de puissance SMM peuvent s'expliquer simplement par des transferts de population puisque, par exemple, la fréquence de Rabi  $\frac{\mu E_m}{h} = M \times 5$  KHz pour J = 19, K = 3, M, est inférieureà l'élargissement collisionnel ( $\sim$  300 KHz).

La Figure IV-5 donne des enregistrements à basse pression (p  $\sim$  15 mT) de l'intensité de sortie du laser au voisinage des fréquences des 3 doublets K :

- Les variations de puissance SMM sont faibles ( < 1 %) et sont de l'ordre de grandeur des valeurs théoriques obtenues en développant  $\Delta I_s$  au premier ordre en fonction de  $\frac{W_m}{\gamma}$ .

- La forme du signal est sensiblement lorentzienne et son élargissement est indépendant de la puissance microonde.

#### II.3.1 Emission (a)

Le pompage microonde à la fréquence des transitions ( $\alpha$ ) et ( $\gamma$ ) occasionne une augmentation de la puissance de sortie du laser. Par contre pour la transition ( $\beta$ ) il induit une diminution comme le montre la Figure IV-5.

#### Cas (a)

Le signe de la variation de l'émission SMM due au pompage à la fréquence de la transition (0)  $19_{3,17} \rightarrow (0) 19_{3,16}$  s'explique simplement en considérant que le pompage IR est suffisamment intense pour créer une inversion de population entre les niveaux (0)  $19_{3,17}$  et (0)  $19_{3,16}$  pour les molécules des deux classes de vitesse concernées. Le rayonnement microonde tend à équilibrer les populations ; il en



résulte une meilleure efficacité du pompage IR conduisant à un accroissement de l'émission SMM.

## <u>Cas (B)</u>

 $\begin{array}{ll} \mbox{En conservant les notations du paragraphe précédent,} \\ f_a < f_1 & \mbox{et} & \frac{\Delta I_S}{I_S} < 0 \ . \end{array}$ 

Le niveau (6)  $18_{3,15}$  étant beaucoup moins peuplé que le niveau (6)  $18_{3,16}$ , la transition (6)  $18_{3,16} \div$  (6)  $18_{3,15}$  dépeuple le niveau (6)  $18_{3,16}$  et ainsi réduit la puissance de sortie du laser en réduisant l'inversion de population entre les niveaux (6)  $18_{3,16}$  et (6)  $17_{3,15}$ .

# $cas(\gamma)$

La quantité 
$$\frac{\Delta I_s}{I_s}$$
 est > 0.

Le pompage à la fréquence de la transition (6)  $17_{3,15} \rightarrow$  (6)  $17_{3,14}$  favorise l'augmentation de la puissance de sortie par un accroissement de l'inversion de population entre les deux niveaux laser.

## II.3.2 Emission (b)

Lorsque le laser oscille à la fréquence de la transition (6)  $17_{3,15} \rightarrow$  (6)  $16_{3,14}$ , le pompage microonde à la fréquence de la transition ( $\gamma$ ) diminue la puissance de sortie du laser.

#### III - CAS DU CHAMP FORT

Les expériences décrites précédemment n'occasionnent qu'une faible variation de la puissance de sortie du laser : les molécules restent faiblement couplées au champ microonde et les signaux de double résonance s'interprétent en considérant les variations de population engendrées par les trois champs électromagnétiques.

En particulier, les effets de cohérence induits par les champs ont été négligés. Cette approximation n'est plus valable quand le couplage entre le champ additionnel et la molécule devient intense. Dans ce cas, un dédoublement de type Autler-Townes induit par le champ additionnel a été observé sur l'émission SMM.

Des effets similaires ont déjà été observés par Chang et <u>al</u> : un laser SMM à vapeur de Rubidium a été rendu accordable par déplacement de la fréquence de l'émission SMM induite par le champ de pompe IR intense d'un laser à  $CO_2$  fonctionnant en régime "Q-Switch" [C 9].

#### III.1 - Dispositif expérimental (figure IV-6)

Le signal issu du générateur radiofréquence (1 - 250 MHz) est appliqué, après amplification, à une extrémité d'une ligne constituée de deux plateaux parallèles. Ces plateaux de dimensions 1 m x 0,1 msont maintenus distants de 0,1 m par des entretoises de leucoflex. La puissance RF est dissipée à l'autre extrémité des plateaux dans une charge 50  $\Omega$  placée à l'extérieur du laser pour éviter les risques d'échauffement dans la cavité à basse pression.

Le choix de la grande distance entre les plateaux introduits dans la cavité résulte du fait qu'il est indispensable de ne pas perturber le mode Gaussien du laser SMM pour ne pas diminuer la puissance de sortie.



Cet écartement présente néanmoins l'inconvénient de favoriser l'ionisation du gaz à forte puissance RF pour les fréquences de résonance du dispositif.

L'enceinte de la cavité est entièrement recouverte d'une enveloppe métallique. Ce blindage externe s'avère cependant insuffisant pour éviter les parasites provoquant une perturbation considérable de la détection et consécutifs à la commutation rapide d'une puissance RF importante dans la cavité. Des méthodes empiriques ont permis de réduire leur amplitude à un niveau raisonnable.

La puissance de sortie du laser SMM est recueillie sur une diode Schottky en fonction de la fréquence du champ RF balayée à 80 Hz. Le signal correspondant est amplifié puis introduit dans un moyenneur multicanal pendant une durée d'environ 40 secondes. En fait, les signaux observés sont cette fois-ci suffisamment grands pour ne pas nécessiter l'utilisation d'une telle technique et sont généralement visibles directement ( $\frac{\Delta I_S}{I_S} \sim 30$ à 50 %). Cette technique a l'avantage de permettre l'élimination des parasites produits par le fort rayonnement RF balayé en fréquence, par soustraction des signaux obtenus avec et sans rayonnement IR.

L'étude de l'évolution de la puissance SMM de sortie en fonction de la fréquence du signal SMM nécessite la détermination d'une échelle de fréquence. A cause des effets de dispersion dans le milieu laser, la fréquence de l'émission ne varie pas linéairement avec la longueur de cavité. Pour avoir une échelle de fréquence utilisable, il est nécessaire d'avoir recours à une technique de détection hétérodyne. Le laser SMM oscille en point fixe et on contrôle sa fréquence par battement avec l'harmonique d'un klystron dont la fréquence est balayée à 50 Hz, pour pouvoir suivre le signal de battement introduit dans un récepteur à bande étroite (voir Chapitre II).

#### III.2 Résultats expérimentaux

Le dispositif expérimental que nous venons de décrire a permis :

\* L'étude des variations de puissance de sortie du laser en fonction de la fréquence du champ RF sur les lasers à HDCO et  $D_2CO$ .

\* La mise en évidence à fréquence RF fixe de l'effet Autler Townes sur le mode de l'émission à 733  $\mu$ m du laser à D<sub>2</sub>CO.

# III.2.1 <u>Expériences sur l'émission à 331 µm de HDCO -</u> <u>Vérification de l'attribution</u>

Le dispositif expérimental a été testé par la mise en évidence des variations de la puissance de sortie de l'émission à 331 µm de HDCO (10 P 30) en présence d'un pompage RF résonnant. L'émission SMM (Figure IV-7) se produit entre les niveaux (5)  $14_{4,11} \rightarrow (5) 13_{4,10}$  dans l'état excité  $v_5$ . Le niveau de départ de la transition infrarouge est le niveau (0)  $15_{5,10}$  de l'état fondamental. La figure IV-7 montre l'enregistrement du signal en fonction de la fréquence RF : la variation maximale est obtenue lorsque le champ est résonnant avec le doublet K :

 $(0) 15_{5,10} \longleftrightarrow (0) 15_{5,11} (49,6 \text{ MHz})$ 

Il n'est pas possible comme dans le cas de l'acide formique d'observer des signaux associés aux doublets K de l'état excité  $v_5$  (K<sub>-1</sub> = 4) dont la fréquence ( $v \sim 2000$  MHz) est inaccessible avec notre dispositif.

243


Figure IV - 7 : Variation de l'émission SMM du laser à HDCO en présence de pompage RF



Figure IV - 8 : Cremple de spectres de résonance radiofréquence obtenus (c) on champ RF faible (10 ml//cm² (d) en champ RF fort (100 ml// cm²). La pression de D<sub>2</sub>CO dans le laser SMM est de 15 mT. La puissance du laser à CO<sub>2</sub> est voisine de 10 watts.

## III.2.2 Expériences sur l'émission à 733 $\mu m$ de D<sub>2</sub>CO -Expériences à fréquence RF balayée

Cette technique qui confirme expérimentalement la validité de l'identification des niveaux d'énergie du Chapitre II a également été utilisée pour la raie à 733 µm de  $D_2CO$  qui est engendrée par la 9 P 32 du laser à  $CO_2$ . L'émission SMM apparaît entre les niveaux (6)  $7_{4.3} \neq (6) 6_{4.2}$  de l'état vibrationnel excité  $v_6$ .

Les fréquences des transitions  $7_{4,3} - 7_{4,4}$  et  $6_{4,2} - 6_{4,3}$ sont respectivement 17 et 4 MHz (voir Figure IV-8).

La fréquence du champ RF est balayée entre 1 et 20 MHz et pour éviter l'ionisation du gaz à certaines fréquences RF, la puissance est limitée à 10 W.

Sur la figure IV-8, on peut remarquer que les variations de la puissance SMM sont de signes opposés lorsque la fréquence du champ RF prend successivement les valeurs 17 et 4 MHz.

Il est difficile de comparer les amplitudes des signaux car les caractéristiques de transmission de l'ensemble formé par les électrodes sont fonction de la fréquence.

Tant que le taux de pompage RF est faible, la forme des signaux observés reste comparable à celle obtenue avec le laser à acide formique en présence du champ microonde. Les effets peuvent s'expliquer qualitativement en ne considérant que les transferts de population. Le rayonnement RF dépeuple le niveau  $7_{4,3}$  et tend à diminuer l'inversion de population entre les niveaux  $7_{4,3}$  et  $6_{4,2}$ . Par contre, en dépeuplant le niveau  $6_{4,2}$  il tend cette fois à accroître l'inversion de population et ainsi à augmenter la puissance de sortie du laser.

# III.2.3 Expériences sur l'émission à $733 \mu m$ de $D_2CO$ Effet Autler-Journes sur le mode de l'émission

Quand l'intensité du champ RF croît, la pulsation de Rabi  $\frac{\mu E}{h}$ associée à la transition RF devient supérieure à l'élargissement par collision et les signaux de double résonance s'élargissent et deviennent asymétriques. Cet effet, très dépendant du réglage de la longueur de la cavité, garde cependant le même sens lorsque l'on fait varier cette longueur (Figure IV-9). Un repérage grossier des variations de la fréquence du laser à partir des variations de la longueur de cavité est compatible avec les variations de fréquence RF du maximum du signal induit par le champ RF. Pour tenir compte de ces effets, le formalisme des transferts de population n'est plus suffisant et il est nécessaire d'introduire un traitement semi-classique analogue à celui utilisé par Shimizu [S 9].

Les effets dûs à la cohérence apparaissent plus nettement si on observe les variations de la puissance SMM en fonction de la fréquence du rayonnement émis. Le fait de garder la fréquence RF fixe permet d'augmenter sensiblement la puissance RF jusqu'à 30 W sans risquer d'ioniser le gaz.

La figure IV-10 représente les variations de l'amplitude du signal de sortie en fonction de la fréquence du laser SMM. Ceci est réalisé en faisant varier la longueur de cavité point par point pour obtenir la fréquence désirée qui est contrôlée par détection superhétérodyne.

Pour interpréter les courbes que nous allons décrire, il est légitime de négliger les variations des pertes du résonateur dans tout l'intervalle de fréquence considéré (quelques MHz) car le coefficient de qualité de celui-ci ne dépend pas de façon critique de la fréquence.

En l'absence de champ RF la courbe (a) représente une lorentzienne tronqué l'oscillation n'ayant lieu que tant que le gain est égal aux pertes du résonateur, et la demi-largeur de la courbe est de l'ordre de 1,2 MHz.







Figure IV-10 : Evolution du contour de mode avec l'écart à la résonance RF.

Les courbes sont des interpolations entre les points expérimentaux représentés par des ronds pleins.

Lorsqu'un fort champ RF est appliqué à la fréquence de la transition (17,3 MHz) le mode de l'émission SMM se scinde en deux parties symétriques, et l'écart de fréquence des deux maximums est proportionnel à la racine carrée de la puissance RF en bon accord avec la fréquence de Rabi  $\frac{\mu E_{RF}}{h}$  associée à l'interaction RF. Pour 50 volts entre les plateaux parallèles placés à 10 cm l'un de l'autre, et un moment dipolaire de  $\mu$  de 1 D,  $\Delta v_{RF}$  = 1 MHz pour les niveaux qui contribuent le plus à l'émission SMM. Cette valeur est compatible avec le relevé du mode de l'émission (courbe (b)).

Quand la fréquence RF s'écarte de la résonance, la courbe devient asymétrique : une composante du doublet s'écarte de la résonance et diminue en amplitude, pendant que la fréquence et l'amplitude de l'autre se rapprochent de plus en plus de celles du mode non perturbé. (courbes (c) et (d) ). La composante qui s'écarte le plus de la résonance est celle pour laquelle la condition de résonance à deux photons est vérifiée :

$$v_{\rm RF} - v_{\rm s}^{\rm max} \# v_{\rm RF}^{\rm o} - v_{\rm s}^{\rm o}$$

où :

- $v_{RF} et v_{RF}^{O}$  sont respectivement la fréquence du champ et la fréquence centrale de la transition RF
- \* v est la fréquence du maximum de la composante de l'émission

 $v_{c}^{O}$  est la fréquence centrale de l'émission SMM.

Le modèle que nous allons développer décrit l'interaction de la molécule avec trois champs. Il permettra de calculer la polarisation macroscopique du milieu à la pulsation  $\omega_s$  pour en déduire le champ SMM.



12> La figure IV-11 représente le
13> diagramme des niveaux d'énergie
istuation expérimentale, seules
ies transitions 1 ↔ 2,
2 ↔ 3 et 2 ↔ 4 sont
autorisées, nous póserons donc :

 $<_{1|} \mu |_{2} > = \mu_{12}$  $<_{2|} \mu |_{3} > = \mu_{23}$  $<_{2|} \mu |_{4} > = \mu_{24}$ 

Diagramme partiel des niveaux d'énergie représentant l'interaction avec 3 champs IR, SMM et RF

Les pulsations des champs IR, SMM et RF sont respectivement :

 $\omega_{p} = \omega_{21} + \delta_{p}$  $\omega_{s} = \omega_{24} + \delta_{s}$  $\omega_{RF} = \omega_{23} + \delta_{RF}$ 

Dans le cas où seul l'un des champs est intense (champ RF), il est commode de considérer le système "molécule + champ RF" comme un système quantique unique indépendant du temps.

Ce système est en interaction avec deux champs IR et SMM. L'intérêt de ce point de vue est de fournir une description correcte à tous les ordres par rapport au champ RF.

Le calcul rigoureux de la composante de la susceptibilité évoluant à la

fréquence SMM conduit à des formes analytiques compliquées. Pour aboutir à des formes plus simples, nous supposerons que l'un des champs n'est pas beaucoup plus intense que l'autre et effectuerons un développement de perturbation des expressions en ordres successifs par rapport aux deux champs IR et SMM.

L'interaction de ce système "molécule + champ RF" avec les champs IR et SMM sera calculée à l'aide du formalisme de la matrice densité dans le cas où l'élargissement dominant la transition IR est d'origine Doppler et celui de l'émission SMM est collisionnel.

#### III.3.1 Etablissement du modèle

Le traitement général du problème présente une telle compléxité qu'il est nécessaire d'introduire les approximations complémentaires suivantes :

\* Les ondes qui interagissent avec le milieu moléculaire ont la structure d'ondes planes polarisées rectilignement et toutes les directions de polarisation sont les mêmes. De plus, compte-tenu des dimensions de notre cavité, la courbure des fronts d'onde amène des corrections négligeables. Notons que dans notre situation expérimentale  $(D_2CO)$ , les rayonnements IR et SMM sont polarisés parallèlement, par contre la polarisation du champ RF est perpendiculaire à celle des deux autres.

\* La dégénérescence M des niveaux d'énergie n'est pas prise en compte. Elle pourrait l'être dans un formalisme utilisant la décomposition de la matrice densité en opérateurs tensoriels irréductibles.

\* Tous les temps de relaxation τ seront supposés égaux

 $(\tau = \frac{1}{2\pi\Delta\nu} = \frac{1}{\gamma}$  représente le temps de

relaxation collisionnelle et toutes les collisions se font avec changement d'état quantique). Cette approximation permet de simplifier les expressions obtenues, elle n'est pas nécèssaire et pourrait

facilement être levée, mais dans le cadre des expériences décrites, ceci n'apporterait pas d'information complémentaire. De plus, elle fournit une description satisfaisante de la plupart des effets multiphotoniques rencontrés sur des niveaux de vibration-rotation.

## III.3.2 Ctats propres de la molécule habillée

Le hamiltonien non perturbé  $H_{\rm O}$  du système molécule et champ de pulsation  $\omega_{\rm RF}^{}$  a pour valeurs propres :

 $E_{i,n} = E_i + n\hbar \omega_{RF}$ 

et les vecteurs propres correspondants du système sont représentés par | i,n > ,

où :

i est l'indice des niveaux d'énergie de la molécule isolée

n représente le nombre de photons RF (n >> 1).

Ce système possède un grand nombre de niveaux d'énergie à cause du nombre de photons RF. L'interaction molécule-rayonnement crée un couplage entre les états propres de ce système. Le hamiltonien total s'écrit :

$$H = H_0 + V_{RF}$$

L'élément de couplage entre les états |2,n> et |3,n+1> s'écrit :

< 2,n | V<sub>RF</sub> | 3,n+1 > = - h x<sub>RF</sub>

avec :

$$x_{\rm RF} = \frac{\frac{\mu_{23} E_{\rm RF}}{2\hbar}}{2\hbar}$$

 $E_{RF}$  = amplitude du champ RF.

En l'absence de couplage, la différence d'énergie entre les états  $|2,n\rangle$  et  $|3,n+1\rangle$  est :

 $E_{3,n+1} - E_{2,n} = \overline{h} (\omega_{RF} - \omega_{23}) = \overline{h} \delta_{RF}$ 

Ces niveaux sont alors dégénérés à la résonance exacte.



Dans nos expériences, un grand nombre de photons RF est présent et le diagramme d'énergie du système "molécule + champ RF" se décompose en doublets équivalents aux deux sous-niveaux  $|a\rangle$  et  $|b\rangle$  à une translation près sur le nombre n de photons. En plaçant l'origine des énergies à égale distance des niveaux 2,n et 3,n+1, les valeurs propres correspondantes prennent la forme :

$$E_{a} = + \hbar \frac{\delta_{ab}}{2}$$
$$E_{b} = -\hbar \frac{\delta_{ab}}{2}$$

avec :

 $\delta_{ab} = - (\delta_{RF}^2 + 4 |x_{RF}|^2)^{\frac{1}{2}}$ 

## III.3.3 <u>Interaction de la molécule "habillée" avec les champs</u> <u>IR et SMM</u>

L'espace des états dans lequel nous travaillerons est limité aux deux états quasidégénérés  $|a\rangle$  et  $|b\rangle$  et aux états qui leur sont connectés par les champs résonnants SMM et IR, c'est à dire  $|1,n\rangle$  et  $|4,n\rangle$ (figure IV-13).



Dans la base des vecteurs propres de H $_{\rm o}$  + V $_{\rm RF}$ , les éléments de matrice de transition s'expriment par :

<1,n | µ | a > = < 1,n | µ | 2,n > cos  $\theta$  = µ<sub>12</sub> cos  $\theta$ <1,n | µ | b > = -< 1,n | µ | 2,n > sin  $\theta$  = -µ<sub>12</sub> sin  $\theta$ < a | µ |4,n> = < 2,n | µ | 4,n > cos  $\theta$  = µ<sub>24</sub> cos  $\theta$ < b | µ |4,n> = -< 2,n | µ | 4,n > sin  $\theta$  = -µ<sub>24</sub> sin  $\theta$ 

Les champs IR et SMM traités classiquement sont représentés globalement par :

$$E(t) = E_p \cos (\omega_p t - \phi_p) + E_s \cos (\omega_s t - \phi_s)$$

ou en notation complexe par :

 $\phi_{\rm D} = k_{\rm D} z$ 

$$E(t) = \frac{1}{2} E_{p} e^{t - \phi_{p}} + \frac{1}{2} E_{s} e^{t - \phi_{s}} + c.c.$$

avec

$$\phi_s = k_s z$$
  
 $E_s = E_p$  amplitude des champs.

La classe de molécules pour lesquelles la composante de vitesse v suivant la direction de propagation du champ de pompe est égale à v, voit ce champ avec la pulsation :

$$\omega'_p = \omega_p - k_p v$$
 où  $k_p = \frac{\omega_p}{c} = K$ 

La quantité  $\frac{\omega_s}{c}$  correspondante pour le champ SMM ne sera pas prise en compte puisque l'élargissement Doppler de la transition SMM est négligeable devant l'élargissement collisionnel ( $k_p u >> \gamma >> k_s u$  où u désigne la vitesse la plus probable).

Les équations de la matrice densité prennent la forme rappelée au chapitre I :

$$\frac{d\rho_{mm}}{dt} = -\gamma \left(\rho_{mm} - \rho_{mm}^{O}\right) + \frac{i}{n} \left[\rho, H\right]_{mm}$$

$$\frac{d\rho_{mn}}{dt} = -\gamma \rho_{mn} + \frac{i}{n} \left[\rho, H\right]_{mn}$$

Ces éléments sont écrits pour les molécules de "vitesse v", l'intégration par rapport à v permettra ensuite de tenir compte de l'effet Doppler.

En introduisant les quantités  $r_{ij} = \rho_{ii} - \rho_{jj}$  qui correspondent à des différences de population  $(r_{ij}^{o} = r_{ij}$  en l'absence d'interaction), le développement de ces expressions conduit à un système de quatre équations correspondant aux termes diagonaux de la matrice densité  $r_{a4}$ ,  $r_{b4}$ ,  $r_{1a}$ ,  $r_{1b}$  (populations) et de six équations pour les éléments non diagonaux  $\rho_{1a}$ ,  $\rho_{1b}$ ,  $\rho_{14}$ ,  $\rho_{ab}$ ,  $\rho_{4a}$ ,  $\rho_{4b}$  (cohérences).

Les équations correspondant à un état d'équilibre sont obtenues lorsque les populations ne dépendent pas du temps :

$$\frac{\mathrm{dr}_{a4}}{\mathrm{dt}} = \frac{\mathrm{dr}_{b4}}{\mathrm{dt}} = \frac{\mathrm{dr}_{1a}}{\mathrm{dt}} = \frac{\mathrm{dr}_{1b}}{\mathrm{dt}} = 0$$

Seuls les termes de pulsation  $\omega_s$  pour  $\rho_{a4}$  et  $\rho_{b4}$ ,  $\omega_p$  pour  $\rho_{1a}$  et  $\rho_{1b}$  auront une amplitude notable. On cherche donc des solutions de la forme :

$$\rho_{1a} = \hat{\rho}_{1a} e^{i(\omega_{p}t - Kz)}$$

$$\rho_{1b} = \hat{\rho}_{1b} e^{i(\omega_{p}t - Kz)}$$

$$\rho_{14} = \hat{\rho}_{14} e^{i[(\omega_{p} - \omega_{s})t - Kz]}$$

$$\rho_{ab} = \hat{\rho}_{ab}$$

$$\rho_{4a} = \hat{\rho}_{4a} e^{i\omega_{s}t}$$

$$\rho_{4b} = \hat{\rho}_{4b} e^{i\omega_{s}t}$$

dans lesquelles  $\hat{\rho}_{ij}$  est indépendant du temps.

Lors de ce changement de variables (opération de "passage" dans les axes tournants"), on néglige tous les termes qui oscillent rapidement.

On obtient un système d'équations qui ne dépendent plus du temps et qui peuvent être résolues sans faire d'approximation sur l'intensité des champs :

$$r_{1a} = r_{1a}^{0} + i\gamma^{-1} \left[\cos\theta \left(2(\hat{\rho}_{1a} x_{p}^{*} - \hat{\rho}_{a1} x_{p}) + \hat{\rho}_{4a} x_{s}^{*} - \hat{\rho}_{a4} x_{s}\right) + \sin\theta \left(\hat{\rho}_{b1} x_{p} - \hat{\rho}_{1b} x_{p}^{*}\right)\right]$$

$$r_{b4} = r_{b4}^{0} + i\gamma^{-1} \left[ \cos \theta \left( \hat{\rho}_{a4} x_{s} - \hat{\rho}_{4a} x_{s}^{*} \right) + \sin \theta \left( 2 \left( \hat{\rho}_{4b} x_{s}^{*} - \hat{\rho}_{b4} x_{s} \right) \right) + \hat{\rho}_{1b} x_{p}^{*} - \hat{\rho}_{b1} x_{p} \right) ]$$

$$r_{a4} = r_{a4}^{\circ} + i\gamma^{-1} \left[ \cos \theta \left( 2(\hat{\rho}_{a4} x_s - \hat{\rho}_{4a} x_s^*) + \hat{\rho}_{a1} x_p - \hat{\rho}_{1a} x_p^* \right) - \sin \theta \left( \hat{\rho}_{b4} x_s - \hat{\rho}_{4b} x_s^* \right) \right]$$

$$r_{1b} = r_{1b}^{0} + i\gamma^{-1} \left[ \cos \theta \left( \hat{\rho}_{1a} x_{p}^{*} - \hat{\rho}_{a1} x_{p} \right) + \sin \theta \left( 2 \left( \hat{\rho}_{b1} x_{p} - \hat{\rho}_{1b} x_{p}^{*} \right) + \hat{\rho}_{b4} x_{s} - \hat{\rho}_{4b} x_{s}^{*} \right) \right]$$

$$(\delta_{pa} - Kv - i\gamma) \hat{\rho}_{1a} = \cos \theta (x_p r_{1a} + \hat{\rho}_{14} x_s) + \sin \theta \hat{\rho}_{ba} x_p$$

$$(\delta_{pb} - Kv - i\gamma) \hat{\rho}_{1b} = -\cos\theta \hat{\rho}_{ab} x_p - \sin\theta(r_{1b} x_p + \hat{\rho}_{14} x_s)$$

(1) 
$$(\delta_{pa} - \delta_{sa} - Kv - i\gamma) \dot{\rho}_{14} = \cos \theta (\dot{\rho}_{1a} x_s^* - \dot{\rho}_{a4} x_p) - \sin\theta(\dot{\rho}_{1b} x_s^* - \dot{\rho}_{b4} x_p)$$

$$(\delta_{ab} - i\gamma)\hat{\rho}_{ab} = -\cos\theta(\hat{\rho}_{1b}x_{p}^{*} + \hat{\rho}_{4b}x_{s}^{*}) - \sin\theta(\hat{\rho}_{a1}x_{p} + \hat{\rho}_{a4}x_{s})$$

$$(\delta_{sa} + i\gamma)\hat{\rho}_{a4} = -\cos\theta (r_{a4} x_s^* - \hat{\rho}_{14} x_p^*) + \sin\theta \hat{\rho}_{ab} x_s^*$$

$$(\delta_{sb} + i\gamma)\hat{\rho}_{b4} = -\cos\theta\hat{\rho}_{ba}x_s^* + \sin\theta(r_{b4}x_s^* - \hat{\rho}_{14}x_p^*)$$

avec :

$$x_{s} = \frac{\mu_{42}E_{s}}{2\pi}$$
  $x_{p} = \frac{\mu_{12}E_{p}}{2\pi}$ 

Dans ces équations nous avons fait le changement de variables suivant :

.

$$\omega_{s} = \omega_{a4} + \delta_{sa} \qquad (\delta_{sa} = \omega_{2a} + \delta_{s})$$

$$= \omega_{b4} + \delta_{sb} \qquad (\delta_{sb} = \omega_{2b} + \delta_{s})$$

$$\omega_{p} = \omega_{a1} + \delta_{pa}$$

$$= \omega_{b1} + \delta_{pb}$$

$$\omega_{ab} = \delta_{ab} = \delta_{sb} - \delta_{sa}$$

$$= \delta_{pb} - \delta_{pa}$$

De plus, le mouvement des molécules a été pris en compte en explicitant la dérivée par rapport au temps :

$$\frac{d}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + v \frac{\partial}{\partial z}$$

Dans l'équation (1), le terme  $(\delta_{pa} - \delta_{sa} - Kv - i\gamma)$  caractérise le processus Raman mettant en jeu un photon IR et un photon SMM. Les autres termes sont relatifs à des processus à 1 photon, ils prennent des formes analogues à celles rencontrées dans les traitements classiques des systèmes à deux niveaux. La résolution de ce système de 10 équations à 10 inconnues ne peut conduire qu'à une forme compliquée et difficile à interpréter de la susceptibilité. Bien que ce soit possible analytiquement, il est plus fructueux de résoudre cette équation par itération en développant les éléments de la matrice densité en puissances successives des champs IR et SMM.

## III.3.4 Calcul de la polarisation

La polarisation macroscopique induite dans le milieu s'écrit en fonction des éléments de la matrice densité :

$$P = Tr (\mu \rho)$$

On obtient :

$$P = \cos\theta(\mu_{12}\rho_{a1} + \mu_{21}\rho_{1a}) - \sin\theta(\mu_{12}\rho_{b1} + \mu_{21}\rho_{1b})$$

$$+\cos\theta(\mu_{42}\rho_{a4} + \mu_{24}\rho_{4a}) - \sin\theta(\mu_{42}\rho_{b4} + \mu_{24}\rho_{4b})$$

La polarisation totale s'écrit comme la somme d'une polarisation induite à la pulsation  $\omega_p$  et d'une polarisation induite à la pulsation  $\omega_s$ :

 $P = 2 (\cos \theta R_{e} \mu_{12} \rho_{a1} - \sin \theta R_{e} \mu_{12} \rho_{b1}) + 2 (\cos \theta R_{e} \mu_{42} \rho_{a4})$ 

- 
$$\sin\theta R_e \mu_{42} \rho_{b4}$$
 = P ( $\omega_p$ ) + P ( $\omega_s$ )

Le calcul de P( $\omega_s$ ), qui est la seule quantité intervenant dans le calcul du gain SMM,s'obtient à partir de la détermination de  $\rho_{a4}$  et  $\rho_{b4}$ .

En l'absence d'intéraction, la "molécule habillée" est dans l'état |1,n> et les cohérences sont nulles. Les termes d'ordre zéro sont les suivants :

$$r_{1a}^{0} = r_{1b}^{0} = 1$$

$$r_{a4}^{0} = r_{b4}^{0} = 0$$

$$\hat{\rho}_{ij}^{(0)} = 0 \quad \forall i \neq j$$
Les seuls termes d'ordre 1 sont
$$\hat{\rho}_{1a}^{(1)}(v) \quad \text{et} \quad \hat{\rho}_{1b}^{(1)}(v).$$

Les premiers termes qui apparaissent dans le développement de  $\hat{\rho}_{a4}$  et  $\hat{\rho}_{b4}$  et qui font intervenir le champ SMM sont de degré 3 (respectivement d'ordre 1 et 2 pour les champs SMM et IR).

$$\hat{\rho}_{a4}^{(3)}(v) = \frac{1}{\delta_{a4} + i\gamma} \left[ \cos\theta \left( \hat{\rho}_{14}^{(2)} x_{p}^{*} - r_{a4}^{(2)} x_{s}^{*} \right) + \sin\theta \hat{\rho}_{ab}^{(2)} x_{s}^{*} \right]$$

avec :

$$r_{a4}^{(2)}(v) = i\gamma^{-1} \cos\theta \left( \rho_{a1}^{(1)}(v) x_{p} - \rho_{1a}^{(1)}(v) x_{p}^{*} \right)$$

$$\hat{\rho}_{14}^{(2)}(\mathbf{v}) = \frac{\cos\theta}{\delta_{pa}} \hat{\rho}_{1a}^{(1)}(\mathbf{v}) + \mathbf{x}_{s}^{*}}{\delta_{pa}} - \frac{\sin\theta}{\delta_{pb}} \hat{\rho}_{1b}^{(1)}(\mathbf{v}) + \mathbf{x}_{s}^{*}}{\delta_{pb}} \hat{\rho}_{sb} - \mathbf{K}\mathbf{v} - i\gamma}$$

$$\hat{\rho}_{ab}^{(2)}(v) = \frac{\cos\theta \ \hat{\rho}_{1b}^{(1)}(v) \ x_{p}^{*}}{\delta_{ab} - i\gamma} - \frac{\sin\theta \ \hat{\rho}_{a1}^{(1)}(v) \ x_{p}}{\delta_{ab} - i\gamma}$$

$$\hat{\rho}_{1a}^{(1)}(v) = \frac{\cos\theta}{\delta_{pa} - Kv - i\gamma}$$

$$\hat{\rho}_{1b}^{(1)}(v) = \frac{-\sin\theta x_p r_{1b}^{0}}{\delta_{pb} - Kv - i\gamma}$$

De même :

$$\hat{\rho}_{b4}^{(3)}(v) = \frac{1}{\delta_{sb} + i\gamma} \left[ -\cos\theta \, \hat{\rho}_{ba}^{(2)} \, x_s^* + \sin\theta \, (r_{b4}^{(2)} \, x_s^* - \hat{\rho}_{14}^{(2)} \, x_p^*) \right]$$

avec :

$$r_{b4}^{(2)}(v) = -i\gamma^{-1}\sin\theta(\hat{\rho}_{b1}^{(1)}x_p - \hat{\rho}_{1b}^{(1)}x_p^*)$$

Pour obtenir  $\rho_{a4}^{\nu(3)}$  et  $\rho_{b4}^{\nu(3)}$  il reste à sommer par rapport à toutes les vitesses des molécules :

$$\hat{\rho}_{a4}^{(3)} = \begin{cases} +\infty \\ \hat{\rho}_{a4}^{(3)} (v) f(v) dv & \text{et} & \hat{\rho}_{b4}^{(3)} = \\ -\infty \end{cases} \\ -\infty \end{cases}$$

avec :

$$f(v) = \frac{1}{\sqrt{h\omega}} e^{-v^2/u^2} \qquad (u = vitesse \ la \ plus \ probable}$$
$$= \sqrt{\frac{2RT}{M}} \quad ) \qquad .$$

L'intégration peut se faire en introduisant la fonction de dispersion des plasmas :

$$Z(\theta) = \frac{iK}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-v^2/u^2}}{\theta - iKv} dv \quad (\theta = \text{paramètre complexe})$$

Cette fonction prend une forme simple dans certains cas particuliers. En posant  $\theta = \gamma + i \delta_p$ , dans les conditions où  $\left|\frac{\gamma}{Ku}\right| << 1$ , c'est à dire quand l'élargissement par choc est beaucoup plus petit que l'élargissement Doppler (limite de l'effet Doppler infini), on obtient une forme approchée de Z( $\theta$ ) :

$$Z(\theta) \approx e^{-\xi^{2}} \left[ i \sqrt{\pi} - 2 \right] \begin{cases} \xi \\ e^{-\xi^{2}} \\ e^{-\xi^{2}} \end{bmatrix} \text{ avec } \xi = \frac{\delta_{p}}{Ku}$$

Lorsque  $\delta_p$  << Ku si on ne garde que le terme d'ordre zéro du développement de l'exponentielle,  $Z(\theta)$  prend une forme particulièrement simple :

$$Z(\theta) \simeq \left[i\sqrt{\pi} - \frac{2\delta_p}{Ku}\right]$$

En utilisant ces relations, on obtient la forme de  $\rho_{a4}^{\nu(3)}$  et  $\rho_{b4}^{\nu(3)}$  dans le cas d'un effet Doppler infini :

Expression de 
$$r_{a4}^{(2)}$$
  
 $r_{a4}^{(2)} = \frac{\gamma^{-1} \cos \theta |x_D|^2}{\sqrt{\pi} u} \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\frac{1}{\theta_a^* + iKv} + \frac{1}{\theta_a - iKv}\right) e^{-v^2/u^2} dv$ 

$$\simeq - \frac{i\gamma^{-1}\cos\theta |\mathbf{x}_{p}|^{2}}{Ku} [Z(\theta_{a}) - Z^{*}(\theta_{a})] = \frac{2\gamma^{-1}\sqrt{\pi}}{Ku} |\mathbf{x}_{p}|^{2} \cos^{2}\theta$$

avec :  $\theta_a = \gamma + i\delta_{pa}$ 

=

$$\begin{aligned} & \sum_{\substack{\nu \in 2 \\ \rho_{ab}}} e^{\frac{\nu(2)}{\rho_{ab}}} = \frac{i |x_p|^2 \cos \theta \sin \theta}{\sqrt{\pi} u (\delta_{ab} - i\gamma)} \int_{-\infty}^{+\infty} \left( \frac{1}{\theta_b - iKv} + \frac{1}{\theta_a^* + iKv} \right) e^{-v^2/u^2} dv \end{aligned}$$

$$\frac{2 \sin \theta \cos \theta |\mathbf{x}_{p}|^{2}}{Ku (\delta_{ab} - i\gamma)} \left[ i \sqrt{\pi} - \frac{\delta_{ab}}{Ku} \right]$$

Epression de 
$$\overset{\vee(2)}{\overset{\rho_{14}}{}_{14}}$$
  
 $\overset{\vee(2)}{\overset{\rho_{14}}{}_{14}} = -\frac{x_p x_s^*}{\sqrt{n}u} \left( \frac{\cos^2 \theta}{(\theta_a - iKv)(\theta_a' - iKv)} + \frac{\sin^2 \theta}{(\theta_b - iKv)(\theta_b' - iKv)} \right) e^{-v^2/u^2} dv$ 

$$\simeq \frac{\cos^{2\theta} x_{p} x_{s}^{*}}{\delta_{sa} Ku} (Z(\theta_{a}') - Z(\theta_{a})) + \frac{\sin^{2\theta} x_{p} x_{s}^{*}}{\delta_{sb} Ku} (Z(\theta_{b}') - Z(\theta_{b}))$$

$$= \frac{2x_{p} x_{s}^{*}}{K^{2} u^{2}} \qquad \text{où} \qquad \theta_{a}' = \gamma + i(\delta_{p} a - \delta_{s} a)$$

Expression de 
$$r_{b4}^{(2)}$$

$$r_{b4}^{(2)} \approx 2\gamma^{-1} \frac{\sqrt{\pi}}{Ku} |x_p|^2 \sin^2 \theta$$

----

Expression de  $P_{a4}^{(3)}$  et  $P_{b4}^{(3)}$ 

Les expressions de  $\rho_{a4}^{\nu(3)}$  et  $\rho_{b4}^{\nu(3)}$  s'obtiennent ensuite immédiatement :

$$\sum_{a4}^{\nu(3)} = -\frac{2|x_p|^2 x_s^* \cos\theta}{Ku(\delta_{sa}^* + i\gamma)} \left[\frac{1}{Ku} - \gamma^{-1} \sqrt{\pi} \cos^2\theta + \frac{\sin^2\theta}{\delta_{ab}^* - i\gamma} (i\sqrt{\pi} - \frac{\delta_{ab}}{Ku})\right]$$

Soit, en négligeant  $\frac{1}{Ku}$  et  $\frac{\delta_{ab}}{Ku}$  petit devant 1 :

$$\hat{\rho}_{\hat{a}\hat{4}}^{(3)} = - \frac{2\sqrt{\pi} \cos \theta |x_p|^2 x_s^*}{K_u (\delta_{sa} + i\gamma)} [\gamma^{-1} \cos^2 \theta - i \frac{\sin^2 \theta}{\delta_{ab} - i\gamma}]$$

$$\hat{\rho}_{b4}^{(3)} = \frac{2\sqrt{\pi} \sin \theta |x_p|^2 x_s^*}{Ku (\delta_{sb} + i\gamma)} [\gamma^{-1} \sin^2 \theta + i \frac{\cos^2 \theta}{\delta_{ab} + i\gamma}]$$

 $P(\boldsymbol{\omega}_{_{\mathbf{S}}})$  — prend alors la forme :

$$P(\omega_{s}) = 2 R_{e} \left[ (\cos \theta \ \mu_{42} \ \overset{\circ}{\rho}_{a4} - \sin \theta \ \mu_{42} \ \overset{\circ}{\rho}_{b4}) \ e^{-i\omega_{st}} \right]$$

D'où l'on extrait la partie imaginaire de la susceptibilité diélectrique :

$$\chi''(\omega_{s}) = -\frac{2\sqrt{\pi}|x_{p}|^{2}|u_{42}|^{2}}{\pi \epsilon_{o} \kappa_{u}} \begin{cases} (\sin^{2}\theta \frac{(\delta_{ab}\delta_{sa} - \delta_{ab}^{2})}{\delta_{ab}^{2} + \gamma^{2}} + 1) \frac{\cos^{2}\theta}{\gamma^{2} + \delta_{sa}^{2}} \\ + (\cos^{2}\theta \frac{(-\delta_{ab}\delta_{sb} - \delta_{ab}^{2})}{\gamma^{2} + \delta_{ab}^{2}} + 1) \frac{\sin^{2}\theta}{\gamma^{2} + \delta_{sb}^{2}} \end{cases}$$

Dans cette expression :

$$\delta_{sa} = \delta_{s} - \frac{\delta_{ab}}{2} - \frac{\delta_{RF}}{2}$$
$$\delta_{sb} = \delta_{s} + \frac{\delta_{ab}}{2} - \frac{\delta_{RF}}{2}$$
$$\cos^{2}\theta = \frac{1}{2} - \frac{\delta_{RF}}{2\delta_{ab}}$$
$$\sin^{2}\theta = \frac{1}{2} + \frac{\delta_{RF}}{2\delta_{ab}}$$

En fonction de la fréquence SMM, on observe donc deux résonances dans l'expression de  $\chi''(\omega_s)$  l'une pour  $\delta_{sa} = 0$  et l'autre pour  $\delta_{sb} = 0$ . L'amplitude relative des signaux correspondants est  $\cos^2 \theta (\cos^2 \theta \delta_{ab}^2 + \gamma^{-2})$ et  $\sin^2 \theta (\sin^2 \theta \delta_{ab}^2 + \gamma^{-2})$ .

A la résonance RF ( $\theta = -\frac{\pi}{2}$ ) les deux quantités sont égales et on observe deux maxima d'égale amplitude.

Un calcul analogue effectué dans le cas où la résonance RF affecte le niveau final de l'émission SMM donne :

$$\chi''(\omega_{s}) = - \frac{2\sqrt{\pi}}{\pi_{\varepsilon_{o}}Ku} |\mu_{42}|^{2} |x_{p}|^{2} \left[\frac{\cos^{2}\theta}{\delta_{sa}^{2} + \gamma^{2}} + \frac{\sin^{2}\theta}{\delta_{sb}^{2} + \gamma^{2}}\right]$$

Cette dernière forme peut s'interpréter simplement en considérant que par suite de l'interaction RF, la molécule présente deux fréquences pour lesquelles l'émission est maximum ( $\delta_{sa} = 0$  et  $\delta_{sb} = 0$ ) et que les moments de transition correspondants sont  $\mu_{42}$ cos $\theta$  et  $\mu_{42}$ sin $\theta$ .

Ce traitement est complémentaire de celui fourni par les équations de population car s'il donne correctement les fréquences d'émission décalées par effet Autler-Townes, il nécèssiterait d'être développé jusqu'au cinquième ordre pour tenir compte des transferts de population dû au champ SMM. Ceci est particulièrement important lorsque la résonance RF affecte l'état final, car celui-ci n'est peuplé que par le transfert dû à ce champ. Le calcul effectué ici ne peut donc pas rendre compte même du signe de la variation du signal dans ce cas. III.4 Discussion

Dans les expériences à fréquence RF fixe, la susceptibilité présente deux maxima pour  $\delta_s = \frac{1}{2} \left( \delta_{RF} \pm \delta_{ab} \right)$ .

Nous avons pu vérifier que les maxima de l'émission SMM suivent la relation pour laquelle  $\chi$ " est maximum :

$$\omega_{\rm s} = \omega_{24} + \frac{1}{2} \left( \omega_{\rm RF} - \omega_{23} \right) + \left[ \frac{\left( \omega_{\rm RF} - \omega_{23} \right)}{4} + |x_{\rm RF}|^2 \right]^{\frac{1}{2}}$$

Les sous-niveaux M mis en jeu dans l'émission SMM ont des contributions différentes et expérimentalement on observe l'enveloppe de tous les signaux émis. La Figure IV-14 représente une comparaison de la position des maxima de l'émission SMM avec les valeurs calculées à partir de la relation précédente en prenant

$$\frac{\mu E_{RF}}{2h} = 600 \text{ kHz}$$

considérée comme la valeur moyenne associée aux composantes M contribuant au signal.



Dans les expériences à fréquence RF balayée, nous avons mis en évidence expérimentalement une asymétrie du signal qui garde le même sens lorsque la fréquence SMM varie point par point de part et d'autre de la résonance.

La forme de  $\chi$ " obtenue plus haut est par contre parfaitement symétrique à la résonance exacte ( $\delta_s = 0$ ). Elle devient asymétrique lorsque  $\delta_s \neq 0$  et cette asymétrie change de sens avec le signe de  $\delta_s$ . Ce désaccord théorie-expérience pourrait s'expliquer soit par le fait que le calcul de perturbation n'a été effectué qu'au troisième ordre en fonction des deux champs, soit par une discrimination par le laser des effets de dispersion au voisinage de la résonance.

#### IV - UTILISATION DE LA DOUBLE RESONANCE

#### Considérons à nouveau la figure IV-8 :

le laser à  $CO_2$  assure le pompage des molécules de l'état fondamental vers le niveau (6)  $7_{4,3}$  pour engendrer l'émission (6)  $7_{4,3} \rightarrow (6) 6_{4,2}$ . Le champ RF est à l'origine du transfert d'une partie de cette population vers le niveau (6)  $7_{4,4}$  créant ainsi une inversion de population entre les niveaux (6)  $7_{4,4}$  - (6)  $6_{4,3}$ .

En faisant varier la longueur de cavité (augmentation de la longueur de cavité d'environ 40 µm) correspondant à une diminution de la fréquence d'accord de 13 MHz ( $\Delta v \approx -0.3 \Delta L$  MHz avec  $\Delta L$  en µm), une nouvelle émission a été observée en présence d'un fort champ RF. La mesure de sa fréquence par hétérodynage confirme qu'il s'agit bien d'une émission nouvelle que l'on peut attribuer à la transition (6)  $7_{4.4} \div (6) 6_{4.3}$ .

Dans nos conditions expérimentales, l'intensité de cette émission croit avec la puissance RF indiquant que la limite de saturation n'est pas atteinte exceptée à des pressions inférieures à 7 mT. En fait, cette émission d'abord observée en présence de champ RF a été retrouvée en absence de champ additionnel mais les conditions de pression sont

alors très critiques (10 mT si faible que ce mode a été considéré dans un premier examen de l'interférogramme de la cavité comme un mode transverse d'ordre supérieur de l'émission la plus intense : en effet la différence des longueurs d'onde des deux émissions est inférieure aux erreurs expérimentales.

Par ailleurs, il est possible de régler la longueur de cavité pour faire osciller le laser simultanément sur les deux fréquences correspondant à deux modes transverses différents en choisissant le mode  $\text{TEM}_{OO}$  pour l'émission la plus faible et un mode moins intense pour l'émission la plus forte. A l'aide d'un champ RF, on peut alors "doser" l'émission sur l'une ou l'autre de ces émissions.

Un exemple de cet effet est illustré sur la figure IV-15 qui représente le signal de battement de la fréquence des émissions SMM avec l'harmonique 6 de la fréquence d'un klystron :

- en l'absence de champ RF : seule l'émission

(6)  $7_{4,3} \rightarrow$  (6)  $6_{4,2}$  apparaît (a)

- en présence de champ RF : les deux émissions apparaissent simultanément (b).

- Quand le champ RF devient saturant l'émission

(6)  $7_{4,3} \rightarrow$  (6)  $6_{4,2}$  disparaît (c).





Figure IV-15 : Photographie de l'oscillogramme montrant le signal de battement détecté de l'émission SMM avec l'harmonique 6 de la fréquence d'un klystron

- (a) sans champ RF: émission (6)7<sub>4,3</sub> + (6)6<sub>4,2</sub>
- (b) Avec champ RF : émissions  $(6)_{4,3} \rightarrow (6)_{4,2}$  $(6)_{4,4} \rightarrow (6)_{6,3}$
- (c) En présence d'un fort champ RF, l'émission (a) disparaît.

L'examen comparatif du contour de mode de l'émission (6)  $7_{4,4} + (6) 6_{4,3}$ en présence de champ RF intense confirme bien le lien étroit entre les deux émissions. Il montre un décalage de type Autler - Townes inversé par rapport au cas étudié précédemment (Figure IV-16).



(P = 10 mT, Puissance RF  $\sim$  25 W, Puissance IR  $\sim$  10 W)

Signalons enfin que lorsque le champ RF est balayé en fréquence au voisinage de 17 MHz, les effets observés sont de signes opposés. La figure IV-17 permet la comparaison des signaux détectés pour les deux émissions.



A puissance RF élevée, les signaux ont des formes analogues, par contre, par suite de la diminution du gain à puissance RF plus faible, le laser n'oscille alors sur la "nouvelle émission" que lorsque le champ RF est résonnant et on observe un signal dont la forme s'apparente à une lorentzienne tronquée.

### Conclusion : autres utilisations

Les expériences de double résonance permettent la vérification des identifications obtenues par calcul des niveaux d'énergie, néanmoins, ces expériences ne peuvent être interprétées que si une solution suffisamment sûre est obtenue à partir du calcul des niveaux d'énergie.

L'utilisation d'un champ additionnel permet également la commutation rapide de la fréquence du laser ainsi que la modulation d'amplitude de la puissance de sortie. En faisant osciller le laser simultanément sur les deux fréquences, on assiste à des effets de compétition entre modes que l'on peut doser en favorisant l'une ou l'autre des deux émissions par pompage RF.



. .

.

·

.

Conclusion

Cette étude nous a conduits à la construction et à la mise au point d'un laser submillimétrique optiquement pompé par un laser à CO2. L'utilisation d'une cavité semi-confocale de type Pérot-Fabry nous a permis d'obtenir avec le même dispositif des émissions dans un large domaine de longueurs d'onde.

Nous avons montré que les substitutions isotopiques deutérées du formaldéhyde, le trioxane, les substitutions deutérées et en  $^{13}$ C de l'acide formique peuvent engendrer des émissions submillimétriques lorsqu'elles sont pompées par un laser à CO<sub>2</sub>. Nous avons ainsi relevé pour ces molécules entre 50 µm et 2 mm environ 120 émissions.

La métrologie submillimétrique mise en place nous a permis de mesurer un certain nombre des émissions observées jusqu'à une fréquence de 1500 GHz avec une erreur inférieure ou égale à 1 MHz.

Au début de ce travail, les seules émissions identifiées concernaient presque toujours les toupies symétriques. Nous avons étendu l'étude au cas plus complexe des toupies asymétriques et à une toupie symétrique possédant un grand nombre d'états fondamentaux de vibration. Ceci a permis, suivant les cas, la détermination ou l'amélioration des valeurs de l'énergie de vibration et des paramètres rotationnels des états excités mis en jeu dans le processus laser.

Ce travail a été rendu parfois particulièrement délicat par le manque de données infrarouges suffisamment précises et la difficulté de localiser l'état vibrationnel concerné par l'émission laser. En effet, bien que la précision relative des mesures de fréquence soit voisine de celle de la spectroscopie hertzienne, les informations acquises sont souvent trop parcellaires et ne sont utilisables que si des études parallèles et complémentaires sont effectuées dans les domaines IR, microonde et radiofréquence.

L'identification des émissions submillimétriques étant basée essentiellement sur des calculs de niveaux d'énergie, les expériences de double résonance à l'intérieur de la cavité du laser submillimétrique nous ont permis d'assurer une vérification expérimentale de certaines des attributions.

Ces expériences sont à notre connaissance les premières à avoir été réalisées avec un laser submillimétrique. Lorsque le champ additionnel résonnant avec des transitions de dédoublement K des molécules placées dans l'enceinte du laser est peu intense, un modèle rudimentaire ne mettant en jeu que des transferts de population nous a permis de déterminer l'ordre de grandeur et le signe de variation

de la puissance laser émise.

En présence d'un champ RF de forte intensité, un dédoublement de type Autler-Townes induit par le champ additionnel a été observé sur l'émission SMM du laser à  $D_2CO$ .

Enfin, nous avons montré que l'utilisation d'un champ additionnel pouvait permettre la génération de nouvelles émissions, la commutation rapide de la fréquence du laser et la modulation d'amplitude de la puissance de sortie.

Dans le laboratoire, nous nous sommes limités provisoirement à l'utilisation des données fournies par le laser sur son milieu moléculaire, un projet est actuellement en cours pour l'utilisation du laser comme source pour des études spectroscopiques utilisant l'effet stark.

Nous envisageons également d'utiliser le laser submillimétrique comme élément d'une source accordable en fréquence en produisant les bandes latérales de l'émission par mélange du rayonnement avec celui d'une source balayable en fréquence. Ce projet nécessite de construire un laser submillimétrique ("guide d'onde") délivrant une puissance plus importante que celui dont nous disposons actuellement, et de stabiliser la fréquence du laser de pompe.

Enfin, d'autres expériences sont actuellement en cours ou en projet pour mieux comprendre le fonctionnement de ces lasers :

- La mise en évidence et l'étude de la décroissance de l'émission en fonction du temps à l'application du pompage infrarouge continu.

- La surveillance du milieu laser à l'aide d'une sonde microonde ou infrarouge pour étudier les transferts de population induits par le champ de pompe et les collisions moléculaires.

*Α η η Ε Χ Ε* 

.

\*

•

### ANNEXE 1

H <sub>a</sub>		Н	K
H <sub>11</sub>	$h_{11}^{(1)} - h_{-11}^{(1)}$	$h_{11}^{(2)} - h_{-11}^{(2)} + \Delta$	
<sup>н</sup> кк	h ( 1 ) K K	h (2) KK + Δ	2 < K < J
Н <sub>К-2,К</sub>	h ( 1 ) K - 2 , K	h (2) K – 2, K	3 < K < J
H <sub>J+1,J+1</sub>	$h_{00}^{(2)} + \Delta$	h (1) 00	
H J+2,J+2	$h_{11}^{(2)} + h_{-11}^{(2)} + \Delta$	$h_{11}^{(1)} + h_{-11}^{(1)}$	
H J+K+1,J+K+1	$h_{KK}^{(2)} + \Delta$	(1) Н К К	2 & K & J
H J+1,J+3	$\sqrt{2} h_{02}^{(2)}$	$\sqrt{2} h_{02}^{(1)}$	
H J+K-1,J+K+1	h (2) K-2,K	h (1) K - 2, K	3 & K & J
H 1,J+1	-(b+a) / J(J+1)	$(b-a)\sqrt{J(J+1)}$	
H <sub>2,J+1</sub>	$F_{bc}$ $\sqrt{J(J+1)}$ $f_1$	$F_{bc} \sqrt{J(J+1)} f_1$	
H <sub>1,J+2</sub>	G <sub>a</sub> - J(J+1) F <sub>bc</sub> /2	-(G <sub>a</sub> + J(J+1) F <sub>bc</sub> /2	
Н К,Ј+К+1	(-1) <sup>K+1</sup> G <sub>a</sub> K	(-1) <sup>К</sup> G <sub>а</sub> к	2 < K < J
H K-1,J+K+1	(b-(2K-1)a) f <sub>K-1</sub>	(-b-(2K-1)a)f K-1	2 < K < J
Н К, J+К	(-b-(2K-1)a) f K-1	(b-(2K-1)a f <sub>K-1</sub>	2 < K 🗲 J
H K-2,J+K+1	$(-1)^{K+1}F_{bc}f_{K-2}f_{K-1}$	$(-1)^{K+1} F_{bc} f_{K-2} f_{K-1}$	3 ≼ K < J
H K,J+K-1	$(-1)^{K}F_{bc} f_{K-2}f_{K-1}$	$(-1)^{K}F_{bc}f_{K-2}f_{K-1}$	3 < K < J

ELEMENTS DE MATRICE DU HAMILTONIEN DE ROTATION VIBRATION DANS LE CAS D'UNE RESONANCE DE CORTOLIS (MOLECULES DE TYPE Ca) (diaprès C. Steenberkeliera) [S c]

a =  $F_{ac}/\sqrt{2}$  b =  $G_{b}/\sqrt{2}$  f<sub>K</sub> =  $\sqrt{(J(J+1) - K(K+1))/2}$
$$h_{KK} = (B+C) J(J+1)/2 + (A - (B+C)/2) K^{2} - \Delta_{J} J^{2} (J+1)^{2} - \Delta_{JK} J(J+1) K^{2}$$
$$- \Delta_{K} K^{4} + H_{J} J^{3} (J+1)^{3} + H_{JK} J^{2} (J+1)^{2} K^{2} + H_{KJ} J(J+1) K^{4} + H_{K} K^{6}$$

$$h_{K-2,K} = - f_{K-2} f_{K-1} \left\{ \frac{B-C}{2} - 2 \delta_J J(J+1) - \delta_K \left[ (K-2)^2 + K^2 \right] \right.$$

$$+ 2 h_J J^2 (J+1)^2 + h_{JK} J(J+1) \left[ (K-2)^2 + K^2 \right] + h_K \left[ (K-2)^4 + K^4 \right] \right\}$$

Remarque

$$\mathbf{a} = \mathbf{b} = 0$$
 pour  $\mathbf{D}_2 \mathbf{C} \mathbf{0}$ 

Pour chaque valeur de J, il apparaît deux matrices  $\rm H_{a}$  et  $\rm H_{b}$  réelles symétriques de rang (2 J + 1) [S 5] :

 ${\rm H}_{\rm a}$  correspond aux niveaux caractérisés par

$$K_{+1}^{(1)} + J \text{ impair}$$
$$K_{+1}^{(2)} + J \text{ pair}$$

H<sub>b</sub> correspond aux niveaux caractérisés par

$$K_{+1}^{(1)} + J$$
 pair  
 $K_{+1}^{(2)} + J$  impair.



Bibliographie

**A** 1 R.L. Abrams, I.E.E.E. J. Quant. Electron., <u>Vol. QE</u>8 n 11, 838, (1972)

- 2 M. Allegrini, J.W.C. Johns et A.R.W. Mc Kellar, Can. J. Phys., <u>56</u>, 859, (1978
- **B**<sub>1</sub> W.S. Benedict, Appl. Phys. Lett., <u>12</u>, n 5, 170 (1968)
  - 2 W.S. Benedict, M.A. Pollack et W.J. Tombuson, I.E.E.E. J. Quant. Electron., Vol. QE 2, n 2, 108, (1969)
  - 3 P. Belland, A.I. Ciura et L.B. Whitbourn, Opt. Commun. <u>11</u>, n 1, 21, (1974)
  - 4 F. Zernike et P.R. Berman, Phys. Rev. Lett. <u>15</u>, 999, (1965)
  - 5 T.K. Gustafson et T.J. Bridges, Appl. Phys. Lett. 25, 56, (1974)

6 D. Bićanic, Ph D - Nimègue (1978)

- 7 F. Brown, E. Silver, C.E. Chase, K.J. Button et B. Lax, I.E.E.E. J. Quant. Electron., Vol QE 8, n 6, 499, (1972)
- 8 F. Brown, P.D. Hislop et S.R. Kronheim, Appl. Phys. Lett. 28,n11, 654, (1976)
- 9 D.R. Cohn, T. Fuse, K.J. Button, B. Lax et Z. Drozdowicz, Appl. Phys. Lett., <u>27</u>, n 5, 280, (1975)
- 10 I.R. Izatt, B.L. Bean et G.F. Caudle, Opt. Commun, 14, n 4, 385, (1975)
- 11 Z. Drozdowicz, P. Woskoboinikov, K.Isobe, D.R. Cohn, R.J. Temkin, K.J. Button et J. Waldman, I.E.E.E. J. Quant. Electron., <u>Vol QE13</u>, n 6, 413, (1977)
- 12 P. Belland, D. Véron et L.B. Whitbourn, Appl. Opt. 15, n 12, 3047, (1976)
- 13 F. Brown, S.R. Horman, A. Palevsky et K.J. Button, Opt. Commun., <u>2</u>, n 1, 28, (1973)
- 14 H.J.A. Bluyssen, R.E. McIntosh, A.F. Van Etteger et P. Wyder, I.E.E.E. J. Quant. Electron., <u>Vol QE 11</u>, n 7, 341, (1975)
- 15 F. Brown, S. Kronheim et E. Silver, Appl. Phys. Lett., 25, n 7, 394, (1974)
- 16 F. Brown, P.D. Hislop et J.O. Tarpinian, I.E.E.E. J. Quant. Electron., <u>Vol. QE 13</u>, n 6, 445, (1977)
- 17 S.M. Wolfe, K.J. Button, J. Waldman et D.R. Cohn, Appl. Opt. <u>15</u>, n 11, 2645, (1976)
- 18 T. Ulrich, T.J. Bridges et M.A. Pollack, Appl. Opt., 9, n 11, 2511, (1970)

19 R. Beck, W. Englisch et K. Gürs, Springer Verlag. Series in optical sciences, New-Ycrk (1978)

20 B.L. Bean et S. Perkowitz, Opt. Lett., 1, n 6, 202, (1977)

21 T.J. Bridges, E.G. Burckhardt et P.W. Smith, Appl. Phys. Lett., <u>20</u>, n 10, 403, (1972)

22 G.D. Boyd et J.P. Gordon, Bell. Syst. Techn. J., 40, 489, (1961)

23 E.J. Becklake, C.D. Payne et B.E. Prewer, J. Phys. D : Appl. Phys., 473, (1970)

24 T.G. Blaney, J. Phys. E : Scient. Inst., 4, 945, (1971)

25 N.R. Cross et T.G. Blaney, J. Phys. E : Scient. Inst., 10, 146, (1977)

26 A. Barbe, C. Secroun, P. Jouve, N. Monnanteuil, J.C. Depannemaecker, B. Dutérag J. Bellet et P. Pinson , J. Mol. Spectrosc., 64, 343, (1977)

27 P.R. Berman, J.M. Lévy et R.G. Brewer, Phys. Rev. A, <u>11</u>, 1668, (1975)

28 A. Barbe, C. Secroun, P. Marché, P. Jouve et A. Goldman, Sixième Colloque sur la Spectroscopie moléculaire à haute résolution, Tours 1979

29 R.G. Brewer et E.L. Hahn, Phys. Rev A II, 1641, (1975)

J.C. Hassler et P.D. Coleman, Appl. Phys. Lett., <u>14</u>, n 4, 135, (1969)
P.D. Coleman, I.E.E.E. J. Quant. Electron., <u>Vol. QE 9</u>, n 1, 130, (1973)
P.D. Coleman, J. Opt. Soc. Am., <u>67</u>, n 7, 894, (1977)
T.Y. Chang et C. Lin, J. Opt. Soc. Am., <u>66</u>, n 4, <u>362</u>, (1976)
T.Y. Chang, I.E.E.E., Trans. on Micro and Techn., <u>Vol. MTT22</u>, n 12, 983,(1974)

- 6 T.A. Detemple, T.K. Plant et P.D. Coleman, Appl. Phys. Lett., <u>22</u>, n 12, 644, (1973)
- 7 T.K. Plant, L.A. Newman, E.J. Danielewicz, T.A. Detemple et P.D. Coleman, I.E.E.E., Trans. on Micro and Techn., Vol. MTT22, 988, (1974)
- 8 T. Y. Chang, I.E.E.E., J. Quant. Electron., Vol. QE 13, n 12, 937, (1977)
- 9 T.Y. Chang, T.C. Damen, V.T. Nguyen, J.D. McGee et T.J. Bridges, Appl. Phys. Lett., <u>32</u>, 10, (1978)
- 10 P.C. Claspy et K.P. Koo, I.E.E.E., J. Quant. Electron., <u>Vol.QE 12</u>, n 10, 647, (1976)
- 11 T.Y. Chang, T.J. Bridges et E.G. Burckhardt, Appl. Phys., <u>17</u>, n 6, 249, (1970)
- 12 T.Y. Chang et J.D. McGee , I.E.E.E., J. Quant. Electron., <u>Vol. QE 12</u>, n 1, 62, (1976)
- 13 T.Y. Chang et T.J. Bridges, Opt. Commun., <u>1</u>, n 9, 423, (1970)
- 14 T.Y. Chang et J.D. McGee, Appl. Phys. Lett., 19, n 4, 103, (1971)
- 15 T.Y. Chang, T.J. Bridges et E.G. Burckhardt, Appl. Phys. Lett., <u>17</u>, n 9, 357, (1970)
- 16 E.J. Danielewicz et P.D. Coleman, I.E.E.E., J. Quant. Electron., <u>Vol. QE 13</u>, n 6, 485, (1977)
- 17 D. Coffey, C. Yamada et E. Hirota, J. Mol. Spectrosc., 64, 98, (1977)
- 18 J. M. Colmont, J. Mol. Struct., <u>63</u>, n 1, 145, (1980)
- 19 J.M. Colmont, J. Mol. Struct., <u>62</u>, n 1, 85, (1980)
- 20 J.M. Colmont, J. Mol. Spectros., 80, 166, (1980)

21 J.M. Colmont, Thèse de Doctorat d'Etat, Lille (1978)

22 L.W. Casperon, I.E.E.E. J. Quant. Electron., Vol. QE10, 629, (1974)

**U**<sub>1</sub> J.J. Degnan, Appl. Phys., <u>11</u>, 1, (1976)

- 2 J.J. Degnan et D.R. Hall, I.E.E.E., J. Quant. Electron., Vol. QE 9, 901, (197
- 3 L.D. Fesenko et S.F. Dyubko, Sov. J. Quant. Electron., <u>6</u>, n 7, 839, (1976)
- 4 B.F.J. Zuidberg et A. Dymanus, Appl. Phys., 16, 375, (1978)
- 5 S.F. Dyubko, Sov. Phys. Tech. Phys., <u>18</u>, n 8, 1121, (1974)
- 6 S.F. Dyubko, A. Svich et L.D. Fesenko, Sov. Phys. Tech. Phys., <u>20</u>, n 11, 1536, (1976)
- 7 S.F. Dyubko et L.D. Fesenko 3rd International Conference on Submillimeter waves and their application, Guildford U.K. (1978)
- 8 G. Duxbury et H. Herman, J. Phys. B : Atom. Molec. Phys., 11, n 5, 935, (1978)
- 9 S.F. Dyubko, L.D. Fesenko et O.I. Baskakov, Sov. J. Quant. Electron., 7, n 7, 859, (1977)
- 10 S.F. Dyubko, V.A. Svich et L.D. Fesenko, Sov. J. Quant. Electron., <u>3</u>, n 5, 44 (1974)
- 11 G. Duxbury et H. Herman, J. Phys. E. Sci. Instrum., <u>11</u>, 419, (1978)
- 12 D. Dangoisse, A. Deldalle, J.P. Splingard et J. Bellet, C.R. Acad. Sci. Paris 283 série B, 115, (1976)
- 13 A. Deldalle, D. Dangoisse, J.P. Splingard et J. Bellet, Opt. Commun, <u>22</u>, 333. (1977)

- 14 Y.S. Domniu, W.M. Tatarenkov et P.S. Shumyatskü, Sov. J. Quant. Electron., <u>4</u>, n 3, 401, (1974)
- 15 S.F. Dyubko, V.A. Svich et L.D. Fesenko, Opt. Spectrosc., <u>37</u>, n 1, 118, (1974)
- 16 M.V. Moskienko et S.F. Dyubko, Radiofizika, <u>21</u>, n 7, 951, (1978)
- 17 S.F. Dyubko, J. E.T.P. Lett., <u>16</u>, n 11, 418, (1972)
- 18 S.F. Dyubko, J. Appl. Spectrosc., 20, n 4, 546, (1974)
- 19 D. Dangoisse, B. Dutérage et P. Glorieux, I.E.E.E. J. Quant. Electron., Vol. QE 16, n 3, 296 (1980)
- 20 D. Dangoisse, A. Deldalle, J.P. Splingard et J. Bellet, I.E.E.E. J. Quant. Electron., Vol. QE 13, n 9, 730, (1977)
- 21 J. Dépret, Thèse de 3e cycle, Lille (1979)
- 22 B.F.J. Zuidberg et A. Dymanus, Appl. Phys. Lett., 29, n 10, 643, (1976)
- 23 D. Decoster et J. Depret, M.C.L.C. Lett., 56, n 5, 151,(1980)
- 24 J.C. Deroche et C. Betrencourt-Stirnemann, Molecular Physics, 32, 921, (1976)
- 25 G. Duxbury et H. Herman, Infr. Phys., <u>18</u>, 461, (1978)
- 26 O.I. Baskakov, S.F. Dyubko, M.V. Moskienko et L.D. Fesenko, Sov. J. Quant. Electron., 7, n 4, 445, (1977)
- 27 D. Dangoisse, E. Willemot, A. Deldalle et J. Bellet, Opt. Commun., <u>28</u>, n 1, 111, (1979)

28 B. Dutérage-Maillard, Thèse de 3e cycle, Lille (1972)

- 29 S.F. Dyubko, A.V. Svich et L.D. Fesenko, Sov. Phys. Tech. Phys., <u>20</u>, 1536, (1976)
- 30 D. Dangoisse, A. Deldalle et P. Glorieux, J. Chem. Phys., <u>69</u>, 5201, (1978)
- 31 J.C. Deroche et P. Pinson , Sixième Colloque sur la Spectroscopie moléculair à haute résolution, Tours 1979
- 32 J.C. Deroche, J. Kauppinen et E. Kyrö, J. Mol. Spectrosc., 78, 379, (1979)
- 33 D. Dangoisse, E. Willemot et J. Bellet, J. Mol. Spectrosc., 75, 474, (1979)
- 34 D. Dangoisse, E. Willemot et J. Bellet, J. Mol. Spectrosc., 71, 414, (1978)
- 35 J.C. Depannemaecker, B. Dutérage et J. Bellet, J.Q.S.R.T., 17, 519, (1977)
- 36 D. Dangoisse et P. Glorieux, Opt. Commun. Vol. 32, n 2, 246, (1980)
- 37 W.W. Duley, Academic Press, New-York, San Fransisco, London (1976)

38 J.C. Deroche, J. Mol. Spectrosc., <u>69</u>, 19, (1978)

- E 1 D.E. Evans, L.E. Sharp, B.W. James et W.A. Peebles, Appl. Phys. Lett., <u>26</u>, n 11, 630, (1975)
  - 2 K.M. Evenson, D.A. Jennings, F.R. Petersen, J.A. Mucha, J.J. Jimenez, R.M. Charlton et C.J. Howard, I.E.E.E., J. Quant. Electron, <u>Vol. QE 13</u>, n 6, 442, (1977)
  - 3 D.E. Evans, L.E. Sharp, W.A. Peebles et G. Taylor, I.E.E.E., J. Quant. Elect: Vol. QE 13, n 2, 54, (1977)

- 4 G.J. Ernst et W.J. Witteman, I.E.E.E., J. Quant. Electron., <u>Vol. QE 9</u>, n 9, 911, (1973)
- 5 L.M. Matarraseet K.M. Evenson, Appl. Phys. Lett., 17, n 1, 8, (1970)

6 K.M. Evenson, J.S. Wells, L.M. Matarraseet L.B. Elwell, Appl. Phys. Lett., <u>16</u>, n 4, 159, (1970)

7 C. Eckart, Phys. Rev., <u>47</u>, 552, (1935)

- F1 N. Skribanowitz, I.P. Herman, J.C. McGillivray et M.S. Feld, Phys. Rev. Lett., <u>30</u>, n 8, 309, (1973)
  - 2 W.E. Barch, H.R. Fetterman et H.R. Schlossberg, Opt. Commun., <u>15</u>, n 2, 358, (1975)
  - 3 H.R. Schlossberg et H.R. Fetterman, Appl. Phys. Lett., <u>26</u>, n 6, 316, (1975)
  - 4 D. Seligson, M. Ducloy, J.R. Leite, A. Sanchez et M.S. Feld, I.E.E.E.,J. Quant. Electron., Vol. QE 13, n 6, 469, (1977)
  - 5 H.R. Fetterman, H.R. Schlossberg et J. Waldman, Opt. Commun., <u>6</u>, n 2, 156, (1972)
  - 6 H.R. Fetterman, H.R. Schlossberg et C.D. Parker, Appl. Phys. Lett., <u>23</u>, n 12, 684, (1973)
  - 7 H.R. Fetterman, H.R. Schlossberg et J. Waldman, Laser Focus, 8, 42, (1972)
  - 8 H.R. Fetterman, B.J. Clifton, P.E. Tannenwald et C.D. Parker, Appl. Phys. Lett., <u>24</u>, n 2, 70, (1974)
  - 9 M. Redon, C. Gastaud et M. Fourier, I.E.E.E., J. Quant. Electron., <u>Vol. QE 15</u>, n 6, 412 (1979) et Opt. Commun., Vol. 30, n 1, 95 (1979)

- 10 W.A.M. Blumberg, H.R. Fetterman et D.D. Peck, Appl. Phys. Lett., 35 (8), 582, (1979)
- **5** 1 W. Gordy, Phys. Rev., <u>135</u> A, 295, (1964)
  - 2 H.M. Rutt et J.M. Green, Opt. Commun., <u>26</u>,n3, 422, (1978)
  - 3 V. Corcoran, R.E. Cupp et J.J. Gallagher, I.E.E.E., J. Quant. Electron., <u>Vol. QE 5</u>, 424, (1969)
  - 4 G. Graner, Opt. Commun, <u>14</u>, n 1, 67, (1975)
  - 5 J.J. Gallagher, M.D. Blue, B. Bean et S. Perkowitz, Infr. Phys., 17, 43, (197
  - 6 P. Glorieux et G.W. Hills, J. Mol. Spectrosc., 70, 459, (1978)
- **H** 1 Y. Horiuchi et A. Murai, I.E.E.E. J. Quant. Electron., <u>Vol. QE 12</u>, n 9, 547, (1976)
  - 2 D.T. Hodges et J.R. Tucker, Appl. Phys. Lett., 27, n 12, 667, (1975)
  - 3 D.T. Hodges, Infr. Phys., 18, n 5/6, 375, (1978)
  - 4 J.O. Henningsen et H.G. Jensen, I.E.E.E. J. Quant. Electron., <u>Vol. QE 11</u>, n 6, 248, (1975)
  - 5 R.G. Harrison et F.A. Al. Watban, Opt. Commun., 20, n 2, 225, (1977)
  - 6 D.T. Hodges, J.R. Tucker et T.S. Hartwick, Infr. Phys., 16, 175, (1976)
  - 7 D.T. Hodges, F.B. Foote et R.D. Reel, Appl. Phys. Lett., 29, n 10, 662, (1976

- 8 D.T. Hodges et T.S. Hartwick, Appl. Phys. Lett., 23, n 5, 252, (1973)
- 9 D.T. Hodges , non publié
- 10 D.T. Hodges, F.B. Foote et R.D. Reel, I.E.E.E. J. Quant. Electron., <u>Vol. QE 13</u> n 6, 491, (1977)
- 11 D.T. Hodges, R.D. Reel et D.H. Barker, I.E.E.E. J. Quant. Electron., Vol. QE 9, 1159, (1973)
- 12 J. Houriez, Thèse de 3e cycle, Lille (1972)
- 13 J.O. Henningsen, I.E.E.E. J. Quant. Electron., Vol. QE 13, n 6, 435, (1977)
- 14 J.O. Henningsenet J.C. Petersen, Infr. Phys., 18, n 5/6, 475, (1978)
- 15 L.O. Hocker, Opt. Commun., 10, n 2, 157, (1974)
- 16 E. Bjarnov et W.H. Hocking, Z. Naturforsch, 33 a, 610, (1978)
- 17 C. Hisatsune et J. Heiklen, Can. J. Spectrosc., 18, 135, (1973)
- A. Javan, W.R. Bennett.Jr et D.R. Herriott, Phys. Rev. Lett., 6, 106, (1961)
  - 2 A. Sanchez, S.K. Singh et A. Javan, Appl. Phys. Lett., 21, 240, (1979)
  - 3 N. Skribanowitz, I.P. Herman, R.M. Osgood.Jr, M.S. Feld et A. Javan, Appl. Phys. Lett., <u>20</u>,n11, 428, (1972)
  - 4 P. Woskoboinikov et W.C. Jennings, I.E.E.E. J. Quant. Electron., <u>Vol. QE 12</u>, n 10, 613, (1976)

- 5 M.S. Tobin et R.E. Jensen, I.E.E.E. J. Quant. Electron., <u>Vol. QE 13</u>, n 6, 481, (1977)
- 6 D.A. Jennings, K.M. Evenson et J.J. Jimenez, I.E.E.E. J. Quant. Electron., Vol. QE 11, n 8, 637, (1975)
- 7 R.E.Jensen et M.S. Tobin, Appl. Phys. Lett., 20, n 12, 508, (1972)
- 8 F. Keilmann, R.L. Sheffield, J.R. R. Leite, M.S. Feld et A. Javan, Appl. Phys. Lett., <u>26</u>, n 1, 19, (1975)
- 9 V.A. Job, V. Sethuraman et K.K. Innes, J. Mol. Spectrosc., <u>30</u>, 365, (1969)
- 10 A. Javan, Phys. Rev., <u>107</u>, 1579, (1957)

K 1 A.F. Krupnov et A.V. Burenin, Molecular Spectroscopy : modern research Vol. 2 p. 93, Acad. Press, New-York-San Fransisco-London (1976), A.F. Krupnov, Modern Aspects of microwave spectroscopy, p. 217, Acad. Press, London, New-York, Toronto, Sydney, San Fransisco (1979)

- 2 A.B. Kolchenko et S.G. Rautian, Sov. Phys. J.E.T.P., 27, n 3, 511, (1968)
- 3 G.A. Koepf, I.E.E.E. J. Quant. Electron., <u>Vol. QE 13</u>, n 9, 732, (1977)
- 4 F.K. Kneubühl, J. Opt. Soc. Am., <u>67</u>, n 7, 959, (1977)
- 5 G.A. Koepf et N. McAvoy, I.E.E.E. J. Quant. Electron., <u>Vol. QE 13</u>, n 6, 418, (1977)
- 6 T.G. Blaney, D.J.E. Knight et E.K. Murray. Lloyd, Opt. Commun, <u>25</u>, n 2, 176, (1978)

- 7 S. Kon, E. Hagiwara, T. Yano et H. Hirose, Jap. J. Appl. Phys., <u>14</u>, n 5, 731, (1975)
- 8 D.J.E. Knight, Liste de fréquences d'émissions de lasers optiquement pompés (Mars 1979)
- 9 H. Kogelnik et T. Li, Proc. I.E.E., <u>54</u>, n 10, 1312, (1966)
- 10 G.D. Boyd et H. Kogelnik, Bell. Syst. Tech. J., <u>41</u>, 1347, (1962)
- 11 H. Kogelnik, Bell. Syst. Tech. J., 4, 1562, (1965)
- 12 J.P. Gordon et H. Kogelnik, Bell. Syst. Tech., <u>43</u>, n 6, 2873, (1964)
- 13 L. Kancheva et D. Pushkarov, J. Phys. B : Atom. Mol. Phys., 13, 241, (1980)
- 1 A.G. Fox et T. Li; I.E.E.E. J. Quant. Electron., Vol. QE 2, 11, (1966)
  - 2 K.S. Lipton et J.P. Nicolson, I.E.E.E. J. Quant. Electron., <u>Vol. QE 13</u>, n 10, 811, (1977)
  - 3 M. Lyszyck, Thèse de 3e cycle, Lille, (1977)
  - 4 A.G. Fox et T. Li, Bell. Syst. Tech. J., <u>40</u>, 453, (1961)
  - 5 A.G. Fox et T. Li, Proc. I.E.E.E., <u>51</u>, 80, (1963)
  - 6 A.G. Fox et T. Li, Bell. Syst. Tech. J., <u>51</u>, 80, (1963)
  - 7 T. Li, Bell. Syst. Tech. J., 44, 917, (1965)

- 8 J.M. Lourtioz, R. Adde, D. Bouchon et J. Pontnau, Revue de Physique Appliquée <u>14</u>, 323, (1979)
- 9 J. Pontnau, J.M. Lourtioz et C. Meyer, I.E.E.E. J. Quant. Electron., <u>Vol. QE 15</u>, n 10, 1088, (1979)
- 10 J.M. Lourtioz, J. Pontnau, M. Morillon-Chapey et J.C. Deroche, I.E.E.E. J. Quant. Electron., à paraître

**M** 1 T.H. Maiman, Nature, <u>187</u>, 493, (1960)

2 A.G. Maki, Appl. Phys. Lett., 12, n 4, 122, (1968)

3 P. Minguzzi et M. Tonelli, Alta Frequenza, XLVI, n 6, 284, (1977)

4 M. Inguscio, P. Minguzzi et M. Tonelli, Opt. Commun., <u>21</u>, n 2, 208, (1977)

5 T. Oka et Y. Morino, J. Phys. Soc. Japan, <u>16</u>, 1235, (1961)

6 J.M. Moran, I.E.E.E. J. Quant. Electron., Vol. QE 6, 93, (1970)

7 K. Mizuno, R. Kuwahara et S. Ono, Appl. Phys. Lett, 26, n 11, 605, (1975)

8 N. Monnanteuil, Thèse de 3e cycle, Lille, (1976)

9 B. Macke, Thèse de Doctorat d'Etat, Lille, (1970)

**N** 1 G.T. Mc Nice et V.E. Derr, I.E.E.E. J. Quant. Electron., <u>Vol. QE 5</u>, 569, (1969)

2 E.S. Ebers et H.H. (Nielsen, J. Chem. Phys., <u>6</u>, 311, (1938)

- 3 A.T. Stair et J.R. Nielsen, J. Chem. Phys., <u>27</u>, n 2, 402, (1957)
- **O** 1 E. Arimondo, P. Glorieux et T. Oka, Phys. Rev., <u>17A</u>, 1375, (1978)
  - 2 J.W.C. Johns, A.R.W. Mc Kellar, T. Oka et M. Römheld, J. Chem. Phys., <u>62</u>, 1488, (1975)
- **P** 1 M.M. Pradhan et R.K. Garg, Infr. Phys., <u>17</u>, 253, (1977)
  - 2 F.R. Petersen, K.M. Evenson, D.A. Jennings, J.S. Walls, K. Goto et J.J. Jimenez I.E.E.E. J. Quant. Electron., <u>Vol. QE 11</u>, n 6, 838, (1975)
  - 3 J.J. Jimenez, F.R. Petersen, P. Plainchamp, C. Sallot et X. Drago, Bulletin du B.N.M. (1978)
  - 4 J.J. Jimenez et F.R. Petersen, Infr. Phys., <u>17</u>, 541, (1977)
  - 5 M.A. Pollack, L. Frenkel et T. Sullivan, Phys. Lett., <u>26A</u>, n 8, 381, (1968)
  - 6 F.R. Petersen, D.G. Mc Donald, J.P. Cupp et B.L. Danielson, Laser Spectroscopy 555, Plenum New-York/London (1974)
  - 7 T. Miyazawa et K.S. Pitzer, J. Chem. Phys., <u>30</u>, 1076, (1959)

**R** 1 W.W. Rigrod, J. Appl. Phys., <u>34</u>, n 9, 2602, (1963)

2 H.P. Röser et G.V. Schultz, Infr. Phys., <u>17</u>, 531, (1977)

	3	H.E. Radford, F.R. Petersen, D.A. Jennings et J.A. Mucha, I.E.E.E. J. Quant. Electron., <u>Vol. QE 13</u> , 92, (1977)
,	4	H.E. Radford, I.E.E.E. J. Quant. Electron., Vol. QE 11, n 5, 213, (1975)
	5	G. Busse et K.F. Renk, Infr. Phys., <u>18</u> , n 5/6, 517, (1978)
	6	R.L. Reddington, J. Mol. Spectrosc., <u>65</u> , 171, (1977)
S	1	J.P. Splingard, Thèse de 3e cycle, Lille (1977)
	2	G. Steenbeckeliers et J. Bellet, J. Appl. Phys., <u>46</u> , n 6, 2620, (1975)
	3	G. Steenbeckeliers, Ann. Soc. Scient. Bruxelles, <u>82</u> , III, 331, (1968)
	4	L.E. Snyder et T.H. Edwards, J. Mol. Spectrosc., <u>31</u> , 347, (1969)
	5	G. Steenbeckeliers, Communication privée
	6	R.H. Schwendeman, J. Mol. Spectrosc., <u>7</u> , 280, (1961)
	7	R.G. Herman et W.H. Shaffer, J. Chem. Phys., <u>16</u> , 453, (1948)
	8	D. Slepian et H.O. Pollack, B.S.T.J., <u>40</u> , 43, (1961)
	9	F. Shimizu, Phys. Rev., <u>A10</u> , 950, (1974)

T 1 J.R. Tucker, Conf. Digest. International. Conf. Submm. Waves and Their Applications, Atlanta, MTT, 17, (1974)

- 2 T.A. DesTemple et E.J. Daniclewicz, I.E.E.E. J. Quant. Electron., <u>Vol. QE 12</u>, n 1, 40, (1976)
- 3 R.J. Temkin, D.R. Cohn et Z. Drozdowicz, Opt. Commun., 14, n 3, 314, (1975)
- 4 T.K. Plant et T.A. De Temple, J. Appl. Phys., 47, n 7, 3042, (1976)
- 5 T.A. De Temple et S.A. Lawton , I.E.E.E. J. Quant. Electron., <u>Vol. QE 14</u>, n 10, 762, (1978)
- 6 R.J. Temkin et D.R. Cohn, Opt. Commun., <u>16</u>, n 2, 213, (1976)
- 7 Z. Drozdowicz et R.J. Temkin, I.E.E.E. J. Quant. Electron., <u>Vol. QE 15</u>, n 3, 170, (1979)
- 8 J.D. Wiggins, Z. Drozdowicz et R.J. Temkin, I.E.E.E. J. Quant. Electron., Vol. QE 14, n 1, 23, (1978)
- 9 R.L. Panock et R.J. Temkin, I.E.E.E. J. Quant. Electron., <u>Vol. QE 13</u>, n 6, 425, (1977)
- 10 R.J. Temkin, I.E.E.E. J. Quant. Electron., Vol. QE 13, n 6, 450, (1977)
- 11 M.S. Tobin et R.E. Jensen, Appl. Opt., 15, n 9, 2023, (1976)
- 12 E.J. Danielewicz, T.K. Plant et T.A. De Temple, Opt. Commun., <u>13</u>, n 4, 366, (1975)
- 13 M.R. Schubert, M.S. Durschlag et T.A. De Temple, I.E.E.E. J. Quant. Electron., <u>Vol. QE 13</u>, n 6, 455, (1977)
- 14 T.K. Plant, P.D. Coleman et T.A. De Temple, I.E.E.E. J. Quant. Electron., Vol. QE 9, 962, (1973)

- 15 A. Tanaka, M. Yamanaka et H. Yoshinaga, I.E.E.E. J. Quant. Electron., Vol. QE 11, n 10, 853, (1975)
- 16 M. Rosenbluh, R.J. Temkin et K.J. Button, Appl. Opt., 15, n 11, 2635, (1976)
- 17 T. Tanaka et Y. Morino, J. Mol. Spectrosc., 33, 538, (1970)
- 18 M. Kobayashi, R. Iwamoto et H. Tadokoro, J. Chem. Phys., <u>14</u>, n 3, 922, (1966)

19 M. Takami, Jap. J. Appl. Phys., <u>15</u>, 1063 et 1089 (1976)

Vol. QE 13, n 1, 30, (1977)

UJ J. Heppner, C.O. Weiss et P. Plainchamp, Opt. Commun., 23, n 3, 381, (1977) 2 C.O. Weiss, I.E.E.E. J. Quant. Electron., Vol. QE 12, n 10, 580, (1976) C.O. Weiss et G. Kramer, Appl. Phys., 9, 175, (1976) 3 E.J. Danielewicz et C.O. Weiss, Opt. Commun., 27, n 1, 98, (1978) 4 5 J. Heppner et C.O. Weiss, Opt. Commun., 21, n 3,324, (1977) 6 D.A. Weitz, W.J. Skoopol et M. Tinkham, Opt. Lett., 3, n 1, 13, (1978) 7 R.A. Wood, N. Brignall, C.R. Pidgeon et F. Al-Berkdar, Opt. Commun., 14, n 3, 301, (1975) 8 R.A. Wood, N. Brignall, C.R. Pidgeon et F. Al-Berkdar, Infr. Phys., 16, 201, (1976)9 S.R. Kumar, R.J. Taney et J. Waldman, I.E.E.E. J. Quant. Electron.,

- 10 E.J. Danielewicz et C.O. Weiss, I.E.E.E. J. Quant. Electron., <u>Vol. QE 14</u>, n 10, 705, (1978)
- 11 R.J. Wagner, A.J. Zelano et L.H. Ngai, Opt. Commun, 8, n 1, 46, (1973)
- 12 G. Kramer et C.O. Weiss, Appl. Phys., 10, 187, (1976)
- 13 C.O. Weiss, M. Grinda et K. Siemsen, I.E.E.E. J. Quant. Electron., <u>Vol. QE 13</u>, n 11, 892, (1977)
- 14 E.J. Danielewicz et C.O. Weiss, I.E.E.E. J. Quant. Electron., <u>Vol. QE 14</u>, n 4, 222, (1978)
- 15 E.J. Danielewicz et C.O. Weiss, I.E.E.E. J. Quant. Electron., <u>Vol. QE 14</u>, n 7, 458, (1978)
- 16 J.K.G. Watson, J. Chem. Phys., 46, 1935, (1967)
- 17 J.K.G. Watson, Molecular Phys., 15, 479, (1968)
- 18 J.K.G. Watson, J. Chem. Phys., 48, 4517, (1968)
- 19 E. Willemot, D. Dangoisse, N. Monnanteuil et J. Bellet, J. Phys. Chem. Ref. Data, Vol. 9, n 1, (1980)

20 E. Willemot, D. Dangoisse et J. Bellet, J. Mol. Spectrosc., <u>73</u>, 96, (1978)

- 21 J. Bellet, C. Samson, G. Steenbeckeliers et R. Wertheimer, J. Mol. Struct. 9, 49, (1971)
- 22 J. Bellet, A. Deldalle, C. Samson, G. Steenbeckeliers et R. Wertheimer, J. Mol. Struct., 9, 65, (1971)

23 E.B. Wilson Jr et J.B. Howard, J. Chem. Phys., 4, 262, (1936)

24 J.K. Wilmshurst, J. Chem. Phys., 25, 478, (1956)

- 25 E. Willemot, D. Dangoisse et J. Bellet, C.R. Acad. Sci. Paris, <u>B279</u>, 247, (1974)
- 26 E. Willemot, D. Dangoisse et J. Bellet, J. Mol. Spectrosc., <u>77</u>, 161, (1979)

27 V.Z. Williams, J. Chem. Phys., <u>15</u>, 232, (1947)

28 J. Wascat, Rapport de D.E.A., Lille, (1979)

Y 1 A. Yariv et J.P. Gordon, Proc. I.E.E.E., 51, 4, (1963)

- 2 A. Tanaka, A. Tanimoto, N. Murata, M. Yamanaka et M. Yoshinaga, Opt. Commun., <u>22</u>, n 1, 17, (1977)
- 3 T. Mochizuki, M. Yamanaka, M. Morikawa et C. Yamanaka, Jap. J. Appl. Phys., 17, n 7, 1295, (1978)

4 M. Yamanaka, J. Opt. Soc. Am., <u>67</u>, n 7, 952, (1977)

5 A. Tanaka, A. Tanimoto, M. Murata, M. Yamanaka et H. Yoshinaga, Jap. J. Appl. Phys., 13, n 9, 1491, (1974)

6 M. Yamanaka, H. Tsuda et S. Mitani, Opt. Commun., <u>15</u>, n 3, 426, (1975)

7 T. Yoshida, N. Yamabayashi, K. Miyasaki et K. Fujisawa, Opt. Commun., <u>26</u>, n 3, 410, (1978) **Z** 1 G. Ziegler et V. Dürr, I.E.E.E. J. Quant. Electron., <u>Vol. QE 14</u>, n 10, 708, (1978)

.

