

N° d'ordre 487

50376
1980
72

50376
1980
72

THESE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES
ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Pierre NIAY

*

ETUDE A HAUTE RESOLUTION DES SPECTRES INFRAROUGES DE
VIBRATION - ROTATION D'HYDRACIDES GAZEUX. REALISATION
DE LASERS PULSES ACCORDABLES DANS LE PROCHE INFRAROUGE

*

Soutenue le 3 Juillet 1980 devant la commission d'examen

Membres du Jury :

Président : M. G. GRANER

Rapporteurs : MM. A. FAYT

J. LEMAIRE

J. SCHAMPS

Examineurs : MM. M. BECART

H. FONTAINE

G. GUELACHVILI



Ce travail a été effectué au laboratoire de Spectroscopie des Molécules Diatomiques de la Faculté des Sciences et Techniques de Lille, sous la direction initiale de Messieurs les Professeurs M. BECART et J. SCHILTZ, puis sous la direction de Monsieur le Professeur M. BECART lors du départ de Monsieur J. SCHILTZ. Je tiens à les remercier tous les deux pour l'attention constante avec laquelle ils ont suivi la progression de ce travail.

Je suis très sensible à l'honneur que m'a fait Monsieur G. GRANER, Directeur de Recherches au C.N.R.S., en acceptant de présider la Commission d'examen et je l'en remercie respectueusement.

Que Monsieur A. FAYT, Chef de Travaux, Chargé d'Enseignement à l'Université de LOUVAIN, trouve ici l'expression de ma reconnaissance pour ses conseils amicaux et son aide précieuse lors de notre collaboration. Je le remercie vivement d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Monsieur G. GUELACHVILI, Maître de Recherches au C.N.R.S., m'a fait amicalement bénéficier de sa grande compétence. Il a, par l'intérêt qu'il a toujours porté aux résultats obtenus, contribué fortement à leur amélioration. Qu'il trouve ici l'expression de ma sincère gratitude.

J'ai conscience d'avoir sollicité les conseils de Monsieur le Professeur J. LEMAIRE plus que de coutume. Je le remercie pour les explications très claires qu'il m'a toujours amicalement fournies et qui m'ont permis de mener à bien le travail concernant les lasers infrarouges.

Je remercie également Monsieur le Professeur J. SCHAMPS, Directeur de notre Equipe de Recherches associée au C.N.R.S., qui a accepté de juger ce travail.

Monsieur le Professeur H. FONTAINE a bien voulu s'éloigner de son domaine de recherches pour s'intéresser à cette étude. Je lui en suis sincèrement reconnaissant.

Mes remerciements vont également à mes camarades du laboratoire, en particulier à P. BERNAGE, H. BOCQUET, C. DESCAMPS et R. HOUDART. Je remercie également Monsieur J.P. BOUANICH du laboratoire d'Infrarouge d'Orsay pour les nombreux renseignements qu'il a bien voulu me faire parvenir sur ses programmes de calcul.

Qu'il me soit permis de remercier S. CALLIGRAPHI, L. GONZALES, J.M. LAPAW, J.J. LEDEE, et P. ROSSEELS ainsi que l'ensemble des techniciens de l'U.E.R. de Physique Fondamentale pour leur contribution à la réalisation de ce travail.

Mes vifs remerciements vont à Mesdames DUPONT, BOEREZ, à Messieurs RAFFAUD, CAREY, FAUQUEMBERGUE et VILAIN qui ont assuré la dactylographie, l'illustration et la mise en page du texte.

INTRODUCTION

Les molécules d'hydracides interviennent dans des domaines très variés de la physique, tels les domaines relatifs aux lasers chimiques ou à l'étude des polluants atmosphériques. Par ailleurs, ces molécules ont été très souvent utilisées dans des travaux concernant les processus de désexcitations collisionnelles et dans la mise à l'épreuve de modèles moléculaires théoriques. Cette constatation peut s'expliquer en partie par les remarques suivantes : — les spectres de vibration - rotation de ces molécules diatomiques offrent une absence presque totale de recouvrement de leurs raies qui permet d'étudier les effets physiques sur des transitions isolées — l'évolution des propriétés mécaniques et électriques des molécules HX (ou DX) , lorsque X passe dans la colonne des halogènes du fluor à l'iode, permet d'obtenir des informations utiles sur les paramètres du problème envisagé.

Dans tous les cas, il faut disposer de constantes moléculaires précises, ce qui, en raison de la nature polynomiale de l'expression analytique des niveaux d'énergie, nécessite la mesure du plus grand nombre possible de transitions. Notre équipe s'est spécialisée, en 1973, dans l'étude à haute résolution des spectres de vibration - rotation des molécules d'hydracides HX ou DX ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) obtenus par absorption entre l'état fondamental $v = 0$ et des états très excités de vibration ($v \leq 7$) : à cette époque, rares encore étaient les données expérimentales sur les bandes harmoniques élevées de ces molécules et l'utilisation d'un spectromètre S.I.S.A.M. (mis au point dans le laboratoire) avec des cuves à réflexions multiples de grande longueur de base (de l'ordre de 2m) laissait espérer une extension du domaine spectral de mesure jusqu'aux régions accessibles par la photographie. Par ailleurs, les progrès réalisés en spectroscopie infrarouge sur la sensibilité et sur la précision ont rendu nécessaires, en cours de travail, de nouvelles mesures sur les bandes fondamentales ou premières harmoniques de ces molécules. Ce programme très vaste ne pouvait pas, matériellement, être effectué à Lille dans sa totalité ;

nous l'avons donc mené à bien en travaillant en collaboration avec A. FAYT, à l'Université de Louvain - La - Neuve (BELGIQUE) et avec G. GUELACHVILI à l'Université d'Orsay.

En 1976, notre travail de spectroscopie classique avait déjà permis de rassembler un grand nombre d'informations concernant les niveaux vibrationnels excités des hydracides. Il nous a semblé, alors, intéressant d'étendre le domaine de cette étude à des mesures "dynamiques" de durée de vie après avoir réalisé, par un pompage optique direct, un peuplement sélectif d'un niveau vibrationnel ($v > 1$). De par sa sélectivité, cette technique de spectroscopie résolue dans le temps simplifie, en effet, l'interprétation des phénomènes physiques observés : elle n'a été cependant qu'assez peu utilisée jusqu'à présent avec les hydracides. Cette lacune, générale en fait pour la plupart des molécules gazeuses, peut s'expliquer par le nombre restreint de lasers accordables pulsés fonctionnant dans la région du proche infrarouge. Nous avons donc cherché à développer de telles sources en nous limitant à des techniques compatibles avec les ressources financières et matérielles dont dispose notre laboratoire, la finalité de ce programme étant de déterminer la durée de vie de niveaux vibrationnels excités de molécules diatomiques ou éventuellement polyatomiques. Nous n'avons pas, pour autant, négligé les mesures de position et d'intensité de raies dont la connaissance est indispensable à la réussite et à l'interprétation des expériences de spectroscopie laser.

Dans le premier chapitre de ce mémoire, nous présentons une description détaillée des différents résultats de métrologie (spectroscopie de position et d'intensité) que nous avons acquis sur les molécules HI, DI, HCl et DCl (les résultats concernant les molécules HBr et DBr ont été exposés dans la référence [1]). Nous utilisons les mesures des nombres d'ondes des raies pour déterminer les paramètres moléculaires et les coefficients du potentiel de Dunham de ces molécules par des méthodes numériques différentes dont nous comparons les résultats.

Le chapitre II est consacré à la détermination des éléments de matrice d'un oscillateur anharmonique : à cet effet, nous décrivons une méthode de perturbation dans laquelle nous avons mis au point une procédure itérative originale fondée sur l'utilisation des relations de commutation de la mécanique quantique. Nous avons appliqué cette méthode dans le cas particulier du potentiel de Dunham développé jusqu'au sixième ordre et nous présentons une liste de valeurs numériques des éléments de matrice $\langle v, 0 | x^l | v', 0 \rangle$ pour les molécules HX ($X = F, Cl, Br, I$; x représente le déplacement internucléaire relatif des noyaux). Nous avons, d'autre part, développé le potentiel d'interaction de vibration - rotation jusqu'au cinquième ordre en théorie de perturbation et nous présentons, dans ce chapitre, le résultat de ce calcul que nous avons appliqué à la détermination numérique d'éléments de matrice $\langle 0, J | x^l | 0, J \rangle$ de la molécule HI . Afin d'estimer les limites de validité de la procédure itérative, nous effectuons également la comparaison numérique entre nos résultats et les résultats obtenus d'une part à l'aide de la méthode numérique R. K. R. [2] et d'autre part à l'aide d'éléments analytiques déterminés par une méthode de perturbation classique [3].

Nous décrivons dans le chapitre III les principales méthodes utilisées pour produire des émissions cohérentes dans l'infrarouge proche. Ce chapitre permet de situer notre travail dans le contexte international actuel et permet de justifier certains des choix que nous avons été amenés à effectuer pour réaliser notre projet. Ainsi nous avons mis au point deux types de sources cohérentes : la première fonctionne à l'aide d'un cristal non linéaire de $LiNbO_3$ par différence entre les fréquences de deux radiations visibles issues chacune d'un laser à colorant accordable pulsé ; dans la seconde l'émission visible en provenance d'un laser à colorant accordable est convertie en une radiation infrarouge par effet Raman stimulé dans des vapeurs alcalines (K, Rb, Cs). Les lasers visibles "primaires" ont été réalisés dans notre laboratoire et sont pompés optiquement par un laser à azote.

Nous décrivons les caractéristiques techniques de ces lasers dans le chapitre IV.

Le chapitre V est consacré à l'étude théorique et expérimentale d'une expérience de différence de fréquences. En raison du taux élevé de la conversion énergétique du laser visible de pompe, la description de l'interaction paramétrique tient compte de l'atténuation de l'intensité de ce faisceau laser au cours de sa propagation dans le cristal. Les conséquences expérimentales de ce traitement théorique sont examinées en détail.

Nous présentons, dans le chapitre VI, les principaux résultats expérimentaux que nous avons obtenus en créant des impulsions infrarouges accordables par conversion Raman de fréquence dans des vapeurs alcalines : la multiplicité des émissions infrarouges qui prennent naissance dans le milieu laser nous a amenés à effectuer un grand nombre d'expériences afin de les séparer de l'effet Raman que nous cherchons à créer. Nous montrons également la complexité des mécanismes de ces émissions sans prétendre, pour autant, les avoir tous éclaircis. Nous effectuons, d'autre part, dans ce chapitre, la comparaison entre les deux méthodes que nous avons utilisées pour produire des impulsions infrarouges cohérentes et nous étudions, à l'aide d'exemples numériques, les possibilités qu'offrent ces deux sources infrarouges pour réaliser des expériences de pompage optique.

Au terme de cette introduction, il convient d'expliquer la présentation que nous avons donnée à ce mémoire : nous avons décomposé notre étude en une série de chapitres indépendants les uns des autres, suivis chacun d'une bibliographie de référence. Nous avons, d'autre part, choisi d'insérer le texte des articles dans lesquels les aspects de notre travail sont, à notre sens, suffisamment détaillés. Nous espérons cependant que les inévitables inhomogénéités de présentation qui résultent de cette disposition ne constitueront pas une trop grande gêne pour le lecteur.

- [1] P. BERNAGE, Thèse Lille (1976)
- [2] S.M. KIRSHNER, R.J. LE ROY, J.F. OGILVIE and R.A. TIPPING, J. of Mol. Spectrosc. 65, 306 (1977)
- [3] J.P. BOUANICH and C. BRODBECK, J. Q. R. S. T., 15, 873 (1975).

CHAPITRE I

ETUDE A HAUTE RESOLUTION DES SPECTRES ROVIBRATIONNELS DES MOLECULES HCl , DCl , HI et DI .

I. Introduction.

Ce chapitre est consacré à la présentation des résultats expérimentaux que nous avons obtenus sur les molécules HI , DI , HCl et DCl .

Le tableau I regroupe l'état bibliographique des différentes mesures effectuées en absorption sur les bandes rovibrationnelles de ces molécules : mesures des nombres d'ondes des raies et mesures de leurs intensités. Pour que le bilan dressé dans ce tableau soit complet, nous y avons fait figurer les références aux expériences les plus récentes sur ce sujet, bien que certaines n'aient pas été conduites par nous-mêmes. Comme il apparaît dans le tableau I, une partie des mesures effectuées à Lille avec un spectromètre S.I.S.A.M. a été recommencée à Orsay avec le spectromètre à transformée de Fourier. L'amélioration de la précision des résultats apportée par le spectromètre à transformée de Fourier justifie tout à fait la reprise de ces expériences (gain dans la précision égal à 10). Les données préliminaires acquises à Lille n'ont cependant pas été toutes abandonnées, puisque des raies correspondant à des valeurs élevées de J ont pu être mesurées avec le S.I.S.A.M., alors qu'elles n'ont pas été détectées à Orsay : cette différence résulte simplement du fait que le spectromètre S.I.S.A.M. enregistre séquentiellement les raies, si bien que les conditions expérimentales de longueur d'absorption et de pression peuvent être rendues optimales pour l'enregistrement de chaque raie [1] ; le spectromètre par transformée de Fourier permet de mesurer, par contre, plusieurs bandes d'absorption à partir d'un même enregistrement (avantage de Fellgett), ce qui explique que les conditions expérimentales doivent être choisies dans la pratique en fonction d'une intensité moyenne des bandes et non pas en fonction des raies les plus faibles du spectre.

Ce travail de métrologie a fait l'objet de nombreuses publications ([2], [7], [10], [18]) que nous ne reproduisons pas intégralement dans ce mémoire puisque chacune ne correspond qu'à un travail partiel. Nous avons choisi de ne présenter que les deux dernières [4] [11] (qui se rapportent à des mesures très récentes effectuées sur le

T.A.B.L.E.A.U. I

ETAT BIBLIOGRAPHIQUE DES ETUDES EFFECTUEES SUR LES MOLECULES HI, DI, HCl et DCI

Bande $v \rightarrow 0$	HI	DI	HCl	DCI
1 - 0	Louvain - La - Neuve Spectromètre à fentes RÉF. [2]. Précision : 0.003cm^{-1} Intensité Réf.[3][2]	Réf. [9] Précision estimée : 0.005cm^{-1}	Orsay Spectromètre t.F. Réf. [11].et Réf.[12] Précision : 0.002cm^{-1} Intensité Réf. [13]	Réf. [16], réf.[17] Précision estimée : 0.010cm^{-1} Intensité Réf.[15]
2 - 0	Orsay Spectromètre à t.F. Réf. [4] Précision : 0.001cm^{-1} Structure quadrupolaire sur les raies R_0, R_1, P_1 et P_2 Intensité Réf.[5]	Orsay Spectromètre à t.F. Réf. [14] Précision 0.001cm^{-1} Expérience effectuée par G. GUELACHVILI Intensité Réf.[13]	Orsay Spectromètre à t.F. Réf. [14] Précision 0.001cm^{-1} Expérience effectuée par G. GUELACHVILI Intensité Réf.[13]	Orsay Spectromètre à t.F. Réf. [11] Précision : 0.002cm^{-1} Intensité réf.[15]
3 - 0	Orsay Spectromètre à t.F. Réf.[4] Précision : 0.0013cm^{-1} Intensité Réf.[5]	Orsay (Lille) Spectromètre à t.F. (S.I.S.A.M.) RÉF. [4], [10] Précision : 0.0012cm^{-1} (Précision : 0.012cm^{-1})	Orsay Spectromètre à t.F. Réf. [11] Précision : 0.004cm^{-1} Intensité Réf. [15]	Orsay (Lille) Spectromètre à t.F. (S.I.S.A.M.) Réf.[11] , [18] Précision: 0.003cm^{-1} (Précision: 0.01cm^{-1}) Intensité réf.[15]
4 - 0	Orsay Spectromètre à t.F. Réf. [4] Précision : 0.002cm^{-1} Intensité Réf. [6]	Orsay (Lille) Spectromètre à t.F. (S.I.S.A.M.) RÉF. [4] , [10] Précision : 0.0015cm^{-1} (Précision : 0.012cm^{-1})	Réf. [16] (Mesure sur H^{35}Cl) Précision : 0.040cm^{-1}	
5 - 0	Orsay Spectromètre à t.F. Réf. [4] Précision : 0.003cm^{-1} Intensité Réf.[6]	Orsay (Lille) Spectromètre à t.F. (S.I.S.A.M.) Réf. [4],[10] Précision : 0.002cm^{-1} (Précision : 0.012cm^{-1})	Réf. [16] (Mesure sur H^{35}Cl) Précision : 0.040cm^{-1}	
6 - 0 7 - 0	Lille Spectrographe à fentes Réf. [7] [8] Précision: 0.02cm^{-1} Précision : 0.03cm^{-1} (7 - 0)			



spectromètre à transformée de Fourier), en complétant les tableaux des nombres d'ondes des raies par les mesures antérieures. Le lecteur pourra donc trouver dans ce chapitre l'ensemble* complet des mesures effectuées par absorption infrarouge sur les molécules HI, DI, HCl et DCl.

Nous présentons ensuite quelques remarques au sujet des quatre méthodes que nous avons utilisées pour déterminer les constantes moléculaires des hydracides (constantes moléculaires Y_{ij} d'équilibre et coefficients a_i du potentiel de Dunham).

Nous avons mis en évidence, au cours de notre travail, des écarts à l'approximation Born - Oppenheimer en comparant les spectres des variétés hydrogénées et deutérées. Nous avons tenu compte des corrections à cette approximation pour déterminer les constantes moléculaires des variétés tritiées TX ($X = Cl, I$) (réf [4] et réf [11] présentées dans ce mémoire).

La détermination du rayon de convergence des potentiels exprimés sous forme analytique constitue un problème essentiel pour les utilisateurs. Nous avons, dans le cas de la molécule HI, utilisé les coefficients du potentiel de Dunham pour tracer des courbes d'énergie potentielle généralisée que nous comparons à une courbe de potentiel numérique R.K.R., cette comparaison permettant d'estimer empiriquement les limites de validité des potentiels étudiés.

La dernière section de ce chapitre est consacrée à l'étude expérimentale de l'intensité des bandes $4 + 0$ et $5 + 0$ de l'acide iodhydrique ; nous présentons nos résultats sous forme d'une publication parue dans le "Canadian Journal of Physics" [21] .

* La plupart des bandes d'absorption des autres hydracides ont été également mesurées par spectroscopie de Fourier. Nous avons, en raison de son grand intérêt métrologique [19], réuni l'ensemble des mesures d'absorption infrarouge sur les molécules HX ($X = F, Cl, Br, I$) dans un atlas [20] .

II. Spectres des variétés isotopiques HI et DI de l'acide iodhydrique gazeux et des variétés $H^{35}Cl$, $H^{37}Cl$, $D^{35}Cl$ et $D^{37}Cl$ de l'acide chlorhydrique gazeux.

a) Conditions expérimentales.

Nous avons obtenu en absorption les spectres de l'acide iodhydrique gazeux et de l'acide chlorhydrique gazeux dans un domaine spectral qui s'étend de 2000 à 13800 cm^{-1} . L'étendue de ce domaine a nécessité l'emploi de quatre spectromètres dont les caractéristiques ont été décrites en détail dans la référence [1]. Nous ne reviendrons donc pas ici sur ce sujet. La source d'absorption est constituée par une cellule à réflexions multiples de type White dont la longueur de base est égale à 2m. Cette cellule, construite au laboratoire, est protégée intérieurement par un revêtement en nickel. La couche d'or qui recouvre les miroirs de la cellule a résisté à l'attaque chimique des gaz et nous n'avons pas constaté de variation (à court et long terme) du pouvoir réflecteur. Une lampe à quartz de forte brillance (Philips 250 W, réf. 7748) a servi le plus souvent de source de lumière blanche. Cette source a été remplacée par un rondin de carbone porté à haute température ($T > 3000\text{ K}$) pour l'enregistrement des spectres situés au-delà de 3μ .

Plusieurs précautions expérimentales ont été prises avant chaque introduction des gaz HX ou DX dans la cuve :

- Un vide secondaire (10^{-4} torr) est tout d'abord maintenu dans l'enceinte pendant plusieurs jours pour éviter la présence de vapeur d'eau qui augmente l'activité chimique des hydracides.

- Avant d'étudier le spectre d'une variété deutérée, nous enfermons à plusieurs reprises du deutérium dans la cuve sous une pression d'une dizaine de torr afin de deutérer les corps hydrogénés (joints, graisses à vide). Malgré ces séries de deutérations, nous avons souvent constaté des substitutions isotopiques* (DX + HX) importantes [4] [11].

- Afin d'empêcher la décomposition photochimique des hydracides, un filtre optique passe-haut est placé à l'entrée de la cuve (cette photodissociation correspond à des transitions entre l'état fondamental électronique Σ et 3 états dissociatifs $^1\pi$, $^3\pi_1$ et $^3\pi_0$ [22])
($\lambda_{\text{filtre}} > 5500\text{ Å}$)

* Dans le cas particulier de DI, le fournisseur ne garantissait d'ailleurs pas la teneur isotopique du gaz.

- Le gaz à étudier n'est introduit dans la cuve qu'après une série de distillations fractionnées, ce qui permet d'éliminer en partie des gaz étrangers tels que, par exemple, CO_2 , dont les bandes d'absorption peuvent perturber la qualité des spectres recherchés. Cette dernière précaution s'est avérée très utile pour enregistrer la branche R de la bande $1 + 0$ de HI située dans la région spectrale de la bande ν_3 très intense de CO_2 [2].

Les conditions expérimentales de pression et de longueur d'absorption dans lesquelles les spectres ont été obtenus ont été choisies en fonction de l'intensité des bandes, mais aussi en fonction des propriétés des spectromètres utilisés pour faire la mesure [23]. Le tableau II rassemble les principales caractéristiques expérimentales des spectres enregistrés à Lille et à Louvain. (Les conditions correspondant aux mesures effectuées à Orsay sont réunies dans le tableau I de la référence [4] présentée ci-dessous). Nous avons indiqué dans le tableau II la nature des raies de référence utilisées pour calibrer* les différents spectres (par interpolation) : à l'exception de ceux des bandes $6 + 0$ et $7 + 0$ de HI, tous les nombres d'ondes ont été mesurés directement ou indirectement par spectrométrie de Fourier.

Afin d'illustrer les deux publications présentées ci-dessous, nous avons reproduit sur les figures 1 et 2 les enregistrements caractéristiques de quelques bandes des hydracides. Ces enregistrements ont été tracés à faible dispersion, pour faciliter la représentation des figures.

* La technique de mesure de chaque raie par interpolation a été décrite dans les références [1] [26]: afin de rendre les interpolations (linéaires ou quadratiques) plus précises entre les raies de référence, nous avons enregistré ou photographié une échelle régulière de nombres d'ondes. Cette échelle a été réalisée à l'aide de franges en provenance soit d'un interféromètre de Michelson, soit d'un interféromètre de Fabry-Pérot. Pour réduire à leurs valeurs minimales les erreurs aléatoires dues au bruit de fond, nous avons procédé à plusieurs enregistrements pour chaque raie. La valeur moyenne de toutes les mesures est retenue comme valeur probable du nombre d'ondes σ de la raie, l'écart quadratique moyen permettant d'estimer l'incertitude de mesure qui sera utilisée pour pondérer les calculs par moindres carrés.



TABLEAU II

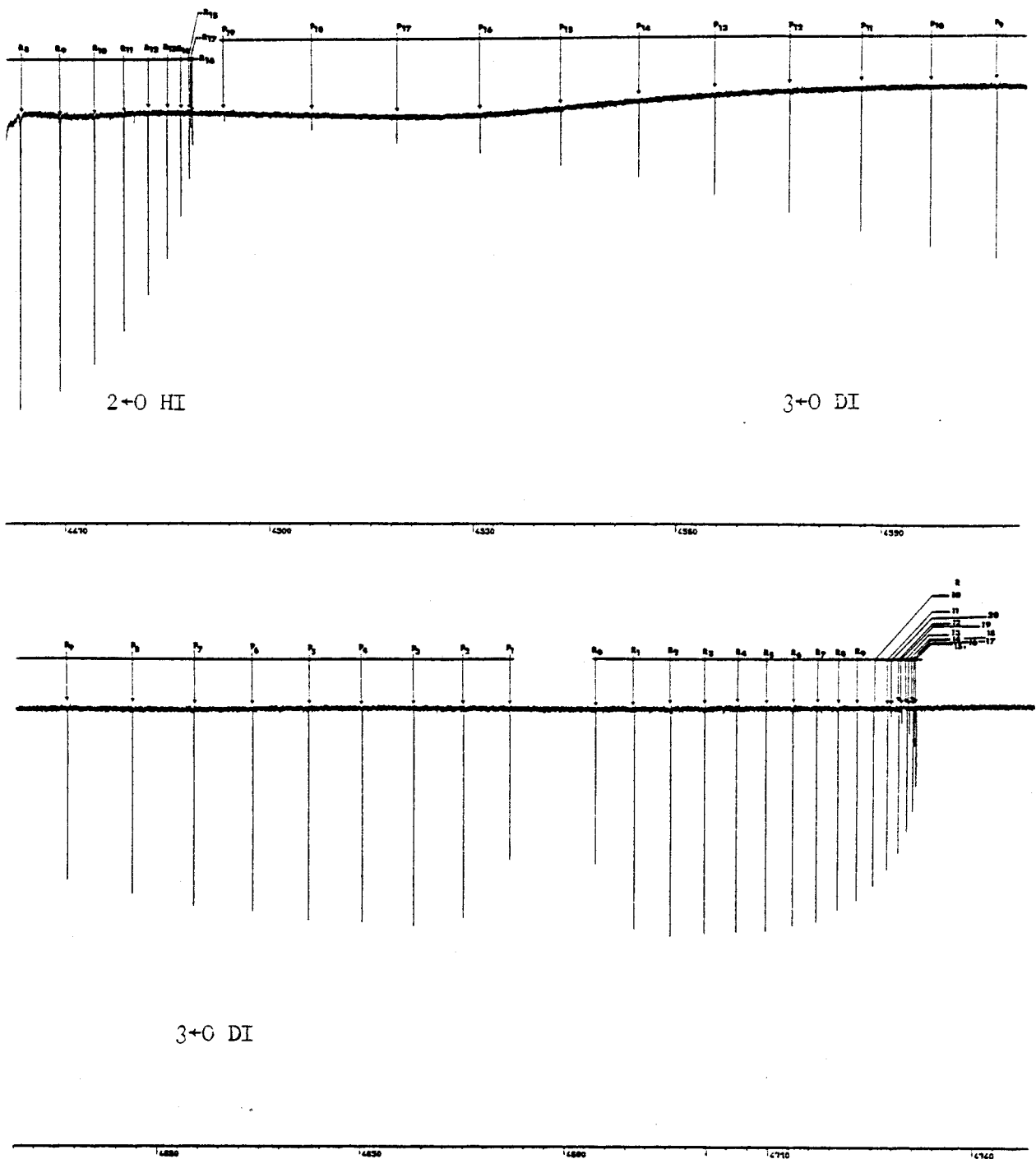
CONDITIONS EXPERIMENTALES CHOISIES POUR L'ENREGISTREMENT DES SPECTRES *

Molécules	Bandes	Spectromètre	Pression ** du gaz	Longueur d'absorption	Raies de référence	Echelle de nom- bres d'ondes	Nombre moyen d'enregis- trements retenus pour la mesure.
HI	1 + 0 [2]	Spectromètre à fentes de Louvain (Résolution 0.05 cm ⁻¹)	de 30 torr à 210 torr	de 1 m à 44 m	H ₂ O (région 3600cm ⁻¹) CO ₂ (v ₃) CO (1 + 0) N ₂ O(v ₃ , 2v ₁)	Franges de Michelson éclai- ré par un laser HeNe	2
	6 + 0 [7] [8]	Spectrographe de Lille Pouvoir de résolution (480.000)	de 160 torr à 400 torr	de 160 m à 300 m	Raies d'émission du thorium Réf : [24]	Franges de Fabry-Perot (épaisseur 2cm)	12
	7 + 0 [8]	Spectrographe de Lille	160 torr	260 m	Raies d'émission du thorium Réf [24]	Franges de Fabry-Perot (épaisseur 2 cm)	6
DI	4 + 0 5 + 0 [10]	S.I.S.A.M. (Résolution : 0.028 cm ⁻¹)	de 100 à 200 torr	de 96 m à 224 mm	Raies d'émission du thorium réf : [24]	Franges de Fabry-Perot (épaisseur 2cm)	6
DCI	3 + 0 [18]	S.I.S.A.M.	de 50 à 100 torr	de 24 m à 224 mm	Raies d'émission du thorium réf [24]	Franges de Fabry-Perot (épaisseur 2 cm)	5

* Il s'agit des spectres qui n'ont pas été mesurés par Spectroscopie de Fourier. Les conditions expérimentales dans lesquelles les spectres ont été obtenus par transformée de Fourier sont rassemblées dans la réf. [4]

** Tous les enregistrements ont été effectués à température ambiante.

FIGURE 1



Enregistrement par Spectroscopie de Fourier de la bande 3 - 0 de DI
conditions expérimentales : 13 torr, 120 m, $\Delta\sigma = 27 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$



La figure 1 représente l'enregistrement par spectroscopie de Fourier de la bande $3 \rightarrow 0$ de DI et d'une partie de la branche R de la bande $2 \rightarrow 0$ de HI.

Les spectres figurant sur la figure 2 apparaissent sous une forme légèrement plus complexe en raison du recouvrement (résolu) des bandes $2 \rightarrow 0$ de HI (branche P), $2 \rightarrow 0$ de CO (branche P et R), $2 \rightarrow 0$ de DCI (branche R) et de quelques raies résiduelles de H_2O .

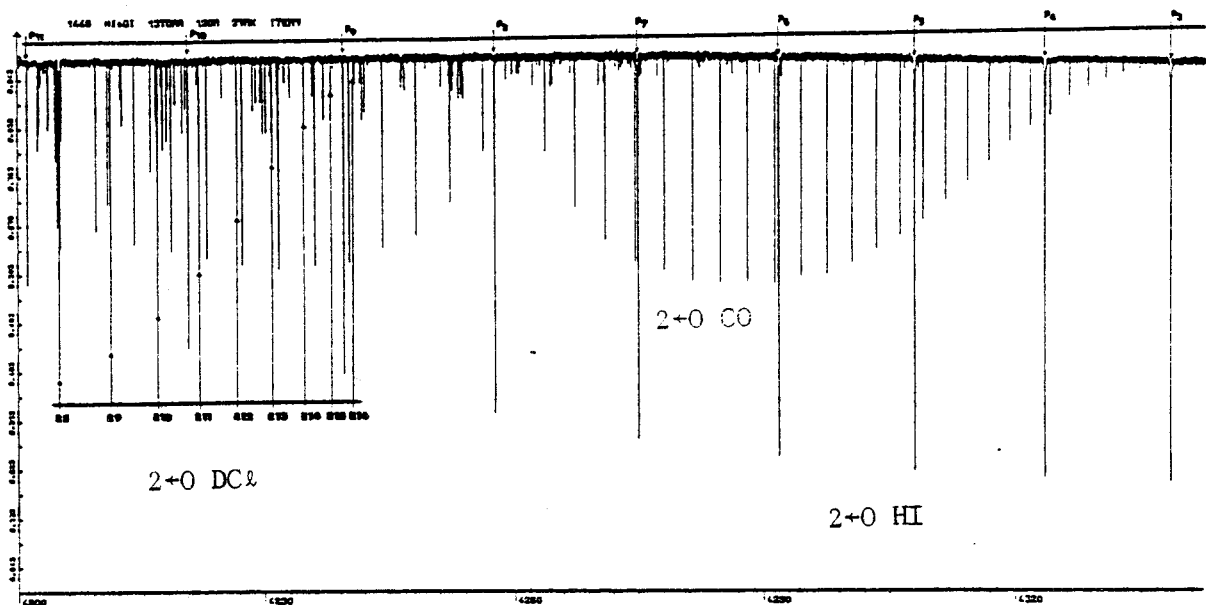


FIGURE 2 :

Enregistrement par Spectroscopie de Fourier de la bande $2 \rightarrow 0$ de DCI, conditions expérimentales : 13 torr, 120 m , $\Delta\sigma = 27 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$.

b) Résultats expérimentaux.

Nous présentons les résultats des mesures, sous forme de deux articles acceptés pour publication par le "Journal of Molecular Spectroscopy" [4][11] . Les tableaux de nombres d'ondes ont été complétés à l'aide de nos résultats antérieurs.

FOURIER TRANSFORM HIGH RESOLUTION MEASUREMENTS
ON THE $2 \leftarrow 0$, $3 \leftarrow 0$, $4 \leftarrow 0$, $5 \leftarrow 0$ INFRARED ABSORPTION BANDS
OF HI AND DI*

G. GUELACHVILI⁺, P. NIAY⁺⁺ and P. BERNAGE⁺⁺

⁺

Laboratoire d'Infrarouge, Associé au C.N.R.S.

Bât. 350 - PARIS XI, Campus d'Orsay - 91405 ORSAY FRANCE.

⁺⁺

Laboratoire de Spectroscopie des molécules diatomiques E.R.A. 303

Bât. P5, Université des Sciences et Techniques de Lille - 59655 VILLENEUVE D'ASCQ CEDEX.

Number of figures : 1

Number of Tables : 10

* This research was supported by the C.N.R.S. (R.C.P. N 453).

ABSTRACT.

Fourier absorption spectra of HI and DI were recorded simultaneously in a very large spectral range which permits the prediction of the $\text{TI } 1 \leftarrow 0$ band. For the wavenumbers of most lines, the absolute accuracy was estimated to be better than $2 \times 10^{-7} \times \sigma$. The TI spectrum was calculated with an estimated precision of $20 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ by extrapolation from the HI and DI spectra through a Dunham analysis corrected for the Born-Oppenheimer approximation. In the course of this experiment, Doppler-limited electric-quadrupole hyperfine structures were detected for low J lines of the first overtone bands.

INTRODUCTION

Although much information is available about the hydrogen and deuterium halide molecules in their ground electronic states, it seems important to obtain the most accurate and consistent data sets in order to work out some applications of positional spectroscopy on these molecules. Thus, their lines can prove to be very useful for spectrometer and laser line calibration or for theoretical investigations of numerous subjects as different as, for example, Raman HX lasers, pressure induced shifts and chemical laser techniques (1), (2).

Among the HX type molecules, HI has been the last for which Fourier transform measurements were performed. Moreover, to our knowledge, no measurement on the infrared bands of TI is available. For this reason, the Fourier transform spectra of HI and DI were recorded together in order to obtain two consistent sets of molecular parameters for these two isotopic species from which the TI fundamental $1 + 0$ band wavenumbers can be calculated when taking into account the Born-Oppenheimer approximation.

This paper presents the results of measurements on the $2 + 0$, $3 + 0$, $4 + 0$, $5 + 0$ vibration-rotation HI and DI bands. Absolute wavenumbers are given with an increased precision when compared with the uncertainties of previous measurements (3-7). As a result of the high resolution of the spectrometer and of the large value of the quadrupole coupling constants (eqQ of I) in HI and DI molecules, Doppler-limited hyperfine structures were detected for the R_0 , R_1 , P_1 , P_2 lines of the first overtone bands.

EXPERIMENTAL DETAILS.

A multipath White-type absorption cell, 2m long with an absorption path length made to vary from 16 to 160 m, was filled with deuterium iodide after repeated fractional distillation at a pressure varying between 2.15 to 100 torr depending on the line intensities (8).

Although pure deuterium had been introduced six times into the cell at 30 torr pressure and then evacuated before repeating the process, a strong isotopic substitution with hydrogen affected the DI gas purity. It was estimated through rough intensity measurements that its partial

TABLE I

Experimental conditions of the spectra.

RUN	Spectral range in cm^{-1}	Resolution $\Delta\sigma_R$ in 10^{-3} cm^{-1}	Absorbing conditions in torr $\times$ m
1441	3748 - 6526	7.2	7.48 $\times$ 80.26
1442	3708 - 6730	26	7.48 $\times$ 16.26
1445	6140 - 11148	42	9.80 $\times$ 120.26
1446	6140 - 11000	29	100 $\times$ 120.26
1447	2774 - 3478	5.5	2.15 $\times$ 80.26
1448	2880 - 5988	27	13 $\times$ 120.26
1449	5526 - 6472	21	13 $\times$ 160.26



pressure was less than the HI partial pressure by a 2.2 factor.

Thus the spectra of HI and DI were recorded together. However, because of the lack of a good knowledge of their respective partial pressures, these experiments neither improve the HI intensity measurements (4), (9) nor do they measure the DI line strengths accurately enough.

Seven absorption spectra were recorded at room temperature under vacuum with a Fourier-Connes-type interferometer (10) taking 2×10^6 samples, with an apodized resolution varying from $5.5 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ to $40 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ depending on the extension of the analysed spectral range and the Doppler width of the profile. As is shown in Table I, six among these runs were performed under low pressure conditions ($P < 13 \text{ torr}$) for which no significant pressure-induced line shift could be detected. On the other hand, the run N°. 1446, recorded at a pressure of 100 torr, was used to detect high J lines for the $5 + 0$ bands. In that case there was experimental evidence of a pressure induced shift for all the lines, resulting from HI self-shifting and HI-DI vibration-rotation shift. For instance, one can note that these shifts show an order of magnitude of $46 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ for high J lines of the $4 + 0$ band of HI. Because these shifts were studied only in order to apply a correction to each high pressure line, therefore no theoretical conclusions were drawn.

An additional cell containing carbon monoxide at low pressure ($P \leq 1 \text{ torr}$) was used in order to record simultaneously the CO $2 + 0$ band together with the HI $2 + 0$ and $3 + 0$ bands and the DI $3 + 0$ band. Thus systematic errors were reduced to their minimum in the calibration of the wavenumber scale which was derived from high precision absolute wavenumbers of the CO $2 + 0$ band (11). The other HI and DI bands located in spectra which did not contain this CO band were indirectly calibrated against CO lines by using systematic overlap between CO calibrated spectrum and the spectrum to be calibrated. As overlapping lines, we used either residual atmospheric water vapour lines, or HI $2 + 0$ and $3 + 0$ band lines.

The most remarkable feature of this experiment is the very large spectral range ($3000 - 10380 \text{ cm}^{-1}$) covered by the spectra with relatively few lines (184 lines for DI and 125 HI lines). In fact, the amount of avai-

lable information is somewhat more important since HC ℓ and DC ℓ spectra have been detected as impurities (12), completing previous studies on these molecules. However, the main advantage of the Fourier method is, this case, the consistency and accuracy of the results and certainly not the multiplex advantage.

RESULTS.

As often as possible, each experimental wavenumber was taken from recordings at low pressure after computing an average of all spectra (at least two independent measurements). Only the DI 5 + 0 band and some lines of the HI 4 + 0 and 5 + 0 bands were obtained from the high pressure spectrum. For each of these corrected lines, a precision which was less than the applied correction was retained in the weighted fits. The wavenumbers, the differences between observed and calculated wavenumbers, and the intensities of lines of observed transitions are displayed in Table II for the 2 + 0, 3 + 0, 4 + 0, 5 + 0 bands of HI and in Table III for the 2 + 0, 3 + 0, 4 + 0, 5 + 0 bands of DI. For most lines, relative precision was estimated to be better than 2×10^{-7} except for the 5 + 0 bands and some high J lines for which the S/N ratio does not allow such precision.

In tables II, III and X, we have represented the line strengths I expressed in $\text{cm}^{-2} \times \text{atm}^{-1}$ in front of each line. In Table II, the line strengths are experimental results (4), (9). For DI and TI, without doing any extrapolation, we calculated their values at 293 K by using very accurate analytic matrix elements (15) in the computation of the rotationless matrix elements together with $C_{v''v'}$ and $D_{v''v'}$ Herman-Wallis coefficients deduced in the following way. By using the rough assumption that $C_{v''v'}$ is linear in γ_e and $D_{v''v'}$ in γ_e^2 , we calculated the DI and TI Herman-Wallis coefficients from the HI ones, the M_1 dipole series expansion coefficients being computed from ref. (9). With such assumptions we can determine only the order of magnitude of the line strengths ; consequently we did not extrapolate the results.

The Doppler-limited electric quadrupole hyperfine structure of the DI 2 + 0 band R_0 line is shown on Fig. 1 with an instrumental resolution of $5.5 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$, the Doppler width at 3165 cm^{-1} being about 3.6×10^{-3}

TABLE II

WAVENUMBERS OF OBSERVED TRANSITIONS IN THE $\nu=0$ BANDS OF HI (in vacuum cm^{-1})

$\nu = 2$

J	R(J)	Δ [a]	I [b]	P(J)	Δ [a]	I [b]
0	4391.3915	0.1	4.7×10^{-3}			
1	4402.8639	-0.8	8.88×10^{-3}	4366.3747	0.2	4.12×10^{-3}
2	4413.6409	-0.4	12.5×10^{-3}	4352.8411	0.4	6.84×10^{-3}
3	4423.7160	-0.1	14.2×10^{-3}	4338.6305	0.5	9.25×10^{-3}
4	4433.0840	-0.4	14.4×10^{-3}	4323.7476	0.2	8.9×10^{-3}
5	4441.7410	-0.1	12.68×10^{-3}	4308.1981	0.2	7.28×10^{-3}
6	4449.6215	0.2	10.55×10^{-3}	4291.9865	0.2	5.8×10^{-3}
7	4456.9005	0.3	9.68×10^{-3}	4275.1178	0.1	4.4×10^{-3}
8	4463.3930	0.3	6.5×10^{-3}	4257.5970	-0.1	3.16×10^{-3}
9	4469.1541	-0.1	4.28×10^{-3}	4239.4291	-0.1	1.96×10^{-3}
10	4474.1797	0.2		4220.6193	0.3	
11	4478.4639	-0.0		4201.1716	0.2	
12	4482.0021	-0.3		4181.0913	0.0	
13	4484.7899	-0.3		4160.3832	-0.1	
14	4486.8221	-0.1		4139.0520	-0.2	
15	4488.0942	0.7		4117.1026	-0.1	
16	4488.6006	1.5		4094.5411	1.8	
17	4488.2349	0.8				

$\nu = 3$

J	R(J)	Δ [a]	I [b]	P(J)	Δ [b]	I [b]
0	6459.8514	-0.2	2.64×10^{-3}			
1	6470.6272	-1.0	4.85×10^{-3}	6435.1828	-0.1	2.23×10^{-3}
2	6480.3593	-0.6	6.4×10^{-3}	6421.3016	0.8	4.3×10^{-3}
3	6489.0402	-1.2	7.6×10^{-3}	6406.3946	1.0	5.3×10^{-3}
4	6496.6676	-0.2	7.6×10^{-3}	6390.4667	0.7	5.3×10^{-3}
5	6503.2336	-0.5	6.5×10^{-3}	6373.5232	0.1	4.5×10^{-3}
6	6508.7252	0.0	5.2×10^{-3}	6355.5704	0.6	3.63×10^{-3}
7	6513.1661	0.1	4.0×10^{-3}	6336.6113	0.5	2.8×10^{-3}
8	6516.5216	0.1	3.05×10^{-3}	6316.6507	-0.2	1.89×10^{-3}
9	6518.7967	0.1		6295.6948	-0.3	1.12×10^{-3}
10	6519.9864	0.3		6273.7477	-0.1	



TABLE II : continued

v = 3

J	P(J)	$\Delta[a]$	$I[b]$	P(J)	$\Delta[a]$	$I[b]$
11	6520.0847	-0.2		6250.8138	-0.1	
12	6519.0879	0.3		6226.8977	-0.2	
13	6516.9888	-0.4		6202.0042	-0.0	
14	6513.7841	0.0		6176.1378	0.4	
15	6509.4659	-1.1		6149.3022	0.5	
16	6504.0331	0.6		6121.4995	-1.8	
17	6497.4762	1.2		6092.7418	1.5	
18	6489.7840	-4.9				

v = 4

J	R(J)	$\Delta[a]$	$I[b]$	P(J)	$\Delta[a]$	$I[b]$
0	8446.1702	-1.0	46×10^{-5}			
1	8456.2392	-1.2	85.2×10^{-5}	8421.8566	0.4	40.2×10^{-5}
2	8464.9101	-0.7	120×10^{-5}	8407.6212	0.8	67.9×10^{-5}
3	8472.1762	-0.9	128.2×10^{-5}	8392.0060	0.3	88.2×10^{-5}
4	8478.0339	-0.4	142.6×10^{-5}	8375.0174	0.4	84.3×10^{-5}
5	8482.4768	-0.2	115.3×10^{-5}	8356.6587	-0.2	83.35×10^{-5}
6	8485.5003	0.3	109.3×10^{-5}	8336.9367	0.4	61.3×10^{-5}
7	8487.0987	0.8		8315.8538	0.1	51.1×10^{-5}
8	8487.2657	0.4		8293.4160	0.2	34.6×10^{-5}
9	8485.9970	0.3	38.3×10^{-5}	8269.6269	-0.0	22.8×10^{-5}
10	8483.2873	0.7	20.6×10^{-5}	8244.4914	-0.2	13.9×10^{-5}
11	8479.1289	-0.3	12×10^{-5}	8218.0140	0.0	7.3×10^{-5}
12	8473.5188	0.1	6.9×10^{-5}	8190.1985	0.2	
13	8466.4500	0.6		8161.0468	-1.7	
14	8457.9152	-0.0		8130.5667	-1.8	
15	8447.9119	1.9		8098.7601	-1.8	

v = 5

J	R(J)	$\Delta[a]$	$I[c]$	P(J)	$\Delta[a]$	$I[c]$
0	10348.5767	-0.1	6.93×10^{-5}			
1	10357.9204	-3	12.96×10^{-5}	10324.6247	1.7	6.29×10^{-5}
2	10365.5110	1.1	16.41×10^{-5}	10310.0239	-2.1	10.01×10^{-5}
3	10371.3289	-1.7	19.04×10^{-5}	10293.6870	-1.8	12.73×10^{-5}
4	10375.3801	-0.1	20.0×10^{-5}	10275.6195	3.5	12.39×10^{-5}
5	10377.6540	0.7	16.28×10^{-5}	10255.8128	0.5	12.15×10^{-5}



TABLE II : continued

v = 5

J	R(J)	Δ [a]	ϵ [c]	P(J)	Δ [a]	ϵ [c]
6	10378.1428	-1.2	14.05×10^{-5}	10234.2828	0.6	9.46×10^{-5}
7	10376.8451	-1.5	9.88×10^{-5}	10211.0291	-0.9	7.13×10^{-5}
8	10373.7544	-0.9	7.26×10^{-5}	10186.0591	-0.7	5.36×10^{-5}
9	10368.8585	-5.2	5.6×10^{-5}	10159.3785	2.8	3.52×10^{-5}
10	10362.1694	3.6	3.17×10^{-5}	10130.9842	2.7	2.27×10^{-5}
11	10353.6614	6.2		10100.8750	-6.0	
12				10069.0791	1.5	

[a] The differences Δ (observed-calculated) in 10^{-3} cm^{-1} are given after each observed wavenumber.

[b] from reference (4) : values expressed in $\text{cm}^{-2} \times \text{atm}^{-1}$ at 293K.

[c] from reference (9) : values expressed in $\text{cm}^{-2} \times \text{atm}^{-1}$ at 293K.



TABLE III

WAVENUMBERS OF OBSERVED TRANSITIONS IN THE $\nu - 0$ BANDS OF DI (in vacuum cm^{-1})

$\nu = 2$

J	R(J)	Δ [a]	I [b]	P(J)	Δ [a]	I [b]
0	3165.6155	-0.4	10.37×10^{-4}			
1	3171.6334	2.5	20.54×10^{-4}	3152.8498	2.2	96.64×10^{-5}
2	3177.3991	0.1	29.56×10^{-4}	3146.0959	-1.0	17.81×10^{-4}
3	3182.9176	1.2	36.71×10^{-4}	3139.1040	0.5	23.86×10^{-4}
4	3188.1856	1.2	41.47×10^{-4}	3131.8690	0.4	27.53×10^{-4}
5	3193.2019	1.0	43.65×10^{-4}	3124.3940	0.5	28.84×10^{-4}
6	3197.9654	0.9	43.36×10^{-4}	3116.6801	0.6	28.08×10^{-4}
7	3202.4751	0.9	40.95×10^{-4}	3108.7286	0.6	25.74×10^{-4}
8	3206.7295	0.8	36.95×10^{-4}	3100.5407	0.7	22.36×10^{-4}
9	3210.7275	0.8	31.96×10^{-4}	3092.1177	0.7	18.49×10^{-4}
10	3214.4678	0.8	26.57×10^{-4}	3083.4609	0.7	14.60×10^{-4}
11	3217.9492	0.9	21.25×10^{-4}	3074.5714	0.6	11.03×10^{-4}
12	3221.1705	0.8	16.39×10^{-4}	3065.4508	0.6	
13	3224.1304	0.8		3056.0998	0.3	
14	3226.8277	0.8		3046.5210	1.0	
15	3229.2615	0.9		3036.7138	0.8	
16	3231.4301	0.9		3026.6810	1.2	
17	3233.3324	0.7		3016.4221	0.7	
18	3234.9674	0.6		3005.9416	2.3	
19	3236.3330	-0.4				
20	3237.4303	0.6				
21	3238.2549	-1.2				

$\nu = 3$

J	R(J)	Δ [a]	I [b]	P(J)	Δ [a]	I [b]
0	4684.6652	1.0	37.71×10^{-5}			
1	4690.4327	0.5	73.97×10^{-5}	4672.0188	-0.1	35.61×10^{-5}
2	4695.8289	0.1	10.54×10^{-4}	4665.1447	-0.1	67.97×10^{-5}
3	4700.8530	0.1	12.92×10^{-4}	4657.9048	0.1	88.75×10^{-5}
4	4705.5032	0.0	14.39×10^{-4}	4650.2991	-0.1	10.28×10^{-4}
5	4709.7783	-0.1	14.90×10^{-4}	4642.3301	0.1	10.81×10^{-4}



TABLE III : continued

J	R(J)	Δ [a]	I [b]	P(J)	Δ [a]	I[b]
6	4713.6772	-0.0	14.52×10^{-4}	4533.9982	-0.1	10.57×10^{-4}
7	4717.1987	0.1	13.43×10^{-4}	4625.3052	-0.3	97.30×10^{-5}
8	4720.3411	0.0	11.84×10^{-4}	4616.2528	0.1	84.97×10^{-5}
9	4723.1035	-0.0	99.84×10^{-5}	4606.8407	-0.7	70.75×10^{-5}
10	4725.4853	0.6	80.71×10^{-5}	4597.0723	-0.3	56.34×10^{-5}
11	4727.4834	0.0	55.25×10^{-5}	4586.9475	-0.2	
12	4729.0982	-0.1		4576.4674	-0.5	
13	4730.3282	0.0		4565.6344	-0.1	
14	4731.1720	0.2		4554.4483	-0.3	
15	4731.6279	-0.1		4542.9114	-0.2	
16	4731.6959	0.3		4531.0255	0.9	
17	4731.3726	-0.5		4518.7888	-0.1	
18	4730.6599	0.4		4506.2065	0.9	
19	4729.5539	0.4		4493.2743	-1.6	
20	4728.0538	-0.1		4480.000 (c)	-0.9	
21	4726.153 (c)	-6		4466.398 (c)	16	
22	4723.860 (c)	-8				
23	4721.168 (c)	-12				
v = 4						
J	R(J)	Δ [a]	I[b]	P(J)	Δ [a]	I[b]
0	6162.9512 ^x		42.00×10^{-6}			
1	6168.4704	0.3	80.08×10^{-6}	6150.4300	-0.9	40.88×10^{-6}
2	6173.4934	0.6	11.11×10^{-5}	6143.4331	1.0	75.88×10^{-6}
3	6178.0196	0.2	13.29×10^{-5}	6135.9430	0.1	10.25×10^{-5}
4	6182.0478	0.6	14.64×10^{-5}	6127.9630	-0.7	11.95×10^{-5}
5	6185.5752	-0.2	14.65×10^{-5}	6119.4967	0.2	12.67×10^{-5}
6	6188.6033	0.5	13.99×10^{-5}	6110.5420	-0.4	12.52×10^{-5}
7	6191.1286	0.6	12.69×10^{-5}	6101.1015	-1.0	11.84×10^{-5}
8	6193.1511	1.2	10.99×10^{-5}	6091.1794	1.1	10.34×10^{-5}
9	6194.6666	-0.5	91.08×10^{-6}	6080.7715	0.7	87.58×10^{-6}
10	6195.6761	-2.3	72.47×10^{-6}	6069.8822	0.8	71.08×10^{-6}
11	6196.1819	-0.5	55.43×10^{-6}	6058.5119	0.7	55.43×10^{-6}
12	6196.1819	3.8	40.80×10^{-6}	6046.6624	0.9	41.59×10^{-6}
13	6195.6640 ^x			6034.3346	1.1	
14	6194.6389 ^x			6021.5287	0.2	



TABLE III : continued

J	R(J)	Δ [a]	f [b]	P(J)	Δ [a]	f [b]
15	6193.1031	1.7		6008.2486	1.2	
16	6191.0512	0.8		5994.4921	0.4	
17	6188.4860	1.5		5980.2620	-0.3	
18	6185.4043	1.9		5965.560 (c)	-0.5	
19	6181.808 (c)	5.2				
20	6177.685 (c)	0.7				
$v = 5$						
J	R(J)	Δ [a]	f [b]	P(J)	Δ [a]	f [b]
0	7600.0334	-3.7	44.17×10^{-7}			
1	7605.3042	-0.5	87.78×10^{-7}	7587.6405	-2.1	41.87×10^{-7}
2	7609.9508	0.2	12.79×10^{-6}	7580.5167	-1.4	78.94×10^{-7}
3	7613.9744	0.6	16.16×10^{-6}	7572.7779	0.8	10.92×10^{-6}
4	7617.3723	-0.6	18.67×10^{-6}	7564.4175	-3.5	13.15×10^{-6}
5	7620.1472	0.6	20.16×10^{-6}	7555.4505	-0.4	14.50×10^{-6}
6	7622.2944	0.7	20.60×10^{-6}	7545.8687	0.7	15.00×10^{-6}
7	7623.8132	0.5	20.04×10^{-6}	7535.6742	0.5	14.72×10^{-6}
8	7624.7029	0.3	18.83×10^{-6}	7524.8702	1.0	13.80×10^{-6}
9	7624.9611	-0.7	16.61×10^{-6}	7513.4574	1.9	12.39×10^{-6}
10	7624.5919	2.7	14.20×10^{-6}	7501.4338	-0.3	10.70×10^{-6}
11	7623.5807	-2.7	11.68×10^{-6}	7488.8074	1.4	88.77×10^{-7}
12	7621.9416	-1.5		7475.5669	-5.5	
13	7619.6697	2.8		7461.7382	3.7	
14	7616.7521	-1.4		7447.294 (c)	0.6	
15	7613.1949	-6.6				
16	7608.999 (c)	-10				
17	7604.160 (c)	-16				

^z Calculated wavenumber.

[a] The differences Δ (observed-calculated) are given in 10^{-3} cm^{-1} after each wavenumber.

[b] These values expressed in $\text{cm}^{-2} \times \text{atm}^{-1}$ at 293 K are calculated from the corresponding HI values (see text).

(c) from reference (7)



cm^{-1} . The hyperfine sublevel energy can be easily determined when neglecting the weak nuclear quadrupole constant of deuterium together with the v or J dependence of the iodine eqQ constant in DI (16).

Then, the quadrupole energy W can be expressed by

$$W = eqQ \times f(I, J, F) \quad (1)$$

where $f(I, J, F)$ is a Casimir function and the numerical eqQ value is -1823.23 MHz as given in (17).

The calculated triplet hyperfine structure of a DI R_0 line is also shown on fig. 1, above the recording of the line. The relative intensities of each part of the triplet structure are expressed in (16). The weaker component does not appear to be resolved on the recorded line of Fig. 1 because the width of the adjoining intense component can be shown to be greater than the interval between the two sublines when taking into account structure broadening by a slight saturation effect. From a metrological point of view, we want to emphasize that, if we cannot hope to improve the eqQ microwave datum, this hyperfine structure does not really disturb the infrared line position measurement. In fact, the centre of gravity of the sublines each weighted by its intensity, is almost exactly located at the line position when there is no hyperfine structure. For higher J values, the hyperfine structures become more complex and cannot be resolved. The R_1 and P_2 lines show a slightly assymmetric broadened profile while the following lines appear not to show any quadrupole effect.

DETERMINATION OF MOLECULAR EQUILIBRIUM PARAMETERS OF HI AND DI.

Each isotopic molecule was treated in separate computations.

HI case.

A set of equilibrium molecular parameters was determined for the HI molecule by using all the available accurate measurements (14), (5), (18), (19) and fitting them with a weighted linear least-squares routine applied to the following term value expression.

$$\begin{aligned} T(v, J) = & Y_{10}(v + \frac{1}{2}) + Y_{20}(v + \frac{1}{2})^2 + Y_{30}(v + \frac{1}{2})^3 + Y_{40}(v + \frac{1}{2})^4 + Y_{50}(v + \frac{1}{2})^5 + \\ & Y_{60}(v + \frac{1}{2})^6 + J(J+1)[Y_{01} + Y_{11}(v + \frac{1}{2}) + Y_{21}(v + \frac{1}{2})^2 + Y_{31}(v + \frac{1}{2})^3 + \\ & Y_{41}(v + \frac{1}{2})^4] + J^2(J+1)^2 [Y_{02} + Y_{12}(v + \frac{1}{2}) + Y_{22}(v + \frac{1}{2})^2 + \dots \end{aligned}$$

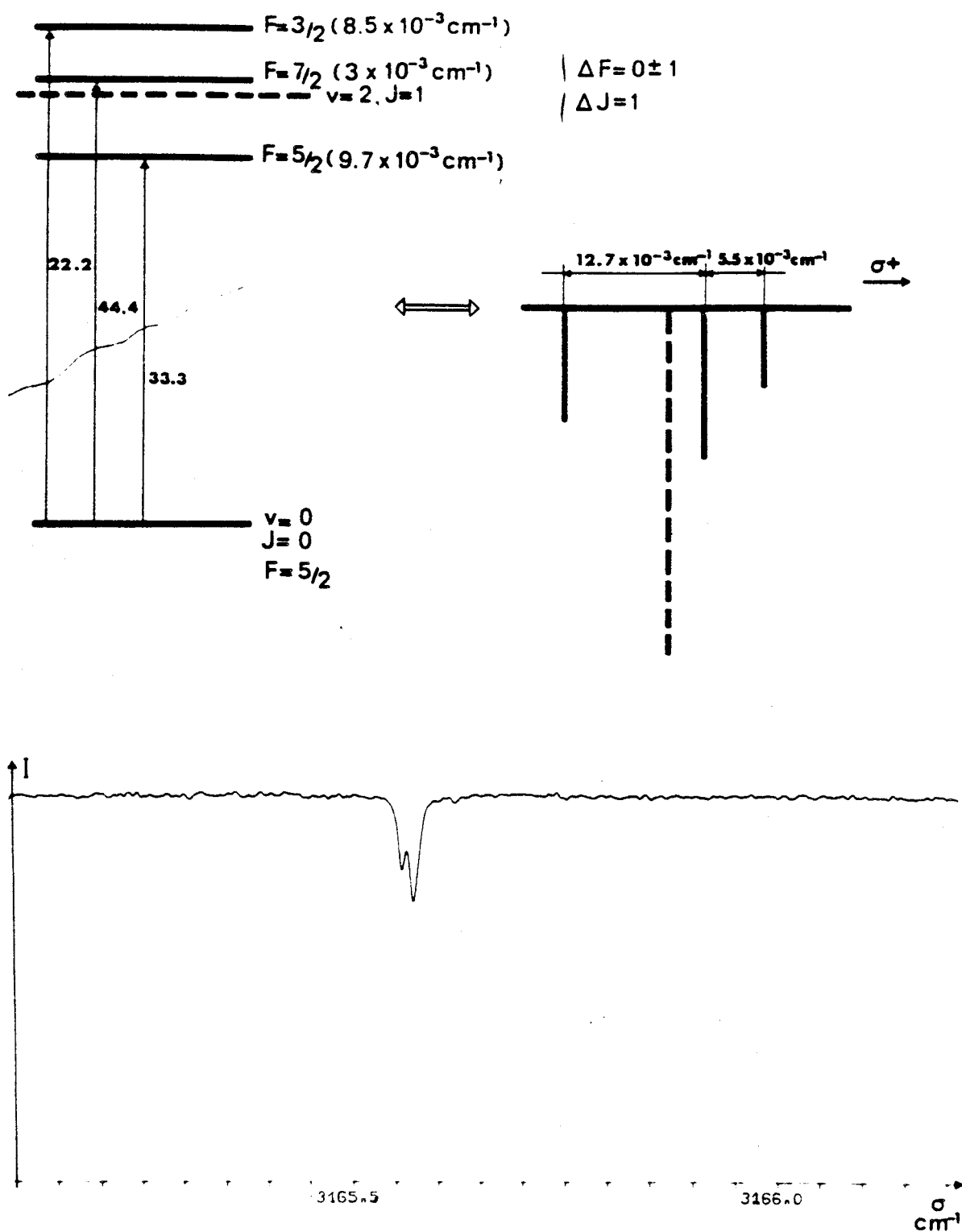


Figure 1 : DI $2 \leftarrow 0$ Band R_0 line recording

Experimental Conditions $P = 2.15 \text{ torr}$, $L = 80 \text{ m}$

$$\Delta\sigma_R = 5.5 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$$



$$\dots + Y_{32}(v + \frac{1}{2})^3] + J^3(J+1)^3 [Y_{03} + Y_{13}(v + \frac{1}{2})] \quad (2)$$

The series expansion was truncated by ascertaining the degree of the polynomial for which the coefficient of the highest term has the same magnitude as twice its standard deviation. In such conditions, the Y_{60} , Y_{32} , Y_{03} and Y_{13} coefficients were found to be statistically significant. Two sets of γ_e , ω_e and a_1 Dunham parameters have been obtained by using the two methods described in reference (20). The two resulting sets of Y_{ij} molecular equilibrium parameters and a_1 Dunham potential coefficients are displayed in Table IV. The Y_{60} term corresponds to a tenth order contribution in perturbation theory and the non linear least-squares routine used in the direct a_1 set calculation is developed up to only eighth order contributions (20). Accordingly, before being introduced in the routine, each wavenumber was corrected by a quantity equal to the contribution of the Y_{60} term.

The results given in Table IV need some commentary. The statistical agreement was estimated to be different for each routine when comparing their standard errors $\hat{\sigma}$ defined in reference (21), $\hat{\sigma}$ being equal to 1.1 in the a_1 determination fit and to 0.66 in the Y_{ij} one. Such a situation is met for all the HX spectra (22) and may be explained in the following way : in the Y_{ij} fit, the highest Y_{ij} coefficients have no full physical meaning, but are statistically significant without, for all that, being correlated by Dunham framework type relations. In the a_1 determination fit, we assign these mathematical correlations to the Y_{ij} via their derivatives with respect to the a_1 . If we assume now that all the Y_{ij} are physically significant, because of the breakdown of the Born-Oppenheimer approximation, the mathematical relations between the Y_{ij} are not exactly identical to the ones deduced from the Dunham analysis. According to R.H. Herman and A. Asgharian (23), these deviations should theoretically have the ratio of the electronic to the molecular-reduced mass magnitude ($\gamma_e \approx 5.6 \times 10^{-3}$) and hence could only slightly disturb the statistical agreement between the two routines. Thus, the difference between the two $\hat{\sigma}$ values shows principally the difficulty of a complete physical attribution to the Y_{ij} sets. The same conclusion can also be drawn for the a_i sets.

TABLE IV

MOLECULAR EQUILIBRIUM CONSTANTS FOR HI

ν_{ij} (cm^{-1})	Molecular equilibrium constants obtained by least-squares routine	ν_{ij} [a]	ν_{ij}^{BO} (cm^{-1})	Molecular equilibrium constants obtained through the direct a_i within S-O frame work	ν_{ij}^{BO} [a]
ν_{10}	2308.99415	7.7×10^{-3}	ν_{10}^{BO}	2309.0046	6×10^{-3}
ν_{20}	-39.622912	7.7×10^{-3}	ν_{20}^{BO}	-39.629454	5×10^{-3}
ν_{30}	-2.72006×10^{-2}	3.6×10^{-3}	ν_{30}^{BO}	-2.57120×10^{-2}	1.7×10^{-3}
ν_{40}	-1.60887×10^{-2}	8.7×10^{-4}	ν_{40}^{BO}	-1.62052×10^{-2}	2.5×10^{-4}
ν_{50}	3.9019×10^{-4}	1×10^{-4}	ν_{50}^{BO}	3.9016×10^{-4}	1.4×10^{-5}
ν_{60}	-5.5235×10^{-5}	5×10^{-6}			
ν_{01}	6.5116277	1.3×10^{-5}	ν_{01}^{BO}	6.5117101	6×10^{-6}
ν_{11}	-0.170372	3.7×10^{-5}	ν_{11}^{BO}	-0.170606	1.6×10^{-5}
ν_{21}	-2.8465×10^{-4}	2.3×10^{-5}	ν_{21}^{BO}	-1.328×10^{-4}	1.4×10^{-5}
ν_{31}	-4.0465×10^{-5}	5.2×10^{-6}	ν_{31}^{BO}	-7.6046×10^{-5}	2.5×10^{-6}
ν_{41}	-8.625×10^{-6}	3.8×10^{-7}	ν_{41}^{BO}	-5.661×10^{-6}	2×10^{-7}
ν_{02}	-2.07261×10^{-4}	4.5×10^{-8}	ν_{02}^{BO}	-2.07168×10^{-4}	1.4×10^{-9}
ν_{12}	8.3086×10^{-7}	8.2×10^{-8}	ν_{12}^{BO}	7.868×10^{-7}	4×10^{-9}
ν_{22}	-1.7846×10^{-7}	4.4×10^{-8}	ν_{22}^{BO}	-1.676×10^{-7}	3.2×10^{-9}
ν_{32}	-2.166×10^{-8}	6×10^{-9}	ν_{32}^{BO}	-2.85×10^{-8}	9×10^{-10}
ν_{03}	3.032×10^{-9}	1.5×10^{-10}	ν_{03}^{BO}	2.975×10^{-9}	1×10^{-12}
ν_{13}	-3.615×10^{-10}	4×10^{-11}	ν_{13}^{BO}	-1.87×10^{-10}	2.5×10^{-12}
$\bar{\sigma} = 0.66$					
a_i	Dunham coefficients obtained by an iterative process	Δa_i [a]	a_i	Dunham coefficients obtained by a non-linear least-squares routine	Δa_i [a]
a_1	-2.54612	2.4×10^{-4}	a_1	-2.548117	1.4×10^{-4}
a_2	4.05113	1.4×10^{-3}	a_2	4.06126	7.9×10^{-4}
a_3	-5.4561	6.1×10^{-3}	a_3	-5.388247	6×10^{-3}
a_4	7.058	7.5×10^{-2}	a_4	6.28559	5.2×10^{-2}
a_5	-9.575	0.36	a_5	-7.0994	0.2
a_6	2.008	0.76	a_6	3.93	0.7
a_7	88.5	3.2	a_7	37.6	4.2
a_8	-439	24	a_8	-184	19
ω_e	2309.040	8×10^{-3}	ω_e	$\bar{\sigma} = 1.1$ 2309.0912	6.3×10^{-3}
γ_e	5.640273×10^{-3}	1.7×10^{-8}	γ_e	5.6401852×10^{-3}	1.4×10^{-8}
B_e	6.5118077	5.5×10^{-6}	B_e	6.5118509	4×10^{-6}

[a] Value corresponding to one standard deviation.



TABLE V

MERGED SPECTROSCOPIC CONSTANTS (cm^{-1}) OF HI FOR EACH VIBRATIONAL LEVEL

v	Values calculated by using band-by-band reduction routine [a] [b]		Values calculated by using V_{vib} molecular set of Table III [a] $\frac{1}{2}$ [c]	
	$\nu_0(1-0) = 2229.5817$	$\pm 1.3 \times 10^{-3}$	$\nu_0(1-0) = 2229.5818$	$\pm 1.6 \times 10^{-3}$
0	$B_0 = 6.426322$	$\pm 1.7 \times 10^{-5}$	$B_0 = 6.426365$	$\pm 6 \times 10^{-7}$
	$D_0 = -2.06579 \times 10^{-4}$	$\pm 1.3 \times 10^{-7}$	$D_0 = -2.06893 \times 10^{-4}$	$\pm 3.7 \times 10^{-8}$
	$H_0 = 2.18275 \times 10^{-9}$	$\pm 3.2 \times 10^{-10}$	$H_0 = 2.8516 \times 10^{-9}$	$\pm 1.3 \times 10^{-10}$
1	$B_1 = 6.255213$	$\pm 3.1 \times 10^{-5}$	$B_1 = 6.255249$	$\pm 5 \times 10^{-6}$
	$D_1 = -2.06147 \times 10^{-4}$	$\pm 1.4 \times 10^{-7}$	$D_1 = -2.06489 \times 10^{-4}$	$\pm 3.6 \times 10^{-8}$
	$\nu_0(2-0) = 4379.2261$	$\pm 2.3 \times 10^{-4}$	$\nu_0(2-0) = 4379.2264$	$\pm 2.2 \times 10^{-3}$
2	$B_2 = 6.082917$	$\pm 1.8 \times 10^{-5}$	$B_2 = 6.082949$	$\pm 6 \times 10^{-6}$
	$D_2 = -2.064421 \times 10^{-4}$	$\pm 1.2 \times 10^{-7}$	$D_2 = -2.06638 \times 10^{-4}$	$\pm 3.8 \times 10^{-8}$
	$H_2 = 1.7876 \times 10^{-9}$	$\pm 2.6 \times 10^{-10}$	$H_2 = 2.129 \times 10^{-9}$	$\pm 1 \times 10^{-10}$
	$\nu_0(3-0) = 6448.0348$	$\pm 4 \times 10^{-4}$	$\nu_0(3-0) = 6448.0348$	$\pm 3.5 \times 10^{-3}$
3	$B_3 = 5.908767$	$\pm 2.2 \times 10^{-5}$	$B_3 = 5.908808$	$\pm 9 \times 10^{-6}$
	$D_3 = -2.071726 \times 10^{-4}$	$\pm 1.6 \times 10^{-7}$	$D_3 = -2.07467 \times 10^{-4}$	$\pm 4.8 \times 10^{-8}$
	$H_3 = 1.1552 \times 10^{-9}$	$\pm 3.3 \times 10^{-10}$	$H_3 = 1.767 \times 10^{-9}$	$\pm 1.1 \times 10^{-10}$
	$\nu_0(4-0) = 8434.7076$	$\pm 4.3 \times 10^{-4}$	$\nu_0(4-0) = 8434.7081$	$\pm 5.3 \times 10^{-3}$
4	$B_4 = 5.731949$	$\pm 2.4 \times 10^{-5}$	$B_4 = 5.731964$	$\pm 1.6 \times 10^{-5}$
	$D_4 = -2.09088 \times 10^{-4}$	$\pm 2.2 \times 10^{-7}$	$D_4 = -2.0911 \times 10^{-4}$	$\pm 6 \times 10^{-8}$
	$H_4 = 1.5607 \times 10^{-9}$	$\pm 6 \times 10^{-10}$	$H_4 = 1.4056 \times 10^{-9}$	$\pm 1.3 \times 10^{-10}$
	$\nu_0(5-0) = 10337.4740$	$\pm 1.8 \times 10^{-3}$	$\nu_0(5-0) = 10337.4749$	$\pm 9 \times 10^{-3}$
5	$B_5 = 5.551396$	$\pm 1.4 \times 10^{-4}$	$B_5 = 5.551345$	$\pm 2.6 \times 10^{-5}$
	$D_5 = -2.13381 \times 10^{-4}$	$\pm 2.4 \times 10^{-6}$	$D_5 = -2.1169 \times 10^{-4}$	$\pm 1.3 \times 10^{-7}$
	$H_5 = 1.1258 \times 10^{-8}$	$\pm 1 \times 10^{-8}$	$H_5 = 1.044 \times 10^{-9}$	$\pm 1.6 \times 10^{-10}$
	$\nu_0(6-0) = 12153.9935$	$\pm 1 \times 10^{-2}$	$\nu_0(6-0) = 12153.9793$	$\pm 6 \times 10^{-2}$
6	$B_6 = 5.364525$	$\pm 6 \times 10^{-4}$	$B_6 = 5.365673$	$\pm 6 \times 10^{-5}$
	$D_6 = -2.0512 \times 10^{-4}$	$\pm 6.5 \times 10^{-6}$	$D_6 = -2.1534 \times 10^{-4}$	$\pm 3.4 \times 10^{-7}$
	$\nu_0(7-0) = 13881.1344$	$\pm 5.4 \times 10^{-3}$	$\nu_0(7-0) = 13881.128$	$\pm 5 \times 10^{-1}$
7	$B_7 = 5.173358$	$\pm 3.4 \times 10^{-4}$	$B_7 = 5.173464$	$\pm 1.2 \times 10^{-4}$
	$D_7 = -2.23 \times 10^{-4}$	$\pm 3.6 \times 10^{-6}$	$D_7 = -2.202 \times 10^{-4}$	$\pm 6.6 \times 10^{-7}$

[a] The quoted uncertainties are one standard error.

[b] In this merged fit with 15 degrees of freedom, $\chi^2_{\text{H}} = 4$

[c] The precision of the rotational B_0 constant is greater in this fit than in the merged fit since the microwave data were not introduced in the band-by-band reduction routine.



The internal consistency of the data cannot be fully appreciated from Y_{ij} sets. Through another process, we applied a band by band reduction routine in order to deduce the merged spectroscopic constants for each vibrational level in the way described by Albritton et al (24) when using separate weighted least-squares fit for each band. We reported these merged constants in Table V together with the ones deduced from the Y_{ij} constant set. No disagreement appears between them if twice the quoted uncertainties are taken into account. We did not introduce the two microwave lines (17) in the merged fit since the estimate $\hat{\sigma}_M^2$ of the variance has a well-defined statistical distribution only if the degrees of freedom of the separate fits in the band-by band reduction is greater than 40 (24). This explains the slight differences observed in the determination of B_V , D_V and H_V between the two methods, but one can realize the correct behaviour of the infrared data taken separately. The value of 4 of the residual variance $\hat{\sigma}_M^2$ is greater than 1 and, as was claimed in (24), this may account for a slight systematic error or a misleading model. One can note that in the HI case all the conditions for the test validity are not fulfilled because, in each band, the number of degrees of freedom is less than 40. However, in order to detect the origin of a possible systematic error, we removed one band at a time from the fit and this one after the other. The variance moved slowly, its minimum value being equal to 2.9 when the $1 + 0$ band is removed. Then we systematically removed a quantity corresponding to the wavenumber precision (for instance $1.7 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ from the $4 + 0$ band wavenumbers) ; the variance increased to 7.7 showing the sensitiveness of the test. We also checked that a systematic addition led to a similar increase of the variance. In fact, after these trials, we cannot be certain that there is no systematic error, but if there is one, we know that it is only a slight one.

Consequently, as a precaution, we recommend to use each Y_{ij} constant with a statistical uncertainty corresponding to twice the standard deviation.

DI case.

Just as we did for HI, we computed a set of DI molecular equilibrium parameters by using all the available accurate data (6), (7), (19) and fitted them with a weighted linear least-squares routine applied

TABLE VI
MOLECULAR EQUILIBRIUM CONSTANTS FOR DI

ν_{ij} (cm^{-1})	Molecular equilibrium constants obtained by least-squares routine	$\Delta \nu_{ij}$ [a]	ν_{ij}^{BO} (cm^{-1})	Molecular equilibrium constants obtained through the direct a_i within S-O framework	$\Delta \nu_{ij}^{BO}$ [a]
ν_{10}	1639.79265	3.5×10^{-3}	ν_{10}^{BO}	1639.7985	4.2×10^{-3}
ν_{20}	-19.99059	2.2×10^{-3}	ν_{20}^{BO}	-19.99286	2.5×10^{-3}
ν_{30}	-8.3395×10^{-3}	5.2×10^{-4}	ν_{30}^{BO}	-8.1155×10^{-3}	5.8×10^{-4}
ν_{40}	-4.05458×10^{-3}	4.3×10^{-5}	ν_{40}^{BO}	-4.0482×10^{-3}	4.5×10^{-5}
ν_{01}	3.2840311	8.8×10^{-5}	ν_{01}^{BO}	3.284069	4.2×10^{-6}
ν_{11}	-6.1062×10^{-2}	2.4×10^{-5}	ν_{11}^{BO}	-6.1163×10^{-2}	1×10^{-5}
ν_{21}	-4.334×10^{-5}	1.6×10^{-5}	ν_{21}^{BO}	1.075×10^{-5}	4.8×10^{-6}
ν_{31}	-1.359×10^{-5}	3.9×10^{-6}	ν_{31}^{BO}	-2.434×10^{-5}	6×10^{-8}
ν_{41}	-6.8192×10^{-7}	3.3×10^{-7}			
ν_{02}	-5.278782×10^{-5}	3.5×10^{-8}	ν_{02}^{BO}	-5.269107×10^{-5}	3×10^{-10}
ν_{12}	1.5885×10^{-7}	2×10^{-8}	ν_{12}^{BO}	1.4548×10^{-7}	8.5×10^{-10}
ν_{22}	-3.255×10^{-8}	3.6×10^{-9}	ν_{22}^{BO}	-2.62×10^{-8}	6×10^{-10}
ν_{03}	6.0132×10^{-10}	9×10^{-11}	ν_{03}^{BO}	3.807×10^{-10}	2.3×10^{-13}
ν_{13}	-3.630×10^{-11}	1.8×10^{-11}	ν_{13}^{BO}	-1.312×10^{-11}	3.5×10^{-13}
$\bar{G} = 0.8$					
a_i	Dunham coefficients obtained by an iterative process	Δa_i [a]	a_i	Dunham coefficients obtained by a non-linear least-squares routine	Δa_i [a]
a_1	-2.54718	5.2×10^{-4}	a_1	-2.54959	2.7×10^{-4}
a_2	4.0531	2.4×10^{-3}	a_2	4.0663	1.5×10^{-3}
a_3	-5.3714	3.5×10^{-2}	a_3	-5.2810	7×10^{-3}
a_4	6.418	0.24	a_4	5.3437	8×10^{-2}
a_5	-8.314	0.32	a_5	-5.2110	0.33
a_6	10.3 x	9	a_6	17.8	0.5
a_7	11.2 x	50			
ω_e	1639.31815	5.5×10^{-3}	ω_e	1639.8461	5×10^{-3}
γ_e	4.005406×10^{-3}	8.3×10^{-9}	γ_e	4.005369×10^{-3}	9.5×10^{-9}
B_e	3.284068	5.7×10^{-6}	B_e	3.284094	3.5×10^{-6}
$\bar{G} = 1.2$					

[a] Value corresponding to one standard deviation.

x Not statistically significant value.



to the following term value expression.

$$\begin{aligned}
 T(v, J) = & Y_{10}(v + \frac{1}{2}) + Y_{20}(v + \frac{1}{2})^2 + Y_{30}(v + \frac{1}{2})^3 + Y_{40}(v + \frac{1}{2})^4 + \\
 & J(J + 1) [Y_{01} + Y_{11}(v + \frac{1}{2}) + Y_{21}(v + \frac{1}{2})^2 + Y_{31}(v + \frac{1}{2})^3 + \\
 & Y_{41}(v + \frac{1}{2})^4] + J^2(J+1)^2 [Y_{02} + Y_{12}(v + \frac{1}{2}) + Y_{22}(v + \frac{1}{2})^2] + \\
 & J^3(J + 1)^3 [Y_{03} + Y_{13}(v + \frac{1}{2})] \quad (3)
 \end{aligned}$$

The two resulting sets of Y_{ij} molecular equilibrium parameters and a_i Dunham potential coefficients, displayed in Table VI, show a general behaviour similar to those of HI. Within the quoted uncertainties, there is a slight disagreement between the sets of a_i for HI and DI, but one can note however that this disagreement, far beyond the effect of the Born-Oppenheimer approximation, is of the same order of magnitude as the one which appears when computing the two a_i sets of a molecular species via the two different methods. We also applied a band by band reduction routine to the DI molecule. The results are shown in Table VII. In DI case, the value ($\hat{\sigma}_M^2 = 1.18$) of the residual variance $\hat{\sigma}_M^2$ is quite close to 1, allowing the assumption that a systematic error presence is unlikely. We want to emphasize that the Fourier transform HI results are obtained from the same spectra as the DI ones ; since the DI lines are more numerous than the HI lines in each band, the variance test validity is probably better for DI than for HI.

COMPARISON BETWEEN THE HI Y_{ij} SET AND THE DI ONE.

The comparison between the sets of Y_{ij} for HI and DI allows the prediction of the TI spectrum by using isotopic relations corrected from the Born-Oppenheimer approximation whose validity has been investigated by Bunker (25).

From a theoretical point of view, it seems reliable to represent the vibration-rotation level energy E_{vr} of a $^1\Sigma$ electronic state of a diatomic molecule as the following function (4) of the vibrational and rotational quantum numbers v and J , even if the different correction terms to the Born-Oppenheimer approximation are taken into account (25) :

$$E_{vr} = \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} Y_{ij} (v + \frac{1}{2})^i [(J) (J + 1)]^j \quad (4)$$

TABLE VII

MERGED SPECTROSCOPIC CONSTANTS (cm^{-1}) OF DI FOR EACH VIBRATIONAL LEVEL

V	Values calculated by using band-by-band reduction routine [a] [b]	Values calculated by using v_{ij} molecular set of Table VI [a] [c]
V	$v_0(1-0) = 1599.7642 \pm 1.5 \times 10^{-3}$	$v_0(1-0) = 1599.7641 \pm 6 \times 10^{-4}$
0	$B_0 = 3.253503 \pm 9 \times 10^{-6}$ $D_0 = -5.2768 \times 10^{-5} \pm 5.3 \times 10^{-8}$ $H_0 = 6.33 \times 10^{-10} \pm 9 \times 10^{-11}$	$B_0 = 3.253487 \pm 3.5 \times 10^{-7}$ $D_0 = -5.2796 \times 10^{-5} \pm 3.3 \times 10^{-8}$ $H_0 = 5.831 \times 10^{-10} \pm 8.1 \times 10^{-11}$
1	$B_1 = 3.192243 \pm 2.7 \times 10^{-5}$ $D_1 = -5.244 \times 10^{-5} \pm 9 \times 10^{-8}$	$B_1 = 3.192298 \pm 4 \times 10^{-6}$ $D_1 = -5.2623 \times 10^{-5} \pm 3.3 \times 10^{-8}$
	$v_0(2-0) = 3159.3552 \pm 2 \times 10^{-4}$	$v_0(2-0) = 3159.3544 \pm 7 \times 10^{-4}$
2	$B_2 = 3.130877 \pm 9.3 \times 10^{-6}$ $D_2 = -5.261 \times 10^{-5} \pm 4.5 \times 10^{-8}$ $H_2 = 4.89 \times 10^{-10} \pm 7.8 \times 10^{-11}$	$B_2 = 3.130866 \pm 5 \times 10^{-6}$ $D_2 = -5.259 \times 10^{-5} \pm 3.5 \times 10^{-8}$ $H_2 = 5.106 \times 10^{-10} \pm 7 \times 10^{-11}$
	$v_0(3-0) = 4678.5262 \pm 1.3 \times 10^{-4}$	$v_0(3-0) = 4678.5262 \pm 1 \times 10^{-3}$
3	$B_3 = 3.069111 \pm 8 \times 10^{-6}$ $D_3 = -5.267 \times 10^{-5} \pm 4.5 \times 10^{-8}$ $H_3 = 5.03 \times 10^{-10} \pm 7 \times 10^{-11}$	$B_3 = 3.069098 \pm 7 \times 10^{-6}$ $D_3 = -5.263 \times 10^{-5} \pm 3.6 \times 10^{-8}$ $H_3 = 4.743 \times 10^{-10} \pm 7 \times 10^{-11}$
	$v_0(4-0) = 6156.9377 \pm 3.3 \times 10^{-4}$	$v_0(4-0) = 6156.9377 \pm 1.9 \times 10^{-3}$
4	$B_4 = 3.006875 \pm 1.3 \times 10^{-5}$ $D_4 = -5.283 \times 10^{-5} \pm 9 \times 10^{-8}$	$B_4 = 3.006856 \pm 1 \times 10^{-5}$ $D_4 = -5.273 \times 10^{-5} \pm 3.9 \times 10^{-8}$
	$v_0(5-0) = 7594.1481 \pm 7.5 \times 10^{-4}$	$v_0(5-0) = 7594.1494 \pm 3.4 \times 10^{-3}$
5	$B_5 = 2.944040 \pm 1.8 \times 10^{-5}$ $D_5 = -5.31 \times 10^{-5} \pm 8 \times 10^{-8}$	$B_5 = 2.943994 \pm 1.8 \times 10^{-5}$ $D_5 = -5.2899 \times 10^{-5} \pm 4.8 \times 10^{-8}$

[a] The quoted uncertainties are one standard error.

[b] In this merged fit with 9 degrees of freedom, $\hat{\sigma}_M^2 = 1.18$, where $\hat{\sigma}_M^2$ is the variance of the residuals.

[c] According to the microwave data introduction, the rotational constant precision is better in this fit than in the merged fit.



$$Y_{ij} = \mu_N^{-(i/2 + j)} U_{ij} [1 + \mu_N^{-1} S_{ij}] \quad (5)$$

where μ_N is the nuclear reduced mass and the U_{ij} terms, as given by the Dunham formula (26), are isotopically independent functions of the equilibrium bond length R_e and Dunham coefficients a_i

$$\mu_N^{-1} S_{ij} = m_e \left[\frac{S_{ij}^a}{m_a} + \frac{S_{ij}^b}{m_b} + \frac{S_{ij}^{ab}}{m_a + m_b} \right] \quad (6)$$

where m_e is the electron mass, m_a , m_b the nuclear masses, S_{ij}^a , S_{ij}^b and S_{ij}^{ab} are isotopically independent and of order unity (25). From (5) and (6), it appears that the Born-Oppenheimer corrections, having the same order of magnitude as the Dunham corrections, have to be applied together. For Y_{01} and Y_{10} constants, P.R. Bunker (25) has shown that expression (5) can be reduced to the following form by neglecting higher order terms :

$$Y_{ij} = \mu_A^{-(i/2 + j)} U_{ij} \left\{ 1 + m_e \left[\frac{\Delta_{ij}^a}{M_a} + \frac{\Delta_{ij}^b}{M_b} \right] \right\} \quad (7)$$

where M_a and M_b are atomic masses ; Δ_{ij}^a and Δ_{ij}^b are two isotopically independent parameters. Watson has recently shown the validity of relation (7) for other $\{i,j\}$ values (27).

Thus the major difficulty comes from the assignment of a physical meaning to the Y_{ij} (or a_i) sets in the HI and DI Y_{ij} comparison, because, when applying relation (4), the double series expansion is truncated. Then the values for the Y_{ij} (or a_i) depend on the number of v or J values included and the order of the polynomial. This point, emphasized by J.K. Cashion (28), is particularly clear when one considers the evolution of the HI Y_{ij} (or a_i) sets through the previous papers (5), (6), (14), (18). Accordingly, the statistical errors given in Tables IV and VI must be augmented in order to take these variations into account. A method to estimate these truncation type errors is given in ref. (29).

As we assume that the experimental errors obtained through the statistical process are independent of those from truncation, we simply added these two types of error for each Y_{ij} . The results are given in Table VIII. Some Y_{ij} do not then have an absolute physical meaning although they are significant from a statistical point of view. A similar

TABLE VIII

Molecular equilibrium constants of HI and DI with their absolute uncertainties
(in vacuum cm^{-1})

Y_{ij}	HI		DI	
Y_{10}	2308.99415	$\pm 5 \times 10^{-2}$	1639.79265	$\pm 3 \times 10^{-2}$
Y_{20}	-39.623	$\pm 6 \times 10^{-2}$	-19.9906	$\pm 4 \times 10^{-2}$
Y_{30}	-2.72×10^{-2}	$\pm 2.5 \times 10^{-2}$	-8.3395×10^{-3}	$\pm 8 \times 10^{-3}$
Y_{01}	6.5116277	$\pm 5 \times 10^{-5}$	3.2840311	$\pm 2.5 \times 10^{-5}$
Y_{11}	-0.170372	$\pm 1.5 \times 10^{-4}$	-6.1062×10^{-2}	$\pm 6.5 \times 10^{-5}$
Y_{21}	-2.8465×10^{-4}	$\pm 1.6 \times 10^{-4}$	-4.334×10^{-5}	$\pm 5 \times 10^{-6}$
Y_{31}	-4.05×10^{-5}	$\pm 3 \times 10^{-5}$	-1.4×10^{-5}	$\pm 1 \times 10^{-5}$
Y_{02}	-2.07261×10^{-4}	$\pm 1.5 \times 10^{-7}$	-5.27878×10^{-5}	$\pm 6 \times 10^{-8}$
Y_{12}	8.309×10^{-7}	$\pm 4 \times 10^{-7}$	1.59×10^{-7}	$\pm 1 \times 10^{-7}$
Y_{22}	-1.785×10^{-7}	$\pm 1.5 \times 10^{-7}$	-3.3×10^{-8}	$\pm 2 \times 10^{-8}$
Y_{03}	3.032×10^{-9}	$\pm 4 \times 10^{-10}$	6.013×10^{-10}	$\pm 2 \times 10^{-10}$
Y_{13}	-3.62×10^{-10}	$\pm 3 \times 10^{-10}$	-3.6×10^{-11}	$\pm 3 \times 10^{-11}$



discussion can be hold about the a_i Dunham sets. If the ratios $\frac{Y_{ij}^{DI}}{Y_{ij}^{HI}}$ are calculated for each i,j pair and compared to the corresponding value of the expression $\left[\frac{\mu_N^{HI}}{\mu_N^{DI}} \right]^{(i/2+j)}$, one can easily realize that the S_{ij} corrections must be applied to only the Y_{10} and Y_{01} terms for which a disagreement appears when taking the Y_{ij} uncertainties into account. For the other Y_{ij} terms, the following approximations seem to be correct.

$$\frac{Y_{ij}^{DI}}{Y_{ij}^{HI}} \approx \left[\frac{\mu_N^{HI}}{\mu_N^{DI}} \right]^{i/2+j} \approx \left[\frac{\mu_A^{HI}}{\mu_A^{DI}} \right]^{i/2+j} \quad (8)$$

$$\frac{Y_{ij}^{TI}}{Y_{ij}^{DI}} \approx \left[\frac{\mu_A^{DI}}{\mu_A^{TI}} \right]^{i/2+j} \quad (8')$$

where μ_A is the atomic reduced mass.

In order to deduce Y_{10}^{TI} and Y_{01}^{TI} from the two pairs $\left\{ Y_{10}^{HI}, Y_{10}^{DI} \right\}$ and $\left\{ Y_{01}^{HI}, Y_{01}^{DI} \right\}$ one can calculate the two pairs $\left\{ \Delta_{10}^a, \Delta_{10}^b \right\}$ and

$\left\{ \Delta_{01}^a, \Delta_{01}^b \right\}$ if the values for U_{10} and U_{01} are approximated in relation (7) by using the a_i set in Dunham relations. (It is an approximation since the γ_e and a_i coefficients of Table IV are not corrected from adiabatic and non-adiabatic terms). In fact, this step in the calculation is not necessary when one wants to determine the two Y_{10}^{TI} and Y_{01}^{TI} values because, as can be easily shown in this case, the Y_{ij}^{TI} values can be expressed in an U_{ij} free relation (9).

$$Y_{ij}^{TI} = \left[\mu_A^{TI} \right]^{-(i/2+j)} \left\{ \frac{M_a^D M_a^H}{M_a^T (M_a^D - M_a^H)} \left[(\mu_A^{HI})^{(i/2+j)} \times Y_{ij}^{HI} - (\mu_A^{DI})^{(i/2+j)} \times Y_{ij}^{DI} \right] + \frac{1}{(M_a^H - M_a^D)} \left[M_a^H (\mu_A^{HI})^{(i/2+j)} \times Y_{ij}^{HI} - M_a^D (\mu_A^{DI})^{(i/2+j)} \times Y_{ij}^{DI} \right] \right\} \quad (9)$$

where M_a^H , M_a^D and M_a^T are the atomic reduced masses of respectively H, D and T. The Y_{ij}^{TI} given in Table IX are obtained using relation (9) for Y_{10} and Y_{01} and approximation (8') for the other Y_{ij} constants : The derived calculated wavenumber of the microwave transition $J = 0 \rightarrow 1$, also given in Table IX, is in very good agreement with the observed value (30). The estimation of the precision of the TI calculated $1 \rightarrow 0$ band wavenumbers given in Table X met with some difficulty : the TI Y_{ij} correlations are unknown since we don't know how the HI Y_{ij} correlations are altered when the truncation type errors are added to the statistical ones. As the whole Y_{ij} set has been used, it seems really difficult to erase these correlations in the error analysis. Empirically, the precision on the wavenumbers of the $1 \rightarrow 0$ band was estimated to be about $20 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ for small J values.

DISCUSSION.

In this paper, we have presented the results of high resolution Fourier transform measurements on the $2 \rightarrow 0$, $3 \rightarrow 0$, $4 \rightarrow 0$, $5 \rightarrow 0$ bands of HI and DI. Since very precise data cover a broad spectral range [$4 - 13908 \text{ cm}^{-1}$] greater than half the value of the dissociation energy ($DE = 26090 \text{ cm}^{-1}$) (31), we were led to introduce a great number of Y_{ij} molecular parameters in order to obtain a good fit of the data. These coefficients have a statistical meaning, but have proved to be strongly dependent on the development order of the polynomial chosen to best represent the data. When comparing the two HI and DI Y_{ij} sets obtained from two different polynomial expansions, we have then to estimate the absolute Y_{ij} errors. A severe loss in the statistical precision is a consequence of this process and we cannot really know how the correlations between the Y_{ij} are preserved. However, the precision of the Y_{01} and Y_{10} remains sufficient to show a breakdown of the Born-Oppenheimer approximation, while the isotopic dependence of other Y_{ij} has been described by an approximate isotopic relation. We have then computed the infrared wavenumbers of the $1 \rightarrow 0$ band of TI with an estimated precision of $20 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ for the small J values. Finally, it appears that the high precision and the consistency of the data are partly lost in truncation of the series expansion of relation (4) ; accordingly relation (7) is somewhat awkward for predicting a molecular spectrum through an extrapolation of the spectra of two isotopic

TABLE IX

MOLECULAR EQUILIBRIUM CONSTANTS OF TI WITH THEIR ABSOLUTE UNCERTAINTIES (IN VACUUM cm^{-1})

ν_{ij}			ν_{ij}		
ν_{10}	1345.2276	$\pm 3.5 \times 10^{-2}$	ν_{21}	-1.9628×10^{-5}	$\pm 2.3 \times 10^{-6}$
ν_{20}	-13.45336	$\pm 2.7 \times 10^{-2}$	ν_{31}	-5.2×10^{-6}	$\pm 3.7 \times 10^{-6}$
ν_{30}	-4.604×10^{-3}	$\pm 4.4 \times 10^{-3}$	ν_{02}	-2.3908×10^{-5}	$\pm 2.7 \times 10^{-8}$
ν_{40}	-1.8364×10^{-3}	$\pm 2 \times 10^{-3}$	ν_{12}	5.902×10^{-8}	$\pm 3.7 \times 10^{-8}$
ν_{01}	2.2101213	$\pm 2.3 \times 10^{-5}$	ν_{03}	1.833×10^{-10}	$\pm 6 \times 10^{-11}$
ν_{11}	-3.3712×10^{-2}	$\pm 3.6 \times 10^{-5}$			

Calculated Microwave Transition $J = 0 \rightarrow 1 = 4.386424 \text{ cm}^{-1}$

Observed Microwave Transition $J = 0 \rightarrow 1 = 4.386426 \pm 1.3 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ from ref. (17)



TABLE X

WAVENUMBERS OF CALCULATED TRANSITIONS IN THE 1 + 0 BAND OF TI (IN VACUUM cm^{-1})

J	R(J) [*]	I[a]	P(J) [*]	I[a]
0	1322.616	12.39×10^{-4}		
1	1326.866	26.04×10^{-4}	1313.910	10.36×10^{-4}
2	1331.049	39.98×10^{-4}	1309.457	18.2×10^{-4}
3	1335.161	53.18×10^{-4}	1304.937	23.33×10^{-4}
4	1339.204	64.65×10^{-4}	1300.352	25.84×10^{-4}
5	1343.177	73.54×10^{-4}	1295.701	26.09×10^{-4}
6	1347.079	79.31×10^{-4}	1290.985	24.56×10^{-4}
7	1350.909	81.71×10^{-4}	1286.206	21.82×10^{-4}
8	1354.667	80.82×10^{-4}	1281.363	18.43×10^{-4}
9	1358.353	77.01×10^{-4}	1276.457	14.86×10^{-4}
10	1361.965	70.87×10^{-4}	1271.488	11.47×10^{-4}
11	1365.504	63.10×10^{-4}	1266.456	
12	1368.968		1261.367	
13	1372.358		1256.215	

* The precision was estimated to be about $20 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ for low J values.

[a] These values expressed in $\text{cm}^{-2} \times \text{atm}^{-1}$ at 293K are calculated from the corresponding HI values (see text).

species. However, relation (7) has proved to be **very** useful for fitting the various data of isotopically substituted carbon monoxide (32), (33) ; obviously the question of the physical meaning of the parameters Δ_{ij}^a , Δ_{ij}^b in the series truncations remains to be resolved. In another way, an effective hamiltonian has been recently obtained for heteropolar diatomic molecules (34), (35) ; the data presented here may be a good test for the hamiltonian ability to represent precise experimental data.

ACKNOWLEDGMENT.

P. NIAY and P. BERNAGE are grateful to Professor G. GRANER for cordial reception in the Laboratoire d'Infrarouge d'Orsay. We are also obliged to J. COLLET and A. UBELMANN for their available technical assistance.

Wavenumbers of observed transitions in the $v + 0$ bands of HI

TABLE XI

$v = 1$ ref[2]

J	R(J)	Δ (a)	b1	P(J)	Δ (a)	b1
0	2212.0935	2	134×10^{-4}	2216.7325	2.6	30×10^{-4}
1	2254.2560	2	245×10^{-4}	2203.5390	-1.7	130×10^{-4}
2	2266.0654	1	383×10^{-4}	2190.0186	-0.7	143×10^{-4}
3	2277.5162	-1.4	465×10^{-4}	2176.1703	-0.2	129×10^{-4}
4	2288.6110	2	484×10^{-4}	2161.9994*	0.7	90×10^{-4}
5	2299.3330	-0.4	467×10^{-4}	2147.5116	0.7	59×10^{-4}
6	2309.6850	-1	390×10^{-4}	2132.7120	1.9	41×10^{-4}
7	2319.6621*	0.7		2117.6012	-0.6	20×10^{-4}
8	2329.2573	0.7		2102.1900	-1.1	10×10^{-4}
9	2338.4680	3.1		2086.4806	-2.3	
10	2347.2820	0.0	155×10^{-4}	2070.4821*		
11	2355.7045	1.4		2054.1850	-8.7	
12	2363.7290	3.5				
13	2371.3384*					
14	2378.5403	-2.8				
15	2385.3295	-3.2				
16	2391.6944	-8				
17	2397.6420	-5.9				

$v = 6$ ref[7]

$v = 7$ ref[8]

J	R(J)	Δ (a)	P(J)	Δ (a)	J	R(J)	Δ (a)	P(J)	Δ (a)	J	R(J)	Δ (a)	P(J)	Δ (a)
0	12164.740	30			0	13891.493	19			9	13870.311	-35		
1	12173.333	19			1	13899.315	5.3			8	13883.299	-31		
2	12179.790	4.4			2	13904.634	6.7			7	13893.229	-19		
3	12184.110	-10			3	13907.416	-6.3			6	13900.601	-8		
4	12186.337	26			4	13907.689	-0.4			5	13905.416	-4.4		
5	12186.337	-16			5	13905.416	-4.4			4	13907.689	-0.4		
6	12184.210	-29			6	13900.601	-8			3	13883.299	-31		
7	12179.950	-14			7	13893.229	-19			2	13870.311	-35		
8	12173.522	2.3			8	13883.299	-31			1	13868.273	-3.3		
9	12164.900	0.6			9	13870.311	-35			0	13852.929	5.5		
10					10	13852.929	5.5			17	13791.922	-7.4		
					17	13791.922	-7.4			27	13708.532	3.9		
					27	13708.532	3.9							

and in Lille.

* Calculated wavenumber

[a] The differences Δ (observed-calculated) in 10^{-3} cm^{-1} are given after each observed wavenumber.

[b] From ref. [2] and [3]: values expressed in $\text{cm}^{-2} \times \text{atm}^{-1}$ at 300K

TABLE XII

WAVENUMBERS OF OBSERVED TRANSITIONS IN THE $1 \rightarrow 0$ BAND OF DI
ref. [9]

J	R(J)	Δ [a]	[b]	P(J)	Δ [a]	[b]
0	1606.154	5.5	22.83×10^{-4}			
1	1612.409	-0.2	58.69×10^{-4}	1593.262	4.7	22.25×10^{-4}
2	1618.547	2	89.38×10^{-4}	1586.630	0.5	37.45×10^{-4}
3	1624.557	2.4	116.53×10^{-4}	1579.879	-2.7	45.34×10^{-4}
4	1630.432	-4.3	137.21×10^{-4}	1573.010	-5.4	46.69×10^{-4}
5	1636.190	-0.4	149.58×10^{-4}	1566.033	1.3	43.05×10^{-4}
6	1641.314	0.0	152.35×10^{-4}	1558.923	-9	36.23×10^{-4}
7	1647.506*		147.58×10^{-4}	1551.720	2.5	23.17×10^{-4}
8	1652.659	-7.4	135.33×10^{-4}	1544.389*		20.17×10^{-4}
9	1657.884	-3.3	118.28×10^{-4}	1536.949*		13.24×10^{-4}
10	1662.973	-11.4	98.77×10^{-4}	1529.398*		
11	1667.935	-4.3		1521.725	-11	
12	1672.754	-4		1513.971	3.2	
13	1677.433	0.4				
14	1681.976	-1.5				
15	1686.376	-0.5				
16	1690.636	2.7				
17	1694.741	-5.9				
18	1698.716	0.1				
19	1702.544	4.7				

[a] The differences Δ (observed - calculated) in 10^{-3} cm^{-1} are given after each observed wavenumber

[b] Value calculated from the HI one in $\text{cm}^{-2} \times \text{atm}^{-1}$ at 293 K.

* Calculated wavenumber.



R E F E R E N C E S
- = - = - = - = - =

- (1) A. DE MARTINO, R. FREY and F. PRADERE,
Opt. Comm. 27, 262-266 (1978)
- (2) C. BOULET, D. ROBERT and L. GALATRY
J. Chem. Phys. 65, 5302-5314 (1976)
- (3) C. HAEUSLER, C. MEYER and P. BARCHEWITZ,
J. Phys. Paris, 25, 961-965 (1964)
- (4) C. HAEUSLER,
Thèse, Paris, 1965
- (5) P. BERNAGE, P. NIAY and R. HOUDART,
C.R. Acad. Sci. Paris Ser. B, 278, 235-238 (1974)
- (6) S.C. HURLOCK, R.M. ALEXANDER, K. NARAHARI RAO and
Sister N. DRESKA; L.A. PUGH and K. NARAHARI RAO
J. Mol. Spectrosc. 37, 373-376 (1971)
- (7) P. NIAY, P. BERNAGE, H. BOCQUET and R. HOUDART,
J. Mol. Spectrosc., 77, 133-138 (1979)
- (8) P. BERNAGE and P. NIAY
Nouv. Rev. Opt., 7, 159-164 (1976)
- (9) P. NIAY, P. BERNAGE, C. COQUANT and R. HOUDART,
Can. J. Phys. 56, 727-736 (1978)
- (10) G. GUELACHVILI,
Nouv. Rev. Opt. Appl. 3, 317-336 (1972)
- (11) G. GUELACHVILI,
Thèse, Orsay (1973)

- (12) G. GUELACHVILI, P. NIAY and P. BERNAGE
Submitted to the J. Mol. Spectrosc.
- (13) G. AMEER and W. BENESCH,
J. Chem. Phys. 37, 2699-2702 (1962)
- (14) P. NIAY, P. BERNAGE, C. COQUANT and A. FAYT,
J. Mol. Spectrosc. 72, 168-171 (1978)
- (15) J.P. BOUANICH,
J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, 17, 639-650 (1977)
- (16) C.H. TOWNES and A.L. SCHAWLOW
Microwave Spectroscopy Mc. Graw-Hill, New York (1955)
- (17) C.A. BURRUS
J. Chem. Phys. 30, 976-983 (1959)
- (18) P. NIAY, P. BERNAGE, C. COQUANT and H. BOCQUET
J. Mol. Spectrosc. 68, 329-330 (1977)
- (19) F.C. DE LUCIA, P. HELMINGER and W. GORDY
Phys. Rev. A.3, 1849-1857 (1971)
- (20) P. NIAY, P. BERNAGE, C. COQUANT and A. FAYT,
Can. J. Phys. 55, 1829-1834 (1977)
- (21) D.L. ALBRITTON, A.L. SCHMELTEKOPF and R.N. ZARE,
"An Introduction to the Least-Squares Fitting of Spectroscopic Data",
Molecular Spectroscopy Modern Research, Vol. II, (1976).
- (22) P. NIAY, P. BERNAGE and G. GUELACHVILI,
Sixth Colloquium on High Resolution Molecular Spectroscopy
(1979) - (Tours, France)
- A list of all the available infrared spectra of the HX
and DX molecules was made out together with tables of

molecular equilibrium parameters obtained by using methods described in this paper. These lists are available from the authors.

- (23) R.M. HERMAN and A. ASGHARIAN,
J. Mol. Spectrosc. 19, 305-323 (1966)
- (24) D.L. ALBRITTON, A.L. SCHMELTEKOPF and R.N. ZARE,
J. Mol. Spectrosc. 67, 132-156 (1977)
- (25) P.R. BUNKER,
J. Mol. Spectrosc. 68, 367-371 (1977)
- (26) J.L. DUNHAM,
Phys. Rev. 41, 721-731 (1932)
- (27) J.K.G. WATSON,
In Molecular Spectroscopy ; modern research. Vol. 3
Edited by K. Narahari Rao, Academic Press, N.Y. 1979,
in press.
- (28) J.K. CASHION,
J. Chem. Phys. 45, 1037-1048 (1966)
- (29) P. BERNAGE and P. NIAY
Can. J. Phys. 55, 1016-1024 (1977)
- (30) B. ROSENBLUM and A.H. NETHERCOT Jr.
Phys. Rev. 97, 84-85 (1955)
- (31) J.F. OGILVIE and D. KOO,
J. Mol. Spectrosc. 61, 332-336 (1976)
- (32) A.H.M. ROSS, R.S. ENG and H. KILDAL,
Opt. Comm. 12, 433-437 (1974)
- (33) R.M. DALE, H. HERMAN, J.W.C. JOHNS, A.R.W. Mc KELLAR,
S. NAGLER and I.K.M. STRATHY,
Can. J. Phys. 57, 677-686 (1979)

- (34) P.R. BUNKER and R.E. MOSS,
Molec. Phys. 33, 417-424 (1977)
- (35) P.R. BUNKER, C.J. Mc LARNON and R.E. MOSS,
Molec. Phys. 33, 425-429 (1977)

INFRARED BANDS OF HCl AND DCl BY FOURIER TRANSFORM
SPECTROSCOPY. DUNHAM COEFFICIENTS FOR HCl, DCl AND TCl.

G. Guelachvili⁺, P. Niay⁺⁺ and P. Bernage⁺⁺

+ Laboratoire d'Infrarouge associé au C.N.R.S. Bât. 350
Paris XI. Campus d'Orsay. 91405 Orsay France.

++ Laboratoire de Spectroscopie des Molécules Diatomiques. E.R.A. 303
Bât.P5 - Université des Sciences et Techniques de Lille
59655 Villeneuve d'Ascq.CEDEX. France.

Number of figures : 0

Number of tables : 9

This research was supported by the C.N.R.S. (R.C.P. n°453)

ABSTRACT : Fourier absorption spectra of Hcℓ and Dcℓ were recorded simultaneously in the spectral range $[2840 \text{ cm}^{-1} - 8450 \text{ cm}^{-1}]$. An Uij reduced Dunham coefficient set was deduced by fitting all the available data and was then used together with ~~four~~ mass-scaling parameters to predict the Tcℓ Yij Dunham coefficients.

In a previous paper (1), Fourier transform wavenumber measurements were reported for the $2 \leftarrow 0$, $3 \leftarrow 0$, $4 \leftarrow 0$ and $5 \leftarrow 0$ bands of the HI and DI molecules. In the course of this experiment, HCl and DCl absorption spectra were detected as impurities with partial pressures roughly estimated to be one hundredth of the total vapour pressure in the cell. Consequently, sixty lines of the $2 \leftarrow 0$ band and thirty six lines of the $3 \leftarrow 0$ band for $D^{35}Cl$ and $D^{37}Cl$, together with thirty one lines of the $1 \leftarrow 0$ band and thirty lines of the $3 \leftarrow 0$ band for $H^{35}Cl$ and $H^{37}Cl$ have been observed with a signal to noise ratio high enough to improve the accuracy of previous measurements (2,5). Although it appears in the spectra, the HCl $2 \leftarrow 0$ band is not reported here, since it has already been published in Ref. (6). The numerical values of the equilibrium bond length R_e and the force constant k_e , two characteristic molecular parameters mass-invariant within the Born-Oppenheimer approximation, were derived from a U_{ij} reduced Dunham coefficient set. These U_{ij} values were directly obtained by fitting all the available infrared and microwave data of the various HCl isotopic species and were used to predict the TCl Y_{ij} Dunham coefficients.

The experimental scheme has previously been described (see Table I in Ref. (1)). Within the estimated precision of the measurements no significant pressure induced line shifts could be measured for HCl and DCl even in the high pressure spectrum (100 torr). In order to reduce systematic errors to their minimum, the CO $2 \leftarrow 0$ band was recorded simultaneously with the HCl $1 \leftarrow 0$ and $2 \leftarrow 0$ bands and the wavenumber scale was then calibrated in the manner described in Ref (6) and (1).

Most of the DCl $2 \leftarrow 0$ band experimental wavenumbers were taken from an average of three low pressure independent measurements (runs n° 1441, 1442, 1448) and their line absolute precision was estimated to be better than $2.5 \times 10^{-7} \times \sigma$. On the other hand, the DCl $3 \leftarrow 0$ band and the HCl $1 \leftarrow 0$, $3 \leftarrow 0$ band wavenumbers, obtained from only one low pressure spectrum, have an absolute precision of $4 \times 10^{-7} \times \sigma$ except for some weak high J lines. The wavenumbers of observed transitions, their "observed minus calculated" differences Δ and their intensities I are displayed in Tables I - IV. In fact, since the experiment was not performed with the aim of recording the HCl and DCl bands, the present measurements have been made on their strongest lines. Thus in order to have complete sets of wavenumbers readily available, the Tables I -IV include all

T A B L E I

Wavenumbers of Observed Transitions in the 1 - 0 bands of HCl

H³⁵Cl

J	R(J)	$\Delta[a]$	$T[b]$	P(J)	$\Delta[a]$	$T[b]$
0	2906.2474	-0.5	4.90			
1	2925.8973	-0.3	8.83	2865.0989	-0.5	4.76
2	2944.9157	1.2	10.63	2843.6254	-0.3	7.79
3	2963.2857	-0.6	10.31	[C] 2821.5713	1.7	8.82
4	2981.0009	-0.1	8.48	[C] 2798.9401	-3.7	8.03
5	2998.0471	0.0	6.06	[C] 2775.7602	-1.4	6.20
6	3014.4129	0.1	3.74	[C] 2752.0363	0.3	4.17
7	3030.0873	0.4	2.12	[C] 2727.7774	-3.1	2.40
8	3045.0588	0.4	1.09	[C] 2703.0068	-1.5	1.32
9	3059.3166	0.3	0.476	[C] 2677.7320	-1.0	0.599
10	3072.8505	0.5	0.197	[C] 2651.9664	-1.5	0.265
11	3085.6496	0.4	6.89×10^{-2}	[C] 2625.7272	0.6	
12	3097.7044	0.5	2.2×10^{-2}	[C] 2599.0208	-2.0	
13	3109.0064	2.3	6.8×10^{-3}	[C] 2571.6703	0.5	
14	[C] 3119.5362	-4.1		[C] 2544.2817	0.3	
15	[C] 3129.3031	-0.2		[C] 2516.2724	1.4	
16	[C] 3138.2869	3.0		[C] 2487.8560	3.8	
17	[C] 3146.4700	-3.3		[C] 2459.0406	2.2	
18	[C] 3153.8637	0.5		[C] 2429.8409	-2.2	
19	[C] 3160.4418	-3.4		[C] 2400.2773	-2.1	
20	[C] 3166.2135	2.2		[C] 2370.3622	1.5	
21	[C] 3171.1514	-2.4		[C] 2340.0977	-2.4	
22	[C] 3175.2644	-0.8		[C] 2309.5138	3.2	
23	[C] 3178.5395	1.3		[C] 2278.6037	-1.4	
24	[C] 3180.9669	1.0		[C] 2247.3964	0.0	
25	[C] 3182.5403	-1.1		[C] 2215.8989	2.1	
26	[C] 3183.2574	-0.8		[C] 2184.1146	-4.4	
27	[C] 3183.1090	-0.8		[C] 2152.0775	2.3	
28	[C] 3182.0857	-4.2		[C] 2119.7868	9.5	
29	3180.1943*			[C] 2087.2392	2.0	
30	[C] 3177.4142	2.1		[C] 2054.4582	-8.5	
31	[C] 3173.7417	0.6				



- 51 -
T A B L E I (continued)

$H^{37}C_2$

J	R(J)	$\Delta^{[a]}$	$I^{[b]}$	P(J)	$\Delta^{[a]}$	$I^{[b]}$
0	2904.1111	-1.3	1.61			
1	2923.7330	-0.5	2.96	2863.024	-1.2	1.55
2	2942.7226	-0.6	3.42	2841.581	-3.2	2.54
3	2961.0688	-0.6	3.25	[c] 2819.559	-3.0	2.79
4	2978.7593	-0.8	2.71	[c] 2796.971	-0.5	2.73
5	2995.7830	-0.5	1.98	[c] 2773.824	-1.6	2.04
6	3012.1280	-0.2	1.25	[c] 2750.131	-6.5	1.34
7	3027.7830	0.3	7.01×10^{-1}	[c] 2725.921	0.6	8.04×10^{-1}
8	3042.7366	0.5	3.59×10^{-1}	[c] 2701.192	4.3	4.33×10^{-1}
9	3056.9786	1	1.56×10^{-1}	[c] 2675.961	8.3	1.93×10^{-1}
10	3070.4984	1.9	6.54×10^{-2}	[c] 2650.228	-0.9	8.3×10^{-2}
11	3083.2844	1.9	2.2×10^{-2}	[c] 2624.030	0.2	
12	3095.3297	4.1		[c] 2597.376	7.2	
13	[c] 3106.613	-3		[c] 2570.268	8.4	
14	[c] 3117.145	0.5		[c] 2542.725	9.2	
15	[c] 3126.889	-12.7		[c] 2514.753	2.0	
16	[c] 3135.875	-4		[c] 2486.369	-9.7	
17	[c] 3144.078	10		[c] 2457.593	-19.5	
18	[c] 3151.470	9.8		[c] 2428.469	3.0	
19	[c] 3158.040	-8.3		[c] 2398.962	9.5	
20	[c] 3163.815	-9.7				
21	[c] 3168.786	3.5				
22	[c] 3172.915	0.0				

[a] Values corresponding to one standard error in 10^{-3} cm^{-1}

[b] From reference (8) values expressed in $\text{cm}^{-2} \times \text{atm}^{-1}$ at 300 K

[c] Values from reference (4)

* Calculated Wavenumber



TABLE II

Wavenumbers of observed transitions in the 3 - 0 bands of HCl

H³⁵Cl

J	R(J)	$\Delta[a]$	$I[b]$	P(J)	$\Delta[a]$	$I[b]$
0	8365.8437	-4.6	10.12×10^{-4}			
1	8383.0902	-2.6	15.42×10^{-4}	8325.8982	-4.3	7.718×10^{-4}
2	8398.4997	-2.8	18.93×10^{-4}	8303.2235	-2.6	12.56×10^{-4}
3	8412.0634	-2.7	18.40×10^{-4}	8278.7626	-2.2	13.94×10^{-4}
4	8423.7696	-2.9	14.31×10^{-4}	8252.5297	-2.2	12.43×10^{-4}
5	8433.6105	-0.9	12.76×10^{-4}	8224.5406	-0.8	9.395×10^{-4}
6	8441.5721	-0.6	8.240×10^{-4}	8194.8055	-1.9	6.156×10^{-4}
7	8447.6437	-3.3	4.181×10^{-4}	8163.3431	-1.7	3.560×10^{-4}
8	8451.8244	-0.8	2.148×10^{-4}	8130.1714	3.2	1.835×10^{-4}
9	[c] 8454.0995	0.7		8095.2939	0.9	
10	[c] 8454.4634	3.8				
11	[c] 8452.8970	-2.9				

H³⁷Cl

J	R(J)	$\Delta[a]$	$I[b]$	P(J)	$\Delta[a]$	$I[b]$
0	8359.9644	-5	2.779×10^{-4}			
1	8377.1924	1.1	5.29×10^{-4}	8320.0837*		2.504×10^{-4}
2	8392.5819	-0.7	6.27×10^{-4}	8297.4418	0.5	4.09×10^{-4}
3	8406.1304	-1.7	5.18×10^{-4}	8273.0184	-1.4	4.43×10^{-4}
4	8417.8246	-4.2	5.30×10^{-4}	8246.8325	1.7	4.04×10^{-4}
5	8427.6614	-0.8	3.42×10^{-4}	8218.8843	-3.9	3.055×10^{-4}
6	[d] 8435.623	0.7	2.412×10^{-4}	8189.2114	5.2	2.005×10^{-4}
7	[d] 8441.702	2.4		8157.7997	0.6	
8	8445.9097*			[d] 8124.6900	8.1	
9	[d] 8448.171	1.2				

[a] Values corresponding to one standard error in 10^{-3} cm^{-1}

[b] From reference (8) values expressed in $\text{cm}^{-2} \times \text{cm}^{-1}$ at 300 K

[c] From reference (4)

[d] From reference (5)

* Calculated wavenumber



T A B L E III

Wavenumbers of observed transitions in the 2 → 0 bands of DCl

D³⁵Cl

J	R(J)	$\Delta[a]$	$I[b]$	P(J)	$\Delta[a]$	$I[b]$
0	4138.7672	0.6	1.889×10^{-2}			
1	4148.6509	0.1	3.65×10^{-2}	4117.6471	0.1	1.804×10^{-2}
2	4158.0802	0.1	5.25×10^{-2}	4106.4183	0.3	3.592×10^{-2}
3	4167.0512	-0.2	6.23×10^{-2}	4094.7475	-0.1	4.52×10^{-2}
4	4175.5615	-0.1	5.94×10^{-2}	4082.6395	0.4	4.66×10^{-2}
5	4183.6076	-0.1	5.97×10^{-2}	4070.0967	0.6	4.80×10^{-2}
6	4191.1861	-0.5	4.872×10^{-2}	4057.1215	-0.7	4.06×10^{-2}
7	4198.2952	-0.3	3.887×10^{-2}	4043.7210	0.0	3.13×10^{-2}
8	4204.9311	-0.5	2.897×10^{-2}	4029.8965	0.4	3.00×10^{-2}
9	4211.0917	-0.2	2.032×10^{-2}	4015.6516	0.2	2.03×10^{-2}
10	4216.7737	-0.2	1.296×10^{-2}	4000.9914	0.8	1.152×10^{-2}
11	4221.9748	-0.1	8.29×10^{-3}	3985.9175	-0.1	7.178×10^{-3}
12	4226.6921	-0.2	5.16×10^{-3}	3970.4368	0.5	4.216×10^{-3}
13	4230.9236	0.0		3954.5503	-0.2	
14	4234.6684	1.9		3938.2643*		
15	4237.9183	-0.1		3921.5805	-1.3	
16	4240.6795	2.3				
17	[c] 4242.9214	-19.4				
18	[c] 4244.7094	2.5				
19	[c] 4245.9544	-19.1				
20	[c] 4246.7574	18.6				
21	[c] 4247.0004	-0.4				



TABLE III (continued)

D³⁷Cl₂

J	R(J)	Δ [a]	I [b]	P(J)	Δ [a]	I [b]
0	4132.8956	0.0	6.64×10^{-3}			
1	4142.7517	-0.5	1.49×10^{-2}	4111.8380	0.9	5.24×10^{-3}
2	4152.1558	-0.1	1.58×10^{-2}	4100.6419	0.2	8.00×10^{-3}
3	4161.1035	-0.1	1.76×10^{-2}	4089.0070	0.3	1.28×10^{-2}
4	4169.5920	-0.2	1.84×10^{-2}	4076.9355	-0.1	1.52×10^{-2}
5	4177.6191	0.3	1.77×10^{-2}	4064.4318	0.1	1.59×10^{-2}
6	4185.1802	-0.1	1.42×10^{-2}	4051.4989	0.0	1.12×10^{-2}
7	4192.2738	-0.2	1.274×10^{-2}	4038.1414	0.9	1.20×10^{-2}
8	4198.8967	-0.1	9.52×10^{-3}	4024.3604	0.0	8.11×10^{-3}
9	4205.0458	-0.4	6.67×10^{-3}	4010.1625	0.4	5.73×10^{-3}
10	4210.7189	-0.4	4.40×10^{-3}	3995.5502	0.6	
11	4215.9143	0.6	2.73×10^{-3}	3980.5257	-0.8	
12	[c] 4220.627	0.2		3965.0971	0.3	
13	4224.8559	-0.1		3949.2642	-0.2	
14	4228.6011	1.9		3933.0333	0.2	
15	4231.8526	-1.1				

[a] Values corresponding to one standard error in 10^{-3} cm^{-1}

[b] From reference (8), values expressed in $\text{cm}^{-2} \times \text{atm}^{-1}$ at 300 K

[c] From reference (2)



T A B L E IV

Wavenumbers of observed transitions in the $3 \leftarrow 0$ bands of DCl

$D^{35}Cl$

J	R(J)	$\Delta[a]$	$I[b]$	P(J)	$\Delta[a]$	$I[b]$
0	6122.5661	1.5	1.146×10^{-3}			
1	6132.0050	0.6	2.18×10^{-3}	6101.6690	1.8	1.087×10^{-3}
2	6140.7677	0.6	2.953×10^{-3}	6090.2159	-0.1	1.883×10^{-3}
3	6148.8508	1.1	3.375×10^{-3}	6078.1017	0.5	2.734×10^{-3}
4	6156.2497	0.4	3.15×10^{-3}	6065.3260	-0.1	2.551×10^{-3}
5	6162.9610	-1.9	2.721×10^{-3}	6051.8947	0.3	1.880×10^{-3}
6	6168.9874	-0.3	2.635×10^{-3}	6037.8105	0.6	2.599×10^{-3}
7	6174.3212	0.3	2.177×10^{-3}	6023.0771	0.9	1.558×10^{-3}
8	6178.9594	-0.6	1.783×10^{-3}	6007.6967	-0.5	1.191×10^{-3}
9	6182.9021	-0.2	1.54×10^{-3}	5991.6759	-0.9	9.90×10^{-3}
10	6186.1438	-1.7		5975.0181	-1.0	6.55×10^{-3}
11	6188.6856	-1.5		5957.7266	-1.4	
12	[c] 6190.523	-1.9		[c] 5939.808	0.2	
13	[c] 6191.654	-2.8		[c] 5921.264	1.3	
14	[c] 6192.080	-6.5		[c] 5902.100	3.0	
15	[c] 6191.780	-14.6		[c] 5882.308	-6.9	
16	[c] 6190.800	3.4		[c] 5861.916	-5.1	



T A B L E IV (Continued)

$D^{37}Cl_2$

J	R(J)	$\Delta^{[a]}$	$I^{[b]}$	P(J)	$\Delta^{[a]}$	$I^{[b]}$
0	[c] 6113.999	-8.9	3.23×10^{-4}			
1	6123.4238	1.9	7.09×10^{-4}	[c] 6093.171	0.4	3.53×10^{-4}
2	6132.1611	-0.8	9.61×10^{-4}	6081.7556	1.7	6.35×10^{-4}
3	6140.2248	-0.1	1.099×10^{-3}	6069.6763	-0.2	8.15×10^{-4}
4	6147.6077	-0.1	1.119×10^{-3}	6056.9445	2.8	8.82×10^{-4}
5	6154.3085	0.7	1.04×10^{-3}	6043.5546	1.5	8.51×10^{-4}
6	6160.3212	-0.8	8.92×10^{-4}	6029.5143	-0.2	7.48×10^{-4}
7	[c] 6165.643	-4.7	7.11×10^{-4}	6014.8321	2.6	6.07×10^{-4}
8	[c] 6170.274	-8.4	5.31×10^{-4}	5999.5010	-1.0	4.59×10^{-4}
9	[c] 6174.231	7.5	3.72×10^{-4}	[c] 5983.534	-1.9	
10	[c] 6177.465	-3.6		[c] 5966.935	-0.2	
11	[c] 6180.011	-4.4		[c] 5949.706	2.1	
12	[c] 6181.857	-4.5		[c] 5931.848	1.9	
13	[c] 6182.996	-9		[c] 5913.370	4.0	
14	[c] 6183.455	-11		[c] 5894.267	-0.9	
15	6183.176*			[c] 5874.516	-40	

[a] Values corresponding to one standard error in 10^{-3} cm^{-1}

[b] From reference (8), values expressed in $\text{cm}^{-2} \times \text{atm}^{-1}$ at 300 K

[c] From reference (3)

* Calculated wavenumber



the previous data (2 - 5). The numerical values given under the differences Δ are those resulting from calculations involving the parameters of Table V. The line strengths I expressed in $\text{cm}^{-2} \times \text{atm}^{-1}$ are obtained from results given previously by other experimenters (7,8).

The analysis of the data was based on a Dunham type formula (9) for the term value expression :

$$T(v,J) = \sum_i \sum_j Y_{ij} (v + \frac{1}{2})^i [J(J+1)]^j \quad [1]$$

where the mass-dependent parameters Y_{ij} are given by the following theoretical expressions (10,11)

$$Y_{ij} = \mu_a^{-(i/2+j)} U_{ij} \left[1 + m_e \left[\frac{\Delta_{ij}^H}{M^H} + \frac{\Delta_{ij}^{Cl}}{M^{Cl}} \right] \right] \quad [2]$$

The reduced Dunham coefficients U_{ij} and mass-scaling factors Δ_{ij}^H and Δ_{ij}^{Cl} are mass-independent and the atomic masses M^H and M^{Cl} are expressed in atomic mass units, with m_e as the mass of the electron. μ_a is the atomic reduced mass of the molecule.

First, each isotopic molecule was treated in a separate computation through a process similar to that used for HI and DI (1). Thus, four sets of Y_{ij} equilibrium molecular constants were determined by combining the measurements in Tables I - IV with all the previously available accurate measurements (12, 13, 2-6) and by fitting them with a weighted least-squares routine. Each measurement in the infrared and in the microwave regions was included with a weight factor proportional to the inverse of the square of its uncertainty ($10^{-7} \times \sigma$ for the microwave transitions). These sets are displayed in Table V, together with the standard errors σ defined in Ref. (14). For H^{37}Cl , D^{35}Cl , D^{37}Cl , the Y_{40} , Y_{31} and Y_{22} numerical values were introduced as constraints, being determined from the H^{35}Cl values by using the following approximate isotopic relation :

$$\frac{k_{Y_{ij}}}{\text{H}^{35}\text{Cl}_{Y_{ij}}} = \left(\frac{k_{\mu_a}}{\text{H}^{35}\text{Cl}_{\mu_a}} \right)^{-(i/2+j)} \quad k \begin{cases} \text{H}^{37}\text{Cl} \\ \text{D}^{35}\text{Cl} \\ \text{D}^{37}\text{Cl} \end{cases} \quad [3]$$

where k_{μ_a} is the reduced atomic mass (15) of an isotopic molecule noted k.

TABLE V

Molecular equilibrium constants of: H^{35}Cl , H^{37}Cl , D^{35}Cl , D^{37}Cl obtained from separate fits

Y_{ij}	H^{35}Cl	$\Delta Y_{ij} [a]$	H^{37}Cl	$\Delta Y_{ij} [a]$	D^{35}Cl	$\Delta Y_{ij} [a]$	D^{37}Cl	$\Delta Y_{ij} [a]$
Y_{10}	2990.96638	3.9×10^{-3}	2988.7033	4.2×10^{-3}	2145.1523	6.7×10^{-3}	2142.0317	1×10^{-2}
Y_{20}	-52.836415	2.9×10^{-3}	-52.756916	2.4×10^{-3}	-27.173645	3.7×10^{-3}	-27.114282	5.8×10^{-3}
Y_{30}	0.230224	8×10^{-4}	0.229699	3.9×10^{-4}	8.39028×10^{-2}	5.8×10^{-4}	8.6674×10^{-2}	9×10^{-4}
Y_{40}	-1.28228×10^{-2}	7.3×10^{-5}	$-1.2784 \times 10^{-2} [b]$		$-3.3927 \times 10^{-3} [b]$		$-3.3728 \times 10^{-3} [b]$	
Y_{01}	10.5933609	7.6×10^{-6}	10.577340	1.1×10^{-5}	5.448806	8.9×10^{-6}	5.432779	9.3×10^{-6}
Y_{11}	-0.307178	1.9×10^{-5}	-0.306511	2.6×10^{-5}	-0.113297	2.1×10^{-5}	-0.112803	2.2×10^{-5}
Y_{21}	1.76929×10^{-3}	9.2×10^{-6}	1.780805×10^{-2}	7.7×10^{-6}	4.663514×10^{-4}	6.9×10^{-6}	4.647162×10^{-4}	7.3×10^{-6}
Y_{31}	-1.1959×10^{-4}	1.2×10^{-6}	$-1.1914 \times 10^{-4} [b]$		$-2.2694 \times 10^{-5} [b]$		$-2.2527 \times 10^{-5} [b]$	
Y_{02}	-5.318961×10^{-4}	5×10^{-8}	-5.297529×10^{-4}	1×10^{-7}	-1.404857×10^{-4}	9.2×10^{-8}	-1.396645×10^{-4}	7.6×10^{-8}
Y_{12}	7.5215×10^{-6}	2.9×10^{-8}	7.2133×10^{-6}	3.5×10^{-8}	1.4049×10^{-6}	2×10^{-8}	1.4027×10^{-6}	1.6×10^{-8}
Y_{22}	-3.9914×10^{-7}	7.1×10^{-9}	$-3.9733 \times 10^{-7} [b]$		$-5.4322 \times 10^{-8} [b]$		$-5.3844 \times 10^{-8} [b]$	
Y_{03}	1.7370×10^{-8}	1×10^{-10}	1.5852×10^{-8}	2.7×10^{-10}	1.5108×10^{-9}	3.7×10^{-10}	1.8078×10^{-9}	3.5×10^{-10}
Y_{13}	-6.486×10^{-10}	1.3×10^{-11}						
Y_{04}	-1.034×10^{-12}	7×10^{-14}						
θ	-1.0		$\theta=1.0$		$\theta=1.5$		$\theta=0.9$	

[a] Value corresponding to one standard error

[b] Values introduced in the fit as a constraint. These values are calculated from the H^{35}Cl ones by using the approximate isotopic relation (3)

Second , as already done for the CO molecule (16,17), the U_{ij} , Δ_{ij}^H and Δ_{ij}^{Cl} were simultaneously derived from all the high resolution measurements of the various HCl isotopic species, including the microwave $T^{35}Cl$ and $T^{37}Cl$ $J = 1 \leftarrow 0$ transitions (18), in a weighted non-linear least-squares routine based on relations [1] and [2]. The TCl low resolution infrared data (19) were not introduced in the fit since systematic deviations of about 0.3 cm^{-1} appear between the experimental wavenumbers and the ones calculated by using the Y_{ij} coefficients given in Table VII.

The 14 U_{ij} parameters obtained from this over-all fit are listed in Table VI, together with two pairs of mass-scaling parameters $\{\Delta_{10}^H, \Delta_{10}^{Cl}\}$ and $\{\Delta_{01}^H, \Delta_{01}^{Cl}\}$. The statistical agreement is not as good as in each separate fit since the θ value of 1.9 is somewhat greater than the θ values given in Table V. Moreover, the mass-scaling parameters Δ_{10}^{Cl} and Δ_{01}^{Cl} are not really statistically significant when compared to their standard deviations. This can be explained by the fact that the fit is ill-conditioned for the determination of the Δ_{ij}^{Cl} mass-scaling parameters since the relative Cl atomic mass variation is small (5.7×10^{-2}) between ^{35}Cl and ^{37}Cl . Thus, Δ_{20}^{Cl} and Δ_{11}^{Cl} were found not to have a statistical meaning. However, the differences "observed minus calculated wavenumbers" are still satisfactory when compared to the uncertainties and thus the process seems to be reliable for the HCl case. The $T^{35}Cl$ and $T^{37}Cl$ Dunham Y_{ij} coefficients determined from the parameters of Table VI are given in Table VII together with their statistical standard errors obtained by using the variance-covariance matrix of the overall fit. One can note that the TCl vibrational constants are obtained from an extrapolation of the currently available data and consequently the statistical deviations quoted in Table VII are probably over estimated. Indeed, the U_{ij} and Δ_{ij}^H or Δ_{ij}^{Cl} parameters are not final and may vary, should actual high resolution infrared measurements become available. In fact accurate experiments are needed in the infrared to determine the errors involved in this TCl computation process. The $H^{35}Cl$ B_e, ω_e parameters of the Dunham analysis were deduced from the U_{10} and U_{01} values through relations [30] and [31] of reference (10). These parameters have theoretically a full physical meaning since they are corrected from "Dunham corrections", adiabatic and non adiabatic terms and were used to determine the R_e value of the Born-Oppenheimer potential curve and the force constant k_e which are given Table VIII.

T A B L E VI

Reduced Dunham coefficients U_{ij} for $H^{35}Cl$, $H^{37}Cl$, $D^{35}Cl$, $D^{37}Cl$, $T^{35}Cl$, $T^{37}Cl$ and mass-scaling coefficients Δ_{ij} , obtained through a direct non linear least-squares fit.

U_{ij}	Dunham coefficients in vacuum $cm^{-1} \times (U_{00})^{(i/2+j)}$	$\Delta U_{ij}[a]$	Δ_{ij}	mass-scaling coefficients	$\Delta(\Delta_{ij})[a]$
U_{10}	2960.35871	5.4×10^{-3}	Δ_{10}^H	-4.906×10^{-2}	4.7×10^{-4}
U_{20}	-51.75725	3.8×10^{-3}	Δ_{10}^{Cl}	0.139	6.5×10^{-2}
U_{30}	0.22339	1.1×10^{-3}	Δ_{01}^H	0.1262	8.3×10^{-4}
U_{40}	-1.2345×10^{-2}	1×10^{-4}	Δ_{01}^{Cl}	-0.26	0.2
U_{01}	10.376441	3.2×10^{-5}			
U_{11}	-0.29766	1.9×10^{-5}			
U_{21}	1.6369×10^{-3}	1×10^{-5}			
U_{31}	-1.0795×10^{-4}	1.6×10^{-6}			
U_{02}	-5.10075×10^{-4}	7.3×10^{-8}			
U_{12}	6.7766×10^{-6}	2.9×10^{-8}			
U_{22}	-2.9716×10^{-7}	8.2×10^{-9}			
U_{03}	1.584×10^{-8}	1.7×10^{-10}			
U_{13}	-4.36×10^{-10}	1.5×10^{-11}			
U_{04}	-7.49×10^{-13}	1×10^{-13}			
	$\sigma = 1.9$				

[a] Value corresponding to one standard error.



T A B L E VII

Predicted $T^{35}\text{Cl}$ and $T^{37}\text{Cl}$ Dunham coefficients obtained by using reduced Dunham coefficients and mass-scaling parameters of Table VI.

Y_{ij}	$T^{35}\text{Cl}$	ΔY_{ij} [a]	$T^{37}\text{Cl}$	ΔY_{ij} [a]
Y_{10}	1776.5881	2.7×10^{-3}	1772.7743	2.7×10^{-3}
Y_{20}	-18.6407	1.4×10^{-3}	-18.5607	1.4×10^{-3}
Y_{30}	4.8284×10^{-2}	2.4×10^{-4}	4.7973×10^{-2}	2.4×10^{-4}
Y_{40}	-1.6013×10^{-3}	1.3×10^{-5}	-1.5876×10^{-3}	1.3×10^{-5}
Y_{01}	3.737212	2×10^{-6}	3.721182	1.9×10^{-6}
Y_{11}	-6.43365×10^{-2}	4.1×10^{-6}	-6.39229×10^{-2}	4.1×10^{-6}
Y_{21}	2.123×10^{-4}	1.3×10^{-6}	2.105×10^{-4}	1.3×10^{-6}
Y_{31}	-8.403×10^{-6}	1.2×10^{-7}	-8.313×10^{-6}	1.2×10^{-7}
Y_{02}	-6.6163×10^{-5}	9.5×10^{-9}	-6.5596×10^{-5}	9.4×10^{-9}
Y_{12}	5.275×10^{-7}	2.2×10^{-9}	5.219×10^{-7}	2.2×10^{-9}
Y_{22}	-1.388×10^{-8}	3.8×10^{-10}	-1.37×10^{-8}	3.8×10^{-10}
Y_{03}	7.40×10^{-10}	7.9×10^{-12}	7.31×10^{-10}	7.8×10^{-12}
Y_{13}	-1.22×10^{-11}	4.2×10^{-13}	-1.20×10^{-11}	4.1×10^{-13}
Y_{04}	-1.26×10^{-14}	1.7×10^{-15}	-1.24×10^{-14}	1.7×10^{-15}

[a] Value corresponding to one standard error.



T A B L E V I I I

ω_e H^{35}Cl , B_e H^{35}Cl , R_e , k_e parameters obtained from the U_{10} and U_{01} reduced Dunham coefficients.

ω_e (cm^{-1})	2991.8382	$\pm 5.5 \times 10^{-3}$
B_e (cm^{-1})	10.598294	$\pm 3.3 \times 10^{-5}$
R_e ($\text{\AA}^\circ$)	1.274595	$\pm 2.0 \times 10^{-6}$
k_e ($\text{N}\times\text{m}^{-1}$)	516.3112	$\pm 1.9 \times 10^{-3}$



As a conclusion, we want to emphasize that Fourier transform spectra of all the hydrogen halide molecules are now available, which allows the determination of very consistent molecular equilibrium and Dunham parameter sets (20).*

* A list of all the available infrared spectra of the HX, DX molecules was made out, together with tables of molecular equilibrium parameters obtained by using the separate fit method described in this paper. These lists are available from the authors. A few copies are also on deposit in the Editorial Office of the J. Mol. Spectroscopy for the use of those who are unable to reach the authors.

REFERENCES

- (1) G. GUELACHVILI, P. NIAY and P. BERNAGE submitted to the Journal of Molecular Spectroscopy
- (2) D.U. WEBB Philosophy dissertation. The OHIO State University (1967)
- (3) P. NIAY, C. COQUANT, P. BERNAGE and H. BOCQUET, J.Mol.Spectrosc. 65, 388-394 (1977)
- (4) D.H. RANK, B.S. RAO and T.A. WIGGINS, J.Mol.Spectrosc., 17, 122-130 (1965)
- (5) A. LEVY, I. ROSSI and C. HAEUSLER, J. de Phys. PARIS, 27, 526-530 (1966)
- (6) G. GUELACHVILI, Opt.Comm. 19, 150-154 (1976)
- (7) W.S. BENEDICT, R. HERMAN, G.E. MOORE and S. SILVERMAN, J. Chem. Phys., 26, 1671-1677 (1957)
- (8) R.A. TOTH, R.H. HUNT and E.K. PLYLER, J. Mol.Spectrosc, 35, 110-126 (1970)
- (9) J.L. DUNHAM, Phys.Rev. 41, 721-731 (1932)
- (10) P.R. BUNKER, J.Mol.Spectrosc., 68, 367-371 (1977)
- (11) J.K.G. WATSON, In Molecular Spectroscopy : modern research. Vol.3 Edited by K. Narahari Rao, Academic Press New-York 1979 ; J.Mol. Spectrosc. In press .
- (12) F.C. DE LUCIA, P. HELMINGER and W. GORDY, Phys.Rev., A3, 1849-1857 (1971)

- (13) D.H. RANK, W.B. BIRTLEY, D.P. EASTMAN, B.S. RAO and T.A. WIGGINS,
J.Opt.Soc.Am. 50, 1275-1279 (1960)
- (14) D.L. ALBRITTON, A.L. SCHEMELTEKOPF and R.N. ZARE "An introduction to
the Least-Squares Fitting of Spectroscopic Data", Molecular
Spectroscopy, Modern Research, Vol.II (1976)
- (15) A.H. WAPSTRA and N.B. GOVE, Nuc. Data Tables A9, 265 (1971)
- (16) A.H.M. ROSS, R.S. ENG and H. KILDAL, Opt.Comm, 12, 433-437 (1974)
- (17) R.M. DALE, M. HERMAN, J.W.C. JOHNS, A.R.W. McKELLAR, S. NAGLER and
I.K.M. STRATHY, Can.J.Phys. 57, 677-686 (1979)
- (18) C.A. BURRUS, W. GORDY, B. BENJAMIN and R. LIVINGSTONE, Phys.Rev. 97,
1661-1664 (1955)
- (19) L.H. JONES and E.S. ROBINSON, J. Chem.Phys. 24, 1246-1249 (1956)
- (20) P. NIAY, P. BERNAGE and G. GUELACHEVILLI, Sixth Colloquium on High
Resolution Molecular Spectroscopy (1979) (Tours, France)

TABLE IX

WAVENUMBERS OF OBSERVED TRANSITIONS IN THE $2 + 0$ BANDS OF $H^{35}Cl$ réf [14].

Les tableaux {IX + XIV} correspondent à des mesures effectuées dans d'autres laboratoires. Nous les reproduisons ici pour que le lecteur dispose de toutes les données infrarouges récentes sur les molécules HCl et DCl .

J	R(J)	Δ [a]	[b]	P(J)	Δ [a]	[b]
0	5687.6504	0.6	13.4×10^{-2}			
1	5706.0940	0.6	24.7×10^{-2}	5647.1051	0.7	12.7×10^{-2}
2	5723.3021	0.6	30.2×10^{-2}	5625.0282	0.6	21.2×10^{-2}
3	5739.2627	0.4	29.7×10^{-2}	5601.7659	0.5	23.1×10^{-2}
4	5753.9647	0.3	24.9×10^{-2}	5577.3312	0.3	20.1×10^{-2}
5	5767.3970	0.3	17.6×10^{-2}	5551.7380	0.4	15.9×10^{-2}
6	5779.5488	0.2	12.0×10^{-2}	5524.9997	0.3	10.5×10^{-2}
7	5790.4098	0.2	6.42×10^{-2}	5497.1303	0.2	6.17×10^{-2}
8	5799.9700	0.1	3.42×10^{-2}	5468.1440	-0.1	3.27×10^{-2}
9	5808.2198	-0.0	1.48×10^{-2}	5438.0555	-0.2	1.49×10^{-2}
10	5815.1497	-0.3	6.41×10^{-3}	5406.8787	-0.7	6.19×10^{-3}
11	5820.7515	-0.2	2.28×10^{-3}	5374.6294	-0.8	
12	5825.0158	-0.4		5341.3215	-1.3	
13	(c) 5827.9320	-3.5		(c) 5306.9763	4.1	
14	(c) 5829.5006	-1.2		(c) 5271.5950	1.3	
15	(c) 5829.7079	0.3		(c) 5235.2032	0.8	
16	(c) 5828.5458	-0.1		(c) 5197.8183	4.6	
17	(c) 5826.0101	0.3		(c) 5159.4444	1.6	
18	(c) 5822.0984	5.3		(c) 5120.1076	2.6	
19	(c) 5816.7934	3.9		(c) 5079.8123	-3.6	
20	(c) 5810.0932	-0.2		(c) 5038.5911	0.5	
21	(c) 5801.9966	-2.7		(c) 4996.4445	-0.0	
22	(c) 5792.5056	3.6		(c) 4953.3882	-4.6	
23	(c) 5781.5949	-1.6		(c) 4909.4495	-1.2	

J	R(J)	Δ [a]	[b]	P(J)	Δ [a]	[b]
24	(c) 5769.2725	-5.7		(c) 4864.6321	-1	
25	(c) 5755.5494	6.9		(c) 4818.9563	1.2	
26				(c) 4772.4305	-0.7	
27				4725.076*		

$H^{37}\alpha$ réf. [14].

J	R(J)	Δ [a]	[b]	P(J)	Δ [a]	[b]
0	5683.5662	0.7	4.45×10^{-2}			
1	5701.9840	0.6	8.12×10^{-2}	5643.0807	0.8	4.31×10^{-2}
2	5719.1689	0.2	9.64×10^{-2}	5621.0380	0.7	6.49×10^{-2}
3	5735.1094	-0.1	9.77×10^{-2}	5597.8124	0.5	7.38×10^{-2}
4	5749.7941	-0.4	8.31×10^{-2}	5573.4171	0.2	6.94×10^{-2}
5	5763.2118	-0.9	5.73×10^{-2}	5547.8656	-0.0	5.14×10^{-2}
6	5775.3522	-1.0	3.84×10^{-2}	5521.1714	-0.6	3.44×10^{-2}
7	5786.2047	-1.0	2.21×10^{-2}	5493.3496	0.0	2.01×10^{-2}
8	5795.7593	-1.0	1.09×10^{-2}	5464.4126	-0.1	
9	5804.0066	-0.6	4.99×10^{-3}	5434.3757	0.0	
10	5810.9380	0.6	2.02×10^{-3}	5403.2530	-0.0	
11	5816.5428	0.9		5371.0601	0.7	
12	5820.8163*					

* Calculated wavenumber.

[a] The differences Δ (observed-calculated) in 10^{-3} cm^{-1} are given after each observed wavenumber.

[b] from ref. [13] Values expressed in $\text{cm}^{-2} \times \text{atm}^{-1}$ at 300 K

[c] from ref. [12]



TABLE X

WAVENUMBERS OF OBSERVED TRANSITIONS IN THE 4 + 0 BAND OF HCl

H³⁵Cl réf[16]

J	R(J)	Δ [a]		P(J)	Δ [a]	
0	10941.300	-0.2				
1	10957.313	-37		10901.892	-60	
2	10970.939	-28		10878.678*		
3	10982.120	-21		10853.022*		
4	10990.848	-14		10824.996*		
5	10997.104	-15		10794.617*		
6	11000.932	29		10761.897*		
7	11002.197	-8				
8	11000.932	-86				
9	10997.332*					

TABLE XI

WAVENUMBERS OF OBSERVED TRANSITIONS IN THE 5 + 0 BAND OF HCl

H²⁵Cl réf[16]

J	R(J)	Δ [a]		P(J)	Δ [a]	
0	13414.02	-134				
1	13428.95	-60		13375.403*		
2	13440.76	-77		13351.532*		
3	13449.61	-14		13324.64	-42	
4	13455.37	8.4		13294.93	64	
5	13458.03	-9		13262.09	-9.4	
6	13457.68	30		13226.397*		

* Calculated wavenumber.

[a] The differences Δ (observed-calculated) in 10^{-3} cm^{-1} are given after each observed wavenumber.



TABLE XII

WAVENUMBERS OF OBSERVED TRANSITIONS IN THE $3 \leftarrow 1$ BAND OF HCl

H^{35}Cl réf. [12] .

J	R(J)	Δ [a]		P(J)	Δ [a]	
0	5479.8672	-3.5				
1	5497.7247	1.5		5440.5329*		
2	5514.3512	2.4		5419.0704	-2	
3	5529.7367	0.9		5396.434*		
4	5543.8753	2.6		5372.6373	5.2	
5	5556.7490	0.5		5347.6823	3.8	
6	5568.3524*			5321.5866	-0.6	
7	5578.6653	-8.7		5294.3723	0.6	
8	5587.7029*			5266.046*		
9	5595.4334	3.7		5236.6202	-3.7	
10	5601.8446*			5206.1197*		
11	5606.9381	-0.3		5174.5476*		
12	5610.6979	-4.5		5141.9219*		
13	5613.1303	2.3		5108.2539	-3.4	
14	5614.2054	-1.6				
15	5613.9377	6.3		5037.8676	-1.4	
16	5612.2949	1.1		5001.1749	0.2	

* Calculated wavenumber.

[a] The differences Δ (observed-calculated) in 10^{-3} cm^{-1} are given after each observed wavenumber.



TABLE XIII

WAVENUMBERS OF OBSERVED TRANSITIONS IN THE 4 + 2 BAND OF HCl

H³⁵Cl réf. [12]

J	R(J)	Δ [a]		P(J)	Δ [a]	
0	5273.3175*					
1	5290.578*			5235.180*		
2	5306.618*			5214.328*		
3	5321.424*			5192.3087	4.4	
4	5334.9895	3.4		5169.1350	14.4	
5	5347.293*			5144.790*		
6	5358.3331	-0.1				
7	5368.0994	2.8		5092.7543	10.7	
8	5376.573*			5065.0610	7.3	
9	5383.752*			5036.2708*		
10	5389.6205	-3		5006.4163	7.6	
11	5394.179*					
12	5397.408*					
13	5399.3044	1.2				
14	5399.8527	-2				
15	5399.0517	-2.9				

[a] The differences Δ (observed-calculated) in 10^{-3} cm^{-1} are given in parentheses after each observed wavenumber.

* Calculated wavenumber.



TABLE XIV

WAVENUMBERS OF OBSERVED TRANSITIONS IN THE $1 \leftarrow 0$ BANDS OF D_{cl}

$D^{35}Cl$ réf. [16]

J	R(J)	Δ [a]	[b]	P(J)	Δ [a]	[b]
0	2101.6240	4.1	1.245			
1	2111.9513	0.5	2.457	2080.2751	-1.7	1.14
2	2122.0510	0.8	3.26	(c)2069.271	-0.3	2.32
3	2131.9159	1	3.84	(c)2058.042	-5.6	2.889
4	2141.5398	-1.8	3.55	2046.6083	-1.0	3.234
5	2150.9279	0.7	3.36	2034.9590	-0.7	3.193
6	2160.0689	0.5	2.627	2023.1005	-1.7	2.879
7	2168.9632	0.9	2.212	2011.060	19.5	2.313
8	(c) 2177.598	-7.6	1.554	1998.7756	-2.4	1.906
9	(c) 2185.995	-0.4	1.189	1986.322	3.8	1.341
10	(c) 2194.148	19.3	0.695	1973.658*		1.001
11	(c) 2202.002	0.5	0.416	1960.820*		
12	2209.6078	-6.1		(c)1947.813	22.0	
13	2216.9614	1.4		(c)1934.571	-7.1	
14	2224.0370	-1.1		(c) 1921.186	0.1	
15	2230.8471	1.8				
16	2237.3790	0.1				
17	(c) 2243.616	-20.3				



TABLE XIV (CONTINUED)

D³⁷Cl réf. [17]

J	R(J)	Δ [a]	[b]	P(J)	Δ [a]	[b]
0	2098.610	13.5	0.435			
1	2108.897	-0.8	0.756	2077.302	-13.5	0.501
2	2118.971	2.3	1.12	2066.366	23.5	0.677
3	2128.823	17.1	1.30	2055.162	9.6	0.910
4	2138.392	-14	1.13	2043.746*		1.034
5	2147.744	-22	1.03	2032.133	-1.1	0.951
6	2156.886	2.7	0.797	2020.302	-1.1	0.76
7	2165.732	-22	0.765	2008.304	1.6	0.666
8	2174.389	13.6	0.481	1996.066	2.6	0.794
9	2182.745	0.6	0.467	1983.662	19.8	0.412
10	2190.859	0.9	0.236	1971.027	-1.2	0.296
11	2198.703	-10.6	0.141	1958.230	5.2	0.182
12	2206.304*	4.7		1945.236*		
13	2213.643	-9.0		1932.072	7.8	
14	2220.693	-12.2		1918.703*		
15	2227.484	-5.3		1905.165	-24.4	
16	2234.013	-12.6				
17	2240.253	-13.5				

* Calculated wavenumber.

[a] The differences Δ (observed-calculated) in 10^{-3} cm^{-1} are given after each observed wavenumber.

[b] from ref. [15] Values expressed in $\text{cm}^{-2} \times \text{atm}^{-1}$ at 300 K

[c] from ref [17]



III. Discussion sur le calcul des constantes moléculaires des hydracides.

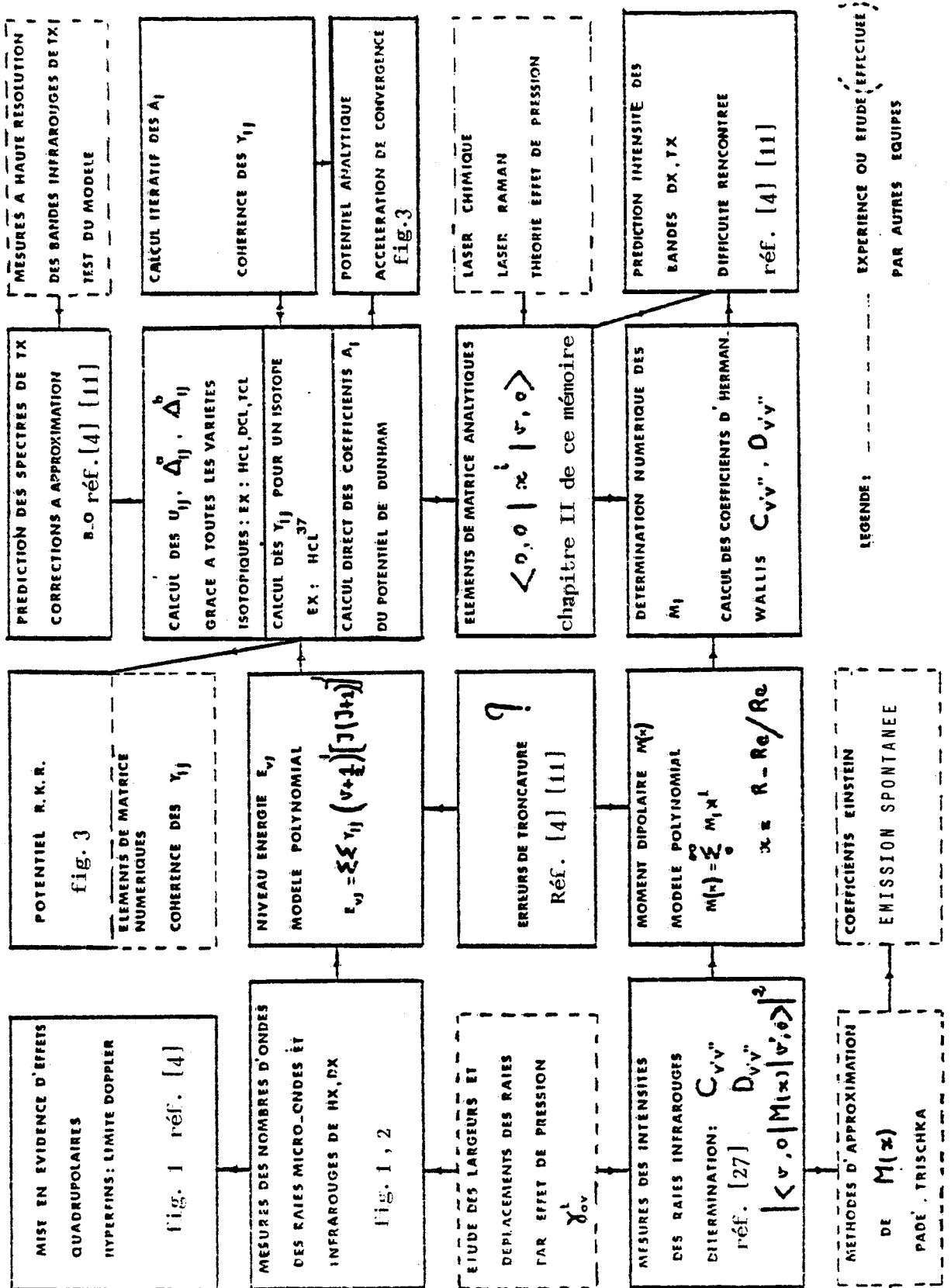
Le tableau III représente l'organigramme du calcul des constantes moléculaires des hydracides tel que nous l'avons conduit dans nos différents articles [4] [11] [2] [6] : nous avons, rappelons-le, déterminé des ensembles $\{Y_{ij}\}$, $\{v_{ov}, B_v, D_v, H_v\}$, $\{a_i, Be, \gamma\}$ ou $\{M_i\}$. Le tableau III indique également quelques applications de ces calculs. Nous nous proposons, dans ce paragraphe, de reprendre plusieurs points de la discussion concernant la détermination des ensembles $\{Y_{ij}\}$ et $\{a_i\}$ en adoptant un point de vue plus synthétique que dans les articles cités ci-dessus.

Une question préalable se pose toutefois : faut-il attacher une signification physique réelle aux paramètres moléculaires d'équilibre, ou faut-il ne les considérer avec R.G. WOOLLEY que comme un moyen de paramétriser sous forme analytique les niveaux moléculaires d'énergie [27] ? Dans le cas de cette seconde interprétation [27], les "constantes moléculaires d'équilibre" ne doivent pas être utilisées pour déterminer les propriétés mécaniques microscopiques des molécules (telles que par exemple le rayon d'équilibre R_e) dont le fondement quantique est mal établi. Si nous admettons maintenant que les paramètres Y_{ij} (ou a_i) ont une signification physique (dans le modèle semi-classique de Dunham par exemple) nous pouvons les utiliser pour calculer des éléments de matrice $\langle v | x^i | v' \rangle$, pour prédire le spectre des variétés tritiées ou l'intensité des transitions entre niveaux rovibrationnels excités.

Nous admettons, dans ce mémoire, que les différents paramètres $\{Y_{ij}\}$, $\{a_i\}$ et $\{M_i\}$ ont une signification physique. Cependant, comme nous l'avons montré [4][11], nous nous sommes heurtés à une difficulté pratique très embarrassante : les paramètres Y_{ij} (ou a_i) convergent très lentement vers une valeur définie à mesure que le nombre de bandes représentées par ces constantes augmente. Cet inconvénient est inhérent à la nature polynomiale de la représentation des niveaux d'énergie (ou du potentiel) ; il est en effet nécessaire, dans les calculs, de limiter les ordres de développement à des nombres finis, ce qui explique qu'une partie de la signification physique des Y_{ij} (ou a_i) soit perdue dans cette pratique. L'erreur de "troncature" apparaît dans les quatre méthodes de calcul que nous avons utilisées, la comparaison entre les méthodes

ORGANIGRAMME DU CALCUL DES CONSTANTES MOLECULAIRES DES HYDRACIDES HX, DX, TX X = F, CL, BR, I

TABEAU III



I et II permettant tout particulièrement de la mettre en évidence. Nous avons, bien sûr, tenu compte de cette source d'incertitude lors de la comparaison entre les constantes de HI et celles de DI [4].

Méthodes de Calcul des constantes moléculaires :

Nous avons utilisé les quatre méthodes suivantes :

- Méthode I : calcul direct.

Tous les nombres d'ondes infrarouges et hertziens d'une même variété isotopique sont traités dans un calcul par moindres carrés pondérés appliqué à l'expression (1) de l'énergie $E(v,J)$ d'un niveau rovibrationnel :

$$(1) \quad E(v,J) = \sum \sum Y_{ij} \left(v + \frac{1}{2}\right)^i [J(J+1)]^j$$

L'ordre de développement en i et j est arrêté dans le calcul suivant un procédé dont le principe est rappelé dans la référence [4]. Cette méthode de calcul des constantes moléculaires Y_{ij} , notée I, a été utilisée pour toutes les molécules HX et DX ($X = F, Cl, Br, I$) [20]. Dans tous les cas, il apparaît que l'incertitude relative totale (erreur d'origine statistique à laquelle est ajoutée l'erreur de "troncature") sur les paramètres Y_{ij} augmente avec l'ordre du paramètre : les constantes d'ordre élevé sont, en fait, des paramètres empiriques qui permettent un ajustement statistique correct du calcul [4].

- Méthode II : calcul par l'intermédiaire des coefficients a_i du potentiel de Dunham.

Cette méthode notée II permet de représenter le spectre d'une même variété isotopique, en déterminant directement les coefficients a_i du potentiel de Dunham par un calcul de moindres carrés pondérés non-linéaire appliqué directement aux nombres d'ondes des raies. Il s'agit d'une méthode originale qui nous a été suggérée par A. FAYT et que nous avons développée pour déterminer d'une manière rigoureuse la matrice de variance - covariance des paramètres a_i [28]. La publication qui traite les détails de ce calcul figure dans l'appendice I de ce chapitre.

Un point important mérite toutefois d'être réexaminé. Comme nous l'avons montré dans la référence [20], l'accord statistique obtenu par la méthode II se révèle, pour tous les hydracides, très différent de celui qui apparaît lors de l'utilisation de la méthode I. Ainsi dans le cas de HCl, l'écart - type réduit est égal à 1 dans la méthode I, alors qu'il devient égal à 8 dans la méthode II. (Tableau IV). Les arguments suivants peuvent expliquer ce désaccord :

TABLEAU IV
CONSTANTES MOLÉCULAIRES DE H^{35}Cl

Y_{ij} (cm^{-1})	Molecular equilibrium constants obtained by least-squares routine (in cm^{-1})	ΔY_{ij} [a]	$Y_{ij}^{\text{B.O.}}$ (cm^{-1})	Molecular equilibrium constants obtained through the direct a_i within B-O frame work (in cm^{-1})	$\Delta Y_{ij}^{\text{B.O.}}$ [a]
Y_{10}	2990.96638	3.9×10^{-3}	$Y_{10}^{\text{B.O.}}$	2990.9987	2.8×10^{-2}
Y_{20}	-52.836415	2.9×10^{-3}	$Y_{20}^{\text{B.O.}}$	-52.84907	2.1×10^{-2}
Y_{30}	0.230224	8×10^{-4}	$Y_{30}^{\text{B.O.}}$	0.230461	5.2×10^{-3}
Y_{40}	-1.28228×10^{-2}	7.3×10^{-5}	$Y_{40}^{\text{B.O.}}$	-1.2459×10^{-2}	5.8×10^{-4}
Y_{01}	10.5933609	7.6×10^{-6}	$Y_{01}^{\text{B.O.}}$	10.593494	2.5×10^{-5}
Y_{11}	-0.307178	1.9×10^{-5}	$Y_{11}^{\text{B.O.}}$	-0.307545	6.6×10^{-5}
Y_{21}	1.76929×10^{-3}	9.2×10^{-6}	$Y_{21}^{\text{B.O.}}$	1.979×10^{-3}	4.4×10^{-5}
Y_{31}	-1.1959×10^{-4}	1.2×10^{-6}	$Y_{31}^{\text{B.O.}}$	-1.5964×10^{-4}	7×10^{-6}
Y_{02}	-5.318961×10^{-4}	5×10^{-6}	$Y_{02}^{\text{B.O.}}$	-5.31586×10^{-4}	1×10^{-8}
Y_{12}	7.5215×10^{-6}	2.9×10^{-8}	$Y_{12}^{\text{B.O.}}$	7.2457×10^{-6}	2.8×10^{-8}
Y_{22}	-3.9914×10^{-7}	7.1×10^{-9}	$Y_{22}^{\text{B.O.}}$	-3.259×10^{-7}	1.6×10^{-8}
Y_{03}	1.737×10^{-8}	1×10^{-10}	$Y_{03}^{\text{B.O.}}$	1.691×10^{-8}	8×10^{-12}
Y_{13}	-6.486×10^{-10}	1.3×10^{-11}	$Y_{13}^{\text{B.O.}}$	-3.171×10^{-10}	1.8×10^{-11}
Y_{04}	-1.034×10^{-12}	7×10^{-14}	$Y_{04}^{\text{B.O.}}$	-8.45×10^{-13}	1.8×10^{-15}
$\sigma =$	1.02				
a_i	Dunham coefficients obtained by an iterative process	ΔY_{ij} [a]	a_i	Dunham coefficients obtained by a non linear least squares routine	Δa_i [a]
a_1	-2.36423	8.6×10^{-5}	a_1	-2.36586	3×10^{-4}
a_2	3.6617	4.2×10^{-4}	a_2	3.6694	1.7×10^{-3}
a_3	-4.7009	1.4×10^{-3}	a_3	-4.6745	9.5×10^{-3}
a_4	5.2275	1.3×10^{-2}	a_4	4.870	7×10^{-2}
a_5	-5.7226	5×10^{-2}	a_5	-4.3889	0.25
a_6	9.127	0.1	a_6	7.809	0.62
ω_e	2991.0728	4.6×10^{-3}	ω_e	2991.1492	3×10^{-2}
γ_e	7.0834307×10^{-3}	8.3×10^{-9}	γ_e	7.08331×10^{-3}	6×10^{-8}
B_e	10.5935285	5.8×10^{-6}	B_e	10.593619	1.6×10^{-5}



- Les corrélations mathématiques entre les différents Y_{ij} sont fixées au cours du calcul II sous la forme imposée par le modèle théorique choisi (modèle Born-Oppenheimer). Les corrections à l'approximation Born-Oppenheimer qui interviennent sur les paramètres Y_{ij} figurant dans la relation (1) correspondent à des termes d'ordre γ^2 [29]. Les corrélations mathématiques entre les paramètres Y_{ij} diffèrent donc a priori très légèrement entre les deux méthodes (I et II).

- Dans le tableau IV et VI de la référence [4] et dans le tableau IV de ce chapitre, les constantes moléculaires Y_{ij}^{Bo} ont été calculées à l'aide de l'ensemble des paramètres a_i déterminés par la méthode II. La comparaison entre les valeurs Y_{ij}^{Bo} et les valeurs Y_{ij} obtenues par la méthode I montre que l'accord est satisfaisant pour les constantes de vibration. En ce qui concerne les autres constantes (rotation, distorsion centrifuge), l'accord devient de moins en moins satisfaisant à mesure que l'ordre de la constante est plus élevé. Par exemple, dans le cas de HI, Y_{13}^{Bo} est deux fois plus petit que Y_{13} . Ce désaccord ne peut, à l'évidence, pas s'expliquer seulement par un écart à l'approximation Born-Oppenheimer, mais par le fait que la signification physique des constantes Y_{ij} (et a_i) d'ordre élevé est perdue dans la procédure I (et dans la procédure II). En raison du nombre limité de paramètres a_i calculés par la méthode II, l'ajustement statistique y est plus délicat.

- Méthode III : toutes les variétés isotopiques sont simultanément dans un même calcul.

Toutes les données infrarouges et hertziennes des différentes variétés isotopiques sont traitées dans un même calcul de moindres carrés pondérés appliqué à la relation (2) de la référence [11]. Cette méthode permet donc de déterminer les constantes U_{ij} et les paramètres de "masse" Δ_{ij}^a , Δ_{ij}^b à condition de disposer de données correspondant au minimum à 3 variétés isotopiques. Nous n'avons donc pas pu utiliser cette méthode dans le cas des molécules HI et DI, mais nous l'avons réservée au traitement global des variétés isotopiques $H^{35}Cl$, $H^{37}Cl$, $D^{35}Cl$, $D^{37}Cl$, $T^{35}Cl$ et $T^{37}Cl$ de l'acide chlorhydrique.

Les difficultés mentionnées précédemment concernant l'application des méthodes I et II ne sont pas éliminées par cette méthode qui présente toutefois l'avantage suivant : elle tient compte du plus grand nombre

possible de mesures, par exemple des mesures microonde effectuées sur les transitions $J = 0 \rightarrow 1$ de $T^{35}\text{Cl}$ et de $T^{37}\text{Cl}$ qui n'auraient pas pu être utilisées dans les méthodes I et II.

- Méthode IV : méthode "Bande par Bande".

Cette méthode décrite en détail par D.L. ALBRITTON et al [30] consiste, dans une première étape, à traiter séparément chacune des bandes $v \rightarrow 0$ d'une même variété isotopique par une méthode de moindres carrés pondérés appliquée à l'expression (1) du nombre d'ondes σ des raies

$$(1) \quad \sigma_{J'+J''} = \sigma_{v \rightarrow 0} + B_v J'(J' + 1) - D_v (J'(J' + 1))^2 + H_v (J'(J' + 1))^3 - \dots$$

$$- B_0 J''(J'' + 1) + D_0 (J''(J'' + 1))^2 - H_0 (J''(J'' + 1))^3 + \dots$$

avec $J' - J'' = +1$ pour les raies R(J'')

$J' - J'' = -1$ pour les raies P(J'')

Après cette première étape, nous disposons d'un ensemble de m constantes $\sigma_{v \rightarrow 0}$, B_v , D_v , H_v , ..., B_0 , D_0 , H_0 pour chaque bande (la valeur de m est fixée par l'ordre du développement choisi pour représenter les mesures). Ces constantes ne sont pas statistiquement indépendantes et leurs corrélations doivent être estimées à l'aide de la matrice de variance-covariance du calcul [30]. Les valeurs de certaines constantes sont ainsi estimées plusieurs fois (par exemple, une valeur de B_0 a été déterminée pour chaque valeur de v) et peuvent être ensuite optimisées dans un deuxième calcul par moindres carrés où toutes les constantes sont introduites comme données en tenant compte des corrélations qui existent entre elles. Nous avons appliqué cette technique de calcul au cas des molécules HI et DI et nous avons rassemblé les constantes "optimales" dans les tableaux V et VII de la référence [4]. D.L. ALBRITTON et al [30] ont montré que la méthode "bande par bande" conduit à des résultats identiques à ceux de la méthode I ; les valeurs réunies dans le tableau VII de [4] confirment cette déduction. (Nous n'avons donc pas fait figurer cette dernière méthode de calcul dans l'organigramme du tableau III).

La technique de calcul que nous venons de décrire introduit toutefois une difficulté dans l'interprétation de la signification statistique des résultats obtenus (valeurs des paramètres et valeur de la variance).

Dans un calcul par moindres carrés les trois hypothèses suivantes sont en général implicitement formulées [30] - Les erreurs de mesure suivent une distribution de Gauss - Leur valeur moyenne est nulle - La matrice de variance - covariance est connue à un facteur multiplicatif près. Si les deux premières hypothèses se trouvent le plus souvent vérifiées dans la deuxième étape du calcul (optimisation des constantes), la matrice de variance - covariance n'est par contre qu'estimée à un facteur multiplicatif près (relation (9) de la référence [30]). D.L. ALBRITTON et al. ont, de ce fait, étudié sur une suite de mille épreuves répétées les lois de distribution que vérifient les constantes et la variance obtenues dans le deuxième calcul. Ils ont, de la sorte, montré que ces quantités suivaient des lois de distribution usuelles à condition que le nombre de degrés de liberté des calculs de la première étape soit supérieur à 40 (loi de distribution $t(f_M)$ pour l'écart entre une constante et sa valeur "vraie"; loi χ^2/f_M pour la variance).

Dans cette hypothèse il est possible de détecter la présence éventuelle d'une erreur systématique après choix d'un intervalle de confiance pour la variance : par exemple dans un calcul avec 15 degrés de liberté ($f_M = 15$ dans le cas de HI), il y a 95 % de chances pour que la variance vraie soit comprise entre 0.4 et 1.8. Une valeur de la variance située en dehors de cet intervalle laisse suspecter la présence d'une erreur systématique. Dans le cas de HI, aucun des calculs de la première étape n'est effectué avec 40 degrés de liberté (ou plus) ; la signification statistique de la variance σ_M^2 n'est pas clairement établie et nous avons renoncé à effectuer un test coûteux d'épreuves répétées pour élucider le problème que nous avons rencontré ($\sigma_M^2 = 4$) [4] .

Conclusion :

Nous avons mis au point les programmes de calcul des constantes moléculaires des hydracides par quatre méthodes différentes dont nous venons de décrire le principe. Bien qu'elles conduisent à des résultats en général concordants, chacune de ces méthodes présente ses propres avantages, ce qui justifie leur "multiplicité" : la méthode III traite globalement toutes les variétés isotopiques d'une molécule et doit donc être utilisée de préférence à toutes les autres, si le problème se révèle bien conditionné (3 isotopes au moins, variation de masse importante d'un isotope au suivant).

* f_M représente le nombre de degrés de liberté du calcul correspondant à la deuxième étape cette méthode IV.

Dans le cas contraire (exemple de HI et DI), la méthode I doit alors être employée. La méthode II permet d'estimer directement la matrice de variance - covariance des coefficients a_i du potentiel de Dunham. Elle permet également, lorsque ses résultats sont comparés à ceux de la méthode I, d'apprécier le sens physique de l'ensemble des paramètres Y_{ij} . Enfin la méthode IV peut être utilisée comme un moyen de juger la qualité des mesures à condition de disposer d'un grand nombre n de raies dans chaque bande ($n > 45$).

IV. Application au choix d'une courbe de potentiel analytique.

Dans la section précédente de ce chapitre, nous avons déterminé des ensembles de coefficients de Dunham a_i pour les molécules HCl et HI.

En admettant la validité du modèle Born - Oppenheimer, nous pouvons nous interroger sur la forme que doit posséder une fonction "potentiel analytique" pour représenter correctement le comportement d'une molécule diatomique dans le plus grand domaine possible de variation de la distance internucléaire R (c'est-à-dire que l'introduction de cette fonction potentielle dans l'équation de Schrödinger doit conduire à des niveaux moléculaires compatibles avec les observations expérimentales). L'origine de ce problème, qui demeure d'actualité, comme le montrent les publications récentes sur le sujet [31], [32], [33], est expliquée dans ce qui suit.

L'énergie potentielle $V(R)$ d'une molécule diatomique prend la forme (2) [34] si le nombre quantique de rotation J est égal à zéro.

$$(2) \quad V(R) = A + B/R + F(R)$$

A désigne une énergie de référence, B/R caractérise la répulsion entre noyaux et $F(R)$ provient de l'énergie d'interaction électronique. En raison de la forme coulombienne du potentiel d'interaction entre noyaux, $V(R)$ présente un pôle pour la valeur $R = 0$. Les bornes du rayon de convergence R_c de la série de Dunham sont alors données par l'inégalité (4) [34].

$$(3) \quad V(x) = a_0 x^2 (1 + a_1 x + \dots + a_n x^n \dots)$$

$$x = \frac{R - R_e}{R_e}$$

$$(4) \quad 0 \leq R_c \leq 2 R_e$$

(Seules les limites du rayon de convergence sont indiquées dans (4) en raison de l'existence possible de singularités "hors d'axe" du potentiel qui pourraient limiter la valeur du rayon de convergence [34]).

L'ensemble des travaux actuels tend donc vers le même but : transformer le développement en série de Taylor (3) par un changement de variable tel que la singularité à l'origine soit déplacée et qu'ainsi le rayon de convergence de la nouvelle série soit augmenté. De nombreux changements de variables ont été proposés [31] [32] [35] [36] . A titre d'exemple signalons la forme d'énergie potentielle généralisée proposée par A.J. THAKKAR [32] .

$$(5) \quad V(R) = e_0(p) \left[1 + \sum_{n=1}^{\infty} e_n \lambda^n \right] \lambda^2$$

$$\lambda = [\text{signe de } p] \left[1 - \left(\frac{R_e}{R} \right)^p \right] \quad \text{avec signe de } p = \begin{matrix} +1 & \text{si } p > 0 \\ -1 & \text{si } p < 0 \end{matrix}$$

Le potentiel (5) admet comme cas particulier le potentiel de Dunham (3) pour $p = -1$ et celui de SIMONS - PARR - FINLAN [31] pour $p = 1$, les bornes de son rayon de convergence R_c se déduisant de (6) [33].

$$(6) \quad \begin{matrix} p < 0 & 0 < R_c < 2^{|1/p|} R_e \\ p > 0 & 0 < R_c < \infty \end{matrix}$$

A. THAKKAR [32] formule d'autre part l'hypothèse que le potentiel (5) ne converge en fait rapidement que dans l'intervalle $\left\{ \left(\frac{R}{2} \right)^{|1/p|}, \infty \right\}$ si p est > 0 et que la meilleure accélération de la convergence est réalisée si le paramètre p est choisi égal à $-1 - a_1$.

Afin de tester la rapidité de la convergence des potentiels analytiques qu'ils proposent, les différents auteurs comparent, en général, le potentiel étudié à un potentiel de référence. Ce potentiel de référence peut être, soit un potentiel calculé par une méthode "ab initio", soit plus simplement un potentiel numérique R.K.R.

En suivant une démarche analogue, nous avons admis avec P. BERNAGE [1] que la précision (de l'ordre de quelques cm^{-1} dans les régions où existent les données spectrales) du potentiel R.K.R. était suffisante pour que ce potentiel numérique puisse servir de test de convergence pour différents potentiels analytiques. Nous avons donc représenté sur la figure 3 les courbes de potentiel de la molécule HI obtenues selon les méthodes R.K.R.* DUNHAM, SIMONS - PARR - FINLAN et THAKKAR.

Pour tracer les courbes de potentiel analytique, nous avons tout d'abord calculé les expressions analytiques des coefficients $e_0, e_1, e_2, e_3, e_4, e_5$ et e_6 du potentiel de THAKKAR [32] en fonction des paramètres a_i de Dunham (Tableau V), puis nous avons déterminé les valeurs numériques de ces coefficients e_i pour plusieurs valeurs de p (Tableau VI). Comme il apparaît sur la figure 3, l'accord entre le potentiel de Dunham et le potentiel R.K.R. reste excellent au voisinage de la position d'équilibre $\{0.8 < R/R_e < 1.37\}$. Afin de chiffrer la valeur de cet accord, nous avons calculé l'incertitude sur le potentiel $V(R)$ de Dunham à l'aide de la matrice de variance-covariance des coefficients a_i

$$\begin{array}{ll} R = 2.19 \text{ \AA} & V(R) = 11412 \pm 70 \text{ cm}^{-1} \\ & \text{Dunham} \\ & V(R) = 11480 \text{ cm}^{-1} \\ & \text{R.K.R.} \end{array}$$

Nous admettrons donc dans le chapitre II que la concordance entre les deux potentiels est suffisante pour que nous puissions calculer des éléments de matrice du type $\langle v | x^k | v' \rangle$ jusqu'au niveau de

* Le programme R.K.R. que nous avons utilisé a été mis au point par R.N. ZARE et nous a été aimablement communiqué par Madame LEFEBVRE - BRION que nous remercions.

Etat fondamental électronique DE HI

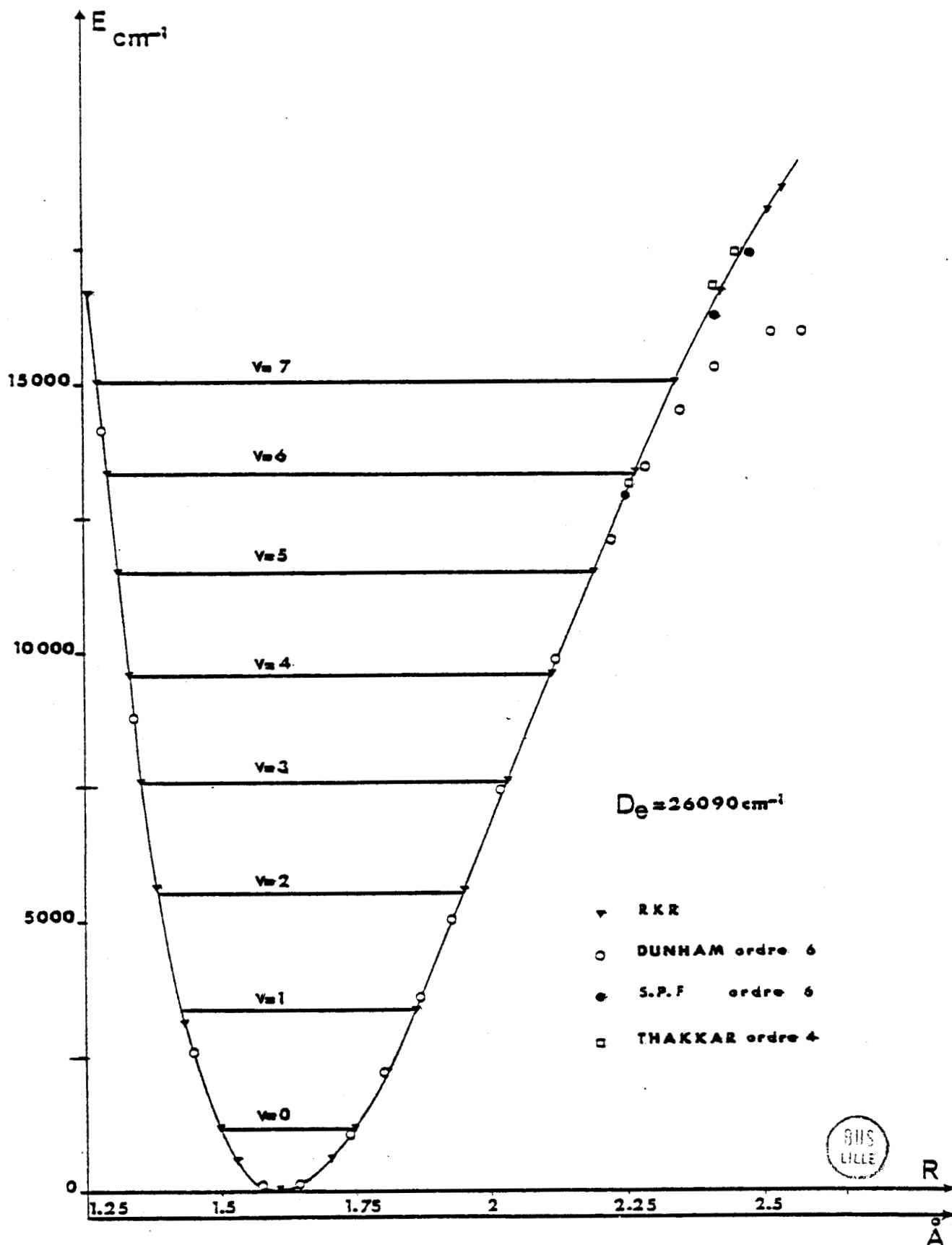


FIGURE 3 : Courbes de Potentiel de l'acide iodhydrique : comparaison entre les méthodes R.K.R., DUNHAM, S.P.F. et THAKKAR.

COEFFICIENTS DU POTENTIEL GENERALISE DE THAKKAR [32] EN FONCTION
DES COEFFICIENTS a_i DU POTENTIEL DE DUNHAM.

$$e_0 = \frac{a_0}{p^2}$$

$$a_0 = \frac{e^2}{4B_e}$$

$$e_1 = \text{signe}(p) \left[\frac{a_1}{p} + 1 + \frac{1}{p} \right]$$

$$e_2 = \frac{3(1+p)}{2p^2} a_1 + \frac{a_2}{p^2} + \left[\frac{7}{12} + \frac{3p}{2} + \frac{11}{12} p^2 \right] / p^2$$

$$e_3 = \text{signe}(p) \left\{ a_1 \left[\frac{5}{4} + 3p + \frac{7p^2}{4} \right] / p^3 + 2a_2(1+p)/p^3 + a_3/p^3 \right. \\ \left. + \frac{(1+p)}{p^3} \left[\frac{3}{12} + \frac{11}{12} p + \frac{5p^2}{6} \right] \right\}$$

$$e_4 = (1+p)/p^4 \left\{ a_1 \left[\frac{3}{4} + \frac{19}{8} p + \frac{15}{8} p^2 \right] + a_2 \left[\frac{13}{6} + \frac{17}{6} p \right] \right. \\ \left. + 2.5 a_3 + a_4/(1+p) + \frac{31}{360} + \frac{97}{180} p + \frac{401}{360} p^2 + \frac{137}{180} p^3 \right\}$$

$$e_5 = \text{signe}(p) \times (1+p)/p^5 \left\{ a_1 \left[\frac{43}{120} + \frac{227}{120} p + \frac{199}{60} p^2 + \frac{29}{15} p^3 \right] \right. \\ \left. + a_2 \left[\frac{5}{3} + \frac{29}{6} p + \frac{21}{6} p^2 \right] + a_3 \left[\frac{10}{3} + \frac{25}{6} p \right] + 3a_4 + \frac{a_5}{(1+p)} + \frac{1}{40} + \frac{7p}{30} \right. \\ \left. + \frac{97p^2}{120} + \frac{37p^3}{30} + \frac{7p^4}{10} \right\}$$

$$e_6 = \frac{(1+p)}{p^6} \left\{ \frac{a_1}{480} \left[69 + 533 p + 1537 p^2 + 1963 p^3 + 938 p^4 \right] \right. \\ \left. + \frac{a_2}{240} \left[243 + 1157 p + 1833 p^2 + 967 p^3 \right] + \frac{a_3}{24} \left[75 + 205 p + 140 p^2 \right] \right. \\ \left. + \frac{a_4}{4} \left[19 + 23 p \right] + \frac{7}{2} a_5 + \frac{a_5}{1+p} + \frac{1}{20160} \left[127 + 1637 p + 8345 p^2 \right. \right. \\ \left. \left. + 21055 p^3 + 26328 p^4 + 13068 p^5 \right] \right\}$$

T A B L E A U V I

COEFFICIENTS DU POTENTIEL GENERALISE DE HI DANS QUELQUES CAS PARTICULIERS.

p	- 1 Dunham	1 Simons - Parr - Finlan	p = - a ₁ - 1 = 1.5481 Thakkar
e ₀ (cm ⁻¹)	204699.945 ± 1.1	204699.945 ± 1.1	85410.306 ± 0.5
e ₁	-2.548117 ± 1.4 × 10 ⁻⁴	-0.548117 ± 1.4 × 10 ⁻⁴	0
e ₂	4.06126 ± 7.9 × 10 ⁻⁴	-0.58309 ± 5 × 10 ⁻⁴	-0.24018 ± 1.9 × 10 ⁻⁴
e ₃	-5.38825 ± 6 × 10 ⁻³	-0.43191 ± 6.9 × 10 ⁻³	-0.284505 ± 1.8 × 10 ⁻³
e ₄	6.28559 ± 5.2 × 10 ⁻²	-0.52423 ± 2.6 × 10 ⁻²	-0.31364 ± 3.4 × 10 ⁻³
e ₅	-7.0994 ± 0.2	-1.2062 ± 9.7 × 10 ⁻²	-0.4042 ± 1.3 × 10 ⁻²
e ₆	3.93 ± 0.7	-7.062 ± 0.4	-0.8783 ± 2 × 10 ⁻²

vibration $v' = 5$.

En raison de l'accélération de leur convergence, les potentiels S.P.F. et THAKKAR restent en accord avec le potentiel R.K.R. sur un intervalle plus grand que le potentiel de Dunham, puis commencent à diverger pour $R/R_e = 1.5$ tout en s'écartant beaucoup moins du potentiel R.K.R. que le potentiel de Dunham (figure 3).

Conclusion :

Dans le cas de la molécule HI, nous admettons que le potentiel de Dunham suffit pour représenter la courbe de potentiel au voisinage de la position d'équilibre ($0.8 \leq R/R_e \leq 1.37$). Les autres formes analytiques (S.P.F., THAKKAR) sont absolument équivalentes au potentiel de Dunham près du minimum de la courbe de potentiel et semblent mieux adaptées pour de grandes valeurs de R : seules des raisons de simplicité justifient donc l'utilisation "intensive" du potentiel de Dunham.

V. Mesure des intensités des bandes d'absorption de l'acide iodhydrique gazeux.

Si nous admettons que le moment dipolaire $M(x)$ d'une molécule diatomique peut être développé en série de Taylor au voisinage de la position d'équilibre $x = 0$, il semble que la seule méthode expérimentale susceptible, à l'heure présente, de fournir les valeurs numériques des coefficients M_i du développement en série consiste à effectuer des mesures d'intensité sur des transitions entre l'état fondamental $v = 0$ et des états excités de vibration [37] [38] [39].

Si en théorie le nombre n' de coefficients M_i obtenu par le calcul est égal au nombre n de bandes mesurées, la pratique nous enseigne que seuls les premiers coefficients présentent une signification physique réelle. Les erreurs dues au mauvais conditionnement du système linéaire (n équations à n inconnues) qu'il faut inverser pour trouver les coefficients M_i , et les erreurs induites par la limitation arbitraire de l'ordre de développement de $M(x)$ sont à l'origine de cette diminution du nombre de coefficients significatifs. Or il est très important d'avoir à sa disposition une représentation précise du moment dipolaire (ce qui implique que n' et n soient les plus grands possible) afin de pouvoir d'une part intrapoler*, entre états excités de vibration, les résultats

* Le calcul des coefficients d'Einstein d'émission spontanée constitue, par exemple, une application des mesures d'intensité sur des transitions entre l'état $v = 0$ et des états excités de vibration.

des mesures d'intensité et d'autre part, afin de les extrapoler "raisonnablement" pour prédire les intensités de transitions non encore détectées. Telles sont les raisons qui nous ont poussés à entreprendre des mesures d'intensité sur les bandes $1 + 0$, $2 + 0$, $3 + 0$, $4 + 0$ et $5 + 0$ de la molécule HI.

Les mesures sur la bande $1 + 0$ ont été réalisées à Louvain [2] par la méthode de la "courbe de croissance" [39]. Nous avons ainsi déterminé l'intensité I des raies depuis $P(9)$ jusqu'à $R(10)$. Les résultats que nous avons obtenus sont, compte tenu de la précision (10 %) de la mesure, en accord satisfaisant avec ceux de nos prédécesseurs [3] ; il n'était donc pas utile de leur consacrer un article séparé, bien qu'ils nous aient parfois permis de compléter les mesures antérieures (raies $P(9)$, $P(8)$, $P(7)$ et $R(10)$). Les valeurs de I (en $\text{cm}^{-2} \times \text{atm}^{-1}$ à 300 K), qui figurent dans le tableau XI de ce chapitre ont été obtenues comme simple moyenne entre nos résultats et ceux de G. AMEER et W. BENESCH [3].

Les mesures sur les bandes $2 + 0$ et $3 + 0$ ont été effectuées avec l'intention de vérifier les qualités de notre appareillage : le spectromètre S.I.S.A.M., de par sa nature interférentielle, est d'un usage moins commode qu'un spectromètre classique. Des défauts dans la linéarité de sa réponse (et de celle de la chaîne d'amplification) ainsi que des défauts dans la linéarité du balayage du spectre constituent une source éventuelle d'erreurs qu'il est nécessaire d'apprécier. P. BERNAGE [1] a contrôlé par une méthode de caches la linéarité de la réponse du S.I.S.A.M. et de sa chaîne d'amplification au flux incident (à ≈ 1 % près en raison du rapport signal / bruit). A titre de précaution supplémentaire nous avons toutefois vérifié (et trouvé satisfaisant) l'accord entre les mesures effectuées par C. HAEUSLER [5] avec un spectromètre classique et les nôtres. Cette étude n'a pas été systématiquement poursuivie sur toutes les raies de ces deux bandes et nous avons donc retenu dans le tableau III de la référence [4] les résultats de C. HAEUSLER [5].

Les mesures d'intensité sur les bandes $4 + 0$ et $5 + 0$ ont été réalisées à Lille et publiées dans le "Canadian Journal of Physics" [6]; nous reproduisons cet article intégralement dans ce qui suit.

Nous voulons cependant revenir sur l'hypothèse que nous avons formulée dans cette publication [6] (et utilisée pour la bande $5 + 0$) concernant l'indépendance de la demi-largeur de raie γ_0 vis-à-vis du nombre quantique v de vibration. Des travaux théoriques et expérimentaux récents montrent que cette supposition n'est qu'approchée [40] [41].

Ainsi dans le cas de la molécule HF la valeur de la demi-largeur γ_0 ($\gamma_0 \approx 0.55 \text{ cm}^{-1} \times \text{atm}^{-1}$) de la raie R_3 autoperturbée de la bande $3 + 0$ s'avère environ 15 % plus faible que celle de la raie correspondante de la bande $1 + 0$. Pour les autres raies, l'écart est plus faible et devient même négligeable à partir de R_7 [40]. Dans le cas de HCl [41] [42] la valeur de la demi-largeur γ_0 ($\gamma_0 \approx 0.205 \text{ cm}^{-1} \times \text{atm}^{-1}$) de la raie R_4 de la bande $5 + 0$ [41] est 12 % plus faible que celle de la raie R_4 de la bande $1 + 0$. L'écart devient de l'ordre du pour cent, si l'on compare les valeurs des γ_0 de la bande $4 + 0$ à ceux de la bande $5 + 0$.

Dans le cas de HI, la valeur de γ_0 s'avère toujours inférieure à $0.12 \text{ cm}^{-1} \times \text{atm}^{-1}$. A notre connaissance, il n'y a pas, dans la littérature, d'étude expérimentale précise*, traitant de la dépendance vibrationnelle des demi-largeurs des raies autoperturbées de HI. C. HAEUSLER [5] et nous-mêmes [6] avons déterminé les valeurs de γ_0 pour les bandes $2 + 0$, $3 + 0$ et $4 + 0$ avec une précision relative de l'ordre de 20 %, précision qui ne permet pas de mettre en évidence les variations de γ_0 avec le nombre quantique de vibration. Nous avons introduit les valeurs des demi-largeurs γ_0 des raies de la bande $3 + 0$, dans le calcul des intensités des raies de la bande $5 + 0$. En extrapolant, au cas de HI, les résultats obtenus pour HCl nous estimons que cette pratique introduit une erreur systématique négligeable devant l'incertitude de mesure. Il serait cependant souhaitable de vérifier cette estimation, en effectuant une étude expérimentale complète et précise de la largeur des raies des bandes $v + 0$ pour v variant de 1 à 5.

* Cette étude devrait être réalisée avec un spectromètre de très grande résolution ($\Delta \sigma \leq 0.01 \text{ cm}^{-1}$) afin d'atteindre une précision de l'ordre du pour cent (à condition de faire intervenir un programme de déconvolution des raies, programme qu'il est toujours difficile de mettre en oeuvre).

Mesure des intensités des bandes d'absorption rovibrationnelles $0 \rightarrow 4$ et $0 \rightarrow 5$ de l'acide iodhydrique gazeux

P. NIAY, P. BERNAGE, C. COQUANT ET R. HOUDART

Laboratoire de Spectroscopie des Molécules Diatomiques, E.R.A. 303, Université des Sciences et Techniques de Lille,
Boîte Postale 36, 59650 Villeneuve d'Ascq, France

Reçu le 12 juillet 1977¹

Nous avons mesuré les intensités des raies des bandes d'absorption $0 \rightarrow 4$ et $0 \rightarrow 5$ de la molécule HI à l'aide d'un spectromètre SISAM ayant un pouvoir de résolution de 0.03 cm^{-1} . Les enregistrements des raies ont été effectués à une pression suffisante pour que le profil des raies soit Lorentzien. En utilisant les mesures d'intensité effectuées sur les bandes $0 \rightarrow 1$, $0 \rightarrow 2$ et $0 \rightarrow 3$ par nos prédécesseurs, nous avons calculé les six premiers coefficients du développement en série du moment dipolaire $M(x)$ de la molécule. La graphe représentatif de la fonction polynômiale $M(x)$ souligne le caractère covalent de la liaison H-I.

By using a SISAM spectrometer with a 0.03 cm^{-1} resolving power we have measured the line-strengths for the $4 \leftarrow 0$ and $5 \leftarrow 0$ absorption bands of the HI molecule. The pressure in the White cell was important enough to assume the lines to be described through a Lorentz profile, and we have used the 'curve of growth' method. By using all the available data on the $1 \leftarrow 0$, $2 \leftarrow 0$, and $3 \leftarrow 0$ bands, we have calculated the first six coefficients of the dipole moment expansion series. The shape of the experimental dipole moment function shows that the HI bond is primarily covalent.

Can. J. Phys., 56, 727 (1978)

Introduction

La mesure des intensités des raies d'absorption entre deux états rovibrationnels notés (v'', J'') pour le niveau inférieur et (v', J') pour le niveau supérieur permet la détermination numérique des carrés des éléments de matrice de moment dipolaire associés à ces transitions

$$[1] \quad [\mathcal{M}(v'', J''; v', J')]^2 = [\langle v'', J'' | M(x) | v', J' \rangle]^2$$

Dans cette expression $M(x)$ désigne le moment dipolaire fonction de la distance relative x des noyaux autour de la position d'équilibre R_e .

La fonction $M(x)$ peut être développée en série polynômiale de Taylor suivant la relation

$$[2] \quad M(x) = M_0 + \sum_{i=1}^{\infty} M_i x^{(i)}$$

Les carrés des éléments de matrice $[\mathcal{M}(v'', J''; v', J')]^2$ se séparent en un produit de deux termes (1).

$$[3] \quad [\mathcal{M}(v'', J''; v', J')]^2 = [\mathcal{M}(v'', 0; v', 0)]^2 [1 + C_{v''v'} m + D_{v''v'} m^2 + \dots]$$

Dans [3] $\mathcal{M}(v'', 0; v', 0)$ représente l'élément de matrice de moment dipolaire de l'oscillateur anharmonique en absence de rotation, tandis que l'expression polynômiale constituant le deuxième terme du produit provient de l'interaction entre la rotation et la vibration. La variable m prend la valeur $J'' + 1$

pour une raie $R(J'')$ et $-J''$ pour une raie $P(J'')$

$$[4] \quad \mathcal{M}(v'', 0; v', 0) = \sum_{i=1}^{\infty} M_i \langle v'', 0 | x^{(i)} | v', 0 \rangle$$

si $v'' \neq v'$

Herman *et al.* (2) ont calculé les expressions analytiques des quantités $\langle v'', 0 | x^{(i)} | v', 0 \rangle$ en résolvant par une méthode itérative l'équation radiale de Schrödinger dans laquelle un potentiel de type Dunham est introduit progressivement. Ces expressions analytiques avec $v'' \leq 4$, $v' \leq 5$ et $i \leq 6$ sont rassemblées dans un article de synthèse de Tipping et Ogilvie (3).

Nous avons calculé les cinq premiers coefficients M_i en introduisant dans [4] les valeurs numériques des éléments $\mathcal{M}(0, 0; v', 0)$ que nous avons déterminées d'une part, à partir des mesures de nos prédécesseurs et d'autre part, à partir des résultats de mesures d'intensité sur les bandes $0 \rightarrow 4$ et $0 \rightarrow 5$ qui font l'objet du présent article.

Par ailleurs Tippings (4) a publié les expressions analytiques des coefficients $C_{v''v'}$ et $D_{v''v'}$ en fonction des coefficients du potentiel de Dunham et des coefficients M_0 et M_i . La valeur du moment dipolaire permanent M_0 de la molécule HI se déduit de la mesure du déplacement Stark de la transition hertzienne $J = 0 \rightarrow 1$ (5). Nous avons donc calculé, par cette méthode, les valeurs numériques des coefficients d'Herman et Wallis (1) afin de les comparer avec celles que nous avons obtenues directement à

¹Révision reçue le 9 décembre 1977.

partir des expériences. Cette comparaison constitue un test de la cohérence interne des différents résultats expérimentaux.

Méthode expérimentale de mesure des intensités

Choix et description de la méthode expérimentale

Nous nous proposons de déterminer l'intensité S_0 d'une raie caractérisée par son coefficient d'absorption $k(\sigma)$

$$[5] \quad S_0 = \int_0^\infty k(\sigma) d\sigma$$

Une méthode de spectroscopie classique très courante consiste à mesurer les aires W caractérisant l'absorption d'une même raie dans diverses conditions d'enregistrements (6). Pour la raie considérée, W ne dépend que de la pression P et de la longueur l du trajet d'absorption et reste indépendante de la fonction d'appareil du spectromètre utilisé lors des expériences

$$[6] \quad W = \int_0^\infty (1 - e^{-k(\sigma)Pl}) d\sigma$$

Si la pression P dans l'enceinte d'absorption est suffisante pour que la largeur collisionnelle des raies $2\gamma_L$ soit très supérieure à leur largeur Doppler nous admettons que le profil du coefficient d'absorption peut être représenté par une Lorentzienne. Dans ce cas l'absorption dans les "ailes des raies" ne décroît que très lentement et la mesure de W se révèle délicate parce que la valeur du zéro d'absorption est difficilement évaluable. Korb *et al.* (7) ont proposé une méthode expérimentale qui s'affranchit de cet inconvénient. La pression du gaz absorbant est réduite à une valeur telle que le profil de la raie soit purement de type Doppler. La décroissance de l'absorption de part et d'autre du centre de la raie est alors très rapide ce qui, d'après ces auteurs, a pour effet d'améliorer la précision des mesures.

Toutefois, cette méthode se révèle en pratique difficilement applicable dans le cas de raies de faible intensité car elle se traduit par une perte importante en rapport signal sur bruit, à moins que les expérimentateurs ne disposent d'une cuve de White de très grandes dimensions. Prenons pour justifier cette affirmation l'exemple de la raie R_5 de la bande $0 \rightarrow 4$ de HI. Le tableau 1 réunit l'ensemble des conditions expérimentales qu'il faut réaliser pour obtenir une absorbance moyenne (40%) sur cette raie dans le cas où le profil de $k(\sigma)$ est purement Gaussien. Il est nécessaire de réaliser un trajet d'absorption supérieur à 90 m si la pression vaut 0.3 Torr. Si l'on dispose d'une cuve du type White longue de 2 m et si l'on admet que le facteur de réflexion de chacun des

TABLEAU 1. Ensemble des conditions expérimentales dans le cas d'une raie à profil Doppler (raie R_5 de la bande $0 \rightarrow 4$ de HI)

Nombre d'ondes	$\sigma = 8478.056 \text{ (cm}^{-1}\text{)}^a$
Demi-largeur Doppler à 300 K	$\gamma_D = 4.65 \times 10^{-3} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$
Demi-largeur Lorentzienne à la pression P exprimée en atmosphère	$\gamma_L = 0.07 \times P \text{ (cm}^{-1}\text{)}^b$
Condition à réaliser pour que le profil de $k(\nu)$ soit de type Doppler	$\sqrt{\log 2} \gamma_L / \gamma_D < 0.005^c$ $P < 0.3 \text{ (Torr)}$
Coefficient d'absorption au centre de la raie ($P \leq 0.3 \text{ Torr}$)	$k_0 = 0.144 \text{ (cm}^{-1}\text{/at)}^b$
Longueur minimale à réaliser pour obtenir une absorbance de 40% ($P = 0.3 \text{ Torr}$; résolution de spectromètre infinie)	$l \geq 90 \text{ (m)}$

^aD'après Haeusler *et al.* (13).

^bValeurs obtenues en utilisant les valeurs de γ_0 et S_0 publiées dans cet article.

^cCondition nécessaire pour que le profil d'une raie soit de type Doppler (7).

miroirs recouverts d'une couche d'or ne peut dépasser la valeur 0.97 en raison de l'activité chimique élevée du gaz, la perte sur le niveau du signal entre l'entrée et la sortie de la cuve atteint environ 75% et le gain théorique qu'apporterait la méthode se trouve, dans ce cas précis, partiellement perdu par la forte diminution du rapport signal sur bruit. Les autres raies des bandes $0 \rightarrow 4$ et $0 \rightarrow 5$ ont une intensité plus faible que la raie R_5 et les pertes sont encore plus importantes si bien que nous avons préféré utiliser la méthode expérimentale décrite par Benedict *et al.* (8).

Cette méthode consiste à mesurer les aires W sous les enregistrements des raies pour différents trajets l d'absorption, la pression du gaz absorbant étant suffisante pour que le profil du coefficient d'absorption puisse toujours être assimilé à une Lorentzienne. Nous pouvons admettre que cette dernière condition est remplie si l'inégalité

$$[7] \quad \gamma_L > 6\gamma_D$$

se trouve vérifiée, ce qui dans l'exemple de la raie R_5 de la bande $0 \rightarrow 4$ correspond à une pression supérieure à 310 Torr. Le coefficient d'absorption s'exprime alors par l'expression suivante

$$[8] \quad k(\sigma)Pl = \frac{S_0 l}{\pi \gamma_0} \frac{1}{1 + [(\sigma - \sigma_0)/\gamma_L]^2}$$

$$[9] \quad \gamma_L = \gamma_0 P$$

La relation [11] qui lie W à S_0 (relation de Ladenburg et Reiche (9)), prend la forme simplifiée [12] si le paramètre x de saturation

$$[10] \quad x = S_0 l / 2\pi \gamma_0$$

est petit

$$[11] \quad W = 2\pi\gamma_L x e^{-x} [J_0(ix) - iJ_1(ix)]$$

$$[12] \quad W = 2\pi\gamma_L x \left[1 - \frac{x}{2} + \frac{x^2}{4} + \dots \right]$$

Nous avons effectué les mesures en choisissant les

différentes longueurs l de telle manière que le paramètre x reste toujours inférieur à 0.6.

L'étude expérimentale de la quantité W/Pl en fonction de l pour chaque raie permet, en principe, de déterminer S_0 et γ_0

$$[13] \quad \frac{W}{Pl} = S_0 - \frac{S_0^2 l}{4\pi\gamma_0} + \frac{S_0^3 l^2}{16\pi^2\gamma_0^2} - \frac{5S_0^4 l^3}{384\pi^3\gamma_0^3} + \frac{7S_0^5 l^4}{3072\pi^4\gamma_0^4} - \frac{21S_0^6 l^5}{61440\pi^5\gamma_0^5} + \dots +$$

Lors de la mesure de l'aire W , on doit en pratique limiter le domaine d'absorption à $g \text{ cm}^{-1}$ de part et d'autre du centre σ_0 de la raie. Cette limitation revient à supposer que l'absorption est nulle en dehors du domaine spectral $[\sigma_0 - g; \sigma_0 + g]$ et entraîne de ce fait une erreur par défaut sur l'évaluation de l'aire W de la raie. Une analyse très précise des conséquences de cette pratique a été effectuée par Korb *et al.* (7) et conduit à la relation de correction suivante entre l'aire mesurée W_{app} et l'aire vraie W

$$[14] \quad W/Pl = W_{app}/Pl (1 + 4\gamma_0 P/\pi g)$$

$$[15] \quad W_{app}/Pl = F(P, l; S_0, \gamma_0)$$

L'expression de la fonction F définie dans la relation [15] s'obtient simplement par combinaison des relations [13] et [14].

Dans une première étape, une étude graphique de la quantité W/Pl en fonction de l nous permet de déterminer une valeur approchée S_0^1 et γ_0^1 des inconnues S_0 et γ_0 pour chacune des raies. Nous effectuons ensuite un développement de Taylor de la relation [15] au premier ordre

$$[16] \quad \frac{W_{app}}{Pl} - F(P, l; S_0^1, \gamma_0^1) = \left(\frac{\partial F}{\partial S_0} \right)_{S_0^1, \gamma_0^1} (S_0 - S_0^1) + \left(\frac{\partial F}{\partial \gamma_0} \right)_{S_0^1, \gamma_0^1} (\gamma_0 - \gamma_0^1)$$

Un calcul par moindres carrés appliqué à la relation [16] nous permet de déterminer un nouveau couple de valeurs S_0^2 et γ_0^2 . Nous avons itéré le processus, en calculant à chaque pas de l'itération la variance du système. Nous avons arbitrairement choisi d'arrêter le calcul au nième pas de l'itération lorsque les variances V vérifient l'inégalité suivante

$$\left| \frac{V^{(n)} - V^{(n-1)}}{V^{(n)}} \right| \leq 10^{-3}$$

La variance $V^{(n)}$ calculée à la dernière itération est utilisée pour déterminer les écarts types sur l'estimation de chacune des inconnues S_0 et γ_0 .

Application de la méthode au cas de la molécule HI et description des conditions expérimentales

Le gaz fourni par la "Matheson et Cie" était purifié avant chaque cycle d'expériences par une série de liquéfactions fractionnées. Pour tenir compte de la relation [7], la pression du gaz a toujours été fixée entre 380 et 760 Torr selon les raies et les bandes étudiées. L'incertitude sur la mesure de la pression a été évaluée à 2 Torr. Pour la bande $0 \rightarrow 4$, les longueurs d'absorption ont varié entre 30 cm et 8 m et pour la bande $0 \rightarrow 5$ entre 4 et 44 m. Les longueurs supérieures à 2 m ont été réalisées dans une cuve de White longue de 2 m. La température des

enceintes d'absorption a été maintenue à 293 K avec une variation maximale de 0.4 K. La totalité des mesures a été effectuée à l'aide d'un spectromètre de type SISAM, de résolution 0.03 cm^{-1} dont la dispersion était contrôlée en permanence par l'enregistrement d'un spectre cannelé provenant d'un étalon Perot-Fabry de 2 cm d'épaisseur. Cette précaution est essentielle avec ce type de spectromètre; en raison des imperfections mécaniques de l'appareil, la dispersion peut, en effet, subir des fluctuations rapides autour de sa valeur moyenne (quelques pour cent en $2 \text{ à } 3 \text{ cm}^{-1}$). Pour chaque raie, nous avons choisi plus de cinq longueurs d'absorption différentes, et procédé pour chaque longueur à au moins deux enregistrements. Le calcul par moindres carrés a été effectué en moyenne sur une douzaine de points expérimentaux.

L'enregistrement des raies à pression élevée, présente une difficulté majeure d'application au voisinage des retournements des branches R des bandes $0 \rightarrow 4$ et $0 \rightarrow 5$, en raison du recouvrement des raies. Les aires des raies R_8 et R_9 de la bande $0 \rightarrow 4$ n'ont pu être mesurées. Les raies R_7 , R_{10} de la bande $0 \rightarrow 4$, et R_6 , R_7 , R_8 de la bande $0 \rightarrow 5$ n'apparaissent séparées convenablement que si les valeurs de l sont petites dans les domaines de longueur choisis. Nous avons dû nous résigner pour chacune de ces

TABLEAU 2. Intensité des raies des bandes 0 → 4 et 0 → 5 de HI

Bande 0 → 4					Bande 0 → 5		
<i>m</i>	S_0 (cm ⁻² atm ⁻¹)	ΔS_0 (cm ⁻² atm ⁻¹)	γ_0 (cm ⁻¹ atm ⁻¹)	$\Delta \gamma_0$	<i>m</i>	S_0 (cm ⁻² atm ⁻¹)	ΔS_0 (cm ⁻² atm ⁻¹)
-1	40.2 × 10 ⁻⁵	1 × 10 ⁻⁵			-1	6.29 × 10 ⁻⁵	2.7 × 10 ⁻⁶
-2	67.9 × 10 ⁻⁵	2 × 10 ⁻⁵	0.1	0.025	-2	10.01 × 10 ⁻⁵	1.5 × 10 ⁻⁶
-3	88.2 × 10 ⁻⁵	1.2 × 10 ⁻⁵	0.1	0.01	-3	12.73 × 10 ⁻⁵	2.3 × 10 ⁻⁶
-4	84.3 × 10 ⁻⁵	1.4 × 10 ⁻⁵	0.1	0.02	-4	12.39 × 10 ⁻⁵	2.4 × 10 ⁻⁶
-5	83.35 × 10 ⁻⁵	2.5 × 10 ⁻⁵	0.07	0.01	-5	12.15 × 10 ⁻⁵	4.5 × 10 ⁻⁶
-6	61.3 × 10 ⁻⁵	2 × 10 ⁻⁵			-6	9.46 × 10 ⁻⁵	2.6 × 10 ⁻⁶
-7	51.1 × 10 ⁻⁵	2.2 × 10 ⁻⁵	0.092	0.03	-7	7.13 × 10 ⁻⁵	2.8 × 10 ⁻⁶
-8	34.6 × 10 ⁻⁵	2 × 10 ⁻⁵			-8	5.36 × 10 ⁻⁵	3.2 × 10 ⁻⁶
-9	22.8 × 10 ⁻⁵	0.3 × 10 ⁻⁵	0.10	0.01	-9	3.52 × 10 ⁻⁵	1.3 × 10 ⁻⁶
-10	13.9 × 10 ⁻⁵	0.4 × 10 ⁻⁵	0.094	0.03	-10	2.27 × 10 ⁻⁵	1.7 × 10 ⁻⁶
-11	7.3 × 10 ⁻⁵	0.2 × 10 ⁻⁵	0.096	0.03			
1	46.0 × 10 ⁻⁵	1 × 10 ⁻⁵			1	6.93 × 10 ⁻⁵	2.7 × 10 ⁻⁶
2	85.2 × 10 ⁻⁵	1.4 × 10 ⁻⁵	0.11	0.03	2	12.96 × 10 ⁻⁵	5.9 × 10 ⁻⁶
3	120.0 × 10 ⁻⁵	2.2 × 10 ⁻⁵	0.093	0.03	3	16.41 × 10 ⁻⁵	4 × 10 ⁻⁶
4	128.2 × 10 ⁻⁵	3 × 10 ⁻⁵	0.076	0.01	4	19.04 × 10 ⁻⁵	6.6 × 10 ⁻⁶
5	142.6 × 10 ⁻⁵	4 × 10 ⁻⁵	0.065	0.01	5	20 × 10 ⁻⁵	7 × 10 ⁻⁶
6	115.3 × 10 ⁻⁵	1.2 × 10 ⁻⁵	0.083	0.01	6	16.28 × 10 ⁻⁵	1.1 × 10 ⁻⁵
7	109.3 × 10 ⁻⁵	5 × 10 ⁻⁵			7	14.05 × 10 ⁻⁵	1.5 × 10 ⁻⁵
8					8	9.88 × 10 ⁻⁵	3 × 10 ⁻⁶
9					9	7.26 × 10 ⁻⁵	5 × 10 ⁻⁶
10	38.3 × 10 ⁻⁵	2 × 10 ⁻⁵			10	5.6 × 10 ⁻⁵	3 × 10 ⁻⁶
11	20.6 × 10 ⁻⁵	1 × 10 ⁻⁵	0.06	0.02	11	3.17 × 10 ⁻⁵	2.2 × 10 ⁻⁶
12	11.95 × 10 ⁻⁵	1 × 10 ⁻⁵					
13	6.9 × 10 ⁻⁵	0.2 × 10 ⁻⁵					

raies à effectuer seulement un grand nombre d'enregistrements à faible longueur d'absorption.

Afin de vérifier les qualités de notre appareillage, nous avons également réalisé des mesures d'intensité sur les raies des bandes 0 → 2 et 0 → 3 de HI. Bien que cette étude n'ait pas été effectuée d'une manière systématique (nous nous sommes contentés d'un nombre très limité d'enregistrements), nous pouvons confirmer les résultats obtenus par Haeusler (10) puisque la dispersion entre nos mesures et les siennes n'a aucun caractère systématique et reste du même ordre de grandeur que la dispersion entre nos propres résultats.

Résultats

Les valeurs de l'intensité S_0 des raies des bandes 0 → 4 et 0 → 5 ont été calculées de la façon indiquée ci-dessus, et sont rassemblées avec leurs écarts-types dans le tableau 2. L'écart-type affecté à chaque valeur de S_0 , traduit l'incertitude d'origine statistique, mais l'incertitude finale doit tenir compte des autres causes d'erreur. L'étude critique des diverses causes d'incertitude qui apparaissent dans ce type d'expérience a été effectuée par Bernage (11), et nous pouvons en conclure que l'incertitude finale sur l'intensité de la plupart des raies reste inférieure à 10%. Les valeurs des demi-largeurs γ_0 des raies sont déterminées par cette méthode avec une précision

beaucoup plus faible, c'est ainsi que l'incertitude relative attachée à leur détermination est le plus souvent de l'ordre de 30% pour les raies de la bande 0-5 et atteint cette valeur pour quelques raies de la bande 0-4. Nous avons dans ce cas introduit dans le calcul les valeurs mesurées par Haeusler (10) pour les bandes 0 → 2 et 0 → 3 (la précision annoncée par cet auteur est de l'ordre de 20%), soit à défaut, celles déterminées par Ameer et Benesch (12) dans le cas de la bande 0 → 1. Cette pratique suppose évidemment que la demi-largeur γ_0 d'une raie n'est fonction que du nombre quantique J de rotation et reste indépendante du nombre quantique v de vibration. Il est difficile de se prononcer sur la validité expérimentale d'une telle hypothèse compte tenu de la faible précision des mesures de γ_0 effectuées sur les bandes 0 → 1, 0 → 2, 0 → 3, 0 → 4.

Calcul des éléments de matrice de moment dipolaire à partir des mesures d'intensité

A la température de l'expérience (293 K), le nombre de molécules dans les états excités de vibration est négligeable devant celui des molécules qui peuplent l'état fondamental $v = 0$. La fonction de partition vibrationnelle Q_v a pour valeur l'unité à 10^{-5} près si bien que le carré de l'élément de matrice de moment dipolaire s'exprime simplement par la relation

TABLEAU 3. Comparaison entre valeurs expérimentales et théoriques des coefficients d'Herman et Wallis (1)

Bande $0 \rightarrow v'$	$ \mathcal{M}(0 \rightarrow v', 0) $ (D)	Valeurs expéri- mentales de $C_{0v'}$	Valeurs expéri- mentales de $D_{0v'}$	Valeurs expéri- mentales de $E_{0v'}$	Valeur théorique de $C_{0v'}$	Valeur théorique de $D_{0v'}$
$0 \rightarrow 1$	3.9798×10^{-3} $\pm 1.4 \times 10^{-5}$	0.1242 $\pm 3 \times 10^{-3}$	8.07×10^{-4} $\pm 3.5 \times 10^{-4}$	-3.21×10^{-4} $\pm 0.9 \times 10^{-4}$	0.1396 $\pm 1 \times 10^{-3}^a$	3.93×10^{-3} $\pm 6 \times 10^{-5}^a$
$0 \rightarrow 2$	1.784×10^{-3} $\pm 1.4 \times 10^{-5}$	2.445×10^{-2} $\pm 4.2 \times 10^{-3}$	1.544×10^{-3} $\pm 3.6 \times 10^{-4}$	1.43×10^{-4} $\pm 7 \times 10^{-5}$	3.26×10^{-2} $\pm 1.6 \times 10^{-4}^a$	-3.6×10^{-4} $\pm 6 \times 10^{-5}^a$
$0 \rightarrow 3$	1.112×10^{-3} $\pm 9 \times 10^{-6}$	1.59×10^{-2} $\pm 1.8 \times 10^{-3}$	1.12×10^{-4} $\pm 3.8 \times 10^{-4}$		1.235×10^{-2} $\pm 10^{-4}^a$	-9×10^{-6} $\pm 5 \times 10^{-6}^a$
$0 \rightarrow 4$	3.954×10^{-4} $\pm 3 \times 10^{-6}$	1.76×10^{-2} $\pm 1.3 \times 10^{-3}$	2.05×10^{-3} $\pm 2.2 \times 10^{-4}$		1.48×10^{-2} $\pm 10^{-4}^a$	1.9×10^{-4} $\pm 1.1 \times 10^{-5}^a$
$0 \rightarrow 5$	1.36×10^{-4} $\pm 1.2 \times 10^{-6}$	1.73×10^{-2} $\pm 4 \times 10^{-3}$	1.54×10^{-3} $\pm 3.3 \times 10^{-4}$	-1.1×10^{-4} $\pm 5 \times 10^{-5}$	1.22×10^{-2} $\pm 10^{-4}^b$	1.52×10^{-4} $\pm 2 \times 10^{-5}^b$

^aCes valeurs ont été calculées en utilisant les expressions analytiques publiées par Tipping (4). Les incertitudes correspondantes ne tiennent pas compte des termes négligés dans les formules (M_0), des corrélations entre les coefficients M_i et des incertitudes sur les coefficients de Dunham a_i .
^bCes valeurs ont été calculées par moindres carrés en utilisant l'expression analytique de la fonction $F\delta_j$ publiée par Bouanich (16). Les incertitudes correspondantes ne tiennent pas compte des termes négligés (M_0), des corrélations entre les coefficients M_i et des incertitudes sur les coefficients de Dunham a_i .

$$[17] \quad |\mathcal{M}(0 \rightarrow v', m)|^2 = \frac{3hc Q_R \exp [(hc/kT)B_0(J''(J'' + 1))]}{8\pi^3 |m| N(P_0, T)\sigma_0} \times S_0(0 \rightarrow v', m)$$

Q_R désigne la fonction de partition rotationnelle, tandis que $N(P_0, T)$ représente le nombre de molécules par unité de volume à la pression atmosphérique P_0 et à la température T de l'expérience. Nous désignons par σ_0 le nombre d'ondes de la raie étudiée, exprimé en centimètre⁻¹. Les valeurs de σ_0 ont été mesurées par Haeusler *et al.* (13) pour la bande $0 \rightarrow 4$ et par Bernage *et al.* (14) pour la bande $0 \rightarrow 5$. La valeur de B_0 retenue dans le calcul des éléments de matrice $|\mathcal{M}(0 \rightarrow v', m)|^2$ des raies des bandes $0 \rightarrow v'$ ($1 \leq v' \leq 5$) a été déterminée à partir des valeurs numériques les plus récentes des constantes de vibration-rotation (14) ($B_0 = 6.426363 \text{ cm}^{-1}$). Nous avons pour la bande $0 \rightarrow 1$ utilisé les mesures d'intensité effectuées par Ameer et Benesch (12) et pour les bandes $0 \rightarrow 2$ et $0 \rightarrow 3$ celles publiées par Haeusler (10).

Les valeurs de ces éléments de matrice ont ensuite été introduites dans un calcul par moindres carrés appliqué à la relation [3]. Les valeurs numériques des quantités $|\mathcal{M}(0, 0; v', 0)|$, $C_{0v'}$, $D_{0v'}$, etc. et de leurs écarts types, s'en déduisent. Le tableau 3 rassemble les résultats obtenus pour les cinq bandes. L'ordre de développement en m a été choisi en augmentant progressivement le nombre de termes dans l'expression polynômiale et arrêté dès qu'un coefficient peut prendre la valeur zéro dans son intervalle de confiance. Dans le cas des bandes $0 \rightarrow 4$ et $0 \rightarrow 5$, nous connaissons les écarts-types attachés à l'estimation numérique des quantités $(\mathcal{M}(0 \rightarrow v', m))^2$ si bien que nous avons pondéré, dans le calcul par moindres carrés, chaque donnée par un facteur proportionnel à l'inverse du carré de son écart-type. Nous avons

porté dans le tableau 3 les valeurs absolues des éléments $\mathcal{M}(0, 0; v', 0)$ puisque leurs signes ne sont pas connus a priori. Nous avons représenté sur les figures 1 et 2 les variations en fonction de m des quantités $(\mathcal{M}(0 \rightarrow 4, m))^2$ et $(\mathcal{M}(0 \rightarrow 5, m))^2$ afin de rendre compte de l'accord entre les valeurs expérimentales et calculées de ces éléments de matrice.

Détermination des coefficients M_i du développement polynomial

Détermination des coefficients M_i

Nous avons calculé les valeurs numériques des éléments de matrice de l'opérateur $x^{(i)}$, $\langle 0, 0 | x^{(i)} | v', 0 \rangle$, en utilisant les expressions analytiques complètes publiées par Tipping et Ogilvie (3). Nous avons introduit dans ces expressions les valeurs des coefficients du potentiel de Dunham a_i ($a_1 \rightarrow a_5$) et $\gamma = 2B_e/\omega_e$ que nous avons déterminées en mesurant les nombres d'ondes des raies de bandes harmoniques élevées de HI (15). Bien que Bouanich (16) ait calculé les expressions analytiques de ces éléments de matrice avec une plus grande précision par introduction du terme a_6 dans le potentiel de Dunham, nous n'avons pas été en mesure d'utiliser ses résultats puisque la détermination numérique du coefficient a_6 s'est révélée ne pas être significative (15). Le coefficient a_6 intervient en particulier dans l'expression des termes correctifs aux termes principaux des éléments $\langle 0, 0 | x^{(i)} | 5, 0 \rangle$ et de ce fait seule la valeur numérique de ces termes principaux a pu être déterminée. En arrêtant l'ordre de développement du moment dipolaire à 5 dans [2] ($M_1 \rightarrow M_5$), nous nous ramenons pour déterminer les coefficients M_i à la résolution d'un système de cinq équations linéaires à cinq inconnues avec second membre (eq. 4). Un tel système est en principe facile à résoudre, mais le problème se révèle en fait un peu plus compliqué puisque l'expérience détermine le carré des quantités $\mathcal{M}(0, 0; v', 0)$. De ce fait les signes des $\mathcal{M}(0, 0; v', 0)$ sont indéterminés. Pour

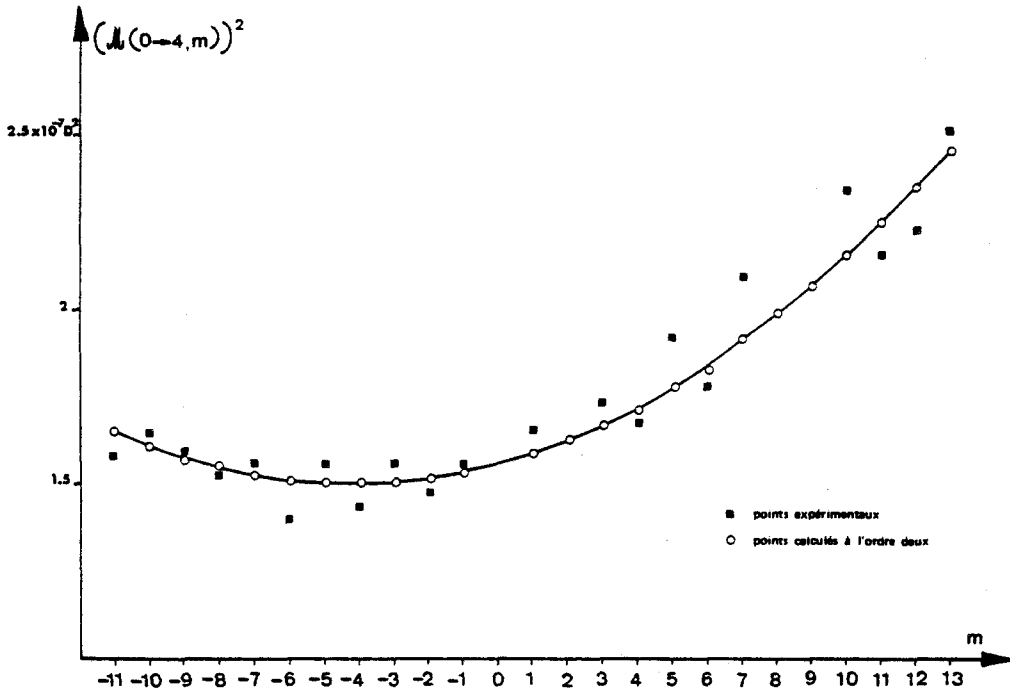


FIG. 1. Bande $0 \rightarrow 4$ de HI. Variation de $(M(0 \rightarrow 4, m))^2$ en fonction de m .

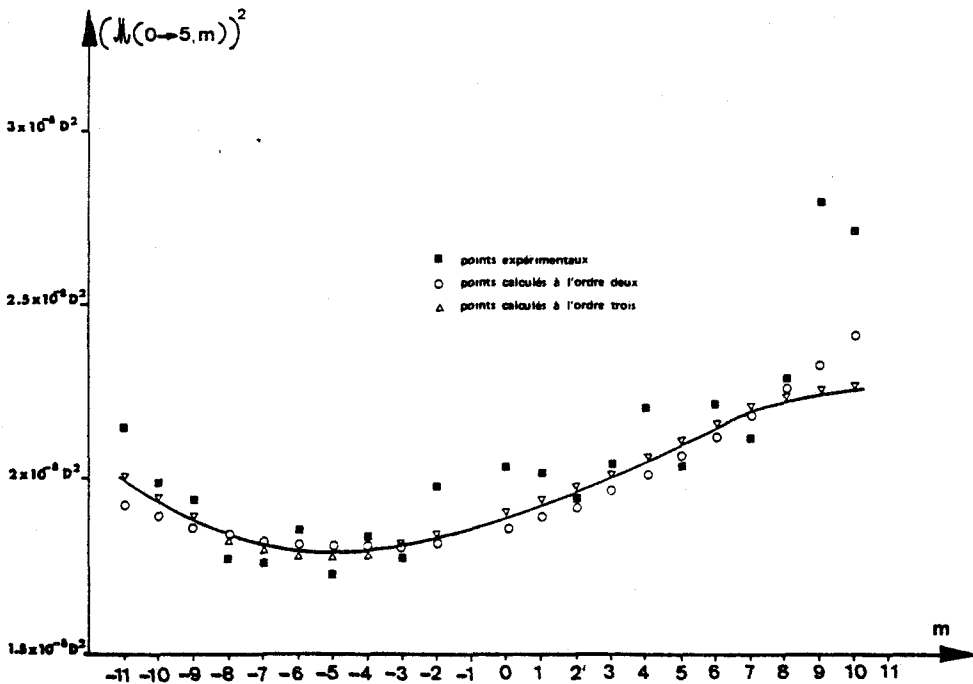


FIG. 2. Bande $0 \rightarrow 5$ de HI. Variation de $(M(0 \rightarrow 5, m))^2$ en fonction de m .

lever cette indétermination, il suffit de remarquer qu'il est possible de calculer des valeurs approchées de M_1 , M_2 et M_3 à partir des valeurs numériques des quantités C_{01} , C_{02} et C_{03} à condition toutefois de

limiter le développement analytique des expressions C_{0v} au premier ordre en γ (15, 17).

Ces trois valeurs approchées sont alors introduites dans les relations [4] et permettant un calcul grossier

TABLEAU 4. Système d'équations linéaires résolu pour la détermination des M_i

	$53.5343M_1 + 1.9611M_2 + 0.5235M_3 + 0.04047M_4 + 0.008838M_5 = -3.9798$
	$-5.1899M_1 + 3.8211M_2 + 0.2602M_3 + 0.08359M_4 + 0.009960M_5 = +1.7843$
[1]	$0.8387M_1 - 0.9197M_2 + 0.3009M_3 + 0.02877M_4 + 0.01284M_5 = -1.1120$
	$-0.1806M_1 + 0.2356M_2 - 0.1328M_3 + 0.0226M_4 + 0.002237M_5 = +0.3954$
	$0.0443M_1 - 0.0684M_2 + 0.0538M_3 - 0.0236M_4 + 0.00463M_5 = -0.136$
[2]	$1000M_0 + 10.988M_1 + 3.014M_2 + 0.1180M_3 + 0.0285M_4 + 0.00208M_5 = 447.75$

des valeurs des éléments de matrice $\mathcal{M}(0, 0; v', 0)$. Ce calcul est suffisant pour lever l'indétermination sur les signes correspondants (v' variant de 1 à 4), car la contribution des termes en M_4 et M_5 négligés dans le calcul, est trop faible pour entraîner un changement de signe lors de leur introduction: les valeurs numériques (cf. tableau 4) des coefficients de M_4 et de M_5 dans les quatre premières équations du système [4] sont en effet nettement inférieures à celles des autres coefficients. L'incertitude globale sur les valeurs approchées de M_1 , M_2 et M_3 a également pour cause une erreur d'origine statistique sur la détermination de C_{01} , C_{02} , C_{03} . Nous avons vérifié que cette erreur n'était pas suffisante pour entraîner un changement de signe des quantités $\mathcal{M}(0, 0; v', 0)$. Si l'on admet que le signe de M_0 est positif, nous pouvons en conclure que les signes des quantités $\mathcal{M}(0, 0; 1, 0)$, $\mathcal{M}(0, 0; 2, 0)$ et $\mathcal{M}(0, 0; 3, 0)$, $\mathcal{M}(0, 0; 4, 0)$ sont respectivement $- + - +$. Il subsiste une dernière indétermination sur le signe de $\mathcal{M}(0, 0; 5, 0)$ que nous levons finalement en calculant sa valeur approchée à partir des valeurs de M_1 , M_2 , M_3 et M_4 qui résultent de la résolution du système formé par les quatre premières équations. L'introduction du terme négligé en M_5 dans la cinquième équation ne peut changer en effet le signe de $\mathcal{M}(0, 0; 5, 0)$ puisque la valeur numérique de $\langle 0|x^5|5\rangle$ est beaucoup plus petite que celle des autres coefficients des M_i dans la cinquième équation.

L'élément de matrice $\mathcal{M}(0, 0; 0, 0)$ a été mesuré à partir du déplacement Stark de la transition hertzienne $v = 0$, $J = 0 \rightarrow 1$ (5). La connaissance des M_i , nous permet donc de calculer la valeur M_0 du moment dipolaire de la molécule HI à l'équilibre ($R = R_e$), puisque les valeurs numériques des éléments de matrice $\langle 0, 0|x^{(i)}|0, 0\rangle$ sont aisément calculables (3). L'équation 2 du tableau 4 permet de calculer la valeur de M_0 . Les incertitudes sur les valeurs des coefficients M_i ont été évaluées à partir des écarts-types déterminés sur les valeurs des éléments $\mathcal{M}(0, 0; v', 0)$. Les incertitudes finales sont probablement beaucoup plus importantes pour les différentes raisons que nous allons énoncer.

Nous avons limité le développement de $M(x)$ à six termes si bien que l'introduction d'un terme M_6

supplémentaire pourrait modifier sensiblement les valeurs de M_5 et même de M_4 .

Nous n'avons pas tenu compte des incertitudes qui proviennent de la détermination numérique des éléments de matrice. Cette simplification est en fait sujette à caution puisque le système linéaire (1) (tableau 4) de cinq équations à cinq inconnues est très sensible à une faible variation numérique des coefficients de la matrice associée A. Cette sensibilité peut être évaluée par le calcul de la valeur numérique du nombre de condition $N(A)$ du système linéaire (18). Si nous transformons la relation [4] sous la forme matricielle [18], nous pouvons définir $N(A)$ par la relation [19], en associant à la norme Euclidienne vectorielle, une norme matricielle induite notée $\| \cdot \|$ égale à la plus grande valeur singulière μ_n de la matrice A.

$$[18] \quad \mathcal{M}(v', 0; v', 0) = \sum_{i=1}^5 A_{v', i} M_i$$

$$A = A(v', i)$$

$$[19] \quad N(A) = \|A\| \times \|A^{-1}\| = \mu_n / \mu_1 \geq 1$$

Dans la relation [19], μ_1 désigne la plus petite valeur singulière de la matrice A (c'est-à-dire la racine carrée de la plus petite valeur propre de la matrice symétrique $A^T \times A$ associée à la matrice A). Comme le montre la relation [20] le système linéaire est bien conditionné si $N(A)$ est voisin de 1, valeur qui serait atteinte si la matrice A était orthogonale.

$$[20] \quad \frac{\| \Delta M_i \|}{\| M_i + \Delta M_i \|} \leq N(A) \times \frac{\| \Delta A \|}{\| A \|}$$

Dans le cas du système (1) du tableau 4 $N(A)$ vaut 2800. Les incertitudes sur les valeurs numériques des éléments $\langle 0, 0|x^i|v', 0\rangle$ ont principalement une double origine. D'une part les termes d'ordre supérieur à a_5 négligés dans le calcul entraînent une incertitude que nous ne pouvons évaluer puisque les valeurs des coefficients de Dunham a_6 , a_7 , a_8 ne sont pas significatives. D'autre part les incertitudes d'origine statistique (variances des a_i) qui se déduisent de la détermination des coefficients a_i se propagent dans le calcul des éléments de matrice $\langle 0, 0|x^i|$

TABLEAU 5. Coefficients du développement en série du moment dipolaire de HI (en D)

Coefficient	Valeur	Remarques
M_0	$0.44728 \pm 5 \times 10^{-5}$	Valeur déduite de [2] du tableau 4. Incertitude expérimentale
M_1	$-0.073389 \pm 0.32 \times 10^{-3}$	Valeurs déduites de [1] du tableau 4. Les incertitudes indiquées proviennent des erreurs expérimentales sur la mesure des $\mathcal{M}(0, 0; v', 0)$. Les autres sources d'incertitude n'ont pas été prises en compte
M_2	$0.5028 \pm 3.6 \times 10^{-3}$	
M_3	$-1.9898 \pm 1.8 \times 10^{-2}$	
M_4	$-0.1379 \pm 7 \times 10^{-2}$	
M_5	1.1467 ± 0.34	
M_1	-0.081	Valeurs déduites des coefficients C_{01} , C_{02} et C_{03} en utilisant des expressions analytiques développées au premier ordre en γ
M_2	0.5442	
M_3	-1.2	

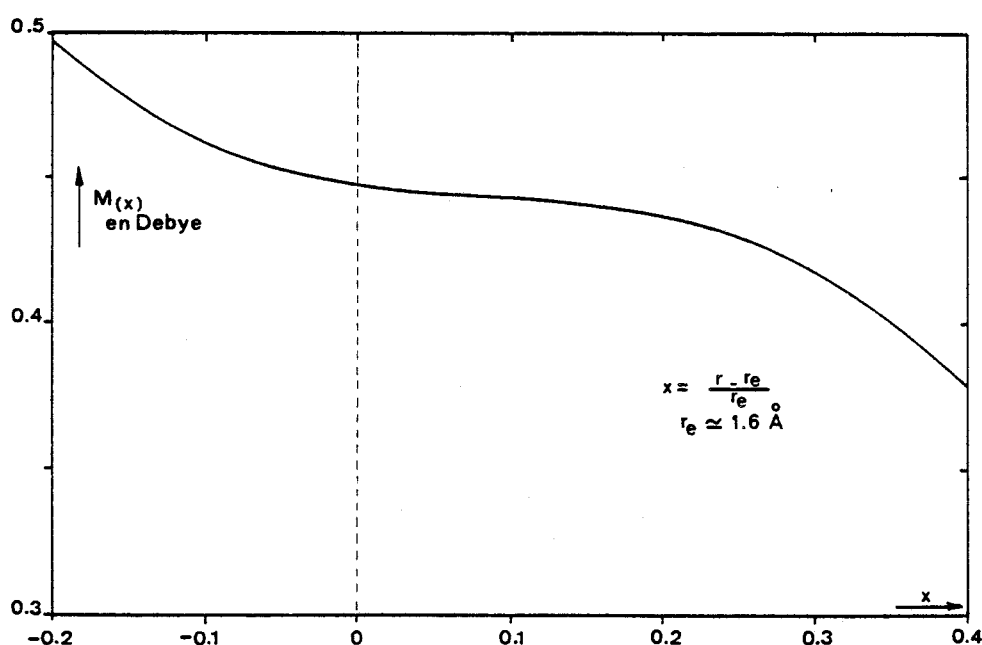


FIG. 3. Fonction moment dipolaire de HI $M(x)$.

$v', 0\rangle$. Cette deuxième source d'incertitude n'est pas rigoureusement indépendante de la première et devra être prise en considération dès que les termes correctifs des éléments $\langle 0, 0|x^i|5, 0\rangle$ pourront être calculés avec une valeur significative du coefficient a_6 . Les termes M_4 et M_5 devront alors être à nouveau déterminés.

L'ensemble des résultats est rassemblé dans le tableau 5.

Cohérence interne des résultats

Nous avons utilisé les valeurs numériques des coefficients M_i , pour calculer les coefficients d'Herman-Wallis $C(0, v')$ et $D(0, v')$ avec v' variant de 1 à 5. Ces valeurs figurent dans le tableau 3 et peuvent être comparées aux valeurs obtenues expérimentale-

ment. Cette comparaison se justifie par le fait que les valeurs des coefficients $C(0, v')$ et $D(0, v')$ de la molécule HI, semblent peu sensibles aux variations numériques des termes M_4 et M_5 . Notons que, contrairement aux autres coefficients, les valeurs théoriques de C_{05} et de D_{05} n'ont pas été calculées à l'aide des expressions analytiques publiées par Tipping (4) (cet auteur a arrêté son formulaire à $v' \leq 4$). Pour les déterminer, nous avons utilisé l'expression analytique de la fonction d'Herman et Wallis F_{0J}^{5J} , représentant l'interaction vibration-rotation, sous la forme publiée par Bouanich (16). Bouanich utilise une méthode de calcul par perturbation et développe successivement le potentiel de Dunham jusqu'au terme $a_4 x^6$, la partie rotationnelle du potentiel jusqu'au terme x^4 et le moment dipolaire

$M(x)$ jusqu'au terme M_5x^5 . Si nous donnons à J'' et J' , une série de valeurs entières en accord avec la règle de sélection $J'' - J' = \pm 1$, nous disposons d'un ensemble de valeurs numériques de la fonction $F_0^5(m)$ pour différentes valeurs de m . Un simple calcul par moindres carrés permet ensuite de déterminer les valeurs de C_{05} et D_{05} .

Il n'apparaît pas de désaccord pour les coefficients $C_{0v'}$ ($v' = 2, 3, 4, 5$) si l'on admet qu'un écart supérieur à trois ou quatre écarts-types est seul significatif. Le coefficient C_{01} déduit des mesures de Ameer et Benesch (12) s'écarte un peu plus que les autres de sa valeur théorique, mais reste du même ordre de grandeur. L'accord n'est par contre pas satisfaisant pour les coefficients $D_{0v'}$; l'incertitude expérimentale sur ces coefficients est en fait probablement très sous-estimée puisque leurs valeurs seraient modifiées si la fonction d'Herman-Wallis (1) pouvait être développée à un ordre supérieur, c'est-à-dire si l'on disposait de mesures d'intensité sur des raies correspondant à des valeurs de J plus élevées.

Fonction moment dipolaire

Nous avons représenté sur la fig. 3 le graphe de la fonction $M(x)$ pour des valeurs de x variant dans l'intervalle $(-0.2, +0.4)$. Si l'on admet la validité d'un schéma classique, la distance internucléaire R varie pour la bande $0 \rightarrow 5$ dans le domaine $(1.33-2.12 \text{ \AA})$ comme le montre l'examen de la courbe de potentiel RKR de la molécule HI. La distance internucléaire d'équilibre R_e est égale à $1.6 \text{ \AA}$ si bien que sur la fig. 3, le domaine de variation de x est du même ordre de grandeur que celui qui correspond à la bande $0 \rightarrow 5$. L'extrapolation de la fonction polynômiale $M(x)$ que nous venons de déterminer n'a pas de sens physique en dehors de ce domaine. Notons toutefois que Herbelin et Emmanuel (13) ont fait une analyse détaillée de différentes méthodes d'extrapolation du moment dipolaire en dehors des domaines où existent des données spectroscopiques. Ces méthodes font appel à l'approximation de Padé et permettent l'introduction d'hypothèses supplémentaires sur le comportement du moment dipolaire au voisinage de $R = 0$ et de $R \rightarrow \infty$.

Tipping et Forbes (20) ont remarqué que la fonction $M(x)$ de la molécule HI différerait très fortement de celle des autres hydracides (HF, HCl, HBr). Ils ont suggéré en particulier que contrairement aux autres hydracides le maximum de la fonction pouvait être situé à une distance internucléaire R inférieure à R_e . Ungemach *et al.* (21) ont calculé la fonction moment dipolaire de HI par une méthode M.C.S.C.F. Ces auteurs ont montré que le moment dipolaire augmentait lentement d'une manière monotone si R

décroît (ils ont limité leur étude aux valeurs de x supérieures à -0.25). Un tel comportement confirme le fait que le coefficient M_1 est négatif ($M_0 > 0$) et souligne le caractère fortement covalent de la liaison HI dans le domaine étudié. Nous n'avons pas mis en évidence expérimentalement l'existence d'un maximum de la fonction $M(x)$ pour des valeurs de x négatives ($M(x)$ présente un maximum, puisque $M(x)$ tend vers zéro si x tend vers -1). Des mesures nouvelles sur des bandes harmoniques plus élevées, $v'' \rightarrow v'$ ($v' \geq 6$) permettraient de préciser, sans hypothèses supplémentaires, l'allure du graphe de la fonction polynômiale $M(x)$.

Conclusion

La mesure des intensités des cinq premières bandes d'absorption $0-v'$ nous a permis de déterminer les valeurs de cinq premiers coefficients du développement du moment dipolaire $M(x)$ de la molécule HI. Nous confirmons expérimentalement les résultats théoriques récents qui soulignent le caractère fortement covalent de la liaison H—I si nous admettons avec Ungemach *et al.* (21) que M_0 est positif. La méthode analytique utilisée, outre sa grande précision permet de juger la cohérence interne des résultats puisqu'elle rend possible, à partir des valeurs des M_i , le calcul des valeurs théoriques des $C_{v''v'}$ et $D_{v''v'}$. Malgré quelques désaccords qui proviennent probablement de la précision limitée des données expérimentales, les méthodes analytiques appliquées dans le cas d'un potentiel de Dunham rendent quantitativement compte des expériences. Cette remarque constitue une justification a posteriori du choix de ce type de potentiel dans la description des niveaux vibrationnels même s'ils sont fortement excités ($v' = 5$).

Remerciements

Nous ne voulons pas terminer la présentation de cet article sans remercier Monsieur le Docteur J. P. Bouanich des conseils et suggestions qu'il nous a aimablement donnés à son sujet.

1. R. M. HERMAN et R. F. WALLIS. *J. Chem. Phys.* **23**, 637 (1954).
2. R. M. HERMAN, R. H. TIPPING et S. SHORT. *J. Chem. Phys.* **53**, 595 (1970).
3. R. H. TIPPING et J. F. OGILVIE. *J. Mol. Structure*, **35**, 1 (1976).
4. R. H. TIPPING. *J. Mol. Spectrosc.* **61**, 272 (1976).
5. F. A. VAN DIJK et A. DYMANUS. *Chem. Phys. Lett.* **5**, 387 (1970).
6. L. A. PUCH et K. NARAHARI RAO. *In Molecular spectroscopy: Modern Research*. Vol. II. 1976.
7. C. L. KORB, R. H. HUNT et E. K. PLYVER. *J. Chem. Phys.* **48**, 4252 (1968).

8. W. S. BENEDICT, R. HERMAN, G. MOORE et S. SILVERMAN. *Can. J. Phys.* **34**, 830 (1956).
9. R. LADENBURG et F. REICHE. *Ann. Phys.* **42**, 181 (1913).
10. C. HAEUSLER. Thèse. Paris, France. 1965.
11. P. BERNAGE. Thèse. Lille, France. 1976.
12. G. AMEER et W. BENESCH. *J. Chem. Phys.* **37**, 2699 (1962).
13. C. HAEUSLER, C. MEYER et P. BARCHEWITZ. *J. Phys. (Paris)*, **25**, 961 (1964).
14. P. BERNAGE, P. NIAY et R. HOUDART. *C. R. Acad. Sci. Sér. B*, **278**, 235 (1974); P. NIAY, P. BERNAGE, C. COQUANT, et H. BOCQUET. *J. Mol. Spectrosc.* **68**, 329 (1977).
15. P. BERNAGE et P. NIAY. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **18**, 315 (1977).
16. J. P. BOUANICH. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **17**, 639 (1977).
17. R. H. TIPPING et R. M. HERMAN. *J. Mol. Spectrosc.* **36**, 404 (1970).
18. Ph. CIARLET. *Cours d'Analyse Numérique Matricielle*, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 1974, 1975.
19. J. M. HERBELIN et G. EMANUEL. *J. Chem. Phys.* **60**, 689 (1974).
20. R. H. TIPPING et A. FORBES. *J. Mol. Spectrosc.* **39**, 65 (1971).
21. S. R. UNGEMACH, H. F. SCHAEFER et B. LIU. *J. Mol. Spectrosc.* **66**, 97 (1976).

IV. Perspective expérimentale.

Au terme de ce chapitre, nous formulerons une idée prospective. La mise au point des méthodes de détection acousto-optique dans le domaine visible [44] [45] laisse espérer que nous pourrions bientôt détecter* et mesurer des bandes $\nu \rightarrow 0$, en plaçant une cellule acoustique "intra-cavité" dans un laser continu à colorant. Nous construisons, à l'heure actuelle, une cellule "acousto-optique" présentant une longueur d'absorption de 5 cm et résistant aux gaz corrosifs [45], afin d'entreprendre cette expérience dans un court délai.

*

F.W. DALBY et J. VIGUE signalent qu'ils ont obtenu, par cette méthode, une limite de détection correspondant à un coefficient d'absorption de 10^{-8} cm^{-1} [43]. Si nous obtenons la même sensibilité, nous pouvons espérer détecter la bande $9 \rightarrow 0$ de HI.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE I

- [1] P. BERNAGE, Thèse d'état Lille (1976).
- [2] P. NIAY, P. BERNAGE, C. COQUANT and A. FAYT, J. of Molec. Spectrosc. 72, 168 (1978).
- [3] G. AMEER and W. BENESCH, J. Chem. Phys. 37, 11, 2699 (1962)
- [4] G. GUELACHVILI, P. NIAY and P. BERNAGE Article accepté par le J. of Mol. Spectrosc. (article présenté intégralement dans ce chapitre).
- [5] C. HAEUSLER, Thèse Paris (1965).
- [6] P. NIAY, P. BERNAGE, C. COQUANT et R. HOUDART, Can. J. of Phys. 56, 727, (1978). Article présenté intégralement dans ce chapitre.
- [7] P. BERNAGE, P. NIAY et R. HOUDART, C.R.A.S., t. 278 Série B février (1974).
- [8] P. NIAY, P. BERNAGE, C. COQUANT and H. BOCQUET, J. of Mol. Spectrosc. 68, 329 (1977).
- [9] S.C. HURLOCK, R.M. ALEXANDER, K. NARAHARI RAO and sister N. DRESKA, J. of Mol. Spectrosc. 37, 373 (1971) .
- [10] P. NIAY, P. BERNAGE, H. BOCQUET and R. HOUDART, J. of Mol. Spectrosc. 77, 133 (1979).
- [11] G. GUELACHVILI, P. NIAY and P. BERNAGE, Article accepté par le J. of Mol. Spectrosc., Article présenté intégralement dans ce chapitre.
- [12] D.H. RANK, B.S. RAO and T.A. WIGGINS, J. of Mol. Spectrosc. 17, 122 (1965).
- [13] R.A. TOTH, R.H. HUNT and E.K. PLYLER J. of Mol. Spectrosc. 35, 110 (1970).
- [14] G. GUELACHVILI, Opt. Comm., 19, 150 (1976).
- [15] W.S. BENEDICT, R. HERMAN, G.E. MOORE and S. SILVERMAN, J. of Mol. spectrosc., 26, 1671 (1957).
- [16] D.H. RANK, W.B. BIRTLEY, D.P. EASTMAN and T.A. WIGGINS, J. O. S. A., 50, 1275 (1960).
- D.H. RANK, D.P. EASTMAN, B.S. RAO, and T.A. WIGGINS, J. O. S. A., 52, 1 (1962).

- [17] D.U. WEBB, Philosophy dissertation, OHIO STATE UNIVERSITY (1967).
- [18] P. NIAY, C. COQUANT, P. BERNAGE and H. BOCQUET, J. of Mol. Spectrosc. 65, 388 (1977).
- [19] A.R.H. COLE
Tables of wavenumbers for the calibration of infrared spectrometers
I.U.P.A.C., Pergamon Press (1976).
- [20] P. NIAY, P. BERNAGE et G. GUELACHVILI, Atlas des raies des molécules
HX, DX et TX présenté au colloque international de Spectroscopie
Moléculaire de Tours (1979).
- [21] P. NIAY, P. BERNAGE, C. COQUANT et R. HOUDART, Can. J. of Phys. 56, 727 (1978).
- [22] R.D. CLEAR, S.J. RILEY and K.R. WILSON, J. of Chem. Phys., 63
1340 (1975).
- [23] P. BERNAGE et P. NIAY, Nouv. Rev. Opt. 7, 159 (1976).
- [24] J. JUNKES et E.W. SALPETER, Spectrum of Thorium , Citta del Vaticano
Specola Vaticano, (1964).
- [25] A. GIACCHETTI, J. BLAISE, C.H. CORLISS and R. ZALUBAS, J. Res. Nat.
Bur. Stand. Sect. A, 78, N°2, 247 (1974).
- [26] P. NIAY, Thèse de 3ème cycle Lille (1970).
- [27] R.G. WOOLLEY adv. in Phys. 25, 27 (1976).
- [28] P. NIAY, P. BERNAGE, C. COQUANT et A. FAYT., Can. J. of Phys. 55,
1829 (1977).
- [29] P.R. BUNKER, J. of Mol. Spectrosc. 68, 367, (1977).
- [30] D.L. ALBRITTON, A.L. SCHMELTEKOPF and R.N. ZARE, J. of Mol. Spectrosc.
67, 132 (1977).
- [31] G. SIMONS, R.G. PARR and J.M. FINLAN, J. Chem. Phys. 59, 3229 (1973) .
- [32] A.J. THAKKAR, J. Chem. Phys. 62, 1693 (1975).
- [33] R. ENGELKE, J. Chem. Phys 68, 3514 (1978) .
- [34] C.L. BECKEL and R. ENGELKE, J. Chem. Phys. 49, 5199 (1968).
- [35] J.F. OGILVIE, Canadian Spectroscopy Symposium OTTAWA (1974).

- [36] R. ENGELKE, J. Chem. Phys. 70, 3745 (1979).
- [37] E.W. KAISER, J. of Mol. Spectrosc., 77, 143 (1979).
- [38] E.W. KAISER, Communication privée, (juin 1978).
- [39] W.S. BENEDICT, R. HERMAN, G. MOORE et S. SILVERMAN, Can. J. Phys. 34, 830 (1956).
- [40] C. BOULET, D. ROBERT and L. GALATRY, J. Chem. Phys. 65, 12 (1976).
- [41] M. ZUGHUL, J. GELFAND, H. RABITZ and A.E. DEPRISTO, Pressure Broadening in the $4 + 0$ through $7 + 0$ overtone bands of $H^{35}Cl$ and $H^{37}Cl$. Article en cours de publication, communication privée (1980).
- [42] W.S. BENEDICT, R. HERMAN, G.E. MOORE and S. SILVERMAN, Can. J. Phys. 34, 850 (1956).
- [43] F.W. DALBY and J. VIGUE en cours de publication.
- [44] V.S. LETOKHOV, Opt. and Las. Tech., 263 (1977).
- [45] E.E. MARINERO and M. STUKE, Rev. Scient. Instrum., 50, 241 (1979).

Détermination directe des coefficients du potentiel de Dunham par une méthode de moindres carrés non linéaire appliquée aux nombres d'ondes des raies.

Canadian Journal
of Physics

Journal canadien
de physique

Published by
THE NATIONAL RESEARCH COUNCIL OF CANADA

Publié par
LE CONSEIL NATIONAL DE RECHERCHES DU CANADA

Volume 55 Number 21 November 1, 1977 Volume 55 numéro 21 1 novembre 1977

Détermination directe des coefficients du potentiel de Dunham par une méthode de moindres carrés non linéaire appliquée aux nombres d'ondes des raies. Application au cas de la molécule HBr

P. NIAY, P. BERNAGE ET C. COQUANT

Laboratoire de Spectroscopie des Molécules Diatomiques, E.R.A. 303, Université des Sciences et Techniques de Lille, Boite Postale 36, 59650 Villeneuve d'Ascq, France

ET

A. FAYT

Laboratoire de Physique Moléculaire, Université Catholique de Louvain, B1348 Louvain-la-Neuve, Belgique

Reçu le 28 mars 1977

Nous nous proposons de déterminer numériquement les coefficients a_l du potentiel de Dunham par une méthode de moindres carrés non linéaire appliquée directement aux nombres d'ondes expérimentaux des raies.

Les résultats sont comparés, dans le cas de la molécule H^{81}Br , aux valeurs numériques qui se déduisent des constantes d'équilibre Y_{10} et Y_{11} par la méthode itérative usuelle.

Cette nouvelle méthode de détermination des a_l suppose a priori le choix d'un modèle théorique (Born-Oppenheimer (B.O.), adiabatique ou non-adiabatique) dont il est possible d'estimer la validité en comparant le spectre expérimental aux spectres calculés.

In this paper, the Dunham potential coefficients are numerically determined by using a nonlinear least squares routine applied directly to the line experimental wave numbers.

The results are compared to the ones obtained when using the usual iterative process applied to the H^{81}Br Y_{10} and Y_{11} equilibrium constants.

The a_l determination new method assumes a theoretical framework (B.O., adiabatic or non-adiabatic) to be valid. One can test this assumption by comparing the experimental data to the calculated ones.

Can. J. Phys., 55, 1829 (1977)

Introduction

L'interprétation de l'intensité des raies de vibration-rotation des molécules diatomiques demande la connaissance la plus précise possible des éléments de matrice de l'opérateur puissance de la distance internucléaire R . Il est de ce fait nécessaire de faire le choix d'une fonction potentiel pour l'état électronique fondamental que nous supposons être un état $^1\Sigma$. Herman *et al.* (1970) d'une part, Tipping et Ogilvie (1976) d'autre part, ont déterminé des expressions analytiques des

fonctions d'onde en résolvant par une méthode itérative l'équation radiale de Schrödinger; on introduit progressivement dans cette équation le potentiel de Dunham (1932) en augmentant l'ordre du développement polynomial à chaque pas de l'itération. D'après ces auteurs, la précision atteinte après trois pas d'itération est au moins égale à celle obtenue par des méthodes purement numériques R.K.R. Pour ne pas limiter la portée de cette méthode analytique, il est essentiel d'une part de déterminer le plus

soigneusement possible les valeurs numériques des coefficients du potentiel de Dunham et d'autre part de faire une estimation correcte des incertitudes qui s'y rattachent.

La méthode habituelle consiste à déduire les coefficients a_i du potentiel de Dunham à partir des constantes d'équilibre Y_{ij} , déterminées par un calcul préalable.

Nous proposons dans ce qui suit de procéder au calcul direct de ces coefficients a_i et de leurs écarts-types en appliquant une méthode de moindres carrés non linéaire aux valeurs expérimentales des nombres d'ondes des raies. Nous montrons que cette méthode donne des résultats satisfaisants si du moins plusieurs hypothèses se trouvent vérifiées dans le problème physique rencontré. Nous présentons, enfin, à titre d'exemple, le calcul des coefficients a_i du potentiel de la molécule $H^{81}Br$.

Extension de la méthode itérative usuelle

En négligeant l'influence de la rotation, le potentiel de Dunham (1932) peut s'écrire:

$$[1] \quad V(x) = a_0 x^2 \left(1 + \sum_{l=1}^{\infty} a_l x^l \right)$$

x désigne le déplacement relatif des noyaux à partir de leur distance d'équilibre, a_0 et a_l les coefficients de Dunham.

$$[2] \quad a_0 = \frac{\omega_e^2}{2B_e} = \frac{\omega_e}{\gamma_e}, \quad \gamma_e = \frac{2B_e}{\omega_e}$$

D'autre part, en résolvant l'équation de Schrödinger par la méthode W.K.B., Dunham met les termes spectraux $E(v, J)$ sous la forme [3]

$$[3] \quad E(v, J) = \sum_i \sum_j Y_{ij} (v + \frac{1}{2})^i |J(J+1)|^j$$

Chaque paramètre Y_{ij} peut être représenté par une fonction non linéaire des paramètres a_i , ω_e et γ_e , synthétisée par Sandeman (1940) sous la forme:

$$[4] \quad Y_{ij} = x_{ij} + y_{ij} + z_{ij} + \dots$$

Dans cette relation, x_{ij} , y_{ij} et z_{ij} désignent des expressions algébriques des paramètres ω_e , γ_e et de coefficients C_k qui dépendent non linéairement des seuls paramètres a_i . Le terme en x_{ij} représente le terme d'ordre principal, y_{ij} une correction à x_{ij} d'ordre d'infinitude $\gamma_e^2 x_{ij}$ et z_{ij} un terme correctif supplémentaire d'ordre d'infinitude $\gamma_e^4 x_{ij}$. Sandeman a calculé entre

autres ces expressions analytiques pour les six premiers $x_{i,0}$ et les cinq premiers $x_{i,1}$, ce qui, comme nous le montrerons par la suite, permet la détermination des dix premiers coefficients C_k (ou a_i) à l'exception toutefois de C_9 (ou a_9). En effet, Sandeman a arrêté l'ordre de développement de ses calculs à γ_e^5 , ce qui ne permet pas d'obtenir directement l'expression de C_9 (ou a_9) en fonction de $Y_{5,1}$ dont l'ordre d'infinitude est γ_e^6 . C_{10} (ou a_{10}) peut être déterminé à l'aide de $Y_{6,0}$ et Sandeman suggère de calculer C_9 par interpolation. En pratique, on obtient les valeurs numériques des constantes Y_{ij} en utilisant la relation [3] dans une méthode de moindres carrés linéaire appliquée directement aux valeurs numériques des nombres d'ondes des raies observées. Le nombre de termes retenus dans le calcul peut être déterminé d'une manière semi-empirique suivant la méthode proposée par Bernage (1976) et le plus souvent les constantes Y_{ij} qui s'en déduisent présentent entre elles de fortes corrélations. Les coefficients C_k peuvent ensuite être calculés par itération (Finlan et Simons 1975). Dans un premier pas, les valeurs des paramètres Y_{ij} sont assimilées à celles des x_{ij} , ce qui permet d'obtenir des valeurs approchées des paramètres C_k et donc des termes correctifs y_{ij} . Dans un second pas, ces termes correctifs sont introduits pour un nouveau calcul des C_k , et l'itération recommence. On retient l'ensemble acceptable de paramètres C_k obtenus quand le test d'arrêt est satisfait.

Les expressions établies par Dunham (1932) et Sandeman (1940) restent dans le cadre du modèle théorique de Born-Oppenheimer (B.O.): il est donc inutile d'y introduire les termes correctifs d'ordre élevé z_{ij} puisque les corrections adiabatiques et non-adiabatiques aux expressions des paramètres $Y_{ij}^{B.O.}$ interviennent déjà à l'ordre d'infinitude des coefficients y_{ij} . En utilisant l'ensemble a_i , il est possible de calculer les constantes moléculaires Y_{ij} qui n'ont pas été utilisées dans le processus itératif (Y_{12} , Y_{13} , Y_{14}) afin de les comparer aux valeurs déduites de l'expérience. Nous pouvons penser avec Dunham que cette comparaison constitue un test de validité du modèle Born-Oppenheimer, mais on peut aussi en contester la signification en avançant les trois arguments suivants:

(1) Les valeurs Y_{ij} , introduites comme données dans le calcul itératif des coefficients a_i , ont été calculées en ne faisant aucune hypothèse sur la nature du modèle moléculaire théorique choisi

(Born-Oppenheimer, adiabatique ou non adiabatique), mais en supposant seulement la validité de la relation [3].

(2) Les incertitudes qui se rattachent aux valeurs des paramètres Y_{ij} calculées à partir des a_i ne peuvent être aisément déterminées par ce processus itératif qui utilise des données numériques fortement corrélées.

(3) La comparaison s'effectue sur des paramètres Y_{ij} relativement moins précis que ceux qui ont servi pour le calcul des coefficients a_i .

Détermination des coefficients du potentiel de Dunham par une méthode de moindres carrés non linéaire

Pour remédier en partie aux inconvénients de la méthode précédente, nous nous proposons de calculer les paramètres a_i ainsi que les incertitudes qui s'y rattachent par une méthode de moindres carrés non linéaire qui présente l'avantage d'éliminer la détermination intermédiaire des paramètres Y_{ij} . Nous nous plaçons tout d'abord dans le cadre de l'approximation Born-Oppenheimer. Le nombre d'ondes σ_n d'une raie peut se mettre sous la forme [5]

$$[5] \quad \sigma_n - \sigma_n^0 = \sum_{m=1}^{m=p} \left(\frac{\partial \sigma_n}{\partial a_m} \right)_{a_m^0} (a_m - a_m^0)$$

Dans cette expression, a_m désigne un paramètre de Dunham "généralisé" (ω_e , γ_e , a_1 , ..., a_p), a_m^0 une valeur approchée de ce paramètre obtenue en utilisant par exemple la méthode itérative décrite plus haut, σ_n^0 la valeur du nombre d'ondes de la raie σ_n calculée à l'aide des valeurs a_m^0 . L'expression $[\partial \sigma_n / \partial a_m]_{a_m^0}$ peut être déterminée pour chaque raie à la condition de connaître toutes les expressions algébriques reliant les différentes constantes Y_{ij} aux coefficients a_m .

A cet effet, nous avons calculé en fonction des a_m les expressions analytiques des termes x_{50} , x_{41} , y_{30} et y_{21} (tableau 1) afin de pouvoir appliquer cette méthode si le nombre p des coefficients de Dunham nécessaires à une bonne représentation du spectre est de dix (ω_e , γ_e , a_1 , ..., a_8). Bien que fastidieux, ce calcul est simple puisqu'il ne nécessite que la détermination des coefficients C_k en fonction des a_i et leur remplacement dans les relations publiées par Sandeman (1940). Nous avons ensuite déterminé les expressions analytiques des $\partial \sigma_n / \partial a_m$ en fonction des paramètres de Dunham.

A partir de l'expression approchée [5], le programme consiste à déterminer un premier ensemble des paramètres a_m^1 dont les valeurs sont utilisées pour une nouvelle détermination numérique des quantités $[\partial \sigma_n / \partial a_m]_{a_m^1}$ et σ_n^1 . Réinjectées dans le calcul, ces valeurs fournissent un ensemble de valeurs a_m^2 des paramètres a_m et le processus itératif se poursuit. Nous avons arbitrairement choisi d'arrêter ce processus dès que la relation [6] se trouve vérifiée:

$$[6] \quad |V_n - V_{n-1}| \leq 10^{-3} V_{n-1}$$

A chaque pas d'itération, la valeur de la variance V est affichée pour permettre de contrôler la convergence du calcul.

L'écart-type sur chaque coefficient a_m est calculé après la dernière (xième) itération à partir de la matrice de variance-covariance et de la variance V_n .

Cette nouvelle méthode de détermination des coefficients a_m par moindres carrés non linéaire permet donc d'estimer leurs incertitudes d'origine statistique sans passer par le calcul intermédiaire des constantes Y_{ij} .

Le programme s'achève par le report des valeurs des coefficients a_m dans les expressions des constantes Y_{ij} , déterminées par Dunham (1932) et Sandeman (1940) dans le cadre théorique B.O. Les valeurs calculées des coefficients Y_{ij} , que nous noterons $Y_{ij}^{B.O.}$, peuvent être comparées aux valeurs des paramètres Y_{ij} déterminées directement à partir des nombres d'ondes. S'il y a accord entre ces deux ensembles de valeurs, nous pourrions en déduire que le modèle théorique Born-Oppenheimer est suffisant pour représenter le spectre.

Application de la méthode au cas de la molécule HBr

Les spectres des molécules $H^{81}Br$ et $H^{79}Br$ ont fait l'objet de travaux récents et nous avons publié (Bernage et Niay 1976) les constantes Y_{ij} de ces deux molécules ainsi que les incertitudes associées à leurs déterminations. Les constantes Y_{ij} de la molécule $H^{81}Br$ sont rassemblées dans la première colonne du tableau 2, et les dix premières ont été utilisées pour calculer par la méthode habituelle d'itération les dix paramètres de Dunham qui figurent dans la deuxième colonne. Nous avons alors calculé les cinq dernières constantes moléculaires (Y_{02} , Y_{12} , Y_{22} , Y_{03} , Y_{13}) en utilisant les relations classiques de Dunham.

TABLEAU 1. Expression analytique de y_{30} , x_{50} , y_{21} et de x_{41} en fonction des coefficients a_i de Dunham

$$\begin{aligned}
 y_{30} = & -\omega_e \gamma_e^4 \frac{5}{16} \left[-\frac{189}{2} a_6 + \frac{1407}{4} a_1 a_7 - \frac{5593}{8} a_1^2 a_6 + \frac{18207}{16} a_1^3 a_5 - \frac{413463}{256} a_1^4 a_4 + \frac{1125489}{512} a_1^5 a_3 - \frac{5793201}{2048} a_1^6 a_2 \right. \\
 & - \frac{319569}{128} a_1^2 a_2^3 + \frac{5845}{4} a_1^2 a_3^2 + \frac{441}{2} a_2 a_6 + \frac{1071}{4} a_3 a_5 + \frac{17833}{128} a_2^4 + \frac{5085723}{1024} a_1^4 a_2^2 - \frac{3759}{8} a_2 a_3^2 \\
 & - \frac{5911}{16} a_2^2 a_4 + \frac{829}{8} a_4^2 + \frac{15460137}{32768} a_1^8 - \frac{4515}{4} a_1 a_2 a_5 - \frac{8853}{8} a_1 a_3 a_4 + \frac{78465}{32} a_1 a_2^2 a_3 + \frac{90459}{32} a_1^2 a_2 a_4 \\
 & \left. - \frac{370485}{64} a_1^3 a_2 a_3 \right] \\
 x_{50} = & -\omega_e \gamma_e^4 \frac{3}{8} \left[-\frac{21}{2} a_8 + \frac{231}{4} a_1 a_7 - \frac{1239}{8} a_1^2 a_6 + \frac{5145}{16} a_1^3 a_5 - \frac{143955}{256} a_1^4 a_4 + \frac{468069}{512} a_1^5 a_3 - \frac{2721243}{2048} a_1^6 a_2 \right. \\
 & - \frac{112875}{128} a_1^2 a_2^3 + \frac{3815}{8} a_1^2 a_3^2 + \frac{63}{2} a_2 a_6 + \frac{231}{4} a_3 a_5 + \frac{3563}{128} a_2^4 + \frac{2127825}{1024} a_1^4 a_2^2 - \frac{1029}{8} a_2 a_3^2 \\
 & - \frac{1043}{16} a_2^2 a_4 + \frac{131}{8} a_4^2 + \frac{7989387}{32768} a_1^8 - \frac{1029}{4} a_1 a_2 a_5 - \frac{2303}{8} a_1 a_3 a_4 + \frac{26775}{32} a_1^2 a_2 a_4 + \frac{23765}{32} a_1 a_2^2 a_3 \\
 & \left. - \frac{136185}{64} a_1^3 a_2 a_3 \right] \\
 y_{21} = & + \frac{3}{32} \omega_e \gamma_e^5 \left[735 + 1820 a_1 + \frac{19915}{8} a_1^2 - \frac{2065}{2} a_2 + 1085 a_3 - \frac{7335}{2} a_1 a_2 + \frac{23865}{8} a_1^3 - \frac{1475}{2} a_4 + \frac{12225}{4} a_1 a_3 \right. \\
 & - \frac{103355}{16} a_1^2 a_2 + \frac{8535}{8} a_2^2 + \frac{399975}{128} a_1^4 + 910 a_5 - 2845 a_1 a_4 + \frac{23865}{4} a_1^2 a_3 - \frac{79995}{8} a_1^3 a_2 + \frac{20671}{4} a_1 a_2^2 \\
 & - 2445 a_2 a_3 + \frac{209055}{64} a_1^5 - 490 a_6 + \frac{4095}{2} a_1 a_5 - \frac{8535}{2} a_1^2 a_4 + \frac{119325}{16} a_1^3 a_3 - \frac{719955}{64} a_1^4 a_2 + \frac{1463385}{512} a_1^6 \\
 & + \frac{310065}{32} a_1^2 a_2^2 + \frac{2655}{2} a_2 a_4 - \frac{1707}{2} a_2^3 + \frac{3255}{4} a_3^2 - 7335 a_1 a_2 a_3 + 735 a_7 - 2310 a_1 a_6 + \frac{36295}{8} a_1^2 a_5 \\
 & - \frac{58005}{8} a_1^3 a_4 + \frac{1354575}{128} a_1^4 a_3 - \frac{464505}{32} a_1^5 a_2 - \frac{24085}{4} a_1 a_2^3 + 3870 a_1 a_3^2 - \frac{3885}{2} a_2 a_5 - \frac{3645}{2} a_3 a_4 \\
 & + \frac{28095}{8} a_3 a_2^2 + \frac{630045}{32} a_1^3 a_2^2 + 7840 a_1 a_2 a_4 - \frac{316175}{16} a_1^2 a_2 a_3 + \frac{1463385}{512} a_1^7 \left. \right] \\
 x_{41} = & \omega_e \gamma_e^5 \frac{15}{16} \left[21 + 84 a_1 - \frac{77}{2} a_2 + \frac{1267}{8} a_1^2 + 63 a_3 - \frac{483}{2} a_1 a_2 + \frac{1953}{8} a_1^3 - \frac{55}{2} a_4 + \frac{805}{4} a_1 a_3 - \frac{8315}{16} a_1^2 a_2 \right. \\
 & + \frac{375}{8} a_2^2 + \frac{38775}{128} a_1^4 + 42 a_5 - 181 a_1 a_4 + \frac{1953}{4} a_1^2 a_3 - \frac{7755}{8} a_1^3 a_2 + \frac{1663}{4} a_1 a_2^2 - 161 a_2 a_3 + \frac{23151}{64} a_1^5 \\
 & - 14 a_6 + \frac{189}{2} a_1 a_5 - \frac{543}{2} a_1^2 a_4 + \frac{9765}{16} a_1^3 a_3 - \frac{69795}{64} a_1^4 a_2 + \frac{162057}{512} a_1^6 + \frac{24945}{32} a_1^2 a_2^2 + \frac{99}{2} a_2 a_4 - \frac{75}{2} a_2^3 \\
 & + \frac{189}{4} a_3^2 - 483 a_1 a_2 a_3 + 21 a_7 - 98 a_1 a_6 + \frac{2023}{8} a_1^2 a_5 - \frac{4125}{8} a_1^3 a_4 + \frac{116895}{128} a_1^4 a_3 - \frac{46473}{32} a_1^5 a_2 \\
 & - \frac{1813}{4} a_1 a_2^3 + \frac{497}{2} a_1 a_3^2 - \frac{161}{2} a_2 a_5 - \frac{181}{2} a_3 a_4 + \frac{1663}{8} a_3 a_2^2 + \frac{55965}{32} a_1^3 a_2^2 + 472 a_1 a_2 a_4 - \frac{23855}{16} a_1^2 a_2 a_3 \\
 & \left. + \frac{162057}{512} a_1^7 \right]
 \end{aligned}$$

Dans la dernière colonne de ce tableau, nous avons rassemblé les dix paramètres a_i obtenus directement à partir du spectre par la méthode de moindres carrés non linéaire que nous proposons; leurs écarts-types Δa_i et les constantes notées $Y_{ij}^{B.O.}$ calculées à l'aide des coefficients a_i .

L'incertitude sur la détermination des constantes a_i a une double origine: d'une part les erreurs de mesure sur les nombres d'ondes des raies et d'autre part l'utilisation d'un développement plus ou moins tronqué suivant a_i . Dans l'exemple que nous présentons, Δa_i traduit

TABLEAU 2. Constantes moléculaires Y_{ij} de H^{81}Br (en cm^{-1}) et paramètres de Dunham

Y_{ij}, a_i	Détermination directe des Y_{ij}	ΔY_{ij}	Méthode itérative	Y_{ij}, a_i	Détermination directe des a_i	Δa_i
Y_{10}	2649.178	3.5×10^{-2}		$Y_{10}^{\text{B.O.}}$	2649.151 ^a	
Y_{20}	-45.4066	3.7×10^{-2}		$Y_{20}^{\text{B.O.}}$	-45.3813 ^a	
Y_{30}	5.856×10^{-2}	1.6×10^{-2}		$Y_{30}^{\text{B.O.}}$	4.844×10^{-2a}	
Y_{40}	-4.0683×10^{-3}	3.8×10^{-3}		$Y_{40}^{\text{B.O.}}$	-2.319×10^{-3a}	
Y_{50}	-6.7675×10^{-4}	3.9×10^{-4}		$Y_{50}^{\text{B.O.}}$	-7.8394×10^{-4a}	
Y_{01}	8.464815	4×10^{-5}		$Y_{01}^{\text{B.O.}}$	8.464799 ^a	
Y_{11}	-0.23307	1×10^{-4}		$Y_{11}^{\text{B.O.}}$	-0.23310 ^a	
Y_{21}	7.175×10^{-4}	1×10^{-4}		$Y_{21}^{\text{B.O.}}$	7.786×10^{-4a}	
Y_{31}	-7.228×10^{-5}	5×10^{-5}		$Y_{31}^{\text{B.O.}}$	-9.160×10^{-5a}	
Y_{41}	-5.18×10^{-6}	5×10^{-6}		$Y_{41}^{\text{B.O.}}$	-3.47×10^{-6a}	
Y_{02}	-3.458197×10^{-4}	2×10^{-7}	$-3.457179 \times 10^{-4a}$	$Y_{02}^{\text{B.O.}}$	$-3.457289 \times 10^{-4a}$	
Y_{12}	3.8949×10^{-6}	2×10^{-7}	3.6090×10^{-6a}	$Y_{12}^{\text{B.O.}}$	3.62982×10^{-6a}	
Y_{22}	-3.712×10^{-7}	2.4×10^{-7}	-2.941×10^{-7a}	$Y_{22}^{\text{B.O.}}$	-3.396×10^{-7a}	
Y_{03}	7.67×10^{-9}	4×10^{-10}	7.96×10^{-9a}	$Y_{03}^{\text{B.O.}}$	7.95×10^{-9a}	
Y_{13}	-5.15×10^{-10}	3×10^{-10}	-7.43×10^{-9a}	$Y_{13}^{\text{B.O.}}$	-2.81×10^{-10a}	
ω_e (cm^{-1})			2649.3198	ω_e	2649.3221	1.5×10^{-2}
γ_e			6.390318×10^{-3}	γ_e	6.390289×10^{-3}	4×10^{-8}
a_1			-2.436362	a_1	-2.43659	2×10^{-4}
a_2			3.843327	a_2	3.845638	5×10^{-4}
a_3			-5.092335	a_3	-5.07504	1.5×10^{-2}
a_4			5.708752	a_4	5.440600	9.6×10^{-2}
a_5			-4.227613	a_5	-3.07336	0.18
a_6			-1.588837	a_6	-2.3759	1.3
a_7			2.837130	a_7	-12.7418	8.6
a_8			71.69713	a_8	171.96	32
	$\Delta\delta = 0.76$				$\Delta\delta = 1.3$	

^aValeurs obtenues à partir des paramètres a_i .

l'estimation statistique des incertitudes ayant pour origine les erreurs de mesures, en admettant naturellement l'absence d'erreur systématique. Dans le cas de HBr , a_7 et a_8 sont donc statistiquement significatifs, mais leurs valeurs numériques seraient probablement très modifiées si la mesure d'un plus grand nombre de raies avait nécessité l'introduction de termes a_l supplémentaires (avec $l > 8$).

La matrice de corrélation est présentée dans le tableau 3 et montre que les corrélations entre les paramètres a_i sont importantes de sorte qu'ils ne doivent pas être arrondis arbitrairement lorsqu'ils interviennent dans un calcul analytique.

Dans les calculs directs des constantes Y_{ij} et des paramètres a_i , nous avons introduit les raies infrarouges correspondant aux transitions $(0, J) \rightarrow (v', J')$ où v' varie de 1 à 7 ainsi que la transition hertzienne $J = 0 \rightarrow 1$ en pondérant les nombres d'ondes σ_n avec des poids inversement proportionnels aux carrés de leurs incertitudes $\Delta\sigma_n$. Pour effectuer la comparaison entre l'accord statistique obtenu dans chacune des deux méthodes, nous avons calculé dans les deux

cas les écarts réduits au sens de Albritton *et al.* (1976). Les valeurs de ces écarts $\Delta\delta$ apparaissent dans les colonnes 1 et 2 du tableau 2. L'écart réduit qui correspond à la représentation du spectre par les paramètres a_i est environ deux fois plus grand que celui qui résulte du calcul direct des constantes Y_{ij} . Cet accroissement signifie que le modèle purement B.O. est statistiquement moins bien adapté à la représentation du spectre qu'un modèle tenant compte des corrections adiabatiques ou non-adiabatiques. Toutefois, la comparaison entre les constantes $Y_{ij}^{\text{B.O.}}$ et les constantes Y_{ij} obtenues directement ne met pas en évidence, entre ces deux déterminations, de désaccord qui soit réellement significatif devant les incertitudes ΔY_{ij} attachées aux paramètres Y_{ij} .

Introduction des corrections adiabatiques à l'approximation Born-Oppenheimer

Si, dans l'exemple précédent, nous avons constaté, entre les valeurs calculées $Y_{ij}^{\text{B.O.}}$ et expérimentales Y_{ij} , un désaccord nettement supérieur à l'incertitude ΔY_{ij} la méthode de calcul des paramètres a_i n'aurait pu être utilisée

TABLEAU 3. Matrice de corrélation des paramètres a_i

ω_e	1									
γ_e	-0.987	1								
a_1	-0.952	0.927	1							
a_2	0.206	-0.161	-0.487	1						
a_3	0.975	-0.973	-0.935	-0.197	1					
a_4	-0.934	0.929	0.957	-0.389	-0.974	1				
a_5	0.585	-0.569	-0.768	0.823	0.633	-0.789	1			
a_6	0.873	-0.889	-0.735	-0.188	0.915	-0.817	0.301	1		
a_7	-0.920	0.932	0.859	-0.951	-0.979	0.949	-0.582	-0.950	1	
a_8	0.909	-0.917	-0.896	0.259	0.974	-0.984	0.721	0.874	-0.982	1

sous la forme que nous présentons mais aurait dû être modifiée pour tenir compte des termes de correction adiabatique à l'approximation B.O.

L'introduction de ces termes ne pose pas de problème formel pour ce qui concerne les constantes moléculaires Y_{01} , Y_{11} , Y_{10} et Y_{20} puisque Van Vleck (1936) et Bunker (1970) ont déterminé leurs expressions analytiques en fonction de quatre nouveaux paramètres K_1 , K_2 , K_3 et K_4 . En négligeant les termes de correction non-adiabatique, des valeurs approchées de K_1 , K_2 , K_3 et K_4 peuvent être facilement évaluées en calculant numériquement par la relation [7] quatre valeurs B_{01} , B_{11} , B_{10} et B_{20} des quantités B_{ij} dont les formes analytiques non linéaires en fonction des K ont été publiées par Van Vleck (1936).

$$[7] \quad B_{ij} = \frac{Y_{ij} - Y_{ij}^{B.O.}}{Y_{ij}^{B.O.}} \frac{4}{\gamma_e^2}$$

Quatre valeurs approchées des paramètres K_n (K_1^0 , K_2^0 , K_3^0 , K_4^0) peuvent s'en déduire et être choisies comme valeurs initiales lors du premier pas de la méthode de moindres carrés non linéaire où seront introduits les coefficients K_m et les expressions $\partial \sigma_n / \partial K_m$. Il est alors possible de calculer de nouvelles valeurs des paramètres Y_{ij} , notées Y_{ij}^{ad} à partir des valeurs K_m et des nouvelles valeurs a_m .

Si l'accord entre les constantes Y_{ij}^{ad} et Y_{ij} n'est pas encore satisfaisant, il faut, avant d'introduire les termes de correction non-adiabatique, vérifier que le désaccord ne provient pas des termes de correction adiabatique négligés

sur les constantes autres que Y_{01} , Y_{11} , Y_{10} et Y_{20} .

Conclusion

La méthode de calcul que nous présentons offre l'avantage de permettre une estimation statistique directe des incertitudes et des corrélations attachées aux coefficients de Dunham (1932).

En outre, dans l'hypothèse de mesures infrarouges de plus haute précision, cette méthode permettrait de mettre en évidence les écarts significatifs entre la représentation B.O. et la représentation expérimentale du spectre sans qu'il soit besoin d'effectuer de comparaison entre plusieurs variétés isotopiques.

Cette méthode permet enfin d'éliminer le calcul intermédiaire des constantes d'équilibre Y_{ij} , et donc d'atteindre directement les coefficients de Dunham dans un cadre théorique (Born-Oppenheimer, adiabatique ou non-adiabatique) bien défini.

- ALBRITTON, D. L., SCHMELTEKOPF, A. L. et ZARE, R. N. 1976. *Molecular spectroscopy: modern research*. Vol. 2. Academic Press, New York, NY.
- BERNAGE, P. 1976. Thèse. Lille, France.
- BERNAGE, P. et NIAY, P. 1976. *C.R. Acad. Sci., Ser. B*, 243, 282.
- BUNKER, P. R. 1970. *J. Mol. Spectrosc.* 35, 306.
- DUNHAM, J. L. 1932. *Phys. Rev.* 41, 721.
- FINLAN, J. M. et SIMONS, G. 1975. *J. Mol. Spectrosc.* 57, 1.
- HERMAN, R. M., TIPPING, R. H. et SHORT, S. 1970. *J. Chem. Phys.* 53, 595.
- SANDEMAN, I. 1940. *Proc. R. Soc. Edinburgh*, 60, 120.
- TIPPING, R. H. et OGILVIE, J. F. 1976. *J. Mol. Struct.* 35, 1.
- VAN VLECK, J. H. 1936. *J. Chem. Phys.* 4, 367.

CHAPITRE II

CALCUL DES ELEMENTS DE MATRICE DE VIBRATION - ROTATION POUR UN OSCILLATEUR ANHARMONIQUE : CAS PARTICULIER DU POTENTIEL DE DUNHAM.

I. Introduction.

Nous rappelons tout d'abord dans cette introduction les différentes motivations qui nous ont poussés à entreprendre ce travail.

Lorsque, en 1975, nous avons commencé à effectuer des mesures d'intensité sur les bandes harmoniques de HBr et de HI, nous ne disposions pas de références bibliographiques traitant directement le calcul (numérique ou analytique) des éléments de matrice du moment dipolaire $M(R)$ entre l'état fondamental $v = 0$ et des états excités ($v > 3$) de vibration. Afin d'interpréter nos résultats expérimentaux, nous avons alors entrepris des calculs originaux des éléments de matrice dont nous avons besoin, selon une méthode itérative de perturbation décrite par R.H. TIPPING [1] [2]. Dans cette méthode, les relations de commutation de la mécanique quantique permettent d'établir une relation de récurrence entre différents éléments de matrice de l'opérateur "déplacement relatif des noyaux". Il n'est donc pas nécessaire de résoudre explicitement l'équation de Schrödinger si les éléments de matrice qui servent à commencer le calcul par récurrence ont été préalablement déterminés par une autre méthode (par exemple, en utilisant des règles de Somme)

La situation bibliographique a évolué considérablement à cette époque puisque R.H. TIPPING et J.F. OGILVIE [3] d'une part et J.P. BOUANICH et C. BRODBECK [4] d'autre part publiaient des expressions analytiques pour des éléments de matrice de vibration - rotation, ce qui permettait le calcul des expressions $\langle v | M(R) | v' \rangle$ et celui des coefficients d'HERMAN et WALLIS [5] ($(v' - v) \leq 5$). Dans ces différents travaux [1] [2] [3] [4], le développement en série du potentiel de DUNHAM [6] est arrêté à un ordre préalablement choisi avant son introduction dans l'équation radiale de Schrödinger. Cette dernière équation est ensuite résolue soit par une technique de type W.K.B. (R.H. TIPPING. [7] [3]), soit par une méthode de perturbation classique (J.P. BOUANICH [4]). J.P. BOUANICH [5] complétait alors ses résultats en développant le calcul de perturbation jusqu'à l'ordre 6 pour le hamiltonien de vibration et jusqu'à l'ordre 4 pour celui de rotation.

Les mesures d'intensité que nous avons effectuées sur les bandes $3 \leftarrow 0$, $4 \leftarrow 0$ et $5 \leftarrow 0$ de HBr et $1 \leftarrow 0$, $4 \leftarrow 0$ et $5 \leftarrow 0$ de HI ont été de ce fait exploitées à l'aide des résultats théoriques établis dans les références [3] et [8], ce qui nous a permis de déterminer les cinq premiers coefficients du développement en série du moment dipolaire de ces molécules [9] [10] .

Nous avons alors achevé la mise au point de la méthode itérative de détermination des éléments de matrice de vibration $\langle v | x^l | v' \rangle$ dans le cas particulier d'un potentiel de Dunham développé jusqu'au sixième ordre (terme a_6) [11]. En dépit de quelques inconvénients, cette méthode analytique présente des avantages par rapport à celles utilisées par ailleurs. Nous soulignons dans ce chapitre ces inconvénients et avantages, tout en remarquant le parfait accord numérique entre les différentes méthodes analytiques si nous les utilisons au même ordre de développement.

Après avoir passé en revue les principes de calcul appliqués dans chacune de ces trois méthodes, nous présentons nos propres résultats sous forme d'un article paru dans le Journal Canadien de Physique [11] . Nous avons étendu ici ce travail en tenant compte du hamiltonien de rotation développé jusqu'au cinquième ordre, ce qui permet, sous certaines conditions, un calcul itératif très précis des éléments de matrice du type $\langle v, J | x^l | v', J \rangle$.

Pour conclure ce chapitre nous utilisons numériquement nos résultats analytiques afin de déterminer l'allure de la courbe représentative du moment dipolaire des hydracides HX ($X = F, Cl, Br, I$) en fonction de R .

II. Méthodes de calcul analytique des éléments de matrice.

a) Hypothèses initiales.

Nous nous plaçons dans le cadre de l'approximation Born-Oppenheimer où, après séparation des fonctions d'onde électronique et nucléaire, le mouvement des noyaux est traité dans le potentiel $V(R)$ (équation (1 β)) obtenu comme solution de l'équation de Schrödinger électronique (1 α) [12]

$$(1 \alpha) \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + U(r, R) \right] f_n(r, R) = V_n(R) f_n(r, R)$$

$$(1 \beta) -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_R^2 \chi_n(R, \theta, \phi) + V_n(R) \chi_n(R, \theta, \phi) = E \chi_n(R, \theta, \phi)$$

Dans l'équation (1 α) $U(r, R)$ désigne l'énergie potentielle d'origine électrostatique (répulsion électron-électron, noyau-noyau ; attraction noyau-électron), $-\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2$ représente l'opérateur "énergie cinétique des électrons."

Dans l'équation (1 β) $-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_R^2$ peut être mis sous la forme d'une somme d'un opérateur "énergie cinétique de vibration" et d'un opérateur "énergie cinétique de rotation" ; μ désigne la masse nucléaire réduite. Le mouvement des deux noyaux est caractérisé par la distance internucléaire R , par l'angle polaire θ et l'angle azimutal ϕ qui permettent de fixer la position de l'axe internucléaire dans un repère galiléen passant par le centre de masse des noyaux.

Si une solution de type (2) est introduite dans l'équation (1 β) les variables R , θ et ϕ se séparent [13] ; la fonction d'onde rovibrationnelle $\psi(R)$ vérifie une équation différentielle (3) plus connue sous le nom d'équation radiale de Schrödinger (molécule diatomique dans un état électronique $^1\Sigma$).

$$(2) \chi_n(R, \theta, \phi) = \frac{1}{R} \psi(R) \Theta(\theta) \Phi(\phi)$$

$$(3) \frac{d^2 \psi(R)}{dR^2} + \left[-\frac{J(J+1)}{R^2} + \frac{8\pi^2\mu}{h^2} (E - V(R)) \right] \psi(R) = 0$$

Dans l'équation (3) l'expression $\frac{J(J+1)}{R^2}$ représente l'énergie de rotation qui se traduit dans les expressions analytiques des niveaux d'énergie E_{vJ} par des termes de rotation et par des termes d'interaction entre les mouvements de vibration et de rotation.

Introduisons avec J.L. DUNHAM [6] le paramètre x qui caractérise le déplacement relatif des noyaux autour de leur position d'équilibre $R = R_e$; l'équation (3) se met sous la forme (5)

$$(4) \quad x = \frac{R - R_e}{R_e}$$

$$(5) \quad \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + Be^{-1} \left\{ E - V(x) - \frac{Be J(J+1)}{(1+x)^2} \right\} \psi(x) = 0$$

$$(6) \quad Be = \frac{h}{8\pi^2 \mu R_e^2 C}$$

Dans les relations (5) et (6) l'énergie totale E du niveau rovibrationnel, l'énergie potentielle $V(x)$ et la constante de rotation Be sont exprimées en cm^{-1} .

R.H. TIPPING et J.F. OGILVIE [3] ont montré que l'introduction dans (5) d'un potentiel de Dunham conduisait à des éléments de matrice analytiques aussi précis que ceux qu'il est possible de calculer par la méthode R.K.R., à condition de s'intéresser à des transitions entre l'état fondamental et des états de vibration peu excités.

$$(7) \quad V(x) = a_0 x^2 (1 + a_1 x + a_2 x^2 + \dots + a_n x^n + \dots)$$

Dans la relation (7) la constante a_0 s'exprime en cm^{-1} et les paramètres d'anharmonicité a_i du potentiel de Dunham sont des nombres sans dimension.

Rappelons que le rayon de convergence de la série (7) est inférieur à $2 R_e$ [14], ce qui explique que l'utilisation de ce type de potentiel doit être réservée à des calculs mettant en jeu des niveaux d'énergie peu éloignés de l'état fondamental.

Il est très difficile de préciser exactement le niveau rovibrationnel à partir duquel le potentiel de Dunham doit être abandonné en raison du manque de rapidité de sa convergence. Une comparaison directe entre les courbes de potentiel de Dunham et R.K.R. a été effectuée au chapitre I et montre un accord satisfaisant dans le cas de la molécule HI pour des nombres quantiques de vibration v inférieurs à 5. A défaut d'un critère plus rigoureux, nous ferons l'hypothèse suivante : la convergence de la série de Dunham est suffisamment rapide pour que ce potentiel puisse être utilisé dans la détermination analytique des éléments de matrice des molécules HX à condition de nous limiter à des valeurs de v inférieures ou égales à 5.

a_0 s'exprime analytiquement en fonction des constantes de vibration ω_e et de rotation B_e (8).

$$(8) \quad a_0 = \frac{\omega_e^2}{4B_e} = \gamma^{-2} B_e$$

$$(9) \quad \gamma = \frac{2B_e}{\omega_e}$$

La coordonnée normale q est définie par la relation (10) [4]

$$(10) \quad q = \gamma^{-1/2} x$$

L'introduction des équations (8), (9) et (10) dans la relation (7) conduit à l'expression (11) de l'énergie potentielle de vibration

$$(11) \quad V(q) = \frac{\omega_e}{2} (q^2 + a_1 \gamma^{1/2} q^3 + a_2 \gamma q^4 + a_3 \gamma^{3/2} q^5 + \dots \\ \dots + a_n \gamma^{n/2} q^{n+2})$$

L'énergie de rotation $E_r(x)$ exprimée en cm^{-1} peut se mettre sous les formes (12) et (13).

$$(12) \quad E_r(x) = \frac{B_e J(J+1)}{(1+x)^2} = B_e J(J+1) (1 + b_1 x + b_2 x^2 + \dots + b_n x^n + \dots) \\ b_n = (-1)^n (n+1)$$

$$(13) \quad E_r(q) = J(J+1) \frac{\omega_e}{2} (\gamma - 2 \gamma^{3/2} q + 3 \gamma^2 q^2 - 4 \gamma^{5/2} q^3 + \dots \\ \dots + (-1)^n (n+1) \gamma^{n/2+1} q^n + \dots)$$

J.P. BOUANICH [4] [15] a comparé les ordres d'infinitude des termes de rotation à ceux de vibration : les quantités $2J(J+1) \gamma^{3/2}$, $3J(J+1) \gamma^2, \dots, (n+1) J(J+1) \gamma^{n/2+1}$, ... , ont respectivement le même ordre d'infinitude que les termes de vibration $a_1 \gamma^{1/2}$, $a_2 \gamma$, ... $\dots, a_n \gamma^{n/2}$, ... , pour des valeurs de J voisines de $4 J_{\max}$ où $J_{\max}$ caractérise le niveau rotationnel le plus peuplé (par exemple : $J_{\max} \simeq 4$ pour la molécule HCl). De ce fait, ces termes peuvent être considérés successivement comme intervenant dans (5) au premier ordre, au deuxième ordre, ... , au nième ordre dans le calcul des valeurs propres du hamiltonien de vibration - rotation par une méthode de perturbation.

L'énergie $E(v, J)$ du niveau caractérisé par les nombres quantiques v et J peut toujours être représentée par un développement en série de Dunham [6] .

$$(14) \quad E(v, J) = \sum_i \sum_j Y_{ij} (v + \frac{1}{2})^i [J(J+1)]^j$$

Différents auteurs depuis DUNHAM ont calculé les expressions analytiques des coefficients Y_{ij} en fonction des paramètres a_i du potentiel de Dunham, de la constante de rotation B_e et du paramètre γ [6] [15] [16] [17] [18]. Le calcul a été effectué jusqu'à l'ordre 10 dans la référence [15] .

Chaque coefficient Y_{ij} peut être développé suivant la forme (15).

$$(15) \quad Y_{ij} = Y_{ij}^{2(i-1+j)} + Y_{ij}^{2(i+1+j)} + Y_{ij}^{2(i+3+j)} + \dots$$

Dans la relation (15) la quantité $2(i-1+j)$ est égale à la valeur de l'ordre principal du coefficient Y_{ij}^* . L'énergie $E(v, J)$ (16) d'un niveau rovibrationnel peut être, de ce fait, développée selon la relation (16)

$$(16) \quad E(v, J) = E^{(0)}(v, J) + E^{(2)}(v, J) + E^{(4)}(v, J) + E^{(6)}(v, J) + \dots$$

* Le cas du paramètre Y_{00} constitue une exception à cette règle puisque son ordre principal vaut 2.

TABLEAU I

Expression de l'énergie de vibration-rotation à l'ordre six.

$$\frac{E(v, J)}{B_e} = \frac{1}{B_e} \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} Y_{ij} (v + \frac{1}{2})^i (J(J+1))^j$$

$$\approx A_0 + A_2 + A_4 + A_6 + c(A_8)$$

$$\beta = J(J+1)$$

$$A_0 = \frac{2}{\gamma} (v + \frac{1}{2}) + \beta$$

$$A_2 = \frac{1}{8} (3a_2 - \frac{7}{4} a_1^2) + \frac{3}{2} (a_2 - \frac{5}{4} a_1^2) (v + \frac{1}{2})^2 + 3\beta\gamma (v + \frac{1}{2}) (1 + a_1) - \gamma^2 \beta^2$$

$$A_4 = \frac{\gamma}{8} (25 a_4 - \frac{67}{4} a_2^2 - \frac{95}{2} a_1 a_3 + \frac{459}{8} a_1^2 a_2 - \frac{1155}{64} a_1^4) (v + \frac{1}{2})$$

$$+ \frac{\gamma}{2} (5 a_4 - \frac{17}{4} a_2^2 - \frac{35}{2} a_1 a_3 + \frac{225}{8} a_1^2 a_2 - \frac{705}{64} a_1^4) (v + \frac{1}{2})^3$$

$$+ \beta \frac{\gamma^2}{4} (\frac{15}{2} + 7 a_1 - \frac{9}{2} a_2 + \frac{15}{2} a_3 - \frac{23}{2} a_1 a_2 + \frac{21}{4} (a_1^2 + a_1^3))$$

$$+ \beta \frac{3\gamma^2}{4} (10 + 20 a_1 - 6 a_2 + 10 a_3 - 26 a_1 a_2 + 15 (a_1^2 + a_1^3)) (v + \frac{1}{2})^2$$

$$+ \beta^2 \frac{3}{4} \gamma^3 (-19 - 18 a_1 + 8 a_2 - 9 a_1^2) (v + \frac{1}{2}) + \beta^3 \gamma^4 (3 + a_1)$$

$$A_6 = + \frac{\gamma^2}{128} (315 a_6 - \frac{1155}{2} a_1 a_5 - \frac{945}{2} a_2 a_4 - \frac{1107}{4} a_3^2 + \frac{1539}{8} a_2^3 + \frac{5667}{4} a_1 a_2 a_3$$

$$+ \frac{6055}{6} a_1^2 a_4 - \frac{14777}{16} a_1^3 a_3 - \frac{40261}{32} a_1^2 a_2^2 + \frac{131817}{128} a_1^4 a_2 - \frac{101479}{512} a_1^6)$$

$$+ \frac{\gamma^2}{16} (245 a_6 - \frac{1365}{2} a_1 a_5 - \frac{885}{2} a_2 a_4 - \frac{1085}{4} a_3^2 + \frac{7335}{4} a_1 a_2 a_3 + \frac{1707}{8} a_2^3$$

$$+ \frac{8535}{8} a_1^2 a_4 - \frac{23865}{16} a_1^3 a_3 - \frac{62013}{32} a_1^2 a_2^2 + \frac{239985}{128} a_1^4 a_2 - \frac{209055}{512} a_1^6) (v + \frac{1}{2})^2$$

$$+ \frac{5\gamma^2}{8} (7 a_6 - \frac{63}{2} a_1 a_5 - \frac{33}{2} a_2 a_4 - \frac{63}{4} a_3^2 + \frac{483}{4} a_1 a_2 a_3 + \frac{543}{8} a_1^2 a_4$$

TABLEAU I (suite)

$$\begin{aligned}
 & + \frac{75}{8} a_2^3 - \frac{1953}{16} a_1^3 a_3 - \frac{4989}{32} a_1^2 a_2^2 + \frac{23265}{128} a_1^4 a_2 - \frac{23151}{512} a_1^6 (v + \frac{1}{2})^4 \\
 & + \frac{\gamma^3}{8} \beta (175 + 285 a_1 - \frac{335}{2} a_2 + 190 a_3 - \frac{225}{2} a_4 + 175 a_5 + \frac{2295}{8} a_1^2 \\
 & - 459 a_1 a_2 + \frac{1425}{4} a_1 a_3 - \frac{795}{2} a_1 a_4 + \frac{1005}{8} a_2^2 - \frac{715}{2} a_2 a_3 + \frac{1155}{4} a_1^3 \\
 & - \frac{9639}{16} a_1^2 a_2 + \frac{5145}{8} a_1^2 a_3 + \frac{4677}{8} a_1 a_2^2 - \frac{14259}{16} a_1^3 a_2 + \frac{31185}{128} (a_1^4 + a_1^5)) * \\
 & (v + \frac{1}{2}) + \frac{5\gamma^3}{8} \beta (28 + 84 a_1 - 34 a_2 + 56 a_3 - 18 a_4 + 28 a_5 + \frac{225}{2} a_1^2 \\
 & - 180 a_1 a_2 + 105 a_1 a_3 - 102 a_1 a_4 + \frac{51}{2} a_2^2 - 90 a_2 a_3 + 141 a_1^3 - \frac{945}{4} a_1^2 a_2 \\
 & + \frac{435}{2} a_1^2 a_3 + \frac{411}{2} a_1 a_2^2 - \frac{1509}{4} a_1^3 a_2 + \frac{3807}{32} (a_1^4 + a_1^5)) (v + \frac{1}{2})^3 \\
 & + \beta^2 \frac{\gamma^4}{16} (-326 - 398 a_1 + 238 a_2 - 180 a_3 + 90 a_4 - \frac{693}{2} a_1^2 + 414 a_1 a_2 \\
 & - 205 a_1 a_3 - 92 a_2^2 + 333 a_1^2 a_2 - 252 a_1^3 - 126 a_1^4) \\
 & + \beta^2 (v + \frac{1}{2})^2 \gamma^4 * \frac{3}{8} (-260 - 500 a_1 + 244 a_2 - 120 a_3 + 60 a_4 - 495 a_1^2 \\
 & + 468 a_1 a_2 - 104 a_2^2 - 190 a_1 a_3 + 414 a_1^2 a_2 - 360 a_1^3 - 180 a_1^4) \\
 & + \beta^3 (v + \frac{1}{2}) \frac{\gamma^5}{8} * (699 + 837 a_1 - 360 a_2 + 80 a_3 + 567 a_1^2 - 264 a_1 a_2 \\
 & + 189 a_1^3) + \beta^4 \frac{\gamma^6}{4} (-52 - 36 a_1 + 4 a_2 - 9 a_1^2)
 \end{aligned}$$

Nous avons fait figurer dans le tableau I, l'expression analytique de $E(v,J) / B_e$ en arrêtant l'ordre du développement à six.

- b) Calcul des éléments de matrice entre états rovibrationnels d'un opérateur $H'(x)$ (ou $H'(q)$) par méthodes de perturbation : cas particulier du potentiel de Dunham.

L'équation radiale de Schrödinger peut être résolue exactement dans quelques cas particuliers peu nombreux de potentiel de vibration (par exemple pour un potentiel de MORSE de la forme $V(x) = D_e (1 - e^{-ax})^2$ avec le nombre quantique J de rotation égal à 0 [19]). Par contre, dans le cas général d'un potentiel de Dunham (7), les solutions de l'équation (5) prennent une forme approchée et ne peuvent être déterminées que par une méthode de perturbation. Dans ce paragraphe, nous nous proposons de passer en revue les trois principales méthodes qui ont été utilisées avec ce type de potentiel pour déterminer la forme analytique des éléments de matrice d'un opérateur $H'(x)$ entre états de vibration-rotation. Les trois techniques de calcul conduisent rapidement à des expressions analytiques très compliquées si une grande précision est recherchée ; aussi ne les détaillerons-nous qu'au moment où nous décrirons la méthode que nous avons utilisée [11] ; dans les autres cas nous renverrons le plus souvent le lecteur à la bibliographie existante.

a) Méthode de perturbation directe

Il s'agit d'une méthode de calcul initialement décrite par R. HERMAN et E. SCHULER [20] , puis développée par la suite par R. TOTH et al [21] d'une part et J.P. BOUANICH et C. BRODBECK d'autre part [4] [8] (ordre 6 en vibration et ordre 4 pour la rotation).

Elle procède du principe suivant : la solution de l'équation (5) à l'ordre zéro conduit à une base de fonctions d'onde $\psi_{vJ}^0(x)$ décrivant le comportement de l'oscillateur dans un potentiel harmonique. Les termes de perturbation (vibration et rotation) sont alors pris en compte successivement jusqu'à l'ordre n , et les fonctions d'onde

perturbées $\psi_{v,J}^n(x)$ sont développées sur la base des fonctions $\psi_{v,J}^0(x)$ suivant la relation (17) [4].

$$(17) \quad \psi_{v,J}^n(x) = \sum_{k=0}^{\infty} c_{vk} \psi_{k,J}^0(x)$$

$$c_{vk} = \sum_{i=0}^n c_{vk}^i$$

Dans la relation (17), l'indice i désigne l'ordre du calcul intermédiaire retenu dans la théorie des perturbations. Les expressions analytiques des coefficients c_{vk}^i sont publiées dans les références [4][6][20] en fonction des éléments de matrice du hamiltonien de perturbation et des valeurs propres non perturbées $E^0(v,J)$ et $E^0(k,J)$. L'élément de matrice d'un opérateur $H'(x)$ se met sous la forme (18) [4].

$$(18) \quad \langle v,J | H'(x) | v',J' \rangle = R_e \int_{-\infty}^{\infty} \psi_{v,J}^*(x) H'(x) \psi_{v',J'}(x) dx$$

Cette méthode de perturbation est d'un usage complexe, puisqu'elle nécessite le calcul d'un grand nombre d'intégrales de recouvrement du type de celle exprimée dans la formule (18) ; elle offre cependant l'avantage de pouvoir être utilisée sans aucune donnée initiale. Elle s'avère donc suffisante pour déterminer les éléments de matrice de vibration-rotation de n'importe quel opérateur fonction de la distance internucléaire R , à condition toutefois que l'intégrale* (18) soit convergente.

En utilisant cette méthode, J.P. BOUANICH a calculé les expressions analytiques des éléments de matrice $\langle v,J | x^l | v+\Delta v, J' \rangle$ de l'opérateur x pour des valeurs de l et de Δv variant de 0 à 7 [4] [8].

* La relation (18) suppose que la fonction $\psi_{v,J}(x)$ est nulle si $x \leq -1$.

B) Calcul itératif des fonctions d'onde par une méthode de type W.K.B. et application à la détermination des éléments de matrice.

Cette méthode itérative consiste à effectuer tout d'abord une transformation de l'équation radiale vibrationnelle de Schrödinger ($J = 0$) en cherchant une solution de (5) sous la forme (19) [7].

$$(19) \quad \psi_v(x) = g_v(x) \psi_0(x)$$

$$\psi_0(x) = \exp \left[-\frac{1}{2} \int_0^x y(x') dx' \right]$$

L'équation (5) se scinde alors en une paire d'équations différentielles couplées.

$$(20) \quad y(x)^2 - \frac{2}{dx} \frac{dy(x)}{dx} - \frac{4}{Be} [V(x) - E_0] = 0$$

$$(21) \quad \frac{d^2 g_v(x)}{dx^2} - y(x) \frac{dg_v(x)}{dx} + \frac{E_v - E_0}{Be} g_v(x) = 0$$

Dans les équations (20) et (21) E_v désigne l'énergie d'un niveau vibrationnel ($v, J = 0$) dont l'expression analytique figure dans le tableau I. R.M. HERMAN et al [7] ont cherché une solution itérative au système ((20) et (21)) sous la forme de deux développements polynomiaux en série (22) et (23)

$$(22) \quad y(x) = \sum_{i=0}^{\infty} t_i x^i$$

$$(23) \quad g_v(x) = \sum_{i=0}^{\infty} d_{vi} x^i$$

Les ordres de développement de ces deux séries sont arbitrairement arrêtés à chaque pas de l'itération selon le principe suivant : le premier pas de l'itération correspond à un calcul à l'ordre zéro, le potentiel harmonique $V(x)$ ($V(x) = Be \gamma^{-2} x^2$) est introduit dans l'équation (20), tandis que seuls les termes d'ordre zéro de l'expression de E_v sont retenus dans le tableau I ($E_v = 2Be \gamma^{-1} (v + \frac{1}{2})$). La solution $y(x)$ de l'équation (20) est alors égale à $2\gamma^{-1}x$, les solutions polynomiales $g_v(x)$ de l'équation (21) étant proportionnelles

aux polynômes d'Hermite de degré v . Le deuxième pas de l'itération correspond à un calcul à l'ordre 1 ; un terme supplémentaire est ajouté à l'énergie potentielle $V(x)$ ($V(x) = \text{Be } \gamma^{-2} x^2 (1+a_1 x)$) ; seuls les termes d'ordre zéro sont retenus dans E_v et les développements des séries (22) et (23) sont arrêtés selon les relations (24) et (25)

$$(24) \quad t_i = 0 \quad \forall i > 3$$

$$(25) \quad d_{vi} = 0 \quad \forall i > v + 2$$

Le $(n+1)$ ième pas de l'itération correspond à un calcul à l'ordre n dans lequel le potentiel $V(x)$ prend la forme $V(x) = \gamma^{-2} x^2 \text{Be} (1 + a_1 x + a_2 x^2 + \dots + a_n x^n)$. Les termes d'ordre supérieur à n sont annulés dans l'expression de E_v ($a_i = 0$ si $i > n$) et les relations (24) et (25) se généralisent sous la forme (26) et (27).

$$(26) \quad t_i = 0 \quad i \geq n + 2$$

$$(27) \quad d_{vi} = 0 \quad i \geq n + v + 1$$

Les expressions analytiques des fonctions $y(x)$, $g_1(x)$, $g_2(x)$, $g_3(x)$ et $g_4(x)$ ($g_0(x) = 1$) ont été réunies dans la référence [3], ce qui permet de déterminer (à l'ordre 5) les cinq premières fonctions d'onde $\psi_v(x)$ ($v = 0, 1, 2, 3, 4$) en fonction de la variable x . (L'article de R. HERMAN et al [7] rassemble les fonctions $g_v(x)$, calculées à l'ordre trois pour v allant de 0 à 10).

L'introduction de l'énergie de rotation ($J \neq 0$) a été effectuée dans ces articles à l'aide des paramètres de Dunham dépendants de J [3] [7]. Les termes de vibration et de rotation sont regroupés selon la relation (28).

$$(28) \quad V(x) = \gamma^{-2} x^2 \text{Be}(1 + a_1 x + a_2 x^2 + \dots + a_n x^n + \dots) + \frac{\text{Be } J(J+1)}{(1+x)^2}$$

$$\begin{aligned}
 V(x) &= Be \gamma^{-2} x^2 (1 + a_1 x + \dots + a_n x^n + \dots) + Be J(J+1) (1 - 2x + 3x^2 + \dots) \\
 &= V'(x(J)) = \text{cst} + Be \gamma^{-2}(J) x^2(J) (1 + a_1(J) x(J) + \dots + a_n(J) x^n(J) + \dots) \\
 x(J) &\approx x - \gamma^2 J(J+1) + 3 \gamma^4 J^2(J+1)^2 (1 + \frac{a_1}{2}) + \dots
 \end{aligned}$$

Dans ce qui suit, nous notons la quantité $x(J)$ par le symbole xJ

Les expressions analytiques des coefficients $\gamma(J)$ et $a_n(J)$ figurent dans les références [3] et [7], si bien que leurs valeurs numériques peuvent être déterminées pour chaque valeur de J , à condition d'avoir calculé celles des paramètres γ et a_n à partir des données expérimentales.

L'équation (5) se ramène à une équation (30) qui est identique formellement à l'équation radiale vibrationnelle.

$$(30) \quad \frac{d^2 \psi_{vJ}(xJ)}{d^2 xJ} + \frac{1}{Be} (E(v,J) - V'(xJ)) \psi_{vJ}(xJ) = 0$$

L'équation (19) se transforme alors en une équation (31). [3].

$$(31) \quad \psi_{vJ}(xJ) = g_{vJ}^{oJ}(xJ) \psi_{oJ}(xJ)$$

La détermination des fonctions d'onde $\psi_{vJ}(xJ)$ se fait donc d'une manière analogue à celle des fonctions purement vibrationnelles $\psi_v(x)$; les paramètres γ et a_i sont simplement remplacés dans les expressions analytiques par les valeurs correspondantes $\gamma(J)$ et $a_i(J)$.

L'équation (31) permet de simplifier le calcul des éléments de matrice d'un opérateur $H'(x)$ entre deux états rovibrationnels notés $|v,J\rangle$ et $|v',J\rangle$.

$$(32) \quad \langle v,J | H'(x) | v',J \rangle = \frac{\langle o,J | g_{vJ}^{oJ}(xJ) H'(x(J) + \gamma^2 J(J+1) + \dots) g_{v',J}^{oJ}(xJ) | o,J \rangle}{\langle o,J | [g_{vJ}^{oJ}(xJ)]^2 | o,J \rangle^{\frac{1}{2}} \langle o,J | [g_{v',J}^{oJ}(xJ)]^2 | o,J \rangle^{\frac{1}{2}}}$$

c'est-à-dire

$$(32') \quad \langle v,J | H'(x) | v',J \rangle = \frac{\langle o,J | H''(xJ) | o,J \rangle}{\langle o,J | [g_{vJ}^{oJ}(xJ)]^2 | o,J \rangle^{\frac{1}{2}} \langle o,J | [g_{v',J}^{oJ}(xJ)]^2 | o,J \rangle^{\frac{1}{2}}}$$

Pour traiter le cas des éléments de matrice non diagonaux en v et en J , l'équation (31) peut être généralisée sous la forme (33) [3]

$$(33) \quad \psi_{v',J'}(xJ') = g_{v',J'}^{oJ}(xJ) \psi_{oJ}(xJ)$$

à condition de définir $g_{0J}^{0J}(xJ)$ par l'équation (34) [3]

$$(34) \quad g_{v'J}^{0J}(xJ) = g_{v'J}^{0J'}(xJ') g_{0J}^{0J}(xJ)$$

Avec les définitions (33) et (34) l'expression d'un élément de matrice non diagonal en v et en J prend une forme analogue à la relation (32').

$$(35) \quad \langle v, J | H'(x) | v', J' \rangle = \frac{\langle 0, J | g_{vJ}^{0J}(xJ) H'(x(J) + \gamma^2 J(J+1) + \dots) g_{v'J'}^{0J}(xJ) | 0, J \rangle}{\langle 0, J | [g_{vJ}^{0J}(xJ)]^2 | 0, J \rangle^{1/2} \langle 0, J | [g_{v'J'}^{0J}(xJ)]^2 | 0, J \rangle^{1/2}}$$

$$= \frac{\langle 0, J | H'''(xJ) | 0, J \rangle}{\langle 0, J | [g_{vJ}^{0J}(xJ)]^2 | 0, J \rangle^{1/2} \langle 0, J | [g_{v'J'}^{0J}(xJ)]^2 | 0, J \rangle^{1/2}}$$

Si les opérateurs $H''(xJ)$ ou $H'''(xJ)$ peuvent être développés en série de Taylor, la solution analytique des équations (32') et (35) se ramène au calcul d'éléments de matrice $\langle 0, J | x^l | 0, J \rangle$ diagonaux en J dans l'état fondamental de vibration. La méthode que nous avons présentée ici permet de les calculer directement à l'aide des relations (18) (19) et de l'expression analytique de $y(x)$.

Ainsi, R.H. TIPPING et J.F. OGILVIE [3] ont, dans leur article de synthèse, rassemblé les différents éléments de matrice suivants : (leur calcul est développé jusqu'au terme a_5 du potentiel de Dunham)

$$\begin{aligned} - \langle 0, J | x^l(J) | 0, J \rangle & \quad 0 \leq l \leq 6 \\ - \langle v, J | x^l | v, J \rangle & \quad 0 \leq l \leq 6 \\ - \langle k, J | x^l(J) | m, J \rangle & \quad 0 \leq l \leq 6 \quad 0 \leq k \leq 4 \quad 1 \leq m \leq 5 \\ - \langle 0, J | x^l | m, J \pm 1 \rangle & \quad 0 \leq m \leq 4 \quad 0 \leq l \leq m + 1 \end{aligned}$$

γ) Utilisation des relations de commutation et des règles de Somme dans le cas particulier d'un potentiel de Dunham : méthode itérative de détermination des éléments de matrice.

Cette méthode décrite initialement par R.H. TIPPING [1] [2] a été développée par nous-mêmes [11]. Elle repose sur le principe suivant : une relation de récurrence entre des éléments de matrice de l'opérateur

$x^l \langle v', J' | x^l | v, J \rangle$ est établie sans résoudre explicitement l'équation radiale de Schrödinger (5). Cette relation conduit directement à l'expression analytique des éléments de matrice diagonaux ($v' = v, J' = J$), si un potentiel $V(x, J)$ y est introduit selon un processus itératif [11]. Dans le cas d'éléments de matrice non diagonaux, il faut avoir à sa disposition les quelques éléments de matrice (4 au plus) nécessaires à "l'initialisation" du calcul par récurrence. Ces éléments de matrice de "départ" peuvent être obtenus soit par utilisation des règles de Somme [22], comme nous le montrons dans l'article présenté par la suite, soit à l'aide des expressions analytiques déjà publiées [3] [4] [8]. Nous allons tout d'abord établir la relation de récurrence (relation (41)) à la base de nos calculs, puis nous montrerons en examinant quelques cas particuliers comment nous l'avons utilisée.

L'équation radiale de Schrödinger peut s'écrire sous la forme équivalente (36)

$$(36) \quad \{H\} |v, J\rangle \equiv \left\{ -\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{V(x)}{Be} + \frac{\beta}{(1+x)^2} \right\} |v, J\rangle = \frac{E(v, J)}{Be} |v, J\rangle$$

$$\begin{aligned} \{H'\} |v', J'\rangle &\equiv \left\{ -\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{V(x)}{Be} + \frac{\beta'}{(1+x)^2} \right\} |v', J'\rangle \\ &= \frac{E(v', J')}{Be} |v', J'\rangle \end{aligned}$$

$$\beta = J(J + 1) \qquad \beta' = J'(J' + 1)$$

Nous définissons l'opérateur W par la relation (37)

$$(37) \quad \begin{aligned} W &= H' x^l - x^l H \\ &= [H, x^l] + U(x) x^l \quad \text{où } U(x) = \frac{\beta' - \beta}{(1+x)^2} \end{aligned}$$

Dans la relation (37) le symbole $[\]$ désigne le commutateur au sens de la mécanique quantique.

$$(38) \quad H'W - WH = [H, W] + U(x) W$$

L'élément de matrice de l'opérateur $H'W - WH$ défini par la relation (38) prend la forme (39).

$$(39) \quad \begin{aligned} \langle v', J' | H'W - WH | v, J \rangle &= \left(\frac{E(v', J') - E(v, J)}{Be} \right)^2 \langle v', J' | x^\ell | v, J \rangle \\ &= \langle v', J' | [H, [H, x^\ell]] | v, J \rangle + \langle v', J' | [H, U(x) x^\ell] | v, J \rangle \\ &+ \langle v', J' | U(x) [H, x^\ell] | v, J \rangle + \langle v', J' | U(x)^2 x^\ell | v, J \rangle \end{aligned}$$

En utilisant des relations classiques de commutation de la mécanique quantique (40) [23], nous pouvons, après quelques manipulations, transformer l'équation (39) en une relation (41).

$$(40) \quad \left[\frac{\partial}{\partial x}, x \right] = 1 \quad [A, B \times C] = [A, B] C + B[A, C]$$

$$(41) \quad \left(\frac{E(v', J') - E(v, J)}{Be} \right)^2 \langle v', J' | x^\ell | v, J \rangle = -2\ell(\ell-1) \times$$

$$\left(\frac{E(v', J') + E(v, J)}{Be} \right) \langle v', J' | x^{\ell-2} | v, J \rangle$$

$$+ 4\ell(\ell-1) \langle v', J' | \frac{V(x)}{Be} x^{\ell-2} | v, J \rangle$$

$$+ 2\ell \langle v', J' | \frac{x^{\ell-1}}{Be} \frac{\partial V}{\partial x} | v, J \rangle - \ell(\ell-1)(\ell-2)(\ell-3) \langle v', J' | x^{\ell-4} | v, J \rangle$$

$$+ 2\ell(\beta' + \beta) \langle v', J' | \frac{(\ell-1)x^{\ell-2}}{(1+x)^2} - \frac{x^{\ell-1}}{(1+x)^3} | v, J \rangle$$

$$+ (\beta' - \beta) \left(\frac{E(v', J') - E(v, J)}{Be} \right) \langle v', J' | \frac{x^\ell}{(1+x)^2} | v, J \rangle$$

$$+ \ell(\beta' - \beta) \left(\frac{E(v', J') - E(v, J)}{Be} \right) \langle v', J' | g(x) | v, J \rangle$$

$$- \ell(\beta' - \beta)^2 \langle v', J' | \frac{g(x)}{(1+x)^2} | v, J \rangle$$

$$\text{avec } g(x) = \int_0^x \frac{x'^{\ell-1}}{(1+x')^2} dx'$$

ELEMENTS DE MATRICE SANS ROTATION. $\langle v,0 | x^l | v',0 \rangle$

Nous avons tout d'abord appliqué la relation (41) dans le cas particulier où l'influence de l'énergie de rotation peut être négligée ($J = J' = \beta = \beta' = 0$). Ce travail a été déjà publié et nous le présentons ici sous la forme d'un article paru dans le Journal Canadien de Physique [11]. La relation (41) s'identifie à la relation * notée [7] dans cet article, si nous y introduisons l'égalité $J = J' = 0$.

Les expressions analytiques des coefficients C et D qui interviennent dans la relation de récurrence [8] de l'article [11] et les expressions analytiques des sept premières règles de Somme sont rassemblées dans les appendices I et II de ce chapitre.

* Une erreur typographique s'est glissée dans cette relation :

A la page 573, il faut lire $\langle v | [H, [H, x^l]] | v' \rangle = \left(\frac{E(v) - E(v')}{Be} \right)^2 \langle v | x^l | v' \rangle$

Détermination des éléments de matrice d'un oscillateur anharmonique: utilisation des relations de commutation dans le cas particulier d'un potentiel de Dunham développé jusqu'au sixième ordre

P. NIAY, C. COQUANT ET P. BERNAGE

Laboratoire de Spectroscopie des Molécules Diatomiques, Faculté des Sciences et Techniques de Lille,
B.P. 36-59650 Villeneuve d'Ascq, France

Reçu le 19 juin 1978

Nous avons développé une relation de récurrence entre les éléments de matrice d'un oscillateur anharmonique dans le cas particulier d'un potentiel de Dunham développé jusqu'au sixième ordre (terme u_6). Les éléments de matrice qui sont nécessaires pour initialiser la procédure itérative doivent être déterminés par d'autres méthodes. Nous montrons que l'utilisation des règles de somme liées aux relations de commutation de mécanique quantique permet de résoudre en partie ce problème.

We have deduced an iterative relation connecting the vibration matrix elements of various powers of the internuclear displacement from equilibrium for $^1\Sigma$ state diatomic molecules. The expression is accurate through terms to x^6 in the general Dunham potential and a numerical method is presented in order to generate the diagonal and off-diagonal matrix elements. For off-diagonal elements additional information available through sum rules is necessary in order to obtain numerical results. General expressions for the first seven sum rules have been deduced and the method has been applied numerically to the CO molecule example.

Can. J. Phys., 57, 572 (1979)

Introduction

La mesure des intensités des raies d'absorption entre deux états rovibrationnels notés $|vJ\rangle$ pour le niveau inférieur et $|v'J'\rangle$ pour le niveau supérieur permet la détermination numérique des carrés des éléments de matrice de l'opérateur moment dipolaire $M(x)$ associé à l'état fondamental électronique $^1\Sigma$ d'une molécule diatomique. Les carrés des éléments de matrice liés à ces transitions $[\langle v, J | M(x) | v', J' \rangle]^2$ se séparent en un produit de deux termes (1) qui peuvent être déterminés par une méthode de calcul par moindres carrés appliquée aux différentes mesures expérimentales.

$$[1] \quad [\langle v, J | M(x) | v', J' \rangle]^2 = \langle v, 0 | M(x) | v', 0 \rangle^2 \times [1 + C_{(v,v')}m + D_{(v,v')}m^2 + \dots]$$

Dans la relation [1] le premier terme du produit représente le carré de l'élément de matrice du moment dipolaire en absence de rotation tandis que l'expression polynomiale constituant le deuxième terme traduit l'interaction entre les mouvements de vibration et de rotation. La variable x désigne le déplacement relatif des noyaux autour de leur point d'équilibre R_e et la fonction $M(x)$ peut être développée en série polynomiale de Taylor autour de la valeur de x égale à zéro

$$[2] \quad M(x) = M_0 + \sum_{i=1}^{\infty} M_i x^i$$

$$[3] \quad \langle v, 0 | M(x) | v', 0 \rangle = \sum_{i=1}^{\infty} M_i \langle v, 0 | x^i | v', 0 \rangle \quad (v \neq v')$$

Pour déterminer les n premiers coefficients M_i , l'expérimentateur doit nécessairement disposer de mesures d'intensité réalisées sur un nombre de bandes égal à n et calculer les valeurs numériques des éléments de matrice de l'opérateur x^i avec la plus grande précision possible. Ce dernier point doit être particulièrement souligné en raison du mauvais conditionnement numérique du système [3] de n équations linéaires à n inconnues qui doit être résolu après limitation à n de l'ordre de développement de la relation [2]. De ce fait, le calcul numérique de n coefficients M_i significatifs se révèle en pratique délicat (2).

Les différentes méthodes qui ont été jusqu'à présent utilisées pour le calcul de ces éléments de matrice peuvent être classées principalement en deux groupes: le premier rassemble les méthodes purement numériques (RKR, méthode *ab initio*) et le second les méthodes analytiques (méthode de perturbation, méthode WKB, ...). Un examen critique des avantages et inconvénients de ces types de méthode a été présenté dans un article de synthèse publié par Tipping et Ogilvie (3): les méthodes numériques fournissent des résultats très précis mais doivent être adaptées à chaque modèle moléculaire; les méthodes

analytiques sont d'une utilisation simple et générale et peuvent conduire à une précision équivalente. Dans ce but nous nous proposons de développer jusqu'au sixième ordre une méthode analytique originale décrite par Tipping (4): cette méthode itérative utilise un potentiel de Dunham et, de ce fait, possède à priori une précision théorique finale limitée par le domaine de validité de l'approximation Born-Oppenheimer. Les autres sources d'erreur ont pour origine d'une part les incertitudes expérimentales liées à la détermination numérique des coefficients a_i du potentiel de Dunham, et d'autre part la limitation de son ordre de développement à six. L'évaluation statistique de l'incertitude expérimentale qui provient des coefficients a_i se déduit de la matrice de variance-covariance de leur estimation, l'incertitude liée à la limitation à six de l'ordre de développement est quant à elle plus difficile à évaluer puisque à notre connaissance aucune détermination du coefficient a_7 ne s'est révélée significative. Notons que des expressions analytiques ont été récemment publiées par Bouanich (5) pour des éléments de matrice diagonaux et non diagonaux en nombre quantique de vibration. Cet auteur utilise une méthode de perturbation classique développée jusqu'à l'ordre six si bien que la méthode itérative conduit à une précision identique. Outre une vérification des expressions obtenues par perturbation la méthode que nous avons développée ici présente, de part sa nature itérative, l'intérêt de permettre le calcul d'un élément de matrice dans lequel la valeur de l est quelconque ($l > |v' - v|$). Les éléments de matrice $\langle v, 0 | x^l | v', 0 \rangle$ pour lesquels l est inférieur à $|v' - v|$ sont utilisés comme valeurs d'initialisation dans la procédure de récurrence, et suivant Tipping (4) nous montrerons sur un exemple comment ils peuvent être obtenus par utilisation des règles de somme déduites des relations de commutation de la mécanique quantique.

Détermination des éléments de matrice de vibration:

Eléments diagonaux et non diagonaux en nombre quantique de vibration

L'équation radiale de Schrödinger appliquée au

potentiel internucléaire $V(x)$ permet de décrire le mouvement de vibration des noyaux par l'intermédiaire de la fonction d'onde vibrationnelle $|v, 0\rangle$ que nous désignerons par la notation $|v\rangle$

$$[4] \quad H|v\rangle \equiv \left(-\frac{d^2}{dx^2} + \frac{V(x)}{B_e} \right) |v\rangle = \frac{E(v, 0)}{B_e} |v\rangle$$

$$B_e = \frac{h}{8\pi^2 \mu R_e^2 c}$$

Dans la relation [4], la constante de rotation B_e et la valeur numérique du niveau d'énergie de vibration $E(v, 0)$ sont exprimées en cm^{-1} .

Si un potentiel généralisé de Dunham est introduit dans l'équation [4]

$$[5] \quad V(x)/B_e = \gamma^{-2} x^2 (1 + a_1 x + a_2 x^2 + \dots + a_n x^n + \dots)$$

$$\gamma = 2B_e/\omega_e$$

l'expression de $E(v, 0)$ s'écrit (6)

$$[6] \quad E(v, 0) = \sum_{i=0}^{\infty} Y_{i0}(v + \frac{1}{2})^i$$

Les paramètres moléculaires Y_{i0} sont des fonctions des constantes de vibration ω_e , de rotation B_e et des coefficients a_i . Divers auteurs ont publié les formes analytiques de ces fonctions (6-10), il est donc simple de déduire de ces articles l'expression analytique de $E(v, 0)$ en fonction des paramètres a_i , B_e et ω_e jusqu'aux termes d'ordre huit dans la théorie des perturbations (a_8). Les valeurs numériques des a_i , B_e et ω_e se déduisent directement de la mesure des nombres d'ondes des raies caractérisant les différentes transitions (9). Pour calculer les éléments de matrice $\langle v | x^l | v' \rangle$, il n'est pas nécessaire de résoudre explicitement l'équation [4] puisque la relation [5] de la réf. 4 permet d'établir une relation de récurrence entre les éléments de matrice des cinq opérateurs $x^l, x^{l-1}, x^{l-2}, x^{l-3}, x^{l-4}$.

$$[7] \quad \langle v | [H, [H, x^l]] | v' \rangle = \left(\frac{E(v) - E(v')}{B_e} \right) \langle v | x^l | v' \rangle = -2l(l-1) \left(\frac{E(v') + E(v)}{B_e} \right) \langle v | x^{l-2} | v' \rangle$$

$$+ \frac{4l(l-1)}{B_e} \langle v | V(x) x^{l-2} | v' \rangle + \frac{2l}{B_e} \langle v | \left(\frac{dV}{dx} \right) x^{l-1} | v' \rangle - l(l-1)(l-2)(l-3) \langle v | x^{l-4} | v' \rangle$$

La relation [7] se démontre par utilisation des relations classiques de commutation de mécanique quantique (11). Si selon la méthode indiquée par Tipping (4), nous introduisons progressivement les termes du potentiel [5] dans la relation [7] en ne retenant que les termes d'ordre inférieur ou égal à k , à chaque pas k de l'itéra-

tion, nous transformons la relation [7] en une relation de récurrence [8] qui s'applique aux éléments de matrice $\langle v|x^l|v' \rangle$ à la condition que l'inégalité stricte $l > |v' - v|$ soit vérifiée.

$$\begin{aligned}
 [8] \quad \langle v|x^l|v' \rangle = & \langle v|x^{l-1}|v' \rangle \left\{ \frac{-l(l+1)\gamma}{A(l)A(l+1)} \right\} \left\{ \frac{l(2l+1)(v+v'+1)}{2} a_1 + \gamma[a_1^3 C_{111}(l-1) + a_1 a_2 C_{12}(l-1) \right. \\
 & + a_3 C_3(l-1)] + \gamma^2[a_1^5 C_{11111}(l-1) + a_1^3 a_2 C_{1112}(l-1) + a_1^2 a_3 C_{1113}(l-1) \\
 & + a_1 a_4 C_{14}(l-1) + a_1 a_2^2 C_{122}(l-1) + a_2 a_3 C_{23}(l-1) + a_5 C_5(l-1)] \Big\} + \langle v|x^{l-2}|v' \rangle \\
 & \times \left\{ \frac{l(l-1)\gamma}{A(l)} \right\} \{ (v+v'+1) + \gamma[a_1^2 C_{11}(l-2) + a_2 C_2(l-2)] + \gamma^2[a_1^4 C_{1111}(l-2) \\
 & + a_1^2 a_2 C_{112}(l-2) + a_1 a_3 C_{13}(l-2) + a_2^2 C_{22}(l-2) + a_4 C_4(l-2)] \\
 & + \gamma^3[a_1^6 D_{111111}(l-2) + a_1^4 a_2 D_{11112}(l-2) + a_1^3 a_3 D_{1113}(l-2) + a_1^2 a_4 D_{114}(l-2) \\
 & + a_1^2 a_2^2 D_{1122}(l-2) + a_1 a_5 D_{15}(l-2) + a_1 a_2 a_3 D_{123}(l-2) + a_2 a_4 D_{24}(l-2) \\
 & + a_2^3 D_{222}(l-2) + a_3^2 D_{33}(l-2) + a_6 D_6(l-2)] \} + \langle v|x^{l-3}|v' \rangle \left\{ -\frac{l(l-1)(l-2)(l+1)}{4A(l)A(l+1)} \gamma^2 \right\} \\
 & \times \left\{ \frac{l(2l+1)}{2} a_1 + \gamma[a_1^3 C_{111}(l-3) + a_1 a_2 C_{12}(l-3) + a_3 C_3(l-3)] \right. \\
 & + \gamma^2[a_1^5 C_{11111}(l-3) + a_1^3 a_2 C_{1112}(l-3) + a_1^2 a_3 C_{1113}(l-3) + a_1 a_4 C_{14}(l-3) \\
 & + a_1 a_2^2 C_{122}(l-3) + a_2 a_3 C_{23}(l-3) + a_5 C_5(l-3)] \Big\} + \langle v|x^{l-4}|v' \rangle \\
 & \times \left\{ \frac{l(l-1)(l-2)(l-3)}{4A(l)} \gamma^2 \right\} \{ 1 + \gamma[a_1^2 C_{11}(l-4) + a_2 C_2(l-4)] + \gamma^2[a_1^4 C_{1111}(l-4) \\
 & + a_1^2 a_2 C_{112}(l-4) + a_1 a_3 C_{13}(l-4) + a_2^2 C_{22}(l-4) + a_4 C_4(l-4)] \\
 & + \gamma^3[a_1^6 D_{111111}(l-4) + a_1^4 a_2 D_{11112}(l-4) + a_1^3 a_3 D_{1113}(l-4) + a_1^2 a_4 D_{114}(l-4) \\
 & + a_1^2 a_2^2 D_{1122}(l-4) + a_1 a_5 D_{15}(l-4) + a_1 a_2 a_3 D_{123}(l-4) + a_2 a_4 D_{24}(l-4) \\
 & + a_2^3 D_{222}(l-4) + a_3^2 D_{33}(l-4) + a_6 D_6(l-4)] \}
 \end{aligned}$$

Les expressions analytiques des coefficients C et D de la relation [8] sont trop longues pour être publiées intégralement dans cet article. Nous les avons donc rassemblées dans un appendice qui sera tenu à la disposition des lecteurs intéressés par la rédaction du Journal.¹

Dans le cas particulier des éléments diagonaux pour lesquels v' est égal à v la condition de normalisation ($\langle v|v \rangle = 1$) est suffisante pour initialiser le calcul par l'itération. Les valeurs numériques des huit premiers éléments diagonaux de l'opérateur x^l pour l'état fondamental de vibration des molécules CO et HBr ($v = 0$) figurent dans le tableau 1. Dans le cas de HBr, les valeurs numériques des coefficients

de la matrice de variance-covariance des paramètres a_i sont connues (9) si bien que nous en avons déduit les écarts-types correspondant à l'estimation des cinq premiers éléments de matrice. La contribution des termes d'ordre six qui intervient pour les éléments $\langle 0|x^{2k}|0 \rangle$ se révèle supérieure à l'écart-type et augmente en valeur relative avec k . Les éléments diagonaux peuvent être également calculés à partir d'une relation de récurrence semblable à [8] qui se déduit de l'utilisation du théorème hyperviriel (12); nous avons établi cette relation jusqu'à l'ordre sept (a_7) et vérifié que les résultats à l'ordre six étaient identiques à ceux qui figurent dans cet article.² Les termes de correction à l'ordre sept doivent permettre de pré-

¹On peut obtenir l'appendice à un prix nominal, en s'adressant au Dépôt de données non publiées, ICIST, Conseil national de recherches du Canada, Ottawa (Ont.), Canada K1A 0S2.

²Nous pouvons sur simple demande faire parvenir ces termes de correction à l'ordre sept ainsi que les valeurs numériques des coefficients C et D ($l = 1$) utiles à la mise au point des programmes de calcul.

TABLEAU 1. Eléments de matrice diagonaux de l'état fondamental de vibration de molécules diatomiques dans l'état fondamental électronique

Coefficients de Dunham		Eléments de matrice de l'état fondamental de vibration		
Paramètre	Valeur	Elément	Ordre 5	Ordre 6
CO				
a_1	-2.697174^a	$\langle 0 x 0 \rangle$		3.615532×10^{-3}
a_2	4.50636^a	$\langle 0 x^2 0 \rangle$		9.112249×10^{-4}
a_3	-5.97124^a	$\langle 0 x^3 0 \rangle$		1.196259×10^{-5}
a_4	7.0463^a	$\langle 0 x^4 0 \rangle$		2.532034×10^{-6}
a_5	-7.67167^a	$\langle 0 x^5 0 \rangle$		6.422604×10^{-8}
a_6	6.5934^a	$\langle 0 x^6 0 \rangle$		1.195550×10^{-8}
γ	$1.780136067 \times 10^{-3}^a$	$\langle 0 x^7 0 \rangle$		4.751992×10^{-10}
		$\langle 0 x^8 0 \rangle$		8.073675×10^{-11}
HBr				
a_1	$-2.43659 \pm 2 \times 10^{-4}^b$	$\langle 0 x 0 \rangle$	$1.180448 \times 10^{-2} \pm 3 \times 10^{-7}$	1.180448×10^{-2}
a_2	$3.845638 \pm 5 \times 10^{-4}^b$	$\langle 0 x^2 0 \rangle$	$3.415915 \times 10^{-3} \pm 2.6 \times 10^{-8}$	3.415989×10^{-3} (7.4×10^{-8})
a_3	$-5.07504 \pm 1.5 \times 10^{-2}^b$	$\langle 0 x^3 0 \rangle$	$1.437206 \times 10^{-4} \pm 4.4 \times 10^{-9}$	1.437206×10^{-4}
a_4	$5.4406 \pm 9.6 \times 10^{-2}^b$	$\langle 0 x^4 0 \rangle$	$3.656493 \times 10^{-5} \pm 8 \times 10^{-10}$	3.657561×10^{-5} (1.068×10^{-8})
a_5	-3.07336 ± 0.18^b	$\langle 0 x^5 0 \rangle$	$2.874755 \times 10^{-6} \pm 1 \times 10^{-10}$	2.874755×10^{-6}
a_6	-2.3759 ± 1.3^b	$\langle 0 x^6 0 \rangle$	6.832456×10^{-7}	6.842154×10^{-7}
γ	$6.390289 \times 10^{-3} \pm 4 \times 10^{-8}^b$	$\langle 0 x^7 0 \rangle$	8.036203×10^{-8}	8.036203×10^{-8}
		$\langle 0 x^8 0 \rangle$	1.867018×10^{-8}	1.875578×10^{-8}

NOTE: La contribution des termes d'ordre six est indiquée entre parenthèses.

^aRéférence 10.

^bRéférence 9.

ciser les valeurs numériques des éléments $\langle 0|x^{2k+1}|0 \rangle$ dès que des valeurs significatives du paramètre a_7 seront publiées. Nous avons d'autres part contrôlé l'excellent accord numérique entre les éléments de matrice obtenus par cette méthode itérative et ceux publiés récemment par Bouanich (5).

Le calcul des éléments non diagonaux $\langle v|x^l|v' \rangle$ ($l > |v' - v|$) ne peut être mené à bien à l'aide de la relation [8] que si les valeurs numériques des éléments $\langle v|x^{l'-v}|v' \rangle$, $\langle v|x^{l'-v-1}|v' \rangle$, $\langle v|x^{l'-v-2}|v' \rangle$, $\langle v|x^{l'-v-3}|v' \rangle$ sont connues. Nous montrerons dans le paragraphe suivant comment l'utilisation des règles de somme apporte une solution à cette question, mais nous voulons auparavant présenter la procédure numérique qui doit être mise en oeuvre pour utiliser correctement la relation [8]. Dans ce qui suit, nous supposons donc que les éléments de matrice qui servent à l'initialisation de l'itération sont disponibles. Chaque élément $\langle v|x^l|v' \rangle$ se décompose en une somme de termes $MND(i, l)$ qui représentent chacun la contribution à l'élément de matrice des termes d'ordre 0, 1, 2, ..., 6 du potentiel de Dunham.

$$[9] \quad \langle v|x^l|v' \rangle = \sum_{i=0}^6 MND(i, l)$$

En pratique la relation générale [9] se simplifie puisque les valeurs des termes $MND(i, l)$ pour lesquels i est impair s'annulent si la somme $v' +$

$v + l$ est paire, et inversement. De plus $MND(i, l)$ n'est différent de zéro que si i est supérieur ou égal $|v' - v - l|$, ($l < |v' - v|$). Nous introduisons la relation [9] dans l'expression [8] en prenant soin de ne retenir que les termes correspondant à un ordre m donné ($0 \leq m \leq 6$) dans les monômes du type $Ca^k MND(i, l)$

$$[10] \quad m = k + i$$

Nous transformons ainsi la relation [8] en un ensemble de sept relations de récurrence qui correspondent chacune à un ordre m donné du calcul dans la théorie des perturbations; la résolution numérique de l'ensemble est effectuée séquentiellement en partant de l'ordre zéro pour s'arrêter à l'ordre six à chaque pas de l'itération où la valeur de l est fixée. L'étape suivante consiste à augmenter d'une unité la valeur de l et à recommencer la procédure que nous venons de décrire.³

Le tableau 2 rassemble l'ensemble des éléments de matrice non diagonaux de la molécule CO pour lesquels v est égal à 0, v' varie de 1 à 5 et l de 1 à 8. Dans ce calcul nous avons utilisé les coefficients de Dunham qui figurent dans le tableau 1; les valeurs des éléments de matrice initiaux pour lesquels l est

³On peut obtenir le listing de ce programme de calcul à un prix nominal, en s'adressant au Dépôt de données non publiées, ICIST, Conseil national de recherches du Canada, Ottawa (Ont.), Canada K1A 0S2.

TABLEAU 2. Eléments de matrice non diagonaux de la molécule CO calculés par itération

	$\langle 0 x^l v'\rangle$				
	$v' = 1$	$v' = 2$	$v' = 3$	$v' = 4$	$v' = 5$
$l = 1$	0.2991998×10^{-1} (0.299200×10^{-1})	$-0.1708929 \times 10^{-2}$ (-0.170893×10^{-2})	0.1639129×10^{-3} (0.163916×10^{-3})	$-0.2077689 \times 10^{-4}$ (-0.207785×10^{-4})	0.3181115×10^{-5}
2	0.3615579×10^{-3} (0.361560×10^{-3})	0.1240891×10^{-2} (0.124089×10^{-2})	$-0.1744999 \times 10^{-3}$ (-0.174499×10^{-3})	0.2643308×10^{-4} (0.264328×10^{-4})	$-0.4504454 \times 10^{-5}$
3	0.8439502×10^{-4} (0.843951×10^{-4})	0.2727926×10^{-4} (0.272792×10^{-4})	0.6088023×10^{-4} (0.608802×10^{-4})	$-0.1510474 \times 10^{-4}$ (-0.151045×10^{-4})	0.3262562×10^{-5}
4	0.2250035×10^{-5} (0.225007×10^{-5})	0.7299134×10^{-5} (0.729913×10^{-5})	0.1812146×10^{-5} (0.181211×10^{-5})	0.3309531×10^{-5} (0.330955×10^{-5})	$-0.1266197 \times 10^{-5}$
5	0.4058196×10^{-6} (0.405821×10^{-6})	0.3044793×10^{-6} (0.304485×10^{-6})	0.6279314×10^{-6} (0.627929×10^{-6})	0.1013436×10^{-6} (0.101350×10^{-6})	0.1940130×10^{-6}
6	0.1742536×10^{-7}	0.5509705×10^{-7}	0.3583461×10^{-7}	0.5402512×10^{-7}	0.3286579×10^{-8}
7	0.2797154×10^{-8}	0.3366867×10^{-8}	0.6999671×10^{-8}	0.3868863×10^{-8}	0.4619522×10^{-8}
8	0.1678403×10^{-9}	0.5304682×10^{-9}	0.5554976×10^{-9}	0.8538467×10^{-9}	0.3870186×10^{-9}

NOTE: Les valeurs numériques qui figurent entre parenthèses ont été calculées dans la réf. 13 par une méthode numérique RKR.

TABLEAU 3. Comparaison entre les éléments expérimentaux de matrice du moment dipolaire de CO et ceux qui se déduisent des résultats du tableau 2. $M(x) = -0.12230 + 3.540x - 0.323x^2 - 3.56x^3 + 2.45x^4$ ^{a,b}

Eléments de matrice du moment dipolaire	Calculés	Expérimentaux ^a
$\langle 0 M(x) 0\rangle$	-0.10979	-0.10980
$\langle 0 M(x) 1\rangle$	1.055×10^{-1}	1.055×10^{-1}
$\langle 0 M(x) 2\rangle$	-6.53×10^{-3}	-6.53×10^{-3}
$\langle 0 M(x) 3\rangle$	4.243×10^{-4}	4.24×10^{-4}
$\langle 0 M(x) 4\rangle$	-2.021×10^{-5}	-2.011×10^{-5}

^aD'après la réf. 13.

^bCette expression de $M(x)$ a été déterminée dans réf. 13 à l'aide d'éléments de matrice très précis $\langle 0|x^l|v'\rangle$ calculés numériquement et des éléments de matrice expérimentaux du moment dipolaire qui figurent dans ce tableau.

inférieur ou égal à $|v' - v|$ ont été déterminées à partir des résultats des réfs. 3 et 5. Nous avons constaté un excellent accord numérique entre les valeurs qui figurent dans le tableau 2 et celles qui se déduisent des expressions analytiques déjà publiées (3, 5). La comparaison directe entre les valeurs qui ont été calculées par la méthode analytique et celles qui ont été obtenues par une méthode numérique RKR (13) montre que leur écart relatif reste toujours inférieur à 6×10^{-5} . Nous avons d'autre part calculé les éléments de matrice du moment dipolaire de la molécule CO afin de les comparer aux valeurs expérimentales les plus précises disponibles à l'heure actuelle (13). L'accord est excellent comme le montrent les résultats du tableau 3, à l'exception toutefois de l'élément $\langle 0|M(x)|4\rangle$ pour lequel l'écart entre valeurs calculée et mesurée a le même ordre de grandeur que l'écart type sur la mesure de cet élément (14).

Utilisation des règles de somme à la détermination des éléments non diagonaux

Les éléments de matrice $\langle v|x^l|v'\rangle$ pour lesquels $l \leq |v' - v|$ peuvent être déterminés à l'aide d'une méthode originale décrite par Tipping (4). La méthode consiste essentiellement à effectuer n combinaisons linéaires indépendantes de n éléments de matrice non diagonaux d'un opérateur x^l , et à les exprimer chacune en fonction d'une expression analytique d'éléments diagonaux ($v = v'$) appelée règle de somme. Les éléments de matrice diagonaux sont calculés à l'aide de la relation [8] et servent à déterminer les valeurs numériques des règles de somme, les éléments non diagonaux sont alors obtenus par inversion du système formé par les n équations linéaires. La procédure numérique qu'il faut mettre en oeuvre est, en pratique, un peu plus compliquée, nous la présenterons donc sur un exemple après avoir rappelé les étapes les plus importantes de la méthode de calcul.

Soit un ensemble d'opérateurs hermitiques A_a définis par la relation de récurrence

$$[11] \quad A_0 = A; \quad A_a = [H, A_{a-1}]$$

Dans [11] le symbole $[]$ désigne le commutateur au sens de la mécanique quantique.

Jackiw (11) définit les expressions des règles de somme:

$$[12] \quad S_v^{2a} = \sum_{v'} \left(\frac{E(v') - E(v)}{B_e} \right)^{2a} \langle v|A|v'\rangle \langle v'|A|v\rangle \\ = (-1)^a \langle v|(A_a)^2|v\rangle$$

$$[13] \quad S_v^{2a+1} = \sum_{v'} \left(\frac{E(v') - E(v)}{B_e} \right)^{2a+1} \times \langle v|A|v' \rangle \langle v'|A|v \rangle \\ = (-\frac{1}{2})^a \langle v| [A_0, A_{a+1}] |v \rangle$$

Si nous choisissons $A_0 = x^l$, nous pouvons calculer les expressions analytiques des règles de somme en utilisant simplement l'algèbre des règles de commutation de la mécanique quantique. Nous avons

rassemblé les résultats obtenus pour les sept premières règles de somme dans un appendice disponible auprès de la rédaction du Journal.¹ L'extension de ces calculs à des valeurs plus importantes de a ne pose pas de problème de principe, mais conduit à des expressions dont le développement analytique devient imposant.

A titre d'application, supposons que la valeur de v soit fixée à 0, les relations [12] et [13] se ramènent à un système [14] formé dans le cas général par n équations linéaires à n inconnues $\langle 0|x^l|v' \rangle^2$ (4).

$$[14] \quad \begin{aligned} S_0^0(I) - \langle 0|x^l|0 \rangle^2 &= \langle 0|x^l|1 \rangle^2 + \langle 0|x^l|2 \rangle^2 + \dots + \langle 0|x^l|n \rangle^2 \\ S_0^1(I) &= C_{11} \langle 0|x^l|1 \rangle^2 + C_{12} \langle 0|x^l|2 \rangle^2 + \dots + C_{1n} \langle 0|x^l|n \rangle^2 \\ &\vdots \\ S_0^n(I) &= C_{n1} \langle 0|x^l|1 \rangle^2 + C_{n2} \langle 0|x^l|2 \rangle^2 + \dots + C_{nn} \langle 0|x^l|n \rangle^2 \end{aligned}$$

avec $C_{ij} = ((E_j - E_0)/B_e)^i$.

Si un potentiel de type Dunham est introduit dans les expressions analytiques des règles de somme, chacune d'elle $S_0^r(I)$ se décompose en une somme de quatre termes $[S_0^r(I)]_{2p}$ correspondant aux différentes contributions du potentiel de Dunham puisque l'ordre de développement a été limité à six.³

$$[15] \quad S_0^r(I) = \sum_{p=0}^3 [S_0^r(I)]_{2p}$$

Les carrés des éléments de matrice et les coefficients C_{ij} peuvent être décomposés suivant la relation [16]

$$[16] \quad \langle 0|x^l|k \rangle^2 = \sum_{p=0}^3 \langle 0|k \rangle_{2p}; \quad C_{ij} = \left(\sum_{p=0}^3 (C_{ij})_{2p} \right)^i$$

Pour déterminer numériquement les différents termes $[S_0^r(I)]_{2p}$, nous calculons, grâce à la relation [8], un ensemble d'éléments diagonaux $\langle 0|x^q|0 \rangle$ qui sont introduits dans les relations analytiques des règles de somme en augmentant l'ordre du calcul par pas depuis 0 jusqu'à 6 [15].³ Les valeurs numériques des différents coefficients $(C_{ij})_{2p}$ ont été calculées à l'aide de la relation [6]. Nous avons rassemblé dans le tableau 4 les valeurs numériques des coefficients $(C_{ij})_{2p}$ et $[S_0^r(I)]_{2p}$ que nous avons utilisés dans l'exemple présenté par la suite dans lequel nous traitons le cas de la molécule CO. L'introduction des relations [15] et [16] dans le système [14] permet de le scinder en quatre systèmes de n' équations linéaires à n' inconnues $\langle 0|k \rangle_{2p}$ qui correspondent chacun à un ordre d'approximation du calcul itératif. Le nombre n' correspond aux nombres d'éléments $\langle 0|k \rangle_{2p}$ différents de zéro pour l'ordre $2p$ choisi pour le calcul, et doit rester inférieur à sept pour que la procédure soit applicable avec les résultats présentés dans cet article.

L'exemple qui figure dans l'appendice I illustre l'utilisation pratique des règles de somme lorsque l est égal à 1: le rang n' du système linéaire varie avec l'ordre $2p$ du calcul et le résultat obtenu pour un ordre donné est utilisé dans le pas suivant pour calculer les valeurs numériques des deuxièmes membres des équations constituant le système linéaire. Chaque système se résout en inversant une matrice carrée telle que $B(n')$

$$[17] \quad B(n') = \begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 & \cdot & \cdot & \cdot & 1 \\ (C_{11})_0 & (C_{12})_0 & (C_{13})_0 & \cdot & \cdot & \cdot & (C_{1n'})_0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ [(C_{11})_0]^{n'-1} & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & [(C_{1n'})_0]^{n'-1} \end{vmatrix}$$

TABEAU 4. Valeurs des coefficients $(C_{lj})_{2p}$ et des termes $[S_0'(l)]_{2p}$ de la molécule CO

$(C_{lj})_{2p}$	Valeur	$l = 1$		$l = 2$	
		$[S_0'(l)]_{2p}$	Valeur	$[S_0'(l)]_{2p}$	Valeur
$(C_{11})_0$	1123.509622	$[S_0^0(1)]_0$	$8.900680335 \times 10^{-4}$	$[S_0^0(2)]_0$	$2.3766633128 \times 10^{-6}$
$(C_{12})_0$	2247.019244	$[S_0^0(1)]_2$	$2.0987546627 \times 10^{-5}$	$[S_0^0(2)]_2$	$1.52563413 \times 10^{-7}$
$(C_{13})_0$	3370.528867	$[S_0^0(1)]_4$	$1.682387994 \times 10^{-7}$	$[S_0^0(2)]_4$	2.773658×10^{-9}
$(C_{14})_0$	4494.038488	$[S_0^0(1)]_6$	1.0938774×10^{-9}	$[S_0^0(2)]_6$	$3.37491138 \times 10^{-11}$
$(C_{11})_2$	-13.76122345	$[S_0^1(1)]_0$	1	$[S_0^1(2)]_2$	8.3950187×10^{-5}
$(C_{12})_2$	-41.28367035	$[S_0^1(1)]_2$	0	$[S_0^1(1)]_4$	6.72955×10^{-7}
$(C_{13})_2$	-82.56734069	$[S_0^1(1)]_4$	0	$[S_0^1(2)]_6$	4.3755098×10^{-9}
$(C_{14})_2$	-137.6122344	$[S_0^1(1)]_6$	0	$[S_0^2(2)]_2$	-3.668558×10^{-3}
$(C_{11})_4$	$1.700607678 \times 10^{-2}$	$[S_0^2(1)]_0$	1.123509622×10^3	$[S_0^2(2)]_4$	-5.422935×10^{-5}
$(C_{12})_4$	$8.306037356 \times 10^{-2}$	$[S_0^2(1)]_2$	-6.4864758622	$[S_0^2(2)]_6$	-6.918812×10^{-7}
$(C_{13})_4$	0.230861703	$[S_0^2(1)]_4$	1.9700104×10^{-3}	$[S_0^3(2)]_4$	0.201492067
$(C_{14})_4$	0.49310888	$[S_0^2(1)]_6$	-5.9291×10^{-5}	$[S_0^3(2)]_6$	-7.7176×10^{-3}
$(C_{11})_6$	$1.326038233 \times 10^{-4}$	$[S_0^3(1)]_6$	-0.3038978	$[S_0^4(2)]_6$	-46.73035
$(C_{12})_6$	$1.101532691 \times 10^{-3}$				
$(C_{13})_6$	$4.314229048 \times 10^{-3}$				
$(C_{14})_6$	$1.188185655 \times 10^{-2}$				

Si la valeur de n' est élevée, la matrice $B(n')$ est numériquement mal conditionnée puisque les coefficients $[(C_{11})_0]^{n'-1}$ peuvent atteindre des valeurs très grandes devant 1. Il faut donc éviter d'inverser numériquement le système (par une méthode de Gauss par exemple) pour que la précision du résultat soit conservée. La matrice $B(n')$ est de type "alternée" et, comme l'a remarqué Tipping (15), possède de ce fait un inverse analytique (16) qu'il faut donc utiliser dans la procédure numérique.

Le tableau 5 rassemble les éléments $\langle 0|k \rangle_{2p}$ de la molécule CO calculés pour des valeurs de l égales à 1 et 2 et pour p variant de 0 à 3. L'ensemble des expressions analytiques des sept premières règles de somme permet d'étendre ces résultats à des valeurs de l supérieures à 2 à la condition que le rang n' du système correspondant reste inférieur ou égal à 7.

Les éléments de matrice $\langle 0|x^l|k \rangle$ se déduisent des valeurs numériques des termes $\langle 0|k \rangle_{2p}$ par des relations telles que [18]

$$[18] \quad \langle 0|x^l|k \rangle = \varepsilon \langle 0|k \rangle_0^{1/2} \left\{ 1 + \frac{1}{2\langle 0|k \rangle_0} [\langle 0|k \rangle_2 + \langle 0|k \rangle_4 + \langle 0|k \rangle_6] - \frac{1}{8} \left[\frac{\langle 0|k \rangle_2}{\langle 0|k \rangle_0} \right]^2 - \frac{1}{4} \frac{\langle 0|k \rangle_2 \langle 0|k \rangle_4}{(\langle 0|k \rangle_0)^2} + \frac{3}{48} \left[\frac{\langle 0|k \rangle_2}{\langle 0|k \rangle_0} \right]^3 \right\}$$

Le signe ε qu'il faut affecter au terme $\langle 0|k \rangle_0^{1/2}$ peut être déterminé en remarquant que l'élément qui correspond au terme $\langle 0|k \rangle_0^{1/2}$ n'est négatif que si la double condition suivante se trouve réalisée.

$$[19] \quad \begin{aligned} l &< k \\ k + l &= 2m + 1 \quad (m \text{ entier}) \end{aligned}$$

Cette remarque suppose bien entendu que la série de Dunham est alternée et que le coefficient a_1 est négatif.

Les éléments de matrice $\langle 0|x|1 \rangle$, $\langle 0|x|2 \rangle$, $\langle 0|x^2|2 \rangle$, $\langle 0|x^2|3 \rangle$ calculés par cette méthode sont en bon accord numérique avec les éléments correspondant au tableau 2, ce qui signifie que la relation [8] et les expressions analytiques des règles de somme permettent le calcul des éléments $\langle v|x^l|v' \rangle$

quelque soit l . A cette affirmation nous voulons toutefois apporter quelques restrictions d'ordre théorique et pratique.

Nous avons calculé les éléments diagonaux avec un potentiel de Dunham dont l'ordre de développement a été limité à six, de ce fait la valeur de p est inférieure ou égale à 3. Il n'est donc pas possible de calculer par la méthode numérique que nous venons de décrire, des éléments tels que $\langle 0|x|5 \rangle$ dont le terme principal est d'ordre quatre (a_1^4). En effet, le premier terme non nul du développement du carré de cet élément s'écrit $\langle 0|5 \rangle_8$ et correspond à une valeur de p égale à 4.

Il est difficile de chiffrer la précision finale obtenue sur les valeurs numériques des termes $[S_0'(l)]_{2p}$, mais il est fort probable que la précision relative de ces

TABLEAU 5. Eléments de matrice non diagonaux calculés à l'ordre six à l'aide des règles de somme. Cas de la molécule CO ($l = 1$ et $l = 2$)

$l = 1$		$l = 2$	
$\langle 0kl \rangle_{2p}$	Valeur	$\langle 0kl \rangle_{2p}$	Valeur
$\langle 011 \rangle_0$	$8.900680336 \times 10^{-4}$	$\langle 022 \rangle_0$	$1.58444221 \times 10^{-6}$
$\langle 011 \rangle_2$	$5.138723025 \times 10^{-6}$	$\langle 022 \rangle_2$	$-4.38163519 \times 10^{-8}$
$\langle 011 \rangle_4$	$-1.06777736 \times 10^{-9}$	$\langle 022 \rangle_4$	$-8.15751024 \times 10^{-10}$
$\langle 011 \rangle_6$	$-5.667995272 \times 10^{-10}$	$\langle 022 \rangle_6$	-2.2017×10^{-13}
$\langle 012 \rangle_0$	0	$\langle 023 \rangle_0$	0
$\langle 012 \rangle_2$	$2.881604305 \times 10^{-6}$	$\langle 023 \rangle_2$	$3.077788631 \times 10^{-8}$
$\langle 012 \rangle_4$	$3.88448562 \times 10^{-8}$	$\langle 023 \rangle_4$	$-3.01448956 \times 10^{-10}$
$\langle 012 \rangle_6$	$-8.4795858 \times 10^{-12}$	$\langle 023 \rangle_6$	-2.62249×10^{-11}
$\langle 013 \rangle_0$	0	$\langle 024 \rangle_0$	0
$\langle 013 \rangle_2$	0	$\langle 024 \rangle_2$	0
$\langle 013 \rangle_4$	$2.624403323 \times 10^{-8}$	$\langle 024 \rangle_4$	$6.964624592 \times 10^{-10}$
$\langle 013 \rangle_6$	$6.212559656 \times 10^{-10}$	$\langle 024 \rangle_6$	2.923009×10^{-12}
$\langle 014 \rangle_0$	0	$\langle 025 \rangle_6$	1.99289×10^{-11}
$\langle 014 \rangle_2$	0		
$\langle 014 \rangle_4$	0		
$\langle 014 \rangle_6$	$4.167740476 \times 10^{-10}$		
$\langle 0 x^k k \rangle$	Valeur	$\langle 0 x^k k \rangle$	Valeur
$\langle 0 x 1 \rangle$	2.991998×10^{-2}	$\langle 0 x^2 2 \rangle$	1.240895×10^{-3}
$\langle 0 x 2 \rangle$	$-1.7089297 \times 10^{-3}$	$\langle 0 x^2 3 \rangle$	-1.744999×10^{-4}

calculs diminue si r et p augmentent. En effet les quantités $[S_0'(l)]_{2p}$ s'obtiennent alors par différence entre deux termes ayant chacun un ordre de grandeur beaucoup plus important que $[S_0'(l)]_{2p}$. D'autre part si r et l augmentent il est nécessaire d'utiliser des éléments $\langle 0|x^q|0 \rangle$ pour lesquels q est grand (par exemple $r = 6, l = 5 \Leftrightarrow 0 \leq q \leq 16$) et dont la précision numérique est difficilement évaluable. Une étude systématique des erreurs d'arrondi permettrait sans doute de fixer la véritable limite à l'application de la procédure numérique que nous venons de présenter ici.

Conclusion

Nous avons développé une procédure qui permet de calculer des éléments de matrice de vibration diagonaux et non diagonaux dans le cas d'un potentiel de Dunham développé jusqu'à l'ordre six. Ce travail est donc limité au cadre théorique de l'approximation Born-Oppenheimer. L'accord avec les résultats obtenus par une méthode numérique RKR et par la méthode de perturbation classique est excellent. Dans le cas de la molécule CO, nous avons calculé des éléments de matrice de moment dipolaire en accord satisfaisant avec les valeurs expérimentales, en utilisant une fonction $M(x)$ déterminée à partir d'éléments de matrice très précis obtenus par la méthode numérique. Cette comparaison constitue un test de précision de nos résultats et montre que la précision finale est suffisante pour représenter cor-

rectement des mesures d'intensité de bandes infrarouges. Nous avons volontairement limité ce travail au cas d'éléments de matrice de vibration. L'extension de ce formalisme à l'étude de la rotation a été présentée par Tipping dans la réf. 4 et pourrait être développée si l'interprétation des expériences le nécessitait. De même il sera nécessaire d'étendre la relation [8] jusqu'à l'ordre sept dès qu'une valeur significative du coefficient a_7 aura été déterminée expérimentalement.⁴ Cette extension permettra d'utiliser un développement limité à un même nombre de termes (correspondant à quatre puissances successives de γ) pour la plupart des éléments de matrice diagonaux et non diagonaux et d'obtenir ainsi une précision homogène pour l'ensemble des résultats numériques.

Remerciements

Nous ne voulons pas terminer la présentation de cet article sans remercier Messieurs les Professeurs R. H. Tipping et J. Messelyn pour les conseils qu'ils ont bien voulu nous donner à son sujet. Nous remercions également Monsieur le Docteur J. P. Bouanich pour l'aide efficace qu'il nous a apportée lors de la comparaison entre ses résultats numériques et les nôtres.

⁴R. H. Tipping. Communication privée, 1978.

1. R. M. HERMAN et R. F. WALLIS. J. Chem. Phys. **23**, 637 (1954).
2. P. NIAY, P. BERNAGE, C. COQUANT et R. HOUDART. Can. J. Phys. **56**, 727 (1978).
3. R. H. TIPPING and J. F. OGILVIE. J. Mol. Struct. **35**, 1, (1976).
4. R. H. TIPPING. J. Chem. Phys. **59**, 6443 (1973).
5. J. P. BOUANICH. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, **17**, 639 (1977).
6. J. L. DUNHAM. Phys. Rev. **41**, 721 (1932).
7. I. SANDEMAN. Proc. R. Soc. Edinburgh. **60**, 210 (1940).
8. H. W. WOOLLEY. J. Chem. Phys. **37**, 1307 (1962).
9. P. NIAY, P. BERNAGE, C. COQUANT et A. FAYT. Can. J. Phys. **55**, 1829 (1977).
10. J. P. BOUANICH. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, **19**, 381 (1978).
11. R. JACKIW. Phys. Rev. **157**, 1220 (1967).
12. R. H. TIPPING. J. Chem. Phys. **59**, 6433 (1973).
13. S. M. KIRSHNER, R. J. LE ROY, J. F. OGILVIE et R. H. TIPPING. J. Mol. Spectrosc. **65**, 306 (1977).
14. C. CHACKERIAN, Jr., et P. J. VALERO. J. Mol. Spectrosc. **62**, 338 (1976).
15. R. H. TIPPING. A paraître.
16. A. C. AIKEN. Determinants and matrices. Oliver and Boyd, Edinburgh, Scotland, 1956.

Appendice I

Exemple de calcul itératif des éléments de matrice non diagonaux à l'aide des règles de somme ($l = 1$), cas de la molécule CO.

Ordre 0: $p = 0$, $n' = 1$

$$\begin{aligned}\langle 0 \ 1 \ 1 \rangle_0 &= (S_0^0(1))_0 = 8.900680335 \times 10^{-4} \\ (C_{11})_0 \langle 0 \ 1 \ 1 \rangle_0 &= (S_0^1(1))_0 = 1\end{aligned}$$

Résultats

$$\langle 0 \ 1 \ 1 \rangle_0 = 8.900680335 \times 10^{-4}$$

Ordre 2: $p = 1$, $n' = 2$

$$\begin{aligned}\langle 0 \ 1 \ 1 \rangle_2 + \langle 0 \ 1 \ 2 \rangle_2 &= (S_0^0(1))_2 - (\langle 0|x|0 \rangle^2)_2 = 8.02032733 \times 10^{-6} \\ (C_{11})_0 \langle 0 \ 1 \ 1 \rangle_2 + (C_{12})_0 \langle 0 \ 1 \ 2 \rangle_2 &= (S_0^1(1))_2 - (C_{11})_2 \langle 0 \ 1 \ 1 \rangle_0 = 1.224842509 \times 10^{-9}\end{aligned}$$

Résultats

$$\begin{aligned}\langle 0 \ 1 \ 1 \rangle_2 &= 5.138723025 \times 10^{-6} \\ \langle 0 \ 1 \ 2 \rangle_2 &= 2.881604305 \times 10^{-6}\end{aligned}$$

Ordre 4: $p = 2$, $n' = 3$

$$\begin{aligned}\langle 0 \ 1 \ 1 \rangle_4 + \langle 0 \ 1 \ 2 \rangle_4 + \langle 0 \ 1 \ 3 \rangle_4 &= (S_0^0(1))_4 - (\langle 0|x|0 \rangle^2)_4 = 6.4021112 \times 10^{-8} \\ (C_{11})_0 \langle 0 \ 1 \ 1 \rangle_4 + (C_{12})_0 \langle 0 \ 1 \ 2 \rangle_4 + (C_{13})_0 \langle 0 \ 1 \ 3 \rangle_4 &= (S_0^1(1))_4 - (C_{11})_4 \langle 0 \ 1 \ 1 \rangle_0 - (C_{11})_2 \langle 0 \ 1 \ 1 \rangle_2 \\ &\quad - (C_{12})_2 \langle 0 \ 1 \ 2 \rangle_2 = 1.745417527 \times 10^{-4} \\ [(C_{11})_0]^2 \langle 0 \ 1 \ 1 \rangle_4 + [(C_{12})_0]^2 \langle 0 \ 1 \ 2 \rangle_4 + [(C_{13})_0]^2 \langle 0 \ 1 \ 3 \rangle_4 &= (S_0^2(1))_4 - \{[(C_{11})_2]^2 + 2(C_{11})_0(C_{11})_4\} \\ &\quad \times \langle 0 \ 1 \ 1 \rangle_0 - 2(C_{11})_0(C_{11})_2 \langle 0 \ 1 \ 1 \rangle_2 - 2(C_{12})_0(C_{12})_2 \langle 0 \ 1 \ 2 \rangle_2\} = 0.492927963\end{aligned}$$

Résultats

$$\begin{aligned}\langle 0 \ 1 \ 1 \rangle_4 &= -1.067777356 \times 10^{-9} \\ \langle 0 \ 1 \ 2 \rangle_4 &= 3.88448562 \times 10^{-8} \\ \langle 0 \ 1 \ 3 \rangle_4 &= 2.624403323 \times 10^{-8}\end{aligned}$$

Ordre 6: $p = 3$, $n' = 4$

$$\begin{aligned}\langle 0 \ 1 \ 1 \rangle_6 + \langle 0 \ 1 \ 2 \rangle_6 + \langle 0 \ 1 \ 3 \rangle_6 + \langle 0 \ 1 \ 4 \rangle_6 &= (S_0^0(1))_6 - (\langle 0|x|0 \rangle^2)_6 = 4.627509 \times 10^{-10} \\ (C_{11})_0 \langle 0 \ 1 \ 1 \rangle_6 + (C_{12})_0 \langle 0 \ 1 \ 2 \rangle_6 + (C_{13})_0 \langle 0 \ 1 \ 3 \rangle_6 + (C_{14})_0 \langle 0 \ 1 \ 4 \rangle_6 &= (S_0^1(1))_6 - \{(C_{11})_6 \langle 0 \ 1 \ 1 \rangle_0 \\ &\quad + (C_{11})_4 \langle 0 \ 1 \ 1 \rangle_2 + (C_{11})_2 \langle 0 \ 1 \ 1 \rangle_4 + (C_{12})_2 \langle 0 \ 1 \ 2 \rangle_4 + (C_{12})_4 \langle 0 \ 1 \ 2 \rangle_2 + (C_{13})_2 \langle 0 \ 1 \ 3 \rangle_4\} \\ &= 3.3111013 \times 10^{-6}\end{aligned}$$

$$[(C_{11})_0]^2 \langle 011 \rangle_6 + [(C_{12})_0]^2 \langle 012 \rangle_6 + [(C_{13})_0]^2 \langle 013 \rangle_6 + [(C_{14})_0]^2 \langle 014 \rangle_6 = (S_0^2(1))_6 \\ - \{2(C_{11})_0(C_{11})_2 \langle 011 \rangle_4 + [(C_{11})_2]^2 \langle 011 \rangle_2 + 2(C_{11})_0(C_{11})_4 \langle 011 \rangle_2 + 2[(C_{11})_2(C_{11})_4 \\ + (C_{11})_0(C_{11})_6] \langle 011 \rangle_0 + 2(C_{12})_0(C_{12})_2 \langle 012 \rangle_4 + [(C_{12})_2]^2 + 2(C_{12})_0(C_{12})_4] \\ \times \langle 012 \rangle_2 + 2(C_{13})_0(C_{13})_2 \langle 013 \rangle_4\} = 1.471681393 \times 10^{-2}$$

$$[(C_{11})_0]^3 \langle 011 \rangle_6 + [(C_{12})_0]^3 \langle 012 \rangle_6 + [(C_{13})_0]^3 \langle 013 \rangle_6 + [(C_{14})_0]^3 \langle 014 \rangle_6 = (S_0^3(1))_6 \\ - \{3[(C_{11})_0]^2(C_{11})_2 \langle 011 \rangle_4 + 3(C_{11})_0[(C_{11})_2]^2 + (C_{11})_0(C_{11})_4 \langle 011 \rangle_2 - [(C_{11})_2]^3 \\ + 3[(C_{11})_0]^2(C_{11})_6 + 6(C_{11})_0(C_{11})_2(C_{11})_4 \langle 011 \rangle_0 - 3[(C_{12})_0]^2(C_{12})_2 \langle 012 \rangle_4 \\ - 3(C_{12})_0[(C_{12})_2]^2 + (C_{12})_0(C_{12})_4 \langle 012 \rangle_2 - 3[(C_{13})_0]^2(C_{13})_2 \langle 013 \rangle_4\} = 60.71614113$$

Résultats

$$\begin{aligned} \langle 011 \rangle_6 &= -5.667995272 \times 10^{-10} \\ \langle 012 \rangle_6 &= -8.4795858 \times 10^{-12} \\ \langle 013 \rangle_6 &= 6.212559656 \times 10^{-10} \\ \langle 014 \rangle_6 &= 4.167740476 \times 10^{-10} \end{aligned}$$

ELEMENTS DE MATRICE DIAGONAUX EN J. $\langle v, J | x^L | v', J \rangle$

Nous avons montré dans la section précédente de ce chapitre comment l'utilisation des coefficients de Dunham dépendant de J permettait d'introduire sans calculs compliqués l'influence de la rotation (relation (28)). Les expressions obtenues à l'aide des relations de commutation et des règles de Somme peuvent donc à priori être généralisées simplement si un potentiel $V(x(J))$ est introduit dans l'équation de Schrödinger (30). Bien que cette façon de procéder conduise à des résultats satisfaisants [3], nous estimons toutefois qu'elle présente quelques inconvénients. En effet, des termes d'ordre supérieur à ceux retenus dans le calcul de perturbation peuvent, à tort, être pris

en compte lors d'une application numérique, si l'on ne prend pas la précaution de fixer l'ordre de développement de chaque coefficient a_i en fonction de la puissance à laquelle il intervient dans l'expression analytique d'un élément de matrice. Pour éviter cette source possible d'inexactitudes, nous avons préféré transformer l'équation (41) en une relation (42) ($\beta = \beta'$)

$$(42) \quad \left(\frac{E(v', J) - E(v, J)}{Be} \right)^2 \langle v, J | x^\ell | v', J \rangle = - 2\ell(\ell-1) \left\{ \frac{E(v', J) + E(v, J)}{Ee} \right\} \langle v, J | x^{\ell-2} | v', J \rangle + \frac{4\ell(\ell-1)}{Be} \langle v, J | V(x) x^{\ell-2} | v', J \rangle + \frac{2\ell}{Be} \langle v, J | x^{\ell-1} \frac{\partial V(x)}{\partial x} | v', J \rangle - \ell(\ell-1)(\ell-2)(\ell-3) \langle v, J | x^{\ell-4} | v', J \rangle + \frac{4\ell(\ell-1)}{Be} \langle v, J | U^r(x) x^{\ell-2} | v', J \rangle + \frac{2\ell}{Be} \langle v, J | x^{\ell-1} \frac{\partial U^r(x)}{\partial x} | v', J \rangle$$

Dans (42) $U^r(x)$ désigne l'énergie de rotation.

$$(43) \quad \frac{U^r(x)}{Be} = \frac{J(J+1)}{(1+x)^2} = \beta(1 + b_1 x + b_2 x^2 + b_3 x^3 + \dots + b_n x^n + \dots)$$

La relation (42) se transforme en l'équation (44) qui sert d'équation fondamentale pour commencer le calcul.

$$(44) \quad \langle v, J | x^\ell \left\{ \left[\ell^2 - \left(\frac{E(v', J) - E(v, J)}{2 Be} \right)^2 \gamma^2 \right] + \frac{\ell(2\ell+1)}{2} a_1 x + \frac{\ell(2\ell+2)}{2} a_2 x^2 + \dots + \frac{\ell(2\ell+n)}{2} a_n x^n + \dots \right\} | v', J \rangle = \ell(\ell-1) \gamma^2 \times \left\{ \frac{E(v', J) + E(v, J)}{2 Be} \right\} \langle v, J | x^{\ell-2} | v', J \rangle + \frac{\ell(\ell-1)(\ell-2)(\ell-3)}{4} \gamma^2 \langle v, J | x^{\ell-4} | v', J \rangle - \beta \gamma^2 \langle v, J | x^{\ell-2} \left\{ \ell(\ell-1) + \frac{\ell(2\ell-1)}{2} b_1 x + \ell^2 b_2 x^2 + \dots + \frac{\ell(2\ell+n-2)}{2} b_n x^n + \dots \right\} | v', J \rangle$$

Si nous introduisons progressivement les coefficients a_i du potentiel de Dunham et les coefficients b_j de l'énergie $U^r(x)$ en ne retenant que les termes d'ordre inférieur ou égal à k au $(k+1)$ ème pas de l'itération, nous transformons la relation (44) en une relation de récurrence (45) qui s'applique aux éléments de matrice $\langle v, J | x^\ell | v', J \rangle$

à condition que l'inégalité stricte $\ell > |v' - v|$ soit vérifiée.

La relation (45) a été obtenue après 5 itérations.

$$\begin{aligned}
 (45) \quad & \underline{\langle v, J | x^\ell | v', J \rangle} = \underline{\langle v, J | x^{\ell-1} | v', J \rangle} > \left\{ \frac{\ell(\ell+1)\gamma}{A(\ell)A(\ell+1)} \right\} \left\{ \frac{\ell(2\ell+1)}{2} (v + v' \right. \\
 & + 1) a_1 + {}^1X(\ell-1) + \gamma [a_1^3 C_{111}(\ell-1) + a_1 a_2 C_{12}(\ell-1) + a_3 C_3(\ell-1) \\
 & + {}^3X(\ell-1)] + \gamma^2 [a_1^5 C_{11111}(\ell-1) + a_1^3 a_2 C_{1112}(\ell-1) + a_1^2 a_3 C_{113}(\ell-1) \\
 & + a_1 a_4 C_{14}(\ell-1) + a_1 a_2^2 C_{122}(\ell-1) + a_2 a_3 C_{23}(\ell-1) + a_5 C_5(\ell-1) \\
 & + {}^5X(\ell-1)] \left. \right\} + \underline{\langle v, J | x^{\ell-2} | v', J \rangle} \left\{ \frac{\ell(\ell-1)\gamma}{A(\ell)} \right\} \left\{ (v + v' + 1) + \right. \\
 & \gamma [a_1^2 C_{11}(\ell-2) + a_2 C_2(\ell-2) + {}^2X(\ell-2)] + \gamma^2 [a_1^4 C_{1111}(\ell-2) \\
 & + a_1^2 a_2 C_{112}(\ell-2) + a_1 a_3 C_{13}(\ell-2) + a_2^2 C_{22}(\ell-2) + a_4 C_4(\ell-2) \\
 & + {}^4X(\ell-2)] \left. \right\} + \underline{\langle v, J | x^{\ell-3} | v', J \rangle} \left\{ - \frac{\ell(\ell-1)(\ell-2)(\ell+1) \gamma^2}{4 A(\ell) A(\ell+1)} \right\} \left\{ \frac{\ell(2\ell+1)}{2} a_1 \right. \\
 & + \gamma [a_1^3 C_{111}(\ell-3) + a_1 a_2 C_{12}(\ell-3) + a_3 C_3(\ell-3) + {}^3X(\ell-3)] + \gamma^2 [\\
 & a_1^5 C_{11111}(\ell-3) + a_1^3 a_2 C_{1112}(\ell-3) + a_1^2 a_3 C_{113}(\ell-3) + a_1 a_4 C_{14}(\ell-3) + \\
 & a_1 a_2^2 C_{122}(\ell-3) + a_2 a_3 C_{23}(\ell-3) + a_5 C_5(\ell-3) + {}^5X(\ell-3)] \left. \right\} \\
 & + \underline{\langle v, J | x^{\ell-4} | v', J \rangle} \left\{ \frac{\ell(\ell-1)(\ell-2)(\ell-3)}{4 A(\ell)} \gamma^2 \right\} \left\{ 1 + \gamma [a_1^2 C_{11}(\ell-4) + \right. \\
 & a_2 C_2(\ell-4) + {}^2X(\ell-4)] + \gamma^2 [a_1^4 C_{1111}(\ell-4) + a_1^2 a_2 C_{112}(\ell-4) + a_1 a_3 \\
 & C_{13}(\ell-4) + a_2^2 C_{22}(\ell-4) + a_4 C_4(\ell-4) + {}^4X(\ell-4)] \left. \right\}
 \end{aligned}$$

Les expressions analytiques des coefficients "de rotation"

${}^1X(\ell-1)$, ${}^2X(\ell-2)$, ${}^2X(\ell-4)$, ${}^3X(\ell-1)$, ${}^3X(\ell-3)$, ${}^4X(\ell-2)$, ${}^4X(\ell-4)$,

${}^5X(\ell-1)$ et ${}^5X(\ell-3)$ sont rassemblées dans l'appendice III de ce chapitre.

La relation (45) a été exploitée selon une procédure numérique identique à celle que nous avons décrite dans la référence [11] et nous a permis de calculer (sans données initiales) des éléments de matrice diagonaux en nombre quantique de vibration v et de rotation J . Si nous associons les résultats des références [11] et [24] à ceux qui se déduisent de la relation de récurrence (45), nous pouvons donc déterminer numériquement des éléments de matrice $\langle v, J | x^L | v, J \rangle$ ($\forall L$, $\forall v \leq 5$, $\forall J \leq 4 J_{\max}$) développés à l'ordre sept dans le potentiel de Dunham et à l'ordre cinq pour l'énergie de rotation. A notre connaissance, aucune publication ne développe le calcul analytique aussi loin dans la théorie des perturbations.

Afin de juger de l'exactitude de la méthode itérative, nous avons comparé les éléments de matrice $\langle 0, J | x^L | 0, J \rangle$ de la molécule CO (ordre 6 en vibration, ordre 5 en rotation) à ceux qui ont été calculés par une méthode numérique R.K.R. très précise [25]. Les éléments $\langle 0, J | x^L | 0, J \rangle$ déterminés pour cinq valeurs de J (J varie de 1 à 5) sont rassemblés dans le tableau II (les valeurs numériques des coefficients a_i et γ du potentiel de Dunham ont été obtenues dans la référence [26]). La comparaison directe entre la méthode analytique et numérique (les valeurs obtenues par la méthode R.K.R. figurent entre parenthèses dans le tableau II) montre que pour ces faibles valeurs de v et J les deux méthodes conduisent à des résultats presque identiques (l'écart relatif reste toujours inférieur à 1.4×10^{-5}). En raison de cette concordance nous n'avons pas jugé utile de développer, pour l'instant, le calcul de perturbation à un ordre supérieur à 5 pour l'énergie de vibration - rotation.

Nous avons d'autre part contrôlé que l'accord numérique entre les éléments de matrice obtenus par cette méthode itérative et ceux publiés récemment par J.P. BOUANICH [8] se trouvait parfaitement réalisé (énergie de rotation développée à l'ordre 4 [8]).

En utilisant la relation (45), nous avons déterminé les valeurs numériques des éléments de matrice $\langle 0, J | x^L | 0, J \rangle$ de la molécule HI pour L variant de 0 à 6 et J prenant successivement les valeurs 1, 5, 10 et 15 ($4 J_{\max} \simeq 14$). Ces valeurs numériques ont été calculées à l'aide des coefficients de Dunham de HI obtenus par le calcul direct (cf. chapitre I) et ont été regroupées dans le Tableau III.

ELEMENTS DE MATRICE NON DIAGONAUX EN J $\langle v, J | x^L | v', J' \rangle$ $J' \neq J$

R.H. TIPPING [2] a suggéré que la relation (41) pouvait être utilisée selon une méthode de perturbation pour calculer des éléments de matrice non diagonaux en nombre quantique J de rotation à partir de l'expression des éléments de matrice diagonaux en J

TABLEAU II

Éléments de matrice de CO (ordre 6 en vibration, ordre 5 en rotation).

	J = 1	J = 2	J = 3	J = 4	J = 5
$\langle 0, J x^0 0, J \rangle$	1	1	1	1	1
$\langle 0, J x^1 0, J \rangle$	3.621927×10^{-3} (3.62194 $\times 10^{-3}$)	3.634719×10^{-3} (3.63473 $\times 10^{-3}$)	3.653907×10^{-3} (3.65391 $\times 10^{-3}$)	3.679492×10^{-3} (3.67949 $\times 10^{-3}$)	3.711475×10^{-3} (3.71147 $\times 10^{-3}$)
$\langle 0, J x^2 0, J \rangle$	9.112859×10^{-4} (9.11286 $\times 10^{-4}$)	9.114078×10^{-4} (9.11408 $\times 10^{-4}$)	9.115915×10^{-4} (9.11592 $\times 10^{-4}$)	9.118376×10^{-4} (9.11838 $\times 10^{-4}$)	9.121470×10^{-4} (9.12147 $\times 10^{-4}$)
$\langle 0, J x^3 0, J \rangle$	1.198031×10^{-5} (1.19804 $\times 10^{-5}$)	1.201574×10^{-5} (1.20158 $\times 10^{-5}$)	1.206890×10^{-5} (1.20689 $\times 10^{-5}$)	1.213980×10^{-5} (1.21398 $\times 10^{-5}$)	1.222846×10^{-5} (1.22285 $\times 10^{-5}$)
$\langle 0, J x^4 0, J \rangle$	2.532422×10^{-6} (2.53242 $\times 10^{-6}$)	2.533198×10^{-6} (2.53320 $\times 10^{-6}$)	2.534366×10^{-6} (2.53437 $\times 10^{-6}$)	2.535929×10^{-6} (2.53593 $\times 10^{-6}$)	2.537894×10^{-6} (2.53790 $\times 10^{-6}$)
$\langle 0, J x^5 0, J \rangle$	6.430942×10^{-8} (6.43103 $\times 10^{-8}$)	6.447621×10^{-8} (6.44771 $\times 10^{-8}$)	6.472653×10^{-8} (6.47273 $\times 10^{-8}$)	6.506051×10^{-8} (6.50612 $\times 10^{-8}$)	6.547835×10^{-8} (6.54789 $\times 10^{-8}$)
$\langle 0, J x^6 0, J \rangle$	1.195854×10^{-8}	1.196463×10^{-8}	1.197379×10^{-8}	1.198605×10^{-8}	1.200144×10^{-8}

Les éléments de matrice figurant entre parenthèses ont été calculés par la méthode numérique R.K.R. (réf. [25])

Les valeurs numériques des coefficients a_i et γ du potentiel de Dunham ont été obtenues dans la référence [26].





TABLEAU III

Eléments de matrice de HI (ordre 5 en vibration et en rotation)

	J = 1	J = 5	J = 10	J = 15
$\langle 0, J x^0 0, J \rangle$	1	1	1	1
$\langle 0, J x^1 0, J \rangle$	1.097967×10^{-2}	1.189452×10^{-2}	1.451517×10^{-2}	1.879305×10^{-2}
$\langle 0, J x^2 0, J \rangle$	3.013962×10^{-3}	3.040968×10^{-3}	3.127624×10^{-3}	3.298787×10^{-3}
$\langle 0, J x^3 0, J \rangle$	1.179496×10^{-4}	1.265588×10^{-4}	1.517553×10^{-4}	1.948276×10^{-4}
$\langle 0, J x^4 0, J \rangle$	2.844684×10^{-5}	2.900799×10^{-5}	3.079744×10^{-5}	3.431917×10^{-5}
$\langle 0, J x^5 0, J \rangle$	2.082088×10^{-6}	2.223769×10^{-6}	2.647893×10^{-6}	3.406605×10^{-6}
$\langle 0, J x^6 0, J \rangle$	4.683907×10^{-7}	4.829307×10^{-7}	5.291867×10^{-7}	6.202899×10^{-7}

$\langle v, J | x^k | v', J \rangle$. Un exemple simple permet d'illustrer la démarche que requiert la mise en pratique de la suggestion de R.H. TIPPING [2].

Nous établissons tout d'abord à l'ordre zéro l'équation de définition (46) du terme de correction Δ^1 entre les éléments $\langle v, J | x^k | v', J' \rangle$ et $\langle v, J | x^k | v', J \rangle$

$$\begin{aligned}
 (46) \quad \Delta^1 &= \langle v, J | x^k | v', J' \rangle - \langle v, J | x^k | v', J \rangle \\
 &= \frac{\gamma^2}{4\ell^2 - \left[\frac{(E(v', J) - E(v, J))\gamma}{Be} \right]^2} \left\{ \frac{(E(v', J') - E(v', J))^2}{Be} \times \right. \\
 &\quad \left. \langle v, J | x^k | v', J' \rangle + 2 \frac{(E(v', J') - E(v', J))(E(v', J) - E(v, J))}{Be^2} \langle v, J | x^k | v', J' \rangle \right. \\
 &\quad \left. + 2\ell(\ell-1) \frac{(E(v', J') - E(v', J))}{Be} \langle v, J | x^{k-2} | v', J' \rangle \right. \\
 &\quad \left. - 2\ell(\beta' - \beta) \langle v, J | \frac{(\ell-1)x^{k-2}}{(1+x)^2} - \frac{x^{k-1}}{(1+x)^3} | v', J' \rangle \right. \\
 &\quad \left. - (\beta' - \beta) \frac{(E(v', J') - E(v, J))}{Be} \langle v, J | \frac{x^k}{(1+x)^2} + \ell g(x) | v', J' \rangle \right. \\
 &\quad \left. + \ell(\beta' - \beta)^2 \langle v, J | \frac{g(x)}{(1+x)^2} | v', J' \rangle \right\}
 \end{aligned}$$

La valeur de la correction Δ^1 peut alors être déterminée d'une manière approchée en assimilant dans l'équation (46), les éléments $\langle v, J | x^k | v', J' \rangle$ aux éléments diagonaux en J $\langle v, J | x^k | v', J \rangle$ dont l'expression analytique est connue [2]. A titre d'exemple, proposons-nous de déterminer Δ^1 afin d'estimer la correction qu'il faut appliquer à l'élément de matrice $\langle v, J | x | v, J+1 \rangle$. Dans ce cas l'expression (46) se simplifie sous la forme (47)

$$(47) \quad \Delta^1 = \frac{\gamma^2}{2} (\beta' - \beta)$$

$$\langle v, J | x | v, J+1 \rangle = -\frac{3}{2} a_1 \gamma \left(v + \frac{1}{2} \right) + \gamma^2 (J+1)^2$$

Le calcul peut être étendu à des ordres plus élevés dans la théorie des perturbations si l'on introduit progressivement dans l'équation (41) les termes du potentiel de Dunham et de l'énergie de rotation $U^r(x)$. Cette méthode itérative conduit rapidement à des expressions analytiques très compliquées ; aussi ne l'avons-nous pas développée ici, en raison de la simplicité formelle plus grande des autres méthodes de perturbation (par exemple celle utilisée pour établir la relation (35)).

III. Application à la détermination de la fonction moment dipolaire des hydracides.

Position du problème.

Les valeurs numériques des éléments de matrice $\langle v, J | x^k | v', J' \rangle$ permettent d'exploiter de nombreuses données théoriques et expérimentales pour lesquelles les propriétés physiques des molécules diatomiques peuvent être représentées par des fonctions $X(x)$ de la distance internucléaire relative x . (Nous supposons bien sûr que $X(x)$ est développable en série de Taylor).

En suivant notre motivation initiale, nous avons utilisé les résultats qui se déduisent de la méthode itérative pour déterminer la fonction moment dipolaire $M(x)$ des hydracides HX ($X = F, Cl, Br, I$) par la méthode de l'approximation polynomiale [27] : $M(x)$ peut être développée en série de Taylor au voisinage de la position d'équilibre $x = 0$

$$(48) \quad M(x) = \langle n | (\sum_i e_i z_i) | n \rangle \quad (|n\rangle \text{ fonction d'onde électronique, } e_i \text{ charge de la } i^{\text{ème}} \text{ particule})$$

$$M(x) = \sum_{j=0}^{\infty} M_j x^j$$

Si les intensités de n bandes de vibration-rotation ont été mesurées, la série (48) peut être tronquée à n termes. La détermination de n coefficients M_j à partir de n données infrarouges $M(0, v')$ se fait par simple inversion d'un système linéaire de n équations à n inconnues M_j , à la condition toutefois que les signes des éléments de matrice "sans rotation" $M(0, v')$ soient connus (système (49)).

$$(49) \mathcal{M}(0, v') = \langle 0 | \sum_{j=1}^n M_j x^j | v' \rangle \quad (v' \text{ variant de } 1 \text{ à } n)$$

Cette difficulté se résout simplement si l'on remarque que l'ordre de grandeur des premiers coefficients M_j du développement en série de $M(x)$ peut être calculé à partir des valeurs numériques expérimentales des coefficients Cov' d'HERMAN et WALLIS [28] [3] [10]. Les valeurs approchées des coefficients M_j permettent alors de déterminer les signes des éléments $\mathcal{M}(0, v')$. Notons d'autre part que nous n'utilisons pas dans le système d'équations (49) les mesures d'intensité infrarouge relatives aux "bandes chaudes", car l'ordre de grandeur d'un élément de matrice $\langle 0, 0 | x^k | v, 0 \rangle$ n'est pas très différent de celui de l'élément $\langle 1, 0 | x^k | v+1, 0 \rangle$. Il nous semble donc inopportun d'introduire dans le même système linéaire les données infrarouges $\mathcal{M}(0, v)$ et $\mathcal{M}(1, v+1)$, si nous voulons conserver la précision numérique initiale lors de l'inversion du système (49) [9].

Application au cas des hydracides.

Les valeurs expérimentales des éléments de matrice du moment dipolaire des hydracides ont été rassemblées avec leurs incertitudes dans le tableau IV. Nous avons réuni dans le tableau V les valeurs numériques des éléments de matrice $\langle 0, 0 | x^k | v, 0 \rangle$ des molécules HX (v varie de 0 à 5 et k de 0 à 9) : ces valeurs ont été déterminées à l'ordre six par la méthode itérative à l'aide des valeurs numériques des coefficients de Dunham a_i et γ publiées dans le chapitre I. Les valeurs des éléments de matrice initiaux pour lesquels k est inférieur ou égal à $|v' - v|$ ont été déterminées à partir des résultats des réf. [3] [4] et [11]. Nous pouvons difficilement évaluer la précision absolue des éléments $\langle 0, 0 | x^k | v, 0 \rangle$, puisque nous ne connaissons pas l'influence des termes négligés dans le potentiel de Dunham (erreur de troncature). L'erreur d'origine statistique peut cependant être estimée à l'aide de la matrice de variance - covariance des a_i [11] ; l'incertitude relative s'avère inférieure à 5×10^{-5} pour la plupart des éléments.

Les coefficients du développement en série de la fonction moment dipolaire $M(x)$ des hydracides ont été déterminés numériquement par la résolution du système (49) et ont été rassemblés dans le tableau VI.



TABLEAU IV

VALEURS EXPERIMENTALES DES ELEMENTS DE MATRICE DU MOMENT DIPOLAIRE DES HYDRACIDES (EN DEBYE).

Band	HF	Hcl	HBr	HI
0-0	$1.826526 \pm 7 \times 10^{-6}$ [a]	$1.10847 \pm 5 \times 10^{-4}$ [f]	$0.82657 \pm 1 \times 10^{-5}$ [j]	$0.44775 \pm 5 \times 10^{-5}$ [m]
0-1	$9.850 \times 10^{-2} \pm 3 \times 10^{-3}$ [b]	$7.12 \times 10^{-2} \pm 2.1 \times 10^{-3}$ [g]	$3.674 \times 10^{-2} \pm 1.4 \times 10^{-4}$ [k]	$-3.9798 \times 10^{-3} \pm 1.4 \times 10^{-5}$ [n]
0-2	$-1.253 \times 10^{-2} \pm 4 \times 10^{-4}$ [c]	$-7.75 \times 10^{-3} \pm 2.3 \times 10^{-4}$ [g]	$-2.727 \times 10^{-3} \pm 4 \times 10^{-5}$ [l]	$1.784 \times 10^{-3} \pm 1.4 \times 10^{-5}$ [o]
0-3	$1.628 \times 10^{-3} \pm 5 \times 10^{-5}$ [d]	$5.15 \times 10^{-4} \pm 5.2 \times 10^{-5}$ [h]	$-3.542 \times 10^{-4} \pm 1.5 \times 10^{-6}$ [l]	$-1.112 \times 10^{-3} \pm 9 \times 10^{-6}$ [o]
0-4	$-3.48 \times 10^{-4} \pm 1.3 \times 10^{-5}$ [e]	[i]	$2.194 \times 10^{-4} \pm 3 \times 10^{-7}$ [l]	$3.954 \times 10^{-4} \pm 3 \times 10^{-6}$ [p]
0-5	$8.79 \times 10^{-5} \pm 5.4 \times 10^{-6}$ [e]	[i]	$-7.6 \times 10^{-5} \pm 1 \times 10^{-6}$ [l]	$-1.36 \times 10^{-4} \pm 1.2 \times 10^{-5}$ [p]
0-6		[i]		
0-7		[i]		

[a] from reference [29]

[b] from reference [30]

[c] from reference [31]

[d] from reference [32]

[e] from reference [33]

[f] from reference [34]

[g] from reference [35]

[h] from reference [36]

[i] M.B. Zughul (to be published)

[j] from reference [37]

[k] from reference [38]

[l] from reference [39]

[m] from reference [40]

[n] from reference [41]

[o] from reference [42]

[p] from reference [10]

TABLEAU V

ELEMENTS DE MATRICE DES HYDRACIDES $\langle 0 | x^2 | v \rangle$

H I

$\begin{matrix} \backslash \\ v \\ / \end{matrix}$	0	1	2	3	4	5
0	.1000000E+01	.0000000E+00	.0000000E+00	.0000000E+00	.0000000E+00	.0000000E+00
1	.1091437E-01	.5353121E-01	-.5188637E-02	.8460691E-03	-.1839173E-03	.4839120E-04
2	.3012378E-02	.1963499E-02	.3818679E-02	-.9219498E-03	.2383129E-03	-.6950238E-04
3	.1173385E-03	.5270545E-03	.2604487E-03	.2976112E-03	-.1326747E-03	.4960079E-04
4	.2842251E-04	.4073049E-04	.8435061E-04	.2854339E-04	.2262293E-04	-.1731494E-04
5	.2072093E-05	.9104622E-05	.1006659E-04	.1275351E-04	.2162477E-05	.1568088E-05
6	.4682697E-06	.1067828E-05	.2434665E-05	.2101054E-05	.1767840E-05	-.4827016E-07
7	.5112430E-07	.2304048E-06	.3900993E-06	.5861619E-06	.3809192E-06	.2093208E-06
8	.1130188E-07	.3534872E-07	.9028244E-07	.1193878E-06	.1278052E-06	.5762217E-07
9	.1631260E-08	.7780934E-08	.1734753E-07	.3095710E-07	.3213760E-07	.2468319E-07

ELEMENTS DE MATRICE DES HYDRACIDES $\langle 0 | x^2 | v \rangle$

HBr

$\begin{matrix} \backslash \\ v \\ / \end{matrix}$	0	1	2	3	4	5
0	.1000000E+01	.0000000E+00	.0000000E+00	.0000000E+00	.0000000E+00	.0000000E+00
1	.1180536E-01	.5696088E-01	-.5586286E-02	.9347201E-03	-.2081304E-03	.5637438E-04
2	.3416027E-02	.2257063E-02	.4315675E-02	-.1051357E-02	.2770888E-03	-.8223642E-04
3	.1437345E-03	.6370033E-03	.3178694E-03	.3564342E-03	-.1599681E-03	.6071598E-04
4	.3657640E-04	.5305549E-04	.1084862E-03	.3695343E-04	.2867314E-04	-.2205692E-04
5	.2875058E-05	.1250460E-04	.1393184E-04	.1742070E-04	.2974695E-05	.2111992E-05
6	.6842377E-06	.1576719E-05	.3362234E-05	.3085988E-05	.2560355E-05	-.6344360E-07
7	.9037008E-07	.3596271E-06	.6125130E-06	.9118242E-06	.5930015E-06	.3214352E-06
8	.1875658E-07	.5918750E-07	.1502047E-06	.1991328E-06	.2109730E-06	.9496902E-07
9	.2906415E-08	.1379957E-07	.3091647E-07	.5478436E-07	.5686738E-07	.4317397E-07

Les coefficients a_i ont été obtenus dans la référence [27].

- 145 -
TABLEAU V (suite 1)

ELEMENTS DE MATRICE DES HYDRACIDES $\langle 0 | x^k | v \rangle$

HCl

$\begin{matrix} l \\ \backslash \\ v \end{matrix}$	0	1	2	3	4	5
0	.1000000E+01	.0000000E+00	.0000000E+00	.0000000E+00	.0000000E+00	.0000000E+00
1	.1269099E-01	.5997416E-01	-.5991860E-02	.1027150E-02	-.2348162E-03	.6523176E-04
2	.3794971E-02	.2553603E-02	.4771961E-02	-.1182909E-02	.3183761E-03	-.9686001E-04
3	.1714175E-03	.7473059E-03	.3779345E-03	.4119314E-03	-.1882254E-03	.7279750E-04
4	.4520340E-04	.6667782E-04	.1341691E-03	.4603003E-04	.3437079E-04	-.2704338E-04
5	.3805950E-05	.1636292E-04	.1843322E-04	.2264236E-04	.3849633E-05	.2599164E-05
6	.9418286E-06	.2202743E-05	.4926842E-05	.4290744E-05	.3481608E-05	-.9656187E-07
7	.1181709E-06	.5251492E-06	.9023994E-06	.1329350E-05	.8638126E-06	.4539373E-06
8	.2877737E-07	.9198011E-07	.2321807E-06	.3089543E-06	.3212925E-06	.1441052E-06
9	.4749608E-08	.2248787E-07	.5074525E-07	.8941471E-07	.9272215E-07	.6920468E-07

ELEMENTS DE MATRICE DES HYDRACIDES $\langle 0 | x^k | v \rangle$

H F

$\begin{matrix} l \\ \backslash \\ v \end{matrix}$	0	1	2	3	4	5
0	.1000000E+01	.0000000E+00	.0000000E+00	.0000000E+00	.0000000E+00	.0000000E+00
1	.1724159E-01	.7179160E-01	-.8076813E-02	.1583115E-02	-.4142696E-03	.1310959E-03
2	.5519236E-02	.4150260E-02	.6709954E-02	-.1869723E-02	.5700905E-03	-.1964011E-03
3	.3356824E-03	.1329613E-02	.7270037E-03	.6542675E-03	-.3409699E-03	.1490090E-03
4	.9657269E-04	.1578151E-03	.2885982E-03	.1019544E-03	.5712458E-04	-.5438910E-04
5	.1079257E-04	.4358837E-04	.5241204E-04	.5751431E-04	.8891002E-05	.3932712E-05
6	.2980479E-05	.7634367E-05	.1617174E-04	.1445658E-04	.1003779E-04	-.6922537E-06
7	.4876784E-06	.2100762E-05	.3805873E-05	.5277774E-05	.3361858E-05	.1367098E-05
8	.1356177E-06	.4690282E-06	.1157623E-05	.1570346E-05	.1513970E-05	.6115263E-06
9	.2866438E-07	.1350992E-06	.3182564E-06	.5464145E-06	.5595382E-06	.3679523E-06

Les coefficients a_i ont été obtenus dans la référence [27] .

TABLEAU VI
COEFFICIENTS DU DEVELOPPEMENT EN SERIE DE LA FONCTION MOMENT DIPOLAIRE DES HYDRACIDES (en Debye)

Coeff.	HF	HCl	HBr	HI
M ₀	1.803197 ± 7 × 10 ⁻⁶	1.0933 ± 5 × 10 ⁻⁴	0.81797 ± 1 × 10 ⁻⁵	0.44727 ± 5 × 10 ⁻⁵
M ₁	1.3939 ± 3.9 × 10 ⁻²	1.2071 ± 3.3 × 10 ⁻²	6.5057 × 10 ⁻¹ ± 2.4 × 10 ⁻³	-7.3326 × 10 ⁻² ± 3.2 × 10 ⁻⁴
M ₂	-6.192 × 10 ⁻² ± 5.8 × 10 ⁻²	2.527 × 10 ⁻² ± 5.4 × 10 ⁻²	3.465 × 10 ⁻¹ ± 7.3 × 10 ⁻³	5.024 × 10 ⁻¹ ± 3.6 × 10 ⁻³
M ₃	-8.917 × 10 ⁻¹ ± 9.9 × 10 ⁻²	-1.6872 ± 0 15	-1.704 ± 1.7 × 10 ⁻²	-1.9765 ± 1.8 × 10 ⁻²
M ₄	-5.45 × 10 ⁻¹ ± 1.6 × 10 ⁻¹		-6.838 × 10 ⁻¹ ± 4.5 × 10 ⁻²	-1.555 × 10 ⁻² * ± 7.2 × 10 ⁻²
M ₅	-9.65 × 10 ⁻¹ ± 7 × 10 ⁻¹		1.99 ± 1.8 × 10 ⁻¹	1.47 × 10 ⁻¹ * ± 0.56

- The quoted uncertainties are one standard deviation. The other errors are not taken into account.

* Statistically not significant.



Ce tableau appelle les commentaires suivants : l'incertitude sur les coefficients M_j (égale à un écart - type dans le tableau VI) a été évaluée en tenant compte des erreurs expérimentales sur les éléments $M_0(0,v)$ et en négligeant les autres sources d'erreur. Les coefficients M_4 et M_5 du moment dipolaire de HI se révèlent statistiquement non-significatifs*. Ce résultat diffère notablement de celui que nous avons publié dans la référence [10] et s'explique par le fait que l'ordre de grandeur de M_4 et M_5 se trouve modifié par l'introduction dans ce calcul d'éléments de matrice plus précis que précédemment**. Cette constatation souligne l'importance de la mesure des nombres d'ondes des raies dans l'exploitation des mesures d'intensité. En raison de la sensibilité du système d'équations linéaires (49) à de légères variations numériques de ses coefficients ($\leq 10\%$ dans le cas de HI), il s'avère indispensable de déterminer avec la plus grande précision possible les coefficients de Dunham de la molécule et donc d'effectuer des mesures sur le plus grand nombre possible de transitions.

Exemples d'utilisation des coefficients M_j (cas des molécules HX)

Comme nous l'avons signalé dans le chapitre I, nous avons utilisé les valeurs numériques réunies dans le tableau VI pour déterminer les intensités des raies d'absorption des molécules DX et TX ($X = F, Cl, Br, I$) pour lesquelles il existe très peu de données expérimentales [27].

Dans le calcul pratique, nous avons supposé que les coefficients M_i restaient invariants par substitution isotopique (cette approximation semble légitime en raison de la précision moyenne ($\approx 1/100$) des éléments de matrice $M_0(0,v')$), ce qui nous a permis de déterminer les éléments de matrice du moment dipolaire "sans rotation" pour toutes les variétés isotopiques DX et TX. Nous avons calculé d'une manière approchée les coefficients d'HERMAN - WALLIS des différentes bandes $v' \neq 0$ en supposant que la loi de variation isotopique était linéaire en γ pour le terme Cov' et quadratique pour Dov' . (Les valeurs numériques des

* Dans le cas de HI le nombre de coefficients M_i significatifs est donc inférieur à n (cf. chapitre I).

** Le coefficient de Dunham a_0 n'était alors pas significatif et seul l'ordre de grandeur des éléments $\langle 0,0|x^k|5,0 \rangle$ avait pu être évalué.

coefficients Cov' et Dov' sont des données expérimentales pour les hydracides HX , ($X = F, Br, I$, v' varie de 1 à 5 ; $X = Cl$, v' varie de 1 à 3)) . Nous avons alors appliqué successivement les relations [3] et [17] de la référence [10] (cf. chapitre I où cet article est reproduit intégralement) pour déterminer l'intensité $S_0(o \rightarrow v', m)$ des raies de vibration - rotation des molécules DX et TX .

Nous avons représenté sur la figure 1 les courbes représentatives des moments dipolaires $M(R)$ des hydracides en fonction de R , en prenant garde à ne pas les extrapoler ^{*} au-delà de la valeur de $R = 2R_e$ à partir de laquelle le potentiel de Dunham diverge. L'aspect du graphe de $M(R)$ pour HI est différent de celui des autres hydracides puisque le maximum de la fonction semble être situé à une distance internucléaire R_e inférieure à R_e (L'existence d'un maximum se déduit du comportement asymptotique de $M(R)$; $M(R) \rightarrow 0$ quand R tend vers zéro et l'infini). Ce comportement prévu théoriquement a été commenté dans la référence [10].

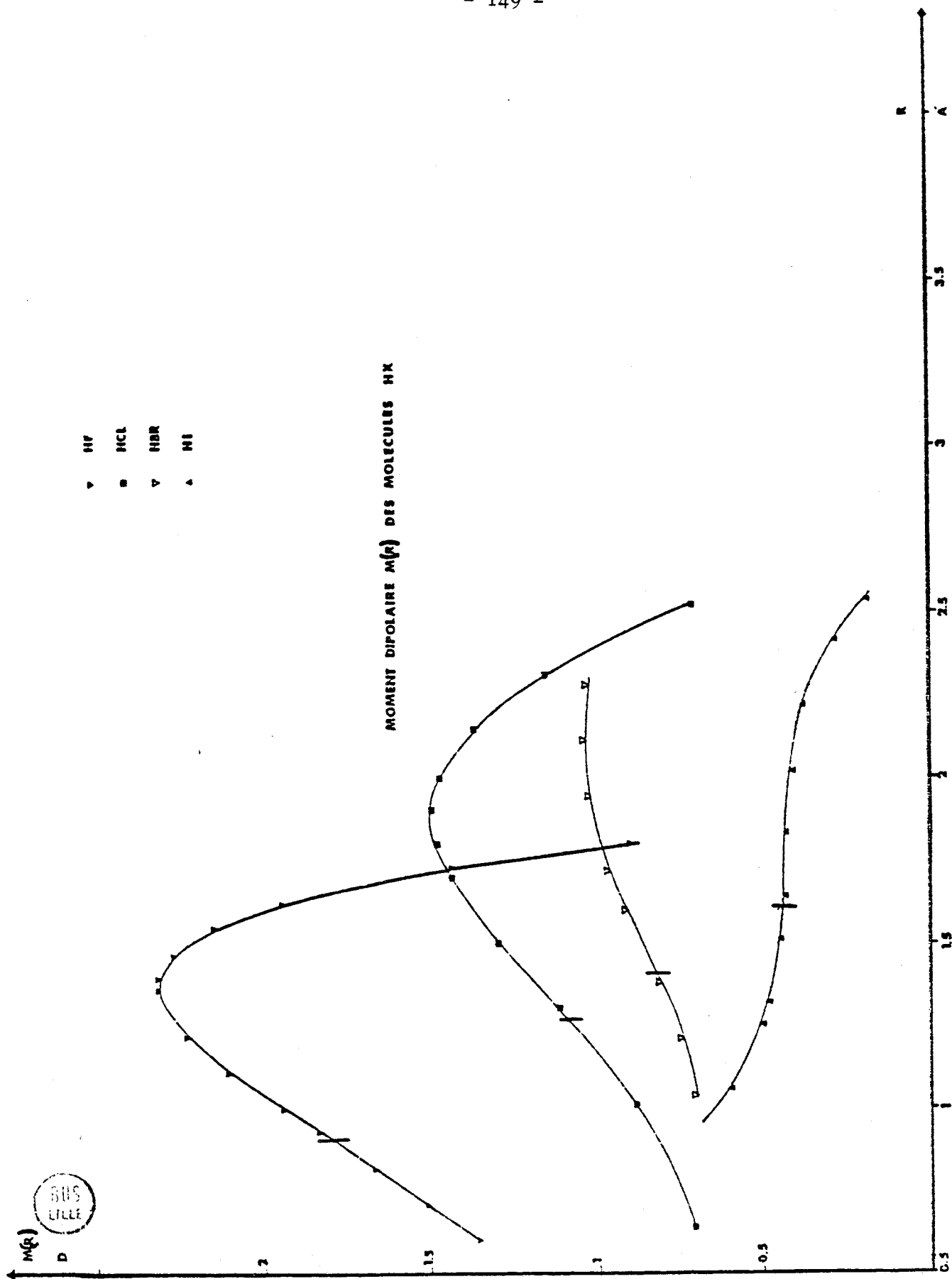
IV. Discussion

Utilisation des méthodes analytiques : choix des coefficients a_1

Nous avons présenté dans ce chapitre, une méthode analytique itérative permettant de calculer les éléments de matrice de l'opérateur déplacement internucléaire pris entre les états de rotation - vibration $|v, J\rangle$ d'une molécule diatomique dans l'état fondamental Σ^1 .

* En fait, nous procédons déjà dans ce graphique à une extrapolation en prolongeant $M(R)$ au-delà des valeurs de R correspondant sur la courbe de potentiel au niveau de vibration le plus excité sur lequel des mesures d'intensité ont été effectuées.

FIGURE 1



Nous avons montré que la méthode itérative conduit à des résultats identiques (au même ordre) à ceux qui sont obtenus par les autres méthodes analytiques de perturbation. A ce titre les méthodes analytiques apparaissent peu distinctes. (La méthode itérative offre cependant l'avantage de permettre le calcul des éléments $\langle v | x^l | v' \rangle$ pour des valeurs quelconques de l).

Avant d'employer une méthode analytique, nous devons nous rappeler que nous avons utilisé dans le chapitre I deux méthodes de détermination numérique des coefficient a_i et γ de Dunham ; dans la première méthode, les coefficients a_i sont déterminés par approximation successive à partir d'un ensemble restreint de paramètres Y_{ij} (relation (14)) $\{Y_{i0}$ et $Y_{i1}\}$; dans la seconde méthode, les a_i sont obtenus directement à partir des nombres d'ondes des raies (ce qui revient à utiliser l'ensemble complet des paramètres Y_{ij}). Les valeurs des éléments de matrice calculées à partir de ces deux ensembles de coefficients a_i diffèrent notablement. Si, par exemple, nous calculons à nouveau les éléments qui figurent dans le tableau III en utilisant les coefficients a_i "indirects" (cf. chapitre I), nous constatons un écart relatif de l'ordre de 10^{-4} entre les deux valeurs numériques de chaque élément $\langle 0, J | x^l | 0, J \rangle$. Quel ensemble de coefficients a_i faut-il donc utiliser dans le calcul analytique des éléments de matrice ?

L'examen de l'incertitude d'origine statistique sur la valeur de l'élément $\langle 0 | x^l | v \rangle$ (cette incertitude est évaluée à l'aide de la matrice de variance - covariance des a_i) fournit une réponse à cette question. Nous avons ainsi constaté que dans le cas des molécules HI et HBr l'incertitude demeure plus faible, si nous utilisons les ensembles a_i déterminés directement à partir des nombres des raies. Dans le cas des molécules HF et HCl il semble, par contre, préférable, au moins d'un point de vue statistique, d'utiliser l'ensemble des coefficients a_i obtenus à partir des seuls paramètres Y_{i0} et Y_{i1} . Nous avons tenu compte de cette remarque pour calculer les éléments de matrice rassemblés dans le tableau V.

Comparaison des éléments de matrice analytiques avec ceux obtenus par la méthode numérique R.K.R. (états excités de vibration).

Nous disposons, dans le cas de la molécule CO, d'éléments de matrice calculés par la méthode numérique R.K.R. [25]. Nous avons montré que l'accord entre les résultats obtenus par cette méthode numérique et par les méthodes analytiques est très satisfaisant pour des valeurs faibles de v et J (nous avons limité, jusqu'à présent, notre comparaison à des valeurs de v égales à 0 et à des valeurs de J et de Δv inférieures à 5).

Nous supposons maintenant que les éléments de matrice R.K.R. conservent une grande précision lorsque les valeurs de v sont élevées, puisque la courbe de potentiel R.K.R. converge par extrapolation (dans la région où il n'existe pas de données expérimentales) vers la limite physique "raisonnable" D_e (D_e désigne l'énergie de dissociation de la molécule). Dans cette hypothèse la comparaison* entre les valeurs numériques des éléments de matrice R.K.R. et les éléments analytiques conserve un sens, même si les valeurs du nombre quantique v deviennent élevées. A cet effet, nous avons représenté sur la figure 2 la variation en fonction de v de la quantité

$$\Delta = \frac{(\langle v | x^l | v \rangle_{\text{R.K.R.}} - \langle v | x^l | v \rangle_{\text{analytique}})}{\langle v | x^l | v \rangle_{\text{R.K.R.}}}$$

pour différentes valeurs de l .

L'examen de cette figure confirme que la méthode analytique doit être réservée au cas des états peu excités puisque, quelle que soit la valeur de l , l'écart relatif Δ est une fonction croissante de v qui peut même dépasser 10^{-2} pour $v > 9$ et $l > 5$. La précision numérique des éléments analytiques $\langle v | x^l | v \rangle$ diminue également si $\Delta v = v' - v$ augmente [3].

* Dans le cas de la molécule CO, les coefficients a_i qui servent au calcul des éléments de matrice ont été obtenus à partir d'un ensemble restreint de paramètres Y_{ij} (Y_{i0} et Y_{i1}). Il convient cependant de remarquer que le potentiel R.K.R. est déterminé à partir d'un même ensemble de paramètres Y_{ij} de Dunham, ce qui rend cohérente la comparaison entre les deux méthodes de calcul.

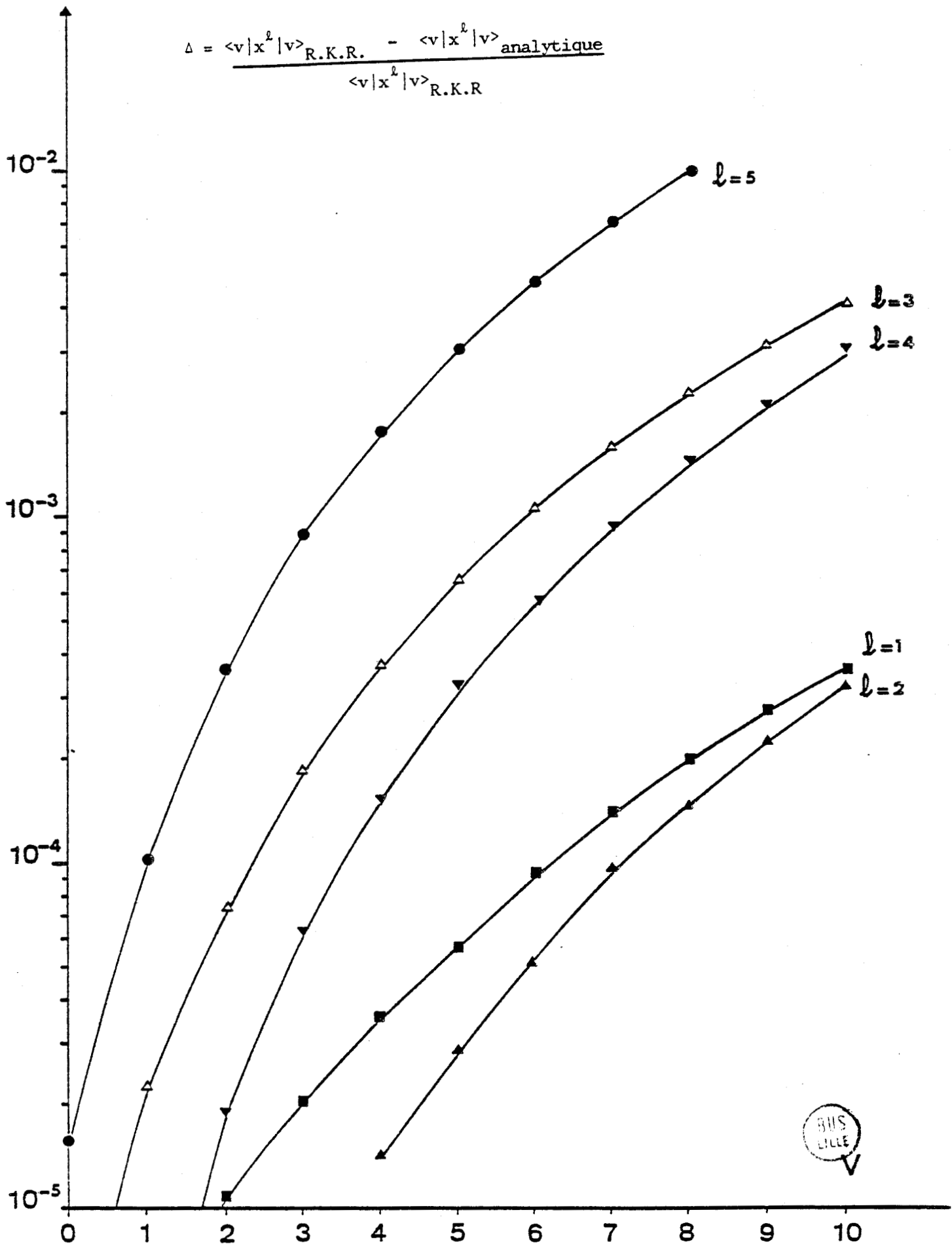


Figure 2 : Comparaison des éléments de matrice analytiques avec ceux obtenus par la méthode R.K.R.

Notons que les courbes de la figure 2 présentent une particularité : l'écart relatif Δ calculé pour $l = 1$ est supérieur à celui qui a été déterminé pour $l = 2$; il en est de même de l'écart Δ calculé pour $l = 3$ qui se révèle supérieur à celui déterminé pour $l = 4$. Cette propriété peut s'interpréter si l'on remarque qu'un calcul mené au sixième ordre dans la théorie des perturbations revient à déterminer les éléments de matrice $\langle v | x^{2l+1} | v \rangle$ avec 2 termes correctifs en γ (plus le terme principal) alors que les éléments $\langle v | x^{2l} | v \rangle$ sont calculés avec 3 termes correctifs en γ et donc avec une précision a priori supérieure. Il est probable que si le calcul pouvait être développé jusqu'au 7ème ordre en théorie des perturbations, Δ serait une fonction continûment croissante de l et de v . (L'introduction du terme supplémentaire a_7 permet le calcul de chaque élément de matrice avec 3 termes correctifs en γ).

Extension du formalisme.

Remarquons que, si le formalisme utilisé dans ce chapitre a été volontairement limité au cadre théorique de l'approximation Born - Oppenheimer, son extension au cas des corrections adiabatiques ne pose cependant pas de problème de principe. En effet, les fonctions d'onde électronique $f_n(r, R)$ ne sont pas modifiées par cette approximation ; seule l'énergie potentielle (et donc les fonctions d'onde rovibrationnelles) se trouve perturbée par la perturbation adiabatique $A(x)$ [45] dont l'expression analytique est donnée par la relation (50).

$$(50) \quad A(x) = Be (k_0 + k_1 x + k_2 x^2 + \dots + k_n x^n).$$

L'introduction du potentiel $A(x)$ dans l'équation radiale de Schrödinger peut donc être traitée d'une manière analogue (c'est-à-dire sans résoudre explicitement cette équation) à celle de l'énergie de rotation $U^r(x)$. Il existe cependant très peu de données expérimentales sur les valeurs des paramètres k_i et nous n'avons pas, de ce fait, développé les calculs dans ce cas particulier de potentiel.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE II

- [1] R.H. TIPPING, J. Chem. Phys. 59, 6433 (1973)
- [2] R.H. TIPPING, J. Chem. Phys. 59, 6443 (1973)
- [3] R.H. TIPPING and J.F. OGILVIE, J. of Mol. Struct., 35, 1 (1976)
- [4] J.P. BOUANICH and C. BRODBECK J.Q.S.R.T., 15, 873 (1975)
J.P. BOUANICH and C. BRODBECK J.Q.S.R.T., 16, 153 (1976)
- [5] R.M. HERMAN and R.F. WALLIS, J. Chem. Phys. 23, 637 (1954)
- [6] J.L. DUNHAM, Phys. Rev. 41, 713 and 721 (1932)
- [7] R.M. HERMAN, R.H. TIPPING and S. SHORT, J. Chem. Phys., 53, 595 (1970)
- [8] J.P. BOUANICH, J.Q.S.R.T., 16, 1119 (1976)
J.P. BOUANICH, J.Q.S.R.T., 17, 639 (1977)
- [9] P. BERNAGE and P. NIAY, J.Q.S.R.T., 18, 315 (1977)
- [10] P. NIAY, P. BERNAGE, C. COQUANT and R. HOUDART, Can. J. of Phys., 56, 727 (1978)
- [11] P. NIAY, C. COQUANT and P. BERNAGE, Can. J. of Phys., 57, 572 (1979)
- [12] J. GOODISMAN, Diatomic interaction Potential Theory
Academic Press, New-York (1973)
- [13] PAULING and E.B WILSON, Jr. "Introduction to Quantum Mecanics "
Mc Graw-Hill, New-York (1935)
- [14] A.J. THAKKAR, J. Chem. Phys., 62, 5 (1975)
- [15] J.P. BOUANICH, J.Q.S.R.T., 19, 381 (1978)
- [16] I. SANDEMAN, Proc. Roy. Soc. Edinburg, 60, 210 (1940)
- [17] H.W.WOOLLEY, J. Chem. Phys., 37, 6, 1307 (1962)
- [18] P. NIAY, P. BERNAGE, C. COQUANT and A. FAYT, Can. J. Phys., 55 (1977)
- [19] P:M. MORSE, Phys. Rev., 34, 57 (1929)
- [20] R.M. HERMAN and K.E. SHULER, J. Chem. Phys. 22, 481 (1954)
- [21] R.A. TOTH, R.H. HUNT and E.K. PLYLER, J. Mol. Spectrosc. 32, 74. (1969)

- [22] R. JACKIW, Phys. Rev., 157, 1220 (1967)
- [23] C. COHEN-TANNOUDJI, B. DIU, F. LALOE, Mécanique quantique
HERMANN Editeurs Paris
- [24] C. COQUANT, J.Q.R.S.T. à paraître
- [25] S.M. KIRSHNER, R.J. LE ROY, J.F. OGILVIE and R.H. TIPPING, J. of
Mol. Spectrosc., 65, 306 (1977)
R.H. TIPPING, Communication privée (1978)
- [26] J.F. OGILVIE, J. of Mol. Spectrosc. 69, 169 (1978)
- [27] P. NIAY, P. BERNAGE and G. GUELACHVILI, Communication au colloque
international de Tours (1979)
- [28] R.H. TIPPING, J. of Mol. Spectrosc., 61, 272 (1976)
- [29] J.S. MUENTER and W. KLEMPERER, J. Chem. Phys., 52, 6033 (1970)
- [30] R.J. LOVELL and W.F. HERGET, J.O.S.A., 52, 1374 (1962)
- [31] R.E. MEREDITH, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, 12, 485 (1975)
- [32] R.L. SPELLICY, R.E. MEREDITH and F.G. SMITH, J. of Chem. Phys.,
57, 5119 (1972)
- [33] G. RIMPEL, Z. Naturforsch, 29 a, 588 (1974)
- [34] E.W. KAISER, J. Chem. Phys. 53, 1686 (1970)
- [35] R.A. TOTH, R.H. HUNT and E.K. PLYLER, J. of Mol. Spectrosc.,
35, 110 (1970)
- [36] W.S. BENEDICT, R. HERMAN, G.E. MOORE and S. SILVERMAN, J. of Mol.
Spectrosc., 26, 1671 (1957)
- [37] O.B. DABBOUSI, W.L. MEERTS, F.H. DELEEuw and A. DYMANUS, Chem.
Phys. 2, 473 (1973)
- [38] H.J. BABROV, J. Chem. Phys., 40, 831 (1964)
- [39] P. BERNAGE and P. NIAY, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer,
18, 315 (1977)
- [40] F.A. VAN DIJK and A. DYMANUS, Chem. Phys. Lett., 5, 387 (1970)
- [41] G. AMEER and W. BENESCH, J. of Chem. Phys., 37, 11, 2699 (1962)
P. NIAY, P. BERNAGE, C. COQUANT and A. FAYT, J. of Mol. Spectrosc.
72, 168 (1978)

- [42] C. HAEULSER, Thèse Paris (1965)
- [43] S.R. UNGEMACH, H.F. SCHEFER and B. LIU, J. of Mol. Spectrosc., 66, 97 (1976)
- [44] P. BERNAGE, Thèse d'Etat Lille (1976)
- [45] P.R. BUNKER, J. of Mol. Spectrosc., 151 (1973)

APPENDICE I

Coefficients C et D de la relation de récurrence [8]
de l'article [11] .

Les expressions analytiques des coefficients C et D sont
rassemblées dans cet appendice avec les conventions suivantes : C^P , C^{PP} ,
 C^{PPP} , C^{PPPP} désignent l'expression du coefficient C dans laquelle l
prend respectivement les valeurs l+1, l+2, l+3 et l+4.

$$\begin{aligned} A(l) &= l^2 - (v' - v)^2 \\ A(l+n) &= (l+n)^2 - (v' - v)^2 \end{aligned} \quad X(v', v) = v'^2 + v^2 + vv' + \frac{3}{2} (v + v') + 3/4.$$

$$C_{11}(l-2) = \frac{l(l+1)^2(l+2)(2l+1)(2l+3)}{16 A(l+1) A(l+2)} \left[1 + \frac{4(v' + v + 1)^2}{A(l)} \right]$$

$$- \frac{7}{32} - \frac{15}{16} \left[\left(v' + \frac{1}{2} \right)^2 + \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \right] - \frac{15}{8} (v' - v)^2 \frac{(v' + v + 1)^2}{A(l)}$$

$$C_2(l-2) = - \frac{l(l+1)^2(l+2)}{4A(l+2)} \left[1 + \frac{4(v' + v + 1)^2}{A(l)} \right]$$

$$+ \frac{3}{8} + \frac{3}{4} \left[\left(v' + \frac{1}{2} \right)^2 + \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \right] + \frac{3}{2} \frac{(v' - v)^2 (v' + v + 1)^2}{A(l)}$$

$$C_{11}(l-4) = \frac{(v' + v + 1)}{A(l)} \left[\frac{l(l+1)^2(l+2)(2l+1)(2l+3)}{4A(l+1) A(l+2)} - \frac{15}{8} (v' - v)^2 \right]$$

$$C_2(l-4) = \frac{(v' + v + 1)}{A(l)} \left[- \frac{l(l+1)^2(l+2)}{A(l+2)} + \frac{3}{2} (v' - v)^2 \right]$$

$$C_{111}(l-1) = \frac{l(2l+1)}{2} \left\{ \frac{(l+1)(l+2)^2(l+3)(2l+3)(2l+5)}{16A(l+2) A(l+3)} \left[1 + \frac{4(v' + v + 1)^2}{A(l+1)} \right] \right.$$

$$- \frac{7}{32} - \frac{15}{16} \left[\left(v' + \frac{1}{2} \right)^2 + \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \right] + \frac{(v' + v + 1)^2}{8} \left[\frac{2l(l+1)^2(l+2)(2l+1)(2l+3)}{A(l) A(l+1) A(l+2)} \right.$$

$$\left. - 15(v' - v)^2 \left[\frac{1}{A(l+1)} + \frac{1}{A(l)} \right] \right\}$$

$$C_{12}(l-1) = \frac{l(2l+1)}{2} \left\{ - \frac{(l+1)(l+2)^2(l+3)}{4A(l+3)} \left[1 + \frac{4(v' + v + 1)^2}{A(l+1)} \right] \right.$$

APPENDICE I (suite 1)

$$+ \frac{3}{9} + \frac{3}{4} \left[\left(v' + \frac{1}{2} \right)^2 + \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \right] + (v' + v + 1)^2 \left[- \frac{l(l+1)^2(l+2)}{A(l) A(l+2)} + \frac{3}{2} (v' - v)^2 \right. \\ \left. \left[\frac{1}{A(l+1)} + \frac{1}{A(l)} \right] \right] - \frac{(l+1)(l+2)^2(l+3)(2l+5)}{(2l+1) A(l+2) A(l+3)} \left[(v' + v + 1)^2 + \frac{A(l+1)}{4} \right] \Bigg\}$$

$$C_3(l-1) = \frac{l(l+2)(l+3)(2l+3)}{2A(l+3)} \left[(v' + v + 1)^2 + \frac{A(l+1)}{4} \right]$$

$$C_{111}(l-3) = \frac{l(2l+1)}{2} (v' + v + 1) \left\{ \frac{(l+1)(l+2)^2(l+3)(2l+3)(2l+5)}{4A(l+1) A(l+2) A(l+3)} \right. \\ \left. - \frac{15}{8} (v' - v)^2 \left[\frac{1}{A(l+1)} + \frac{1}{A(l)} \right] + \frac{l(l+1)^2(l+2)(2l+1)(2l+3)}{4A(l) A(l+1) A(l+2)} \right\}$$

$$C_{12}(l-3) = \frac{l(2l+1)(v+v'+1)}{2} \left\{ - \frac{l(l+1)^2(l+2)}{A(l) A(l+2)} - \frac{(l+1)(l+2)^2(l+3)}{A(l+1) A(l+3)} + \frac{3}{2} (v' - v)^2 \right. \\ \left. \left[\frac{1}{A(l)} + \frac{1}{A(l+1)} \right] - \frac{(l+1)(l+2)^2(l+3)(2l+5)}{(2l+1) A(l+2) A(l+3)} \right\}$$

$$C_3(l-3) = \frac{l(l+2)(l+3)(2l+3)(v' + v + 1)}{2A(l+3)}$$

$$\times (v, v') = v'^2 + v^2 + vv' + \frac{3}{2} (v + v') + 0.75$$

$$C_{1111}(l-4) = \left\{ \frac{l(l+1)(l+2)(2l+1)}{2A(l+1) A(l+2)} \left\{ \frac{(l+1)(2l+3)}{2} \left[\frac{(l+2)(l+3)^2(l+4)(2l+5) + (2l+7)}{16A(l+3) A(l+4)} \right. \right. \right. \\ \left. \left. \left(1 + \frac{4(v' + v + 1)^2}{A(l+2)} \right) - \frac{7}{32} - \frac{15}{16} \left[\left(v' + \frac{1}{2} \right)^2 + \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \right] + \frac{(v' + v + 1)^2}{8} \right. \right. \\ \left. \left. \left[\frac{2(l+1)(l+2)^2(l+3)(2l+3)(2l+5)}{A(l+1) A(l+2) A(l+3)} - 15(v' - v)^2 \left[\frac{1}{A(l+1)} + \frac{1}{A(l+2)} \right] \right] \right] \right\} \\ + (v' - v)^2 \left[\frac{225}{256} (v' + v + 1)^2 - \frac{1155}{512} - \frac{705}{128} \times (v, v') \right] + \frac{(v' + v + 1)^2}{A(l)} \\ \left. \left[\frac{l(l+1)^2(l+2)(2l+1)(2l+3)}{4A(l+1) A(l+2)} - \frac{15}{8} (v' - v)^2 \right]^2 \right\} / A(l)$$

APPENDICE I (suite 2)

$$\begin{aligned}
 C_{112}(\ell-4) = & \left\{ \left\{ \frac{(\ell+1)(\ell+2)}{A(\ell+1)A(\ell+2)} \right\} \left\{ \frac{\ell(\ell+1)(2\ell+1)(2\ell+3)}{4} \right. \right. \\
 & \left. \left[\frac{-(\ell+2)(\ell+3)^2(\ell+4)}{4A(\ell+4)} \left(1 + \frac{4(v'+v+1)^2}{A(\ell+2)} \right) + \frac{3}{8} + \frac{3}{4} \left[\left(v' + \frac{1}{2} \right)^2 + \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \right] \right. \right. \\
 & + (v'+v+1)^2 \left. \left. \left[\frac{3}{2} (v'-v)^2 \left(\frac{1}{A(\ell+1)} + \frac{1}{A(\ell+2)} \right) - \frac{(\ell+1)(\ell+2)^2(\ell+3)}{A(\ell+1)A(\ell+3)} \right. \right. \right. \\
 & - \frac{(\ell+2)(\ell+3)^2(\ell+4)(2\ell+7)}{(2\ell+3)A(\ell+3)A(\ell+4)} \left. \left. - \frac{(\ell+2)(\ell+3)^2(\ell+4)(2\ell+7)A(\ell+2)}{4(2\ell+3)A(\ell+3)A(\ell+4)} \right] \right. \right. \\
 & - \frac{\ell(\ell+1)^2(\ell+2)^2(\ell+3)(2\ell+3)(2\ell+5)(v'+v+1)^2}{4A(\ell+2)A(\ell+3)} - \ell(\ell+1)A(\ell+1) \\
 & \left. \left[\frac{(\ell+2)(\ell+3)^2(\ell+4)(2\ell+5)(2\ell+7)}{16A(\ell+3)A(\ell+4)} \left(1 + \frac{4(v'+v+1)^2}{A(\ell+2)} \right) - \frac{7}{32} - \frac{15}{16} \right. \right. \\
 & \left. \left. \left[\left(v' + \frac{1}{2} \right)^2 + \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \right] - \frac{15}{8} (v'-v)^2 \frac{(v'+v+1)^2}{A(\ell+2)} \right] \right\} + (v'-v)^2 \\
 & \left\{ \frac{459}{64} - \frac{45}{32} (v'+v+1)^2 + \frac{225}{16} \times (v, v') \right\} - \frac{2(v'+v+1)^2}{A(\ell)} \\
 & \left. \left[\frac{\ell(\ell+1)^2(\ell+2)(2\ell+1)(2\ell+3)}{4A(\ell+1)A(\ell+2)} - \frac{15(v'-v)^2}{8} \right] \left[\frac{\ell(\ell+1)^2(\ell+2)}{A(\ell+2)} - \frac{3}{2} (v'-v)^2 \right] \right\} / A(\ell)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 C_{113}(\ell-4) = & \left\{ \left\{ \frac{(\ell+1)(\ell+2)}{A(\ell+1)A(\ell+2)} \right\} \left\{ \frac{\ell(\ell+1)(\ell+3)(\ell+4)(2\ell+1)(2\ell+5)}{16A(\ell+4)} \left[A(\ell+2) + 4(v'+v+1)^2 \right] \right. \right. \\
 & + \frac{\ell(\ell+3)(2\ell+3)(v'+v+1)^2}{4A(\ell+3)} \left[(\ell+1)(\ell+2)(2\ell+3) + (\ell+3)(\ell+4)(2\ell+7) \frac{A(\ell+1)}{A(\ell+4)} \right] \left. \right\} \\
 & + \frac{\ell(\ell+1)(\ell+2)(\ell+3)^2(\ell+4)(2\ell+3)(2\ell+7)}{16A(\ell+3)A(\ell+4)} - (v'-v)^2 \left[\frac{95}{16} + \frac{35}{4} \times (v, v') \right] \left. \right\} / A(\ell)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 C_{22}(\ell-4) = & \left\{ \left\{ \frac{\ell(\ell+1)^2(\ell+2)}{A(\ell+2)} \right\} \left\{ \frac{(\ell+2)(\ell+3)^2(\ell+4)}{4A(\ell+4)} \left[1 + \frac{4(v'+v+1)^2}{A(\ell+2)} \right] \right. \right. \\
 & - \frac{3}{8} - 0.75 \left[\left(v' + \frac{1}{2} \right)^2 + \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \right] - \frac{3(v'-v)^2(v'+v+1)^2}{2A(\ell+2)} \left. \right\} + (v'-v)^2
 \end{aligned}$$

APPENDICE I (suite 3)

$$\begin{aligned}
 & \left[\frac{9}{16} (v' + v + 1)^2 - \frac{67}{32} - \frac{17}{8} \times (v, v') \right] + \frac{(v' + v + 1)^2}{A(l)} \left[\frac{l(l+1)^2(l+2)}{A(l+2)} \right. \\
 & \left. - \frac{3}{2} (v' - v)^2 \right]^2 \Bigg\} / A(l) \\
 \\
 C_4(l-4) &= \left\{ - \frac{l(l+1)(l+2)^2(l+3)(l+4)}{4A(l+4)} \left[1 + \frac{4(v' + v + 1)^2}{A(l+2)} \right] + (v' - v)^2 \right. \\
 & \left. \left[\frac{25}{8} + \frac{5}{2} \times (v, v') \right] \right\} / A(l) \\
 \\
 C_{1111}(l-2) &= (v' + v + 1) \left\{ C_{1111}(l-4) + \left[\frac{l(l+1)^2(l+2)(2l+1)(2l+3)}{4A(l) A(l+1) A(l+2)} \right. \right. \\
 & - \frac{15}{8} \frac{(v' - v)^2}{A(l)} \left. \left[\frac{l(l+1)^2(l+2)(2l+1)(2l+3)}{16A(l+1) A(l+2)} - \frac{7}{32} - \frac{15}{16} \left((v' + \frac{1}{2})^2 + (v + \frac{1}{2})^2 \right) \right] \right. \\
 & + \frac{l(l+1)^2(l+2)(2l+1)(2l+3)}{16A(l+1) A(l+2)} \left[\frac{(l+1)(l+2)^2(l+3)(2l+3)(2l+5)}{4A(l+1) A(l+2) A(l+3)} \right. \\
 & \left. \left. + \frac{(l+2)(l+3)^2(l+4)(2l+5)(2l+7)}{4A(l+2) A(l+3) A(l+4)} - \frac{15}{8} (v' - v)^2 \left(\frac{1}{A(l+1)} + \frac{1}{A(l+2)} \right) \right] \right\} \\
 & - \frac{1155}{1024} (v' + v + 1) - \frac{705}{256} \left[(v' + \frac{1}{2})^3 + (v + \frac{1}{2})^3 \right] \\
 \\
 C_{112}(l-2) &= (v' + v + 1) \left\{ C_{112}(l-4) - \left[\frac{l(l+1)^2(l+2)(2l+1)(2l+3)}{4A(l) A(l+1) A(l+2)} - \frac{15}{8} \frac{(v' - v)^2}{A(l)} \right. \right. \\
 & \left. \left[\frac{l(l+1)^2(l+2)}{4A(l+2)} - \frac{3}{8} - \frac{3}{4} \left((v' + \frac{1}{2})^2 + (v + \frac{1}{2})^2 \right) \right] \right] \\
 & + \left[\frac{l(l+1)^2(l+2)(2l+1)(2l+3)}{16A(l+1) A(l+2)} - \frac{7}{32} - \frac{15}{16} \left((v' + \frac{1}{2})^2 + (v + \frac{1}{2})^2 \right) \right] \\
 & \left. \left[\frac{l(l+1)^2(l+2)}{A(l) A(l+2)} - \frac{3}{2} \frac{(v' - v)^2}{A(l)} \right] + \frac{(l+1)(l+2)}{4A(l+1) A(l+2)} \right\}
 \end{aligned}$$

APPENDICE I (suite 4)

$$\begin{aligned}
 & \left[\frac{l(l+1)(2l+1)(2l+3)}{4} \left\{ - \frac{(l+1)(l+2)^2(l+3)}{A(l+1)A(l+3)} - \frac{(l+2)(l+3)^2(l+4)}{A(l+2)A(l+4)} \right. \right. \\
 & + \frac{3}{2} (v' - v)^2 \left(\frac{1}{A(l+1)} + \frac{1}{A(l+2)} \right) - \frac{(l+2)(l+3)^2(l+4)(2l+7)}{(2l+3)A(l+3)A(l+4)} \left. \right\} - \frac{l(l+1)}{4A(l+2)} \\
 & \left. \left(\frac{(l+1)(l+2)^2(l+3)(2l+3)(2l+5)}{A(l+3)} + \frac{(l+2)(l+3)^2(l+4)(2l+5)(2l+7)A(l+1)}{A(l+3)A(l+4)} \right. \right. \\
 & \left. \left. - \frac{15(v' - v)^2}{2} A(l+1) \right) \right] \left. \right\} + \frac{459}{128} (v' + v + 1) + \frac{225}{32} \left[\left(v' + \frac{1}{2} \right)^3 + \left(v + \frac{1}{2} \right)^3 \right] \\
 C_{13}(l-2) = & (v' + v + 1) \left\{ C_{13}(l-4) + \frac{l(l+1)(l+2)(l+3)}{4A(l+1)A(l+2)} \left[\frac{(l+1)(l+4)(2l+1)(2l+5)}{4A(l+4)} \right. \right. \\
 & + \left. \left. \frac{(l+1)(l+2)(2l+3)^3}{4A(l+3)} + \frac{(l+3)(l+4)(2l+3)(2l+7)A(l+1)}{4A(l+3)A(l+4)} \right] \right\} - \frac{95}{32} (v' + v + 1) \\
 & - \frac{35}{8} \left[\left(v' + \frac{1}{2} \right)^3 + \left(v + \frac{1}{2} \right)^3 \right] \\
 C_{22}(l-2) = & (v' + v + 1) \left\{ C_{22}(l-4) + \left[\frac{l(l+1)^2(l+2)}{A(l)A(l+2)} - \frac{3(v' - v)^2}{2A(l)} \right] \right. \\
 & \left. \left[\frac{l(l+1)^2(l+2)}{4A(l+2)} - \frac{3}{8} - \frac{3}{4} \left[\left(v' + \frac{1}{2} \right)^2 + \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \right] \right] + \frac{l(l+1)^2(l+2)}{4A(l+2)} \right. \\
 & \left. \left[\frac{(l+2)(l+3)^2(l+4)}{A(l+2)A(l+4)} - \frac{3}{2} \frac{(v' - v)^2}{A(l+2)} \right] - \frac{67}{64} \right\} - \frac{17}{16} \left[\left(v' + \frac{1}{2} \right)^3 + \left(v + \frac{1}{2} \right)^3 \right] \\
 C_4(l-2) = & (v' + v + 1) \left\{ C_4(l-4) - \frac{l(l+1)(l+2)^2(l+3)(l+4)}{4A(l+2)A(l+4)} + \frac{25}{16} \right\} \\
 & + \frac{5}{4} \left[\left(v' + \frac{1}{2} \right)^3 + \left(v + \frac{1}{2} \right)^3 \right]
 \end{aligned}$$

APPENDICE I (suite 5)

$$C_{11111}(\ell-3) = \frac{\ell(2\ell+1)}{2} \left\{ C_{11111}(\ell-4) + C_{11111}^P(\ell-4) + [C_{11}(\ell-4)] [C_{11}^P(\ell-4)] \right\}$$

$$C_{1112}(\ell-3) = \frac{\ell(2\ell+1)}{2} \left\{ C_{1112}(\ell-4) + C_{1112}^P(\ell-4) \right\} - \frac{\ell(v'+v+1)}{2} C_{11}^P(\ell-4)$$

$$\left\{ \frac{(\ell+1)(\ell+2)^2(\ell+3)(2\ell+5)}{A(\ell+2)A(\ell+3)} + \frac{(2\ell+1)}{A(\ell)} \left[\frac{\ell(\ell+1)^2(\ell+2)}{A(\ell+2)} - \frac{3}{2} (v'-v)^2 \right] \right\}$$

$$- \frac{\ell(\ell+1)(\ell+2)(\ell+3)}{A(\ell+2)A(\ell+3)} C_{111}^{PP}(\ell-1) + \frac{(v'+v+1)}{A(\ell)} \left[-\frac{15}{8} (v'-v)^2 + \frac{\ell(\ell+1)^2(\ell+2)(2\ell+1)(2\ell+3)}{4A(\ell+1)A(\ell+2)} \right]$$

$$\left[\frac{\ell(2\ell+1)}{2} C_2^P(\ell-4) - \frac{\ell(\ell+1)(\ell+2)^2(\ell+3)(2\ell+5)(v'+v+1)}{2A(\ell+2)A(\ell+3)} \right]$$

$$C_{113}(\ell-3) = \frac{\ell(2\ell+1)}{2} \left\{ C_{113}(\ell-4) + C_{113}^P(\ell-4) \right\} + \frac{\ell(\ell+2)(\ell+3)(2\ell+3)}{2A(\ell+3)} (v'+v+1)$$

$$\left\{ C_{11}(\ell-4) + C_{11}^P(\ell-4) + \frac{(\ell+2)(\ell+3)^2(\ell+4)(2\ell+5)(2\ell+7)}{4A(\ell+2)A(\ell+3)A(\ell+4)} (v'+v+1) \right.$$

$$+ \frac{(\ell+3)(\ell+4)^2(\ell+5)(2\ell+7)(2\ell+9)}{16A(\ell+4)A(\ell+5)(v'+v+1)} \left[1 + \frac{4(v'+v+1)^2}{A(\ell+3)} \right]$$

$$+ \left[-\frac{7}{32} - \frac{15}{16} \left((v'+\frac{1}{2})^2 + (v+\frac{1}{2})^2 \right) - \frac{15}{8} \frac{(v'-v)^2(v'+v+1)^2}{A(\ell+3)} \right] / (v'+v+1) \left. \right\}$$

$$C_{122}(\ell-3) = \frac{\ell(2\ell+1)}{2} \left\{ C_{22}(\ell-4) + C_{22}^P(\ell-4) + [C_2^P(\ell-4)] [C_2(\ell-4)] \right\}$$

$$- \frac{\ell(\ell+1)(\ell+2)^2(\ell+3)(2\ell+5)}{2A(\ell+2)A(\ell+3)} (v'+v+1) [C_2(\ell-4) + C_2^P(\ell-4)]$$

$$- \frac{\ell(\ell+1)(\ell+2)(\ell+3)}{A(\ell+2)A(\ell+3)} C_{12}^{PP}(\ell-1)$$

$$C_{14}(\ell-3) = \frac{\ell(2\ell+1)}{2} \left[C_4(\ell-4) + C_4^P(\ell-4) \right] - (v'+v+1)^2 \left[\frac{\ell(\ell+2)^2(\ell+3)(\ell+4)}{2A(\ell+3)A(\ell+4)} \right]$$

$$\left[\frac{(\ell+4)(\ell+5)(2\ell+9)}{A(\ell+5)} + \frac{(\ell+2)(\ell+3)(2\ell+5)}{A(\ell+2)} \right] - \frac{\ell(\ell+2)^2(\ell+3)(\ell+4)^2(\ell+5)(2\ell+9)}{8A(\ell+4)A(\ell+5)}$$

$$C_{23}(\ell-3) = \frac{\ell(\ell+2)(\ell+3)(2\ell+3)}{2A(\ell+3)} \left[(v'+v+1) \left(C_2^P(\ell-4) + C_2(\ell-4) \right) + C_2^{PPP}(\ell-2) \right]$$

$$- \frac{\ell(\ell+1)(\ell+2)(\ell+3)}{A(\ell+2)A(\ell+3)} C_3^{PP}(\ell-1)$$

$$C_5(\ell-3) = \frac{\ell(\ell+2)(\ell+3)(\ell+4)(\ell+5)(2\ell+5)}{8A(\ell+5)} \left[1 + \frac{4(v'+v+1)^2}{A(\ell+3)} \right]$$

$$C_{11111}(\ell-1) = \frac{\ell(2\ell+1)}{2} \left\{ C_{1111}^P(\ell-2) + (v'+v+1) C_{1111}(\ell-4) + \left[C_{11}^P(\ell-2) \right] \left[C_{11}(\ell-4) \right] \right\}$$

$$C_{1112}(\ell-1) = \frac{\ell(2\ell+1)}{2} \left\{ C_{112}^P(\ell-2) + (v'+v+1) \left[C_{112}(\ell-4) \right] \right. \\ \left. + \left[C_2(\ell-4) \right] \left[C_{11}^P(\ell-2) \right] + \left[C_{11}(\ell-4) \right] \left[C_2^P(\ell-2) \right] \right\} - \frac{\ell(\ell+1)(\ell+2)^2(\ell+3)(2\ell+5)}{2A(\ell+2)A(\ell+3)}$$

$$\left[(v'+v+1) C_{11}^P(\ell-2) + \left[C_{11}(\ell-4) \right] \left((v'+v+1)^2 + \frac{A(\ell+1)}{4} \right) \right]$$

$$- \frac{\ell(\ell+1)(\ell+2)(\ell+3)}{A(\ell+2)A(\ell+3)} \left[(v'+v+1) C_{111}^{PP}(\ell-1) + \frac{A(\ell+1)}{4} C_{111}^{PP}(\ell-3) \right]$$

$$C_{113}(\ell-1) = \frac{\ell(2\ell+1)}{2} \left\{ C_{13}^P(\ell-2) + (v'+v+1) \left[C_{13}(\ell-4) \right] \right\} + \frac{\ell(\ell+2)(\ell+3)(2\ell+3)}{2A(\ell+3)}$$

$$\left\{ \left[C_{11}(\ell-4) \right] \left((v'+v+1)^2 + \frac{A(\ell+1)}{4} \right) + (v'+v+1) \left[C_{11}^P(\ell-2) + C_{11}^{PPP}(\ell-2) \right] \right.$$

$$\left. + \frac{(\ell+2)(\ell+3)^2(\ell+4)(2\ell+5)(2\ell+7)(v'+v+1)^2}{4A(\ell+2)A(\ell+3)A(\ell+4)} \right] + \frac{A(\ell+1)}{4} \left[C_{11}^{PPP}(\ell-4) \right]$$

$$\left. + \frac{(\ell+2)(\ell+3)^2(\ell+4)(2\ell+5)(2\ell+7)A(\ell+1)(v'+v+1)}{16A(\ell+2)A(\ell+3)A(\ell+4)} \right\}$$

APPENDICE I (suite 7)

$$\begin{aligned}
 C_{122}(\ell-1) &= \frac{\ell(2\ell+1)}{2} \left\{ C_{22}^P(\ell-2) + (v'+v+1) (C_{22}(\ell-4)) + (C_2^P(\ell-2)) (C_2(\ell-4)) \right\} \\
 &- \frac{\ell(\ell+1)(\ell+2)^2(\ell+3)(2\ell+5)}{2A(\ell+2) A(\ell+3)} \left\{ \left[(v'+v+1)^2 + \frac{A(\ell+1)}{4} \right] (C_2(\ell-4)) + (v'+v+1) (C_2^P(\ell-2)) \right\} \\
 &- \frac{\ell(\ell+1)(\ell+2)(\ell+3)}{A(\ell+2) A(\ell+3)} \left\{ (v'+v+1) (C_{12}^{PP}(\ell-1)) + \frac{A(\ell+1)}{4} (C_{12}^{PP}(\ell-3)) \right\} \\
 C_{14}(\ell-1) &= \frac{\ell(2\ell+1)}{2} \left\{ C_4^P(\ell-2) + (v'+v+1) (C_4(\ell-4)) \right\} \\
 &- \frac{\ell(\ell+2)^2(\ell+3)(\ell+4)^2(\ell+5)(2\ell+9)}{8A(\ell+4) A(\ell+5)} (v'+v+1) \left[1 + \frac{4(v'+v+1)^2}{A(\ell+3)} + \frac{A(\ell+1)}{A(\ell+3)} \right] \\
 &- \frac{\ell(\ell+2)^3(\ell+3)^2(\ell+4)(2\ell+5)(v'+v+1)}{8A(\ell+2) A(\ell+3) A(\ell+4)} \left[A(\ell+1) + 4(v'+v+1)^2 \right] \\
 C_{23}(\ell-1) &= \frac{\ell(\ell+2)(\ell+3)(2\ell+3)}{2A(\ell+3)} \left\{ (v'+v+1) \left[(C_2^P(\ell-2)) + (C_2^{PPP}(\ell-2)) \right] \right. \\
 &+ \left. \left[(v'+v+1)^2 + \frac{A(\ell+1)}{4} \right] \left[C_2(\ell-4) \right] + \frac{A(\ell+1)}{4} \left[C_2^{PPP}(\ell-4) \right] \right\} \\
 &- \frac{\ell(\ell+1)(\ell+2)(\ell+3)}{A(\ell+2) A(\ell+3)} \left[(v'+v+1) (C_3^{PP}(\ell-1)) + \frac{A(\ell+1)}{4} (C_3^{PP}(\ell-3)) \right] \\
 C_5(\ell-1) &= \frac{\ell(\ell+2)(\ell+3)(\ell+4)(\ell+5)(2\ell+5)}{8A(\ell+3) A(\ell+5)} (v'+v+1) \left[A(\ell+1) + A(\ell+3) + 4(v'+v+1)^2 \right]
 \end{aligned}$$

APPENDICE I (SUITE 8)

$$\begin{aligned} \underline{D_{111111}} (\ell - 4) = & \{ (v + v' + 1) (v - v')^2 \left[-\frac{191730}{8192} + \frac{10575}{2048} x (v, v') \right. \\ & \left. - \left((v + \frac{1}{2})^2 + (v' + \frac{1}{2})^2 \right) \frac{115755}{4096} \right] + \frac{\ell(\ell+1)(\ell+2)(2\ell+1)}{2A(\ell+1)A(\ell+2)} C_{111111}^P(\ell-1) \} / A(\ell) \\ & + 2 C_{11}(\ell-4) * C_{1111}(\ell-4) - (C_{11}(\ell-4))^3 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \underline{D_{11112}}(\ell-4) = & \{ (v + v' + 1) (v - v')^2 \left[\frac{222750}{2048} - \frac{8865}{512} x (v, v') + \right. \\ & \left. \frac{116325}{1024} \left((v + \frac{1}{2})^2 + (v' + \frac{1}{2})^2 \right) \right] + \frac{\ell(\ell+1)(\ell+2)(2\ell+1)}{2A(\ell+1)A(\ell+2)} C_{11112}^P(\ell-1) \\ & - \left[\frac{\ell(\ell+1)^2(\ell+2)^2(\ell+3)(v' + v + 1)}{2A(\ell+1)A^2(\ell+2)A(\ell+3)} \right] [(\ell+2)(2\ell+5) C_{111}^P(\ell-1) \\ & + (\ell+1)(2\ell+3) C_{111}^{PP}(\ell-1)] - \frac{\ell(\ell+1)^2(\ell+2)}{A(\ell+2)} C_{1111}^{PP}(\ell-2) \} / A(\ell) \\ & + 2C_{11}(\ell-4) * C_{1112}(\ell-4) + 2C_2(\ell-4) * C_{1111}(\ell-4) - 3C_2(\ell-4) * (C_{11}(\ell-4))^2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \underline{D_{11113}}(\ell-4) = & \{ (v + v' + 1) (v - v')^2 \left[-\frac{22440}{256} + \frac{525}{64} x (v, v') - \frac{9765}{128} \left((v + \frac{1}{2})^2 \right. \right. \\ & \left. \left. + (v' + \frac{1}{2})^2 \right) \right] + \frac{\ell(\ell+1)(\ell+2)(\ell+3)(\ell+4)(2\ell+3)}{2A(\ell+3)A(\ell+4)} [0.25 C_{111}^{PPP}(\ell-3) \\ & + \frac{(v + v' + 1)}{A(\ell+2)} C_{111}^{PPP}(\ell-1) + \frac{(\ell+3)(2\ell+7)(v + v' + 1)}{2A(\ell+2)} C_{11}^{PP}(\ell-2)] \\ & + \frac{\ell(\ell+1)(\ell+2)(2\ell+1)}{2A(\ell+1)A(\ell+2)} C_{1113}^P(\ell-1) + \frac{\ell(\ell+1)(\ell+2)^2(\ell+3)(2\ell+3)(v + v' + 1)}{4A(\ell+1)A(\ell+2)A(\ell+3)} * \\ & [2C_{111}^P(\ell-1) + (\ell+1)(2\ell+3) C_{11}^{PPP}(\ell-2) + \frac{(\ell+2)(\ell+3)^2(\ell+4)(2\ell+5)(2\ell+7)}{4A(\ell+2)A(\ell+3)A(\ell+4)} * \\ & (v' + v + 1)^2] \} / A(\ell) + 2C_{11}(\ell-4) * C_{113}(\ell-4) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \underline{D_{1114}}(\ell-4) = & \{ (v + v' + 1) (v - v')^2 \left[\frac{8160}{128} - \frac{75}{32} x (v, v') + \frac{2715}{64} \left((v + \frac{1}{2})^2 + (v' + \frac{1}{2})^2 \right) \right] \right. \\ & \left. + \frac{\ell(\ell+1)(\ell+2)(2\ell+1)}{2A(\ell+1)A(\ell+2)} C_{114}^P(\ell-1) - \frac{\ell(\ell+1)^2(\ell+2)^3(\ell+3)(\ell+4)(2\ell+3)(v + v' + 1)}{16A(\ell+1)A(\ell+2)A(\ell+4)} * \right. \\ & \left. \left[\frac{(\ell+4)(\ell+5)(2\ell+9)}{A(\ell+5)} + \frac{4(v + v' + 1)^2}{A(\ell+3)} \left(\frac{(\ell+4)(\ell+5)(2\ell+9)}{A(\ell+5)} + \frac{(\ell+2)(\ell+3)(2\ell+5)}{A(\ell+2)} \right) \right] \right\} \end{aligned}$$

APPENDICE I (suite 9)

$$\begin{aligned}
 & - \frac{l(l+1)(l+3)(l+4)(l+2)^2}{4A(l+4)} C_{11}^{PPPP}(l-4) - \frac{l(l+1)(l+2)(l+3)(l+4)(v+v'+1)}{A(l+4)} * \\
 & [\frac{(l+2)(l+3)(l+4)^2(l+5)(2l+7)(2l+9)}{16A(l+3)A(l+4)A(l+5)} + \frac{(l+2)}{A(l+2)} (C_{11}^{PP}(l-2) + C_{11}^{PPPP}(l-2)) \\
 & + \frac{(l+2)(l+3)(l+4)^2(l+5)(2l+7)(2l+9)}{4A(l+2)A(l+3)A(l+4)A(l+5)} (v+v'+1)^2] / A(l) \\
 & + 2C_{11}(l-4) * C_4(l-4)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \underline{D_{1122}(l-4)} &= \{ (v+v'+1)(v-v')^2 [- \frac{58254}{512} + \frac{1605}{128} x(v, v') - \\
 & \frac{24945}{256} ((v + \frac{1}{2})^2 + (v' + \frac{1}{2})^2)] - \frac{l(l+1)^2(l+2)}{A(l+2)} C_{112}^{PP}(l-2) \\
 & + \frac{l(l+1)(l+2)(2l+1)}{2A(l+1)A(l+2)} C_{122}^P(l-1) - \frac{l(l+1)^2(l+2)^2(l+3)(v+v'+1)}{2A(l+1)A^2(l+2)A(l+3)} * \\
 & [(l+2)(2l+5) C_{12}^P(l-1) + (l+1)(2l+3) C_{12}^{PP}(l-1)] \} / A(l) \\
 & + 2C_{11}(l-4) * C_{22}(l-4) + 2C_2(l-4) * C_{112}(l-4) - 3 * C_{11}(l-4) * (C_2(l-4))^2
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \underline{D_{15}(l-4)} &= \{ (v+v'+1)(v-v')^2 [- \frac{1365}{32} - \frac{315}{16} ((v + \frac{1}{2})^2 + (v' + \frac{1}{2})^2)] \\
 & + \frac{l(l+1)(l+2)(2l+1)}{2A(l+1)A(l+2)} C_5^P(l-1) + \frac{l(l+1)^2(l+2)^2(l+3)(l+4)(l+5)(2l+3)}{4A(l+1)A(l+2)A(l+5)} (2l+5) * \\
 & (v+v'+1) [0.25 + \frac{(v+v'+1)^2}{A(l+3)}] + \frac{l(l+1)(l+2)(l+3)(l+4)(l+5)(2l+5)}{16A(l+5)} * \\
 & [\frac{(l+3)(l+4)(2l+7)}{A(l+3)A(l+4)} + \frac{(l+5)(l+6)(2l+11)}{A(l+6)A(l+4)} + \frac{(l+5)(l+6)(2l+11)}{A(l+2)A(l+6)} + 4(v+v'+1)^2 * \\
 & (\frac{(l+3)(l+4)(2l+7)}{A(l+2)A(l+3)A(l+4)} + \frac{(l+5)(l+6)(2l+11)}{A(l+2)A(l+4)A(l+6)})] (v+v'+1) \} / A(l)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \underline{D_{123}(l-4)} &= \{ (v+v'+1)(v-v')^2 [\frac{7050}{64} - \frac{105}{16} x(v, v') + \frac{2415}{32} ((v + \frac{1}{2})^2 + \\
 & (v' + \frac{1}{2})^2)] + \frac{l(l+1)(l+2)(2l+1)}{2A(l+1)A(l+2)} C_{23}^P(l-1) + \frac{l(l+1)(l+2)^2(l+3)(v'+v+1)}{2A(l+1)A(l+2)A(l+3)} * \\
 & [(2l+3) C_{12}^P(l-1) - \frac{(l+1)(l+2)(2l+5)}{A(l+2)} C_3^P(l-1)] + \frac{l(l+1)^2(l+2)^2(l+3)}{2A(l+1)A(l+2)A(l+3)} (v'+v+1) *
 \end{aligned}$$

APPENDICE I (suite 10)

$$\left[\frac{(2l+3)^2}{2} C_2^{PPP}(l-2) - \frac{(l+1)(2l+3)}{A(l+2)} C_3^{PP}(l-1) \right] + \frac{l(l+1)(l+2)(l+3)(l+4)(2l+3)}{8A(l+3)A(l+4)} *$$

$$C_{12}^{PPP}(l-3) - \frac{l(l+1)^2(l+2)}{A(l+2)} C_{13}^{PP}(l-2) + \frac{l(l+1)(l+2)(l+3)(l+4)(2l+3)(v+v'+1)}{4A(l+2)A(l+3)A(l+4)} *$$

$$\left[(l+3)(2l+7) C_2^{PP}(l-2) + 2C_{12}^{PPP}(l-1) \right] \} / A(l) + 2C_2(l-4) * C_{13}(l-4)$$

$$\underline{D_{24}(l-4)} = \{ (v+v'+1)(v-v')^2 \left[-\frac{810}{32} + \frac{15}{8} x(v, v') - \frac{165}{16} \left((v + \frac{1}{2})^2 + (v' + \frac{1}{2})^2 \right) \right]$$

$$- \frac{l(l+1)^2(l+2)}{A(l+2)} C_{14}^{PP}(l-2) - \frac{l(l+1)(l+2)^2(l+3)(l+4)}{A(l+4)} *$$

$$\left[\frac{C_2^{PPPP}(l-4) + \frac{(v+v'+1)}{A(l+2)} (C_2^{PP}(l-2) + C_2^{PPPP}(l-2)) \right] \} / A(l) + 2C_2(l-4) * C_4(l-4)$$

$$\underline{D_{222}(l-4)} = \{ (v+v'+1)(v-v')^2 \left[\frac{1506}{128} - \frac{51}{32} x(v, v') + \frac{375}{64} \left((v + \frac{1}{2})^2 + (v' + \frac{1}{2})^2 \right) \right]$$

$$- \frac{l(l+1)^2(l+2)}{A(l+2)} C_{22}^{PP}(l-2) \} / A(l) + 2C_2(l-4) * C_{22}(l-4) - (C_2(l-4))^3$$

$$\underline{D_{33}(l-4)} = \{ (v+v'+1)(v-v')^2 \left[-\frac{1085}{64} - \frac{315}{32} \left((v + \frac{1}{2})^2 + (v' + \frac{1}{2})^2 \right) \right]$$

$$+ \frac{l(l+1)(l+2)(l+3)(l+4)(2l+3)}{2A(l+3)A(l+4)} \left[\frac{C_3^{PPP}(l-3)}{4} + \frac{(v+v'+1)}{A(l+2)} (C_3^{PPP}(l-1) \right.$$

$$\left. + \frac{(l+2)A(l+4)}{(l+4)A(l+1)} C_3^P(l-1) \right] \} / A(l)$$

$$\underline{D_6(l-4)} = \{ (v+v'+1)(v-v')^2 \left[\frac{245}{16} + \frac{35}{8} \left((v + \frac{1}{2})^2 + (v' + \frac{1}{2})^2 \right) \right]$$

$$- \frac{l(l+1)(l+2)(l+3)^2(l+4)(l+5)(l+6)}{A(l+6)} (v + v' + 1) \left[\frac{1}{4A(l+4)} \right.$$

$$\left. + \frac{1}{A(l+2)} \left(0.25 + \frac{(v + v' + 1)^2}{A(l+4)} \right) \right] \} / A(l)$$

$$\underline{D_{111111}(l-2)} = (v + v' + 1) D_{111111}(l-4) - \frac{101479}{65536} - \frac{209055}{16384} \left((v' + \frac{1}{2})^2 + (v + \frac{1}{2})^2 \right)$$

$$- \frac{115755}{8192} \left((v' + \frac{1}{2})^4 + (v + \frac{1}{2})^4 \right) + \left[\frac{l(l+1)^2(l+2)(2l+1)(2l+3)}{16A(l+1)A(l+2)} - \frac{7}{32} \right.$$

$$\left. - \frac{15}{16} \left((v' + \frac{1}{2})^2 + (v + \frac{1}{2})^2 \right) C_{1111}(l-4) + \left[\frac{l(l+1)(l+2)(2l+1)}{8A(l+1)A(l+2)} C_{111}^P(l-3) \right. \right]$$

APPENDICE I (suite 11)

$$- \frac{1155}{1024} (v + v' + 1) - \frac{705}{256} \left((v + \frac{1}{2})^3 + (v' + \frac{1}{2})^3 \right) C_{11}(l-4) \\ + \frac{l(l+1)(l+2)(2l+1)}{8A(l+1)A(l+2)} C_{111111}^P(l-3)$$

$$\underline{D_{11112}(l-2)} = (v+v'+1) D_{11112}(l-4) + \frac{131817}{16384} + \frac{239985}{4096} \left((v' + \frac{1}{2})^2 + (v + \frac{1}{2})^2 \right) \\ + \frac{116325}{2048} \left((v' + \frac{1}{2})^4 + (v + \frac{1}{2})^4 \right) - \frac{l(l+1)^2(l+2)}{4A(l+2)} C_{1111}^{PP}(l-4) + \frac{l(l+1)(l+2)}{8A(l+1)A(l+2)} *$$

$$[(2l+1) C_{1112}^P(l-3) - \frac{(l+1)(l+2)^2(l+3)(2l+5)}{A(l+2)A(l+3)} (v + v' + 1) C_{111}^P(l-3) \\ - \frac{(l+2)(l+3)(l+1)^2(2l+3)}{A(l+2)A(l+3)} C_{111}^{PP}(l-1)] + [\frac{l(l+1)^2(l+2)(2l+1)(2l+3)}{16A(l+1)A(l+2)} - \frac{7}{32}$$

$$- \frac{15}{16} \left((v' + \frac{1}{2})^2 + (v + \frac{1}{2})^2 \right)] C_{112}(l-4) + [\frac{(l+1)(l+2)}{4A(l+1)A(l+2)} * \\ (\frac{l(2l+1)}{2} C_{12}^P(l-3) - l(l+1)A(l+1) * C_{11}^{PP}(l-4)$$

$$- \frac{l(l+1)^2(l+2)^2(l+3)(2l+3)(2l+5)}{4A(l+2)A(l+3)} (v + v' + 1))$$

$$+ \frac{459(v + v' + 1)}{128} + \frac{225}{32} \left((v + \frac{1}{2})^3 + (v' + \frac{1}{2})^3 \right)] C_{11}(l-4)$$

$$+ [\frac{l(l+1)(l+2)(2l+1)}{8A(l+1)A(l+2)} * C_{111}^P(-3) - \frac{1155}{1024} (v + v' + 1) - \frac{705}{256} *$$

$$\left((v' + \frac{1}{2})^3 + (v + \frac{1}{2})^3 \right)] C_2(l-4)$$

$$+ [\frac{-l(l+1)^2(l+2)}{4A(l+2)} + \frac{3}{8} + \frac{3}{4} \left((v + \frac{1}{2})^2 + (v' + \frac{1}{2})^2 \right)] C_{1111}(l-4)$$

$$\underline{D_{1113}(l-2)} = (v + v' + 1) D_{1113}(l-4) - \frac{14777}{2048} - \frac{23865}{512} \left((v + \frac{1}{2})^2 + (v' + \frac{1}{2})^2 \right)$$

$$- \frac{9765}{256} \left((v + \frac{1}{2})^4 + (v' + \frac{1}{2})^4 \right) + \frac{l(l+1)(l+2)(l+3)(l+4)}{2A(l+2)A(l+3)A(l+4)} *$$

$$[\frac{(2l+3)C_{111}^{PPP}(l-1)}{4} + \frac{(l+3)(2l+3)(2l+7)}{8} C_{11}^{PP}(l-4) * (v + v' + 1)]$$

$$+ \frac{l(l+1)(l+2)(2l+1)}{8A(l+1)A(l+2)} C_{1113}^P(l-3)$$

APPENDICE I (suite 12)

$$\begin{aligned}
 & + \frac{l(l+1)(l+2)^2(l+3)(2l+3)}{8A(l+1)A(l+2)A(l+3)} [(v+v'+1) C_{111}^P(l-3) + \frac{(l+1)(2l+3)}{2} (C_{111}^{PPP}(l-2) \\
 & + \frac{(l+2)(l+3)^2(l+4)(2l+5)(2l+7)(v+v'+1)^2}{4A(l+2)A(l+3)A(l+4)})] + [\frac{l(l+1)^2(l+2)(2l+1)(2l+3)}{16A(l+1)A(l+2)} \\
 & - \frac{7}{32} - \frac{15}{16} ((v + \frac{1}{2})^2 + (v' + \frac{1}{2})^2)] C_{13}(l-4) + [\frac{(l+1)(l+2)}{4A(l+1)A(l+2)} * \\
 & (\frac{l(2l+1)}{2} C_3^P(l-3) + \frac{l(l+1)(l+2)(l+3)(2l+3)^2}{4A(l+3)} (v+v'+1) \\
 & + \frac{l(l+3)^2(l+4)(2l+3)(2l+7)A(l+1)}{4A(l+3)A(l+4)} * (v+v'+1)) \\
 & - \frac{95}{32} (v+v'+1) - \frac{35}{8} ((v + \frac{1}{2})^3 + (v' + \frac{1}{2})^3)] C_{11}(l-4)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \underline{D_{114}(l-2)} &= (v+v'+1) D_{114}(l-4) + \frac{6055}{1024} + \frac{8535}{256} ((v + \frac{1}{2})^2 + (v' + \frac{1}{2})^2) \\
 & + \frac{2715}{128} ((v + \frac{1}{2})^4 + (v' + \frac{1}{2})^4) + \frac{l(l+1)(l+2)(2l+1)}{8A(l+1)A(l+2)} C_{14}^P(l-3) \\
 & - \frac{l(l+1)^2(l+2)^3(l+3)(l+4)(2l+3)}{64A(l+1)A(l+2)A(l+4)} [\frac{(l+4)(l+5)(2l+9)}{A(l+5)} + \frac{4(v+v'+1)^2}{A(l+3)} * \\
 & (\frac{(l+4)(l+5)(2l+9)}{A(l+5)} + \frac{(l+2)(l+3)(2l+5)}{A(l+2)})] - \frac{l(l+1)(l+2)^2(l+3)(l+4)}{4A(l+2)A(l+4)} (C_{11}^{PPPP}(l-2) \\
 & + (v+v'+1) * C_{11}^{PP}(l-4) + [\frac{l(l+1)^2(l+2)(2l+1)(2l+3)}{16A(l+1)A(l+2)} - \frac{7}{32} - \frac{15}{16} ((v + \frac{1}{2})^2 + (v' + \frac{1}{2})^2)] * \\
 & C_4(l-4) + [-\frac{l(l+1)(l+2)^2(l+3)(l+4)(v+v'+1)}{4A(l+2)A(l+4)} + \frac{25}{16} (v + v' + 1) \\
 & + 1.25((v + \frac{1}{2})^3 + (v' + \frac{1}{2})^3)] C_{11}(l-4) - \frac{l(l+1)(l+2)^2(l+3)^2(l+4)^3(l+5)}{16A(l+2)A(l+3)[A(l+4)]^2A(l+5)} * \\
 & (2l+7)(2l+9)(v + v' + 1)^2
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \underline{D_{1122}(l-2)} &= (v+v'+1) D_{1122}(l-4) - \frac{40261}{4096} - \frac{62013}{1024} ((v + \frac{1}{2})^2 + (v' + \frac{1}{2})^2) \\
 & - \frac{24945}{512} ((v + \frac{1}{2})^4 + (v' + \frac{1}{2})^4) - \frac{l(l+1)^2(l+2)}{4A(l+2)} C_{112}^{PP}(l-4) \\
 & + \frac{l(l+1)(l+2)(2l+1)}{8A(l+1)A(l+2)} C_{122}^P(l-3) - \frac{l(l+1)^2(l+2)^2(l+3)}{8A(l+1)A^2(l+2)A(l+3)} *
 \end{aligned}$$

APPENDICE I (suite 13)

$$\begin{aligned}
 & [(\ell+2)(2\ell+5)(v+v'+1) C_{12}^P(\ell-3) + (\ell+1)(2\ell+3) C_{12}^{PP}(\ell-1)] \\
 & + \left[\frac{\ell(\ell+1)^2(\ell+2)(2\ell+1)(2\ell+3)}{16A(\ell+1)A(\ell+2)} - \frac{7}{32} - \frac{15}{16} \left((v + \frac{1}{2})^2 + (v' + \frac{1}{2})^2 \right) \right] C_{22}(\ell-4) \\
 & + \left[-\frac{\ell(\ell+1)^2(\ell+2)}{4A(\ell+2)} + \frac{3}{8} + 0.75 \left((v + \frac{1}{2})^2 + (v' + \frac{1}{2})^2 \right) \right] C_{11}(\ell-4) \\
 & + \left[-\frac{\ell(\ell+1)^2(\ell+2)}{4A(\ell+2)} C_2^{PP}(\ell-4) - \frac{67}{64} (v+v'+1) - \frac{17}{16} \left((v + \frac{1}{2})^3 + (v' + \frac{1}{2})^3 \right) \right] C_{11}(\ell-4) \\
 & + \left[\frac{(\ell+1)(\ell+2)}{4A(\ell+1)A(\ell+2)} \left(\frac{\ell(2\ell+1)}{2} \right) C_{12}^P(\ell-3) - \frac{\ell(\ell+1)^2(\ell+2)^2(\ell+3)(2\ell+3)(2\ell+5)(v+v'+1)}{4A(\ell+2)A(\ell+3)} \right. \\
 & \left. - \ell(\ell+1)A(\ell+1) * C_{11}^{PP}(\ell-4) \right] + \frac{459(v+v'+1)}{128} + \frac{225}{32} \left((v + \frac{1}{2})^3 + (v' + \frac{1}{2})^3 \right) * \\
 & C_2(\ell-4)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \underline{D_{123}(\ell-2)} &= (v+v'+1) D_{123}(\ell-4) + \frac{5667}{512} + \frac{7335}{128} \left((v + \frac{1}{2})^2 + (v' + \frac{1}{2})^2 \right) \\
 & + \frac{2415}{64} \left((v + \frac{1}{2})^4 + (v' + \frac{1}{2})^4 \right) - \frac{\ell(\ell+1)^2(\ell+2)}{4A(\ell+2)} C_{13}^{PP}(\ell-4) \\
 & + \frac{\ell(\ell+1)(\ell+2)(\ell+3)(\ell+4)(2\ell+3)}{2A(\ell+2)A(\ell+3)A(\ell+4)} \left[\frac{C_{12}^{PPP}(\ell-1)}{4} + \frac{(\ell+3)(2\ell+7)}{8} C_2^{PP}(\ell-4) * (v+v'+1) \right] \\
 & + \frac{\ell(\ell+1)(\ell+2)(2\ell+1)}{8A(\ell+1)A(\ell+2)} C_{23}^P(\ell-3) + \frac{\ell(\ell+1)(\ell+2)^2(\ell+3)(v+v'+1)}{8A(\ell+1)A(\ell+2)A(\ell+3)} \left[(2\ell+3) C_{12}^P(\ell-3) \right. \\
 & \left. - \frac{(\ell+1)(\ell+2)(2\ell+5)}{A(\ell+2)} C_3^P(\ell-3) \right] + \frac{\ell(\ell+1)^2(\ell+2)^2(\ell+3)}{16A(\ell+1)A(\ell+2)A(\ell+3)} \left[(2\ell+3)^2 C_2^{PPP}(\ell-2) \right. \\
 & \left. - \frac{2(\ell+1)(2\ell+3)}{A(\ell+2)} C_3^{PP}(\ell-1) \right] + \left[-\frac{\ell(\ell+1)^2(\ell+2)}{4A(\ell+2)} + \frac{3}{8} + 0.75 \left((v + \frac{1}{2})^2 + (v' + \frac{1}{2})^2 \right) \right] * \\
 & C_{13}(\ell-4) + \left[\frac{(\ell+1)(\ell+2)}{4A(\ell+1)A(\ell+2)} \left(\frac{\ell(2\ell+1)}{2} \right) C_3^P(\ell-3) + \frac{\ell(\ell+1)(\ell+2)(\ell+3)(2\ell+3)^2}{4A(\ell+3)} (v+v'+1) \right. \\
 & \left. + \frac{\ell(\ell+3)^2(\ell+4)(2\ell+3)(2\ell+7)A(\ell+1)}{4A(\ell+3)A(\ell+4)} (v+v'+1) - \frac{95}{32} (v+v'+1) - \frac{35}{8} * \right. \\
 & \left. \left((v + \frac{1}{2})^3 + (v' + \frac{1}{2})^3 \right) \right] * C_2(\ell-4)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \underline{D_{15}(\ell-2)} &= (v+v'+1) D_{15}(\ell-4) - \frac{1155}{256} - \frac{1365}{64} \left((v + \frac{1}{2})^2 + (v' + \frac{1}{2})^2 \right) \\
 & - \frac{315}{32} \left((v + \frac{1}{2})^4 + (v' + \frac{1}{2})^4 \right) + \frac{\ell(\ell+1)(\ell+2)(2\ell+1)}{8A(\ell+1)A(\ell+2)} C_5^P(\ell-3)
 \end{aligned}$$

APPENDICE I (suite 14)

$$\begin{aligned}
 & + \frac{\ell(\ell+1)^2(\ell+2)^2(\ell+3)(\ell+4)(\ell+5)(2\ell+3)(2\ell+5)}{16A(\ell+1)A(\ell+2)A(\ell+5)} \left(0.25 + \frac{(v+v'+1)^2}{A(\ell+3)}\right) \\
 & + \frac{\ell(\ell+1)(\ell+2)(\ell+3)(\ell+4)(\ell+5)(2\ell+5)}{4A(\ell+2)A(\ell+5)} \left(\frac{(\ell+5)(\ell+6)(2\ell+11)}{16A(\ell+6)} + \frac{(\ell+3)(\ell+4)(2\ell+7)(v+v'+1)}{4A(\ell+3)A(\ell+4)}\right) \\
 & + \frac{(\ell+5)(\ell+6)(2\ell+11)}{4A(\ell+4)A(\ell+6)} (v' + v + 1)^2
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \underline{D_{24}(\ell-2)} &= (v+v'+1) D_{24}(\ell-4) - \frac{945}{256} - \frac{885}{64} \left((v + \frac{1}{2})^2 + (v' + \frac{1}{2})^2\right) \\
 & - \frac{165}{32} \left((v + \frac{1}{2})^4 + (v' + \frac{1}{2})^4\right) - \frac{\ell(\ell+1)^2(\ell+2)}{4A(\ell+2)} C_4^{PP}(\ell-4) - \frac{\ell(\ell+1)(\ell+2)^2(\ell+3)(\ell+4)}{4A(\ell+2)A(\ell+4)} \\
 & C_2^{PPPP}(\ell-2) + \left[-\frac{\ell(\ell+1)(\ell+2)^2(\ell+3)(\ell+4)(v+v'+1)}{4A(\ell+2)A(\ell+4)} + \frac{25}{16} (v + v' + 1)\right. \\
 & \left.+ \frac{5}{4} \left((v + \frac{1}{2})^3 + (v' + \frac{1}{2})^3\right)\right] C_2(\ell-4) - \frac{\ell(\ell+1)(\ell+2)^2(\ell+3)(\ell+4)}{4A(\ell+2)A(\ell+4)} C_2^{PP}(\ell-4)(v+v'+1)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \underline{D_{222}(\ell-2)} &= (v+v'+1) D_{222}(\ell-4) + \frac{1539}{1024} + \frac{1707}{256} \left((v + \frac{1}{2})^2 + (v' + \frac{1}{2})^2\right) \\
 & + \frac{375}{128} \left((v + \frac{1}{2})^4 + (v' + \frac{1}{2})^4\right) - \frac{\ell(\ell+1)^2(\ell+2)}{4A(\ell+2)} C_{22}^{PP}(\ell-4) + \left[-\frac{\ell(\ell+1)^2(\ell+2)}{4A(\ell+2)} C_2^{PP}(\ell-4)\right. \\
 & \left.- \frac{67}{64} (v+v'+1) - \frac{17}{16} \left((v + \frac{1}{2})^3 + (v' + \frac{1}{2})^3\right)\right] C_2(\ell-4) \\
 & + \left[-\frac{\ell(\ell+1)^2(\ell+2)}{4A(\ell+2)} + \frac{3}{8} + \frac{3}{4} \left((v + \frac{1}{2})^2 + (v' + \frac{1}{2})^2\right)\right] C_{22}(\ell-4)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \underline{D_{33}(\ell-2)} &= (v+v'+1) D_{33}(\ell-4) - \frac{1107}{512} - \frac{1085}{128} \left((v + \frac{1}{2})^2 + (v' + \frac{1}{2})^2\right) \\
 & - \frac{315}{64} \left((v + \frac{1}{2})^4 + (v' + \frac{1}{2})^4\right) + \frac{\ell(\ell+1)(\ell+2)^2(\ell+3)(2\ell+3)(v+v'+1)}{8A(\ell+1)A(\ell+2)A(\ell+3)} C_3^P(\ell-3) \\
 & + \frac{\ell(\ell+1)(\ell+2)(\ell+3)(\ell+4)(2\ell+3)}{8A(\ell+2)A(\ell+3)A(\ell+4)} C_3^{PPP}(\ell-1)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \underline{D_6(\ell-2)} &= (v+v'+1) D_6(\ell-4) + \frac{315}{128} + \frac{245}{32} \left((v + \frac{1}{2})^2 + (v' + \frac{1}{2})^2\right) \\
 & + \frac{35}{16} \left((v + \frac{1}{2})^4 + (v' + \frac{1}{2})^4\right) - \frac{\ell(\ell+1)(\ell+2)(\ell+3)^2(\ell+4)(\ell+5)(\ell+6)}{4A(\ell+2)A(\ell+6)} (0.25 \\
 & + \frac{(v+v'+1)^2}{A(\ell+4)})
 \end{aligned}$$

APPENDICE II

Expression analytique des premières règles de somme

$$S_V^0 = \langle v | x^{2l} | v \rangle$$

$$S_V^1 = l^2 \langle v | x^{2(l-1)} | v \rangle$$

$$S_V^2 = \frac{4l^2}{Be} \left\{ E(v) \langle v | x^{2(l-1)} | v \rangle - \langle v | v(x) x^{2(l-1)} | v \rangle \right\} \\ + l^2(l-1)(5l-7) \langle v | x^{2(l-2)} | v \rangle$$

$$S_V^3 = \frac{4l^3(l-1)}{Be} \left\{ E(v) \langle v | x^{2l-4} | v \rangle - \langle v | v(x) x^{2l-4} | v \rangle \right\} \\ + \frac{2l^2(l-1)}{Be} \langle v | x^{2l-3} \frac{\partial v}{\partial x} | v \rangle + \frac{2l^2}{Be} \langle v | x^{2l-2} \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} | v \rangle \\ + l^2(l-1)(l-2)(5l^2-13l+2) \langle v | x^{2l-6} | v \rangle$$

$$S_V^4 = l^2(l-1)^2(l-2)(40l-112) \left\{ -\frac{E(v)}{Be} \langle v | x^{2l-6} | v \rangle + \frac{1}{Be} \langle v | x^{2l-6} v(x) | v \rangle \right\} \\ - l^2(l-1)^2(l-2)(l-3)(39l^2-247l+386) \langle v | x^{2l-8} | v \rangle \\ + \frac{4l^2(l-1)(l-2)(3l-1)}{Be} \langle v | x^{2l-5} \frac{\partial v}{\partial x} | v \rangle + \frac{4l^2(l-1)(l+1)}{Be} \langle v | x^{2l-4} \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} | v \rangle \\ + \frac{8l^2(l-1)(l-3)}{(2l-3)Be^2} \left[\langle v | x^{2l-3} \frac{\partial v}{\partial x} v | v \rangle - E(v) \langle v | x^{2l-3} \frac{\partial v}{\partial x} | v \rangle \right] \\ + \frac{4l^2(l-1)^2}{(2l-3)Be} \langle v | x^{2l-3} \frac{\partial^3 v}{\partial x^3} | v \rangle \\ + \langle v | x^{2l-2} \left(\frac{\partial v}{\partial x} \right)^2 | v \rangle \frac{4l^2}{Be^2}$$

$$S_V^5 = l^2(l-1)^2(l-2)(l-3)(l-4) \left\{ -39l^3 + 315l^2 - 606l - 96 \right\} \langle v | x^{2l-10} | v \rangle \\ + \frac{8}{Be} l^2(l-1)(l-2)(l-3) \left\{ -l^3 + 52l^2 - 293l + 422 \right\} \langle v | x^{2l-8} v | v \rangle \\ - \frac{8}{Be} l^2(l-1)^2(l-2)(l-3) \left\{ +5l^2 - 18l - 2 \right\} E(v) \langle v | x^{2l-8} | v \rangle \\ + \left\{ \frac{8}{Be} l^2(l-1)^2(l-2)^2(l-3) - 48l^2(l-1)(l-2)(l-3)(l-4)(l-5) \right\} \langle v | x^{2l-7} \frac{\partial v}{\partial x} | v \rangle \\ + \frac{4}{Be} l^2(l-1)(l-2) \left\{ -9l^2 + 35l - 50 \right\} \langle v | x^{2l-6} \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} | v \rangle \\ + \frac{48}{Be^2} l^2(l-1)(l-2)(l-4)(l-5) \langle v | x^{2l-6} v^2 | v \rangle$$

APPENDICE II Suite (1)

$$\begin{aligned}
 & - \frac{48}{Be^2} l^2 (l-1) (l-2) (l-4) (l-5) E(v) < v | x^{2l-6} v | v > \\
 & + \frac{48}{Be^2} \frac{l^2 (l-1) (l-2)}{(2l-5)} \left\{ l^2 - 5l + 10 \right\} < v | x^{2l-5} v \frac{\partial v}{\partial x} | v > \\
 & - \frac{24}{Be^2} \frac{l^3 (l-1)^2 (l-2)}{(2l-5)} E(v) < v | x^{2l-5} \frac{\partial v}{\partial x} | v > \\
 & - \frac{4}{Be} \frac{l^2 (l-1) (l-2)}{(2l-5)} (10l^2 - 24l + 5) < v | x^{2l-5} \frac{\partial^3 v}{\partial x^3} | v > \\
 & - \frac{4l^2}{Be} (l-1) (5l-4) < v | x^{2l-4} \frac{\partial^4 v}{\partial x^4} | v > \\
 & + \frac{32}{Be^2} l^3 (l-1) < v | x^{2l-4} v \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} | v > \\
 & - \frac{32}{Be^2} l^3 (l-1) \frac{E(v)}{Be} < v | x^{2l-4} \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} | v > \\
 & + \frac{12}{Be^2} l^2 (l-1) (l+3) < v | x^{2l-4} \left(\frac{\partial v}{\partial x} \right)^2 | v > \\
 & + \frac{16}{Be^2} l^2 (l-1) < v | x^{2l-3} v \frac{\partial^3 v}{\partial x^3} | v > \\
 & - \frac{16}{Be^2} l^2 (l-1) E(v) | x^{2l-3} \frac{\partial^3 v}{\partial x^3} | v > \\
 & + \frac{32}{Be^2} l^2 (l-1) < v | x^{2l-3} \frac{\partial v}{\partial x} \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} | v > \\
 & - \frac{4}{Be} l^2 (l-1) < v | x^{2l-3} \frac{\partial^5 v}{\partial x^5} | v > \\
 & + \frac{4l^2}{Be^2} < v | x^{2l-2} \left(\frac{\partial^2 v}{\partial x^2} \right)^2 | v >
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 S_v^6(l) &= 3l^2 (l-1)^2 (l-2)^2 (l-3) (l-4) (l-5) \left\{ 63l^3 - 958l^2 + 4855l - 8204 \right\} < v | x^{2l-12} v > \\
 & + \frac{1}{Be} l^2 (l-1) (l-2) (l-3) (l-4) \left\{ 188l^4 - 2392l^3 + 10324l^2 - 17048l + 8928 \right\} \\
 & E(v) < v | x^{2l-10} v > \\
 & - \frac{1}{Be} l^2 (l-1) (l-2) (l-3) (l-4) \left\{ 2636l^4 - 32032l^3 + 136708l^2 - 233120l + 119088 \right\} \\
 & < v | x^{2l-10} v | v > \\
 & - \frac{12}{Be} l^2 (l-1) (l-2) (l-3) (l-4) \left\{ 219l^3 - 1658l^2 + 3773l - 2174 \right\} < v | x^{2l-9} \frac{\partial v}{\partial x} | v > \\
 & - \frac{1}{Be} l^2 (l-1) (l-2) (l-3) \left\{ 1040l^3 - 7464l^2 + 16312l - 9648 \right\} < v | x^{2l-8} \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} | v > \\
 & - \frac{12}{(Be)^2} l^2 (l-1) (l-2) (l-3) \left\{ -204l + 1552l^2 - 3548l + 2040 \right\} \left\{ < v | x^{2l-8} v^2 | v > \right. \\
 & \left. - E(v) < v | x^{2l-8} v | v > \right\}
 \end{aligned}$$

APPENDICE II Suite (2)

$$\begin{aligned}
 & + \frac{1}{(\text{Be})^2} \frac{l^2(l-1)(l-2)(l-3)}{(2l-7)} \left\{ -264l^3 + 1536l^2 - 2376l + 144 \right\} E(v) < v | x^{2l-7} \frac{\partial v}{\partial x} | v > \\
 & - \frac{1}{\text{Be}^2} \frac{l^2(l-1)(l-2)(l-3)}{(2l-7)} \left\{ -1488l^3 + 10848l^2 - 23664l + 12384 \right\} < v | x^{2l-7} v \frac{\partial v}{\partial x} | v > \\
 & - \frac{1}{\text{Be}} \frac{l^2(l-1)(l-2)(l-3)}{(2l-7)} \left\{ 1112l^3 - 7456l^2 + 15112l - 9008 \right\} < v | x^{2l-7} \frac{\partial^3 v}{\partial x^3} | v > \\
 & - \frac{1}{\text{Be}} l^2(l-1)(l-2) \left\{ 204l^2 - 564l + 192 \right\} < v | x^{2l-6} \frac{\partial^4 v}{\partial x^4} | v > \\
 & + \frac{1}{\text{Be}^2} l^2(l-1)(l-2) \left\{ 304l^2 - 816l + 416 \right\} \left\{ < v | x^{2l-6} v \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} | v > - E(v) \right. \\
 & \quad \left. < v | x^{2l-6} \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} | v > \right\} \\
 & - \frac{1}{\text{Be}^2} l^2(l-1)(l-2) \left\{ 188l^2 - 1068l + 1072 \right\} < v | x^{2l-6} \left(\frac{\partial v}{\partial x} \right)^2 | v > \\
 & + \frac{8}{\text{Be}} l^2(l-1)(l-2) \left\{ \frac{10l^2 - 53l + 73}{(2l-5)} \right\} < v | x^{2l-5} \frac{\partial^5 v}{\partial x^5} | v > \\
 & + \frac{1}{\text{Be}^2} l^2(l-1)(l-2) \left\{ \frac{480l^2 - 1632l + 960}{(2l-5)} \right\} \left\{ < v | x^{2l-5} v \frac{\partial^3 v}{\partial x^3} | v > - E(v) \right. \\
 & \quad \left. < v | x^{2l-5} \frac{\partial^3 v}{\partial x^3} | v > \right\} \\
 & + \frac{1}{\text{Be}^2} l^2(l-1)(l-2) \left\{ \frac{1056l^2 - 3360l + 1680}{(2l-5)} \right\} < v | x^{2l-5} \frac{\partial v}{\partial x} \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} | v > \\
 & + \frac{32}{\text{Be}^3} \frac{l^2(l-1)(l-2)(l-4)(l-5)}{(2l-5)} \left\{ E(v)^2 < v | x^{2l-5} \frac{\partial v}{\partial x} | v > - 2 E(v) \right. \\
 & \quad \left. < v | x^{2l-5} v \frac{\partial v}{\partial x} | v > + < v | x^{2l-5} v^2 \frac{\partial v}{\partial x} | v > \right\} \\
 & + \frac{24}{\text{Be}} l^2(l-1)(l-2) < v | x^{2l-4} \frac{\partial^6 v}{\partial x^6} | v > \\
 & - \frac{1}{\text{Be}^2} l^2(l-1) \left\{ \frac{192l^2 - 864l + 960}{(2l-5)} \right\} \left\{ < v | x^{2l-4} v \frac{\partial^4 v}{\partial x^4} | v > - E(v) \right. \\
 & \quad \left. < v | x^{2l-4} \frac{\partial^4 v}{\partial x^4} | v > \right\} \\
 & + \frac{8}{\text{Be}^2} l^2(l-1)(16l-17) \left\{ < v | x^{2l-4} \frac{\partial v}{\partial x} \frac{\partial^3 v}{\partial x^3} | v > \right\} \\
 & + \frac{8}{\text{Be}^2} l^2(l-1) \left\{ \frac{50l^2 - 177l + 130}{(2l-5)} \right\} < v | x^{2l-4} \left(\frac{\partial^2 v}{\partial x^2} \right)^2 | v > \\
 & - \frac{1}{\text{Be}^3} l^2(l-1) \left\{ \frac{96l^2 - 144l - 240}{(2l-5)} \right\} \left\{ < v | x^{2l-4} v \left(\frac{\partial v}{\partial x} \right)^2 | v > - E(v) \right. \\
 & \quad \left. < v | x^{2l-4} \left(\frac{\partial v}{\partial x} \right)^2 | v > \right\} \\
 & + \frac{24}{\text{Be}^2} l^2(l-1) < v | x^{2l-3} \frac{\partial v}{\partial x} \frac{\partial^4 v}{\partial x^4} | v > - \frac{96}{\text{Be}^3} l^2(l-1) \left\{ < v | x^{2l-3} v \frac{\partial v}{\partial x} \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} | v > \right. \\
 & \quad \left. - E(v) < v | x^{2l-3} \frac{\partial v}{\partial x} \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} | v > \right\} + \frac{136}{\text{Be}^2} l^2(l-1) < v | x^{2l-3} \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} \frac{\partial^3 v}{\partial x^3} | v >
 \end{aligned}$$

APPENDICE II Suite (3)

$$\begin{aligned}
 & + \frac{8l^2}{Be^2} \langle v | x^{2l-2} \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} \frac{\partial^4 v}{\partial x^4} | v \rangle \\
 & - \frac{16l^2}{Be^3} \left\{ \langle v | x^{2l-2} v \left(\frac{\partial^2 v}{\partial x^2} \right)^2 | v \rangle - E(v) \langle v | x^{2l-2} \left(\frac{\partial^2 v}{\partial x^2} \right)^2 | v \rangle \right. \\
 & \left. + \frac{12l^2}{Be^2} \langle v | x^{2l-2} \left(\frac{\partial^3 v}{\partial x^3} \right)^2 | v \rangle \right.
 \end{aligned}$$

APPENDICE III

EXPRESSION ANALYTIQUE DES COEFFICIENTS ${}^iX(l-k)$

$$B(v', v) = v' + v + 1$$

$$\beta = J(J+1)$$

$$b_1 = -2 \quad b_2 = 3 \quad b_3 = -4 \quad b_4 = 5 \quad b_5 = -6$$

$${}^1X(l-1) = \beta \gamma \frac{(2l-1) A(l+1) b_1}{2(l+1)}$$

$${}^2X(l-4) = \beta \gamma \left\{ \frac{3(1+a_1)(v'-v)^2}{A(l)} + \frac{l(l+1)(2l+1)^2}{4A(l) A(l+1)} a_1 b_1 - l^2 \frac{b_2}{A(l)} \right\}$$

$${}^2X(l-2) = {}^2X(l-4) B(v', v) + \beta \gamma \left\{ \frac{3}{2} (1+a_1) B(v', v) - \beta \gamma \right\}$$

$$\begin{aligned} {}^3X(l-3) = & \beta \gamma \left\{ \frac{l(2l+1)}{2} b_3 - \frac{l^3(2l+1)}{2A(l)} a_1 b_2 + \frac{l(2l+1)}{A(l)} \frac{3a_1}{2} (1+a_1) (v'-v)^2 \right\} \\ & + \frac{l(2l+1)}{2} a_1 {}^2X^P(l-4) + \frac{l(l+1)(l+2)}{A(l+2)} \left\{ \frac{l(2l+1)^2}{4A(l) A(l+1)} a_1^2 {}^1X^P(l-1) \right. \\ & \left. - \frac{(l+3)}{A(l+3)} a_2 {}^1X^{PP}(l-1) \right\} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} {}^3X(l-1) = & B(v', v) {}^3X(l-3) + \frac{l(2l+1)}{2} a_1 \beta \gamma \left\{ \frac{3}{2} (1+a_1) B(v', v) - \beta \gamma \right\} \\ & + {}^1X(l-1) \left\{ \frac{(v'-v)^2}{A(l)} B(v', v) \left(\frac{3}{2} a_2 - \frac{15a_1^2}{8} \right) + 3\beta \gamma \frac{(v'-v)^2}{A(l)} (1+a_1) \right. \\ & - \frac{\beta \gamma l^2 b_2}{A(l)} + \frac{l(l+1)(l+2)}{A(l) A(l+2)} \left[\frac{(l+1)(2l+1)(2l+3)}{4A(l+1)} B(v', v) a_1^2 - (l+1) B(v', v) a_2 \right. \\ & \left. \left. + \frac{(2l+1) a_1}{2A(l+1)} {}^1X^P(l-1) \right] \right\} \end{aligned}$$

APPENDICE III (suite 1)

$$\begin{aligned}
 {}^uX(\ell-4) = & \frac{\beta\gamma}{A(\ell)} B(v', v) \left\{ \frac{\ell(\ell+1)(\ell+2)}{A(\ell+2)} \left[+ \left(- \frac{(\ell+1)(\ell+2)(\ell+3)(2\ell+5)^2}{4A(\ell+2)A(\ell+3)} \right. \right. \right. \\
 & - \frac{\ell(\ell+1)^2(2\ell+1)^2}{2A(\ell)A(\ell+1)} - \frac{(\ell+1)^2(\ell+2)(2\ell+3)^2}{4A(\ell+1)A(\ell+2)} - \frac{(\ell+1)(\ell+2)(\ell+3)(2\ell+1)(2\ell+5)}{4A(\ell+1)A(\ell+3)} \Big) a_1 a_2 b_1 \\
 & + \left(\frac{(\ell+1)(\ell+2)^2}{A(\ell+2)} + \frac{2\ell^2(\ell+1)}{A(\ell)} \right) a_2 b_2 + \left(\frac{(\ell+3)(2\ell+1)(2\ell+3)A(\ell+2)}{4A(\ell+1)A(\ell+3)} \right. \\
 & + \frac{(\ell+3)(2\ell+3)(2\ell+5)}{4A(\ell+3)} \Big) a_3 b_1 + \left(\frac{\ell(\ell+1)^2(2\ell+1)^3(2\ell+3)}{8A(\ell)A^4(\ell+1)} \right) a_1^3 b_1 \\
 & + \left(- \frac{(\ell+1)(2\ell+1)(2\ell+3)}{4A(\ell+1)B(v', v)} \right) \beta\gamma a_2 b_1^2 + \left(- \frac{\ell^2(\ell+1)(2\ell+1)(2\ell+3)}{2A(\ell)A(\ell+1)} \right) a_1^2 b_2 \\
 & + \left(\frac{(\ell+1)(2\ell+1)(2\ell+3)}{4A(\ell+1)} \right) a_1 b_3 - (\ell+1) b_4 + \frac{(2\ell+1)^2 A(\ell+2)}{4(\ell+2)A(\ell+1)} \beta\gamma \frac{b_1 b_3}{B(v', v)} \\
 & - \frac{3}{2} (\ell+1) a_2 (1+a_1) \Big] + (v' - v)^2 \left[- \left(\frac{15}{2} + 15a_1 - \frac{9}{4} a_2 + \frac{15}{2} a_3 \right. \right. \\
 & - \frac{69 a_1 a_2}{4} + \frac{135}{16} (a_1^2 + a_1^3) \Big) - \left(\frac{3\ell(\ell+1)^2(\ell+2)}{A^2(\ell+2)} a_2 (1+a_1) \right) \\
 & - 6 \frac{(1+a_1)}{A(\ell)} \left(\frac{\ell(\ell+1)^2(\ell+2)}{A(\ell+2)} a_2 - \frac{\ell(\ell+1)^2(\ell+2)(2\ell+1)(2\ell+3) a_1^2}{4A(\ell+1)A(\ell+2)} + \right. \\
 & \left. (v' - v)^2 \left(\frac{3}{2} a_2 - \frac{15}{8} a_1^2 \right) + \left(3a_2 - \frac{15}{4} a_1^2 \right) \left(\frac{\ell^2 b_2}{A(\ell)} - \frac{\ell(\ell+1)(2\ell+1)^2 a_1 b_1}{4A(\ell)A(\ell+1)} \right) \right] \Big\} \\
 & + \frac{\beta^2 \gamma^2}{A(\ell)} \left[\frac{\ell(\ell+1)^2(\ell+2)}{A(\ell+2)} a_2 - (v' - v)^2 \left(-12 - 9a_1 + 6a_2 - \frac{9}{2} a_1^2 \right) \right. \\
 & + \frac{1}{A(\ell)} \left(-(v' - v)^2 3(1+a_1) + \ell^2 b_2 + \frac{\ell(\ell+1)(2\ell+1)^2}{2A(\ell+1)} a_1^2 \right) \Big] \\
 & + \frac{\ell(\ell+1)(\ell+2)(2\ell+1)}{2A(\ell)A(\ell+1)A(\ell+2)} a_1^3 X^P(\ell-1)
 \end{aligned}$$

APPENDICE III (suite 2)

$$\begin{aligned}
 {}^4X(\ell-2) = & {}^4X(\ell-4) B(v', v) - \frac{\ell(\ell+1)^2(\ell+2) a_2^2 X^{PP}(\ell-4)}{4A(\ell+2)} \\
 & + \frac{\ell(\ell+1)(\ell+2)(2\ell+1)}{8A(\ell+1) A(\ell+2)} a_1^3 X^P(\ell-3) + \beta \gamma \left\{ \frac{\ell(\ell+1)(\ell+2)}{4A(\ell+2)} [a_1 a_2 * \right. \\
 & (- \frac{\ell(\ell+1)^2(\ell+2)(2\ell+3)^2}{4A(\ell+1) A(\ell+2)} b_1 - \frac{(2\ell+1)^2}{A(\ell) A(\ell+1)} * (\frac{3}{4} \frac{A(\ell+2)}{(\ell+2)} (1+2(v' + \frac{1}{2})^2 + (v + \frac{1}{2})^2)) \\
 & - \frac{\ell(\ell+1)^2}{2}) - \frac{(\ell+3)(2\ell+3)(2\ell+5)}{2A(\ell+3)} a_3 + \frac{(2\ell+1)^2}{A(\ell) A(\ell+1)} (\frac{A(\ell+2)}{(\ell+2)} * \\
 & (\frac{7}{16} + \frac{15}{8} ((v' + \frac{1}{2})^2 + (v + \frac{1}{2})^2) - \frac{\ell(\ell+1)^2(2\ell+1)(2\ell+3)}{8A(\ell+1)}) a_1^3 \\
 & + \frac{(\ell+1)(2\ell+1)(2\ell+3)}{4A(\ell+1)} a_1 b_3 - (\ell+1) b_4] - \frac{\ell^2}{A(\ell)} b_2 [a_2 (\frac{3}{8} + \\
 & \frac{3}{4} ((v' + \frac{1}{2})^2 + (v + \frac{1}{2})^2) - \frac{\ell(\ell+1)^2(\ell+2)}{4A(\ell+2)}) + a_1^2 (- \frac{7}{32} - \frac{15}{16} ((v + \frac{1}{2})^2 + (v' + \frac{1}{2})^2) \\
 & + \frac{\ell(\ell+1)^2(\ell+2)(2\ell+1)(2\ell+3)}{16A(\ell+1) A(\ell+2)}] + (\frac{15}{8} + \frac{7a_1}{4} - \frac{9a_2}{8} + \frac{15a_3}{8} - \frac{23a_1 a_2}{8} \\
 & + \frac{21}{16} (a_1^2 + a_1^3)) + ((v' + \frac{1}{2})^2 + (v + \frac{1}{2})^2) (\frac{15}{4} + \frac{15}{2} a_1 - \frac{9}{4} a_2 + \frac{15}{4} a_3 - \frac{39}{4} a_1 a_2 \\
 & + \frac{45}{8} (a_1^2 + a_1^3)) \} + \frac{\beta \gamma (v' - v)^2}{A(\ell)} \{ + 3 (1+a_1) [\frac{3a_2}{8} - \frac{7a_1^2}{32} + (\frac{3}{4} a_2 - \frac{15}{16} a_1^2) * \\
 & ((v' + \frac{1}{2})^2 + (v + \frac{1}{2})^2) - \frac{\ell(\ell+1)^2(\ell+2)}{4A(\ell+2)} a_2 + \frac{\ell(\ell+1)^2(\ell+2)(2\ell+1)(2\ell+3)}{16A(\ell+1) A(\ell+2)} a_1^2] \\
 & - \frac{3}{2} (\frac{3}{2} a_2 - \frac{15}{8} a_1^2) (1 + a_1) B^2(v', v) \} - \frac{\beta \gamma B^2(v', v)}{A(\ell)} \frac{3}{2} (1 + a_1) * \\
 & (\frac{\ell(\ell+1)^2(\ell+2)}{A(\ell+2)} a_2 - \frac{\ell(\ell+1)^2(\ell+2)(2\ell+1)(2\ell+3)}{4A(\ell+1) A(\ell+2)} a_1^2) \\
 & + \beta^2 \gamma^2 B(v', v) [(\frac{\ell(\ell+1)^2(\ell+2)}{A(\ell) A(\ell+2)} + 3) a_2 + (- \frac{\ell(\ell+1)^2(\ell+2)(2\ell+1)(2\ell+3)}{4A(\ell) A(\ell+2) A(\ell+1)} \\
 & - \frac{27}{8} a_1^2 - \frac{27}{4} a_1 - \frac{57}{8} + \frac{(v' - v)^2}{A(\ell)} (\frac{3}{2} a_2 - \frac{15}{8} a_1^2) - \frac{3}{2A(\ell)} (1 + a_1)
 \end{aligned}$$

APPENDICE III (suite 3)

$$\begin{aligned}
 & * (-(v' - v)^2 \frac{3(1 + a_1)}{A(l)} + l^2 \frac{b_2}{A(l)} + \frac{l(l+1)(2l+1)^2}{2A(l+1)} a_1)] \\
 & + \beta^3 \gamma^3 [3 + a_1 - (v' - v)^2 \frac{3(1 + a_1)}{A(l)} + \frac{l^2 b_2}{A(l)} + \frac{l(l+1)(2l+1)^2}{2A(l) A(l+1)} a_1] \\
 \\
 T \phi = & \frac{l(l+2)(l+3)^2(l+4)(2l+3)}{2A(l+2) A^2(l+3) A(l+4)} a_3 ({}^1X^{PP}(l-1) + \frac{(l+2)(2l+5)}{2} a_1 B(v', v)) * \\
 & {}^1X^{PPP}(l-1) - \frac{l(l+2)(l+3)^2(l+4) B(v', v)}{A(l+2) A(l+3) A(l+4)} ((l+2) a_4 - \frac{(l+3)(2l+3)(2l+7)}{4A(l+3)} a_1 a_3) * \\
 & {}^1X^{PP}(l-1) - \frac{l(l+1)(l+2)(l+3)}{A(l+2) A(l+3)} a_2 * {}^3X^{PP}(l-1) + \frac{l(l+2)(l+3) B(v', v)}{A(l+3)} \beta \gamma * \\
 & \{ \frac{(2l+3) b_5}{2} - \frac{(l+2)(l+4)(2l+7)}{2A(l+4)} a_4 b_1 - \frac{(l+1)(l+2)(2l+5)}{2A(l+2)} a_1 b_4 \} \\
 & - \beta \gamma \frac{l(l+1)(l+2)(l+3)}{A(l+2) A(l+3)} b_4 {}^1X^{PP}(l-1) + \frac{l(l+2)(l+3)(2l+3) a_3 {}^2X^{PPP}(l-2)}{2A(l+3)} \\
 \\
 T \phi 1 = & \frac{l(l+1)^2(l+2) a_2 {}^2X^{PP}(l-2)}{A(l+2)} + \beta \gamma (v' - v)^2 B(v', v) (\frac{15}{2} + 15a_1 - \frac{9}{4} a_2 \\
 & + \frac{15a_3}{2} - \frac{69a_1 a_2}{4} + \frac{135}{16} (a_1^2 + a_1^3)) + \beta^2 \gamma^2 (v' - v)^2 (-12 - 9a_1 + 6a_2 - \frac{9}{2} a_1^2) \\
 & - \frac{l(l+1)(l+2)(2l+1)}{2A(l+1) A(l+2)} a_1 {}^3X^P(l-1) + \frac{l(l+1)(l+2) \beta \gamma B(v', v)}{2A(l+2)} * \\
 & \{ - \frac{(l+3)(2l+3)(2l+5)}{2A(l+3)} b_1 a_3 + 2(l+1) b_4 - \frac{(l+1)(2l+1)(2l+3)}{2A(l+1)} a_1 b_3 \\
 & + \frac{(l+1)^2(l+2)(2l+3)^2}{2A(l+1) A(l+2)} a_1 a_2 b_1 \} + \frac{l(l+1)(l+2) {}^1X^P(l-1)}{2A(l+1) A(l+2)} \beta \gamma \{ -(2l+1) b_3 \\
 & + \frac{(l+1)(l+2)(2l+3)}{A(l+2)} a_2 b_1 - \frac{(l+2)(l+3)(2l+3) B(v', v)}{A(l+3)} a_3 + \frac{(l+1)(l+2)^2(l+3)}{A(l+2) A(l+3)} * \\
 & (2l+5) B(v', v) a_1 a_2]
 \end{aligned}$$

APPENDICE III (suite 4)

$$\begin{aligned}
 T \phi_2 &= \frac{2\beta\gamma}{A^2(\ell)} B(v', v) \left\{ -3(v' - v)^2 (1 + a_1) + \ell^2 b_2 + \frac{\ell(\ell+1)(2\ell+1)^2}{2A(\ell+1)} a_1 \right\} * \\
 &\quad \left\{ \frac{\ell(\ell+1)^2(\ell+2)}{A(\ell+2)} a_2 - \frac{\ell(\ell+1)^2(\ell+2)(2\ell+1)(2\ell+3)}{4A(\ell+1)A(\ell+2)} a_1^2 + (v' - v)^2 \left(\frac{3}{2} a_2 - \frac{15}{8} a_1^2 \right) \right\} \\
 &\quad + \frac{\beta^2 \gamma^2}{A^2(\ell)} \left(-3(1 + a_1)(v' - v)^2 + \ell^2 b_2 + \frac{\ell(\ell+1)(2\ell+1)^2}{2A(\ell+1)} a_1 \right)^2 \\
 \\
 {}^5X(\ell-3) &= \frac{\ell(2\ell+1)}{2} a_1 {}^4X^P(\ell-4) + T \phi + {}^2X^P(\ell-4) \left\{ \left(\frac{\ell(\ell+2)(\ell+3)(2\ell+3)}{2A(\ell+3)} a_3 \right. \right. \\
 &\quad - \frac{\ell(\ell+1)(\ell+2)^2(\ell+3)(2\ell+5)}{2A(\ell+2)A(\ell+3)} a_1 a_2 B(v', v) - \frac{\ell(\ell+1)(\ell+2)(\ell+3)}{A(\ell+2)A(\ell+3)} a_2 {}^1X^{PP}(\ell-1) \\
 &\quad + \frac{\ell(2\ell+1)}{2} b_3 \beta\gamma \left. \right\} + [a_1^2 C_{11}^P(\ell-4) + a_2 C_2^P(\ell-4)] \left[-\frac{\ell(\ell+1)(\ell+2)(\ell+3)}{A(\ell+2)A(\ell+3)} * \right. \\
 &\quad a_2 {}^1X^{PP}(\ell-1) + \frac{\ell(2\ell+1)}{2} b_3 \beta\gamma \left. \right] - \frac{B(v', v)}{A(\ell)} \left\{ \frac{\ell(\ell+1)^2(\ell+2)}{A(\ell+2)} a_2 \right. \\
 &\quad - \frac{\ell(\ell+1)^2(\ell+2)(2\ell+1)(2\ell+3)}{4A(\ell+1)A(\ell+2)} a_1^2 + (v' - v)^2 \left(\frac{3}{2} a_2 - \frac{15}{8} a_1^2 \right) \left. \right\} \frac{\ell(2\ell+1)}{2} a_1 {}^2X^P(\ell-4) \\
 &\quad - \frac{\ell(\ell+1)(\ell+2)(\ell+3)}{A(\ell+2)A(\ell+3)} a_2 {}^1X^{PP}(\ell-1) + \frac{\ell(2\ell+1)}{2} b_3 \beta\gamma \left. \right\} + \left\{ -\frac{\beta\gamma}{A(\ell)} (\ell^2 b_2 \right. \\
 &\quad - 3(v' - v)^2 (1 + a_1)) + \frac{\ell(\ell+1)(\ell+2)(2\ell+1)}{2A(\ell)A(\ell+1)A(\ell+2)} a_1 {}^1X^P(\ell-1) \left. \right\} \frac{\ell(2\ell+1)}{2} \\
 &\quad [C_{11}^P(\ell-4) a_1^3 + C_2^P(\ell-4) a_1 a_2] + \frac{\ell(\ell+2)(\ell+3) B(v', v)}{2A(\ell+3)} [(2\ell+3) a_3 \\
 &\quad - \frac{(\ell+1)(\ell+2)(2\ell+5)}{A(\ell+2)} a_1 a_2] + \frac{\ell(2\ell+1)}{2} a_1 {}^2X^P(\ell-4) - \frac{\ell(\ell+1)(\ell+2)(\ell+3)}{A(\ell+2)A(\ell+3)} a_2 {}^1X^{PP}(\ell-1) \\
 &\quad + \frac{\ell(2\ell+1)}{2} b_3 \beta\gamma \left. \right\} + \frac{\ell(2\ell+1)}{2} a_1 \left\{ -\frac{T \phi_1}{A(\ell)} + T \phi_2 \right\} \\
 \\
 {}^5X(\ell-1) &= A(\ell+1) \left\{ -\beta\gamma \ell(\ell+2)(\ell+3) \left[\frac{(\ell+1)(\ell+2)(2\ell+5)}{8A(\ell+2)A(\ell+3)} a_1 b_4 - \frac{(2\ell+3)b_5}{8A(\ell+3)} \right. \right. \\
 &\quad + \frac{(\ell+2)(\ell+4)(2\ell+7)}{8A(\ell+3)A(\ell+4)} b_1 a_4 \left. \right] + \frac{\ell(\ell+2)^2(\ell+3)^2(\ell+4)(2\ell+3)(2\ell+5)}{16A(\ell+2)A^2(\ell+3)A(\ell+4)} a_1 a_3 {}^1X^{PPP}(\ell-1) \\
 &\quad + \frac{\ell(\ell+2)(\ell+3)(2\ell+3) a_3 {}^2X^{PPP}(\ell-4)}{8A(\ell+3)} \left. \right\}
 \end{aligned}$$

APPENDICE III (suite 5)

$$\begin{aligned}
 & - \frac{\ell(\ell+1)(\ell+2)(\ell+3)}{4A(\ell+2)A(\ell+3)} a_2 \{ {}^3X^{PP}(\ell-3) \} + \{ a_1^2 C_{11}^P(\ell-2) + a_2 C_2^P(\ell-2) + {}^2X^P(\ell-2) \} * \\
 & \{ \frac{\ell(2\ell+1)b_3}{2} \delta\gamma - \frac{\ell(\ell+1)(\ell+2)(\ell+3)}{A(\ell+2)A(\ell+3)} a_2 \{ {}^1X^{PP}(\ell-1) \} + {}^2X^P(\ell-2) B(v', v) * \\
 & \{ \frac{\ell(\ell+2)(\ell+3)(2\ell+3)}{2A(\ell+3)} a_3 - \frac{\ell(\ell+1)(\ell+2)^2(\ell+3)(2\ell+5)}{2A(\ell+2)A(\ell+3)} a_1 a_2 \} \\
 & + \frac{\ell(2\ell+1)}{2} a_1 \{ {}^4X^P(\ell-2) + B(v', v) * T \phi \\
 & + \{ \frac{\ell(2\ell+1)}{2} a_1 B(v', v) + \delta\gamma \frac{(2\ell-1)A(\ell+1)b_1}{2(\ell+1)} \} * T \phi 2 + \frac{(2\ell-1)A(\ell+1)b_1}{2(\ell+1)} * \\
 & \frac{B^2(v', v)}{A^2(\ell)} \delta\gamma \{ \frac{\ell(\ell+1)^2(\ell+2)}{A(\ell+2)} a_2 - \frac{\ell(\ell+1)^2(\ell+2)(2\ell+1)(2\ell+3)}{4A(\ell+1)A(\ell+2)} a_1^2 + (v'-v)^2 (\frac{3}{2} a_2 \\
 & - \frac{15}{8} a_1^2) \}^2 - \frac{(2\ell-1)A(\ell+1)b_1}{2(\ell+1)A(\ell)} \delta\gamma \{ a_1^2 a_2 (\frac{\ell(\ell+1)^2(\ell+2)}{A(\ell+2)} C_{11}^P(\ell-2) \\
 & - \frac{\ell(\ell+1)(\ell+2)}{2A(\ell+1)A(\ell+2)} (2\ell+1) C_{12}^P(\ell-1) \} - \frac{\ell(\ell+1)(\ell+2)(2\ell+1)}{2A(\ell+1)A(\ell+2)} C_{111}^P(\ell-1) a_1^4 - a_1 a_3 * \\
 & [\frac{\ell(\ell+1)(\ell+2)(2\ell+1)}{2A(\ell+1)A(\ell+2)} C_3^P(\ell-1) + \frac{\ell(\ell+1)(\ell+2)(\ell+3)^2(\ell+4)(2\ell+3)(2\ell+7)}{16A(\ell+3)A(\ell+4)} * \\
 & (1 + \frac{4B^2(v', v)}{A(\ell+2)})] + \frac{\ell(\ell+1)^2(\ell+2)C_2^{PP}(\ell-2)}{A(\ell+2)} a_2^2 \\
 & + a_4 [\frac{\ell(\ell+1)(\ell+2)^2(\ell+3)(\ell+4)}{4A(\ell+4)} (1 + \frac{4B^2(v', v)}{A(\ell+2)})] + T \phi 1 \} \\
 & - \frac{\ell(2\ell+1)}{2A(\ell)} a_1 B(v', v) T \phi 1 - \frac{(2\ell-1)A(\ell+1)b_1}{2(\ell+1)A(\ell)} \delta\gamma (v' - v)^2 * \\
 & \{ (\frac{25}{8} a_4 - \frac{95}{16} a_1 a_3 - \frac{67}{32} a_2^2 + \frac{459}{64} a_1^2 a_2 - \frac{1155}{512} a_1^4) \\
 & + B^2(v', v) (\frac{9}{16} a_2^2 - \frac{45}{32} a_1^2 a_2 + \frac{225}{256} a_1^4) + X(v, v') (\frac{5}{2} a_4 - \frac{35}{4} a_1 a_3 - \frac{17}{8} a_2^2 \\
 & + \frac{225}{16} a_1^2 a_2 - \frac{705}{128} a_1^4) \} - \frac{\delta\gamma}{A(\ell)} \{ -(v'-v)^2 3(1+a_1) + \ell^2 b_2 \\
 & + \frac{\ell(\ell+1)(2\ell+1)^2 a_1}{2A(\ell+1)} \} \{ \frac{\ell(2\ell+1)}{2} C_{11}^P(\ell-2) a_1^3 + a_1 a_2 [\frac{\ell(2\ell+1)}{2} C_2^P(\ell-2) \\
 & - \frac{\ell(\ell+1)(\ell+2)^2(\ell+3)(2\ell+5)A(\ell+1)}{8A(\ell+2)A(\ell+3)} (1 + \frac{4B^2(v', v)}{A(\ell+1)})] + a_3 [(1 + \frac{4B^2(v', v)}{A(\ell+1)})]
 \end{aligned}$$

APPENDICE III (suite 6)

$$\begin{aligned}
 & * \left(\frac{\ell(\ell+2)(\ell+3)(2\ell+3)A(\ell+1)}{8A(\ell+3)} \right) + \frac{\ell(2\ell+1)}{2} a_1 {}^2X^P(\ell-2) \\
 & - \frac{\ell(\ell+1)(\ell+2)(\ell+3)}{A(\ell+2)A(\ell+3)} a_2 B(v', v) {}^1X^{PP}(\ell-1) \\
 & + \frac{\ell(2\ell+1)}{2} b_3 B(v', v) \beta\gamma - \frac{B(v', v)}{A(\ell)} \left\{ \frac{\ell(\ell+1)^2(\ell+2)}{A(\ell+2)} a_2 - \frac{\ell(\ell+1)^2(\ell+2)(2\ell+1)}{4A(\ell+1)A(\ell+2)} \right. \\
 & * (2\ell+3) a_1^2 + (v'-v)^2 \left(\frac{3}{2} a_2 - \frac{15}{8} a_1^2 \right) \left. \right\} \frac{\ell(2\ell+1)}{2} a_1 {}^2X^P(\ell-2) \\
 & - \frac{\ell(\ell+1)(\ell+2)(\ell+3)}{A(\ell+2)A(\ell+3)} a_2 * {}^1X^{PP}(\ell-1) B(v', v) + \beta\gamma \frac{\ell(2\ell+1)}{2} b_3 B(v', v) \} \\
 & + \frac{(2\ell-1)\ell(\ell+1)^2(\ell+2)^2(\ell+3)(2\ell+3)B^2(v', v)b_1\beta\gamma}{8(\ell+1)A(\ell)A(\ell+2)A(\ell+3)} * \\
 & [(2\ell+3) a_1 a_3 - \frac{(\ell+1)(\ell+2)(2\ell+5)}{A(\ell+2)} a_1^2 a_2]
 \end{aligned}$$

CHAPITRE III

PRESENTATION DES DIFFERENTES SOURCES ACCORDABLES DANS L'INFRAROUGE PROCHE

I. Sources accordables dans l'infrarouge proche et choix des techniques développées dans le laboratoire.

a) Présentation des différentes méthodes utilisables pour produire une radiation infrarouge cohérente.

Il ne s'agit pas ici de dresser une liste exhaustive de tous les processus physiques qui conduisent à des émissions laser dans la région du proche infrarouge $[2\mu - 4\mu]$, mais plutôt de recenser les principales méthodes qui ont permis d'obtenir expérimentalement des radiations infrarouges continûment accordables. Nous omettons en particulier de mentionner les nombreuses émissions stimulées détectées à fréquence fixe, les lasers à spin - flip dans les semi-conducteurs (InAs) [1], ainsi que d'autres procédés très sophistiqués qui figurent dans des articles de synthèse publiés récemment dans les références [2] et [3].

La figure 1 montre la zone spectrale que couvrent actuellement les différents lasers infrarouges que nous décrivons maintenant.

LASER A CENTRE COLORE.

Les lasers à centre coloré pompés par un laser visible (à titre d'exemple un laser à argon ionisé) fonctionnent principalement en régime continu et donnent lieu à une émission infrarouge sur la gamme $[2.2\mu - 3.3\mu]$ avec des puissances de l'ordre de 10 mW pour une largeur spectrale de $4 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ [4] [5]. Notons que le principe de fonctionnement de ces lasers est semblable à celui des lasers continus visibles à colorant, ce qui permet de les utiliser dans des expériences d'absorption intracavité.

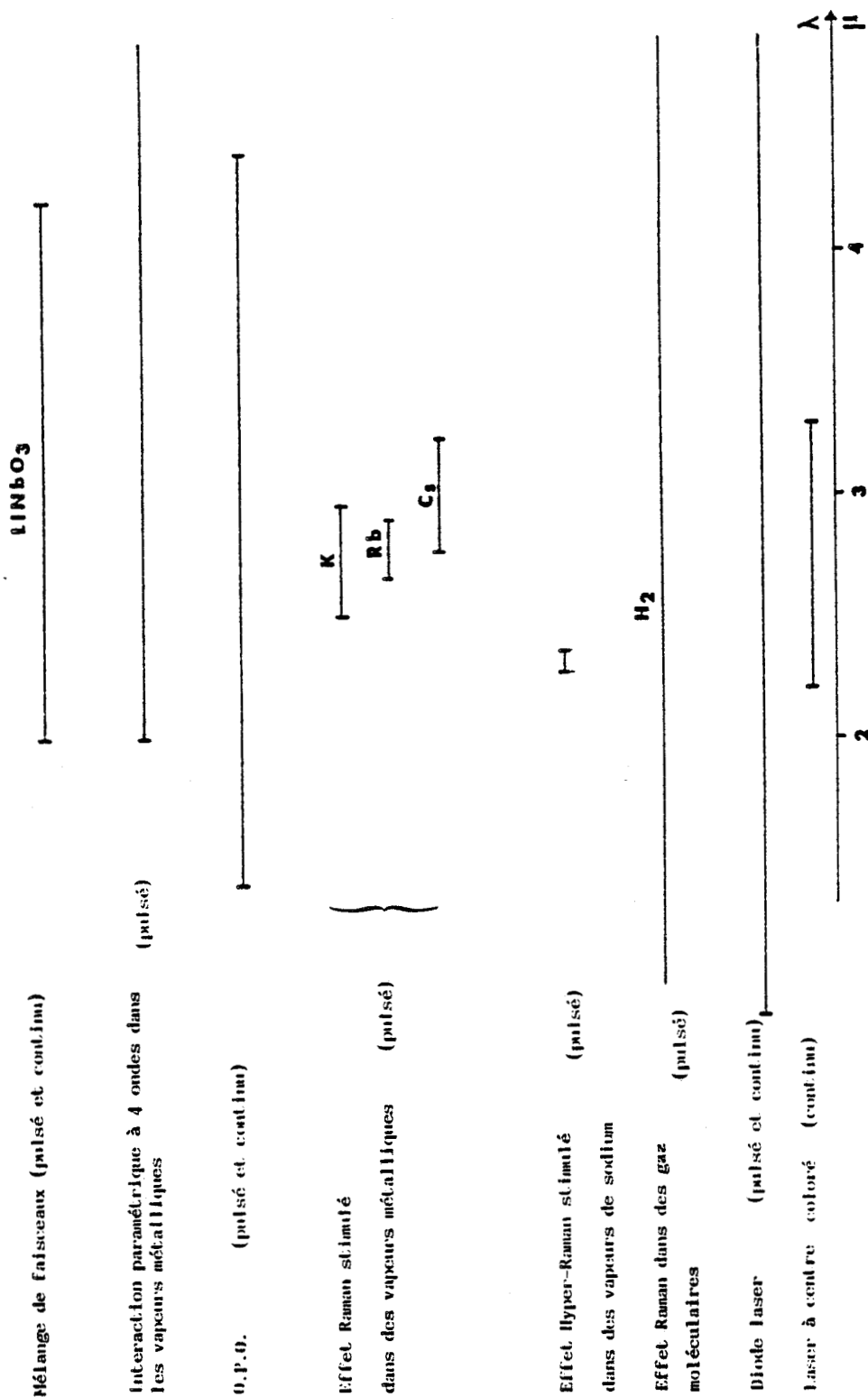
LASER A DIODE.

Les lasers à diode fonctionnent en régime continu ou pulsé et sont continûment balayables, soit par variation du courant injecté,



FIGURE 1

PRINCIPALES SOURCES ACCORDABLES DANS LA REGION SPECTRALE ($2\mu - 4\mu$)



soit par variation d'un champ magnétique extérieur, soit encore par variation de température ou de pression sur la diode [3]. En changeant la concentration des impuretés dans les semi-conducteurs composant la diode, il est possible de couvrir continûment la zone spectrale $[0.6\mu - 33\mu]$ avec des puissances de quelques W en régime pulsé et de 200 mW en continu pour une largeur de raie de 10^{-3} cm^{-1} à 10^{-5} cm^{-1} suivant les conditions d'environnement.

LASERS A VAPEUR METALLIQUE.

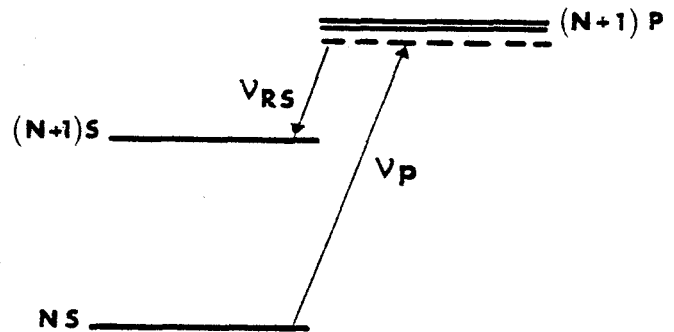
Effet Raman dans des vapeurs

alcalines transition $NS \rightarrow (N+1)S$

(K, Rb, Cs)

ν_p fréquence visible accordable

ν_{RS} fréquence infrarouge accordable



Les lasers fonctionnant par effet Raman stimulé dans des vapeurs métalliques ont été utilisés en régime pulsé. En changeant la nature de la vapeur métallique ^{*}(Ba, K, Rb, Cs) et en déplaçant la fréquence ν_p des lasers de pompe à colorant accordables, il est possible de créer une émission cohérente continûment accordable dans la région $[2.6\mu - 3.5\mu]$. Les puissances peuvent atteindre quelques KW [6] [7] sur une largeur spectrale de 0.5 cm^{-1} (puissance de pompe P_p voisine de 30 KW). Bien qu'ils mettent en jeu des susceptibilités non linéaires du troisième ordre, ces processus Raman présentent une grande efficacité photonique η (nous montrerons dans le chapitre VI que η est supérieur à 10%). Le gain Raman subit en effet une augmentation très importante si la fréquence ν_p est accordée au voisinage d'une résonance $NS \rightarrow (N+1)P$ (cas des vapeurs alcalines).

* Dans le cas du baryum, la transition utilisée correspond à la transition $1S_0 \rightarrow$ niveau virtuel voisin de $3P_{0,1,2} \rightarrow 3D_{1,2,3}$ [6]

Effet hyper-Raman dans des vapeurs

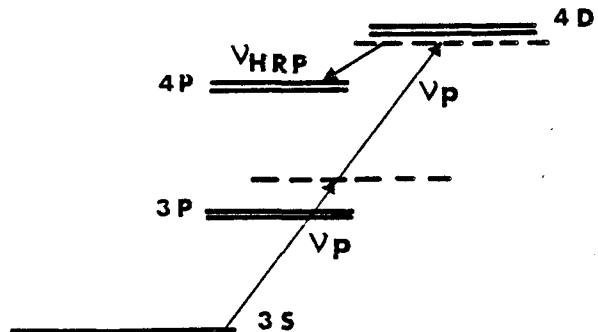
de sodium:transition 3S → 4P

Référence [8]

ν_p fréquence visible accordable

ν_{HRP} fréquence infrarouge accor-

dable.



En utilisant un laser à colorant accordé au voisinage de la transition 3S → 3P du sodium, D. COTTER et al [8] ont observé un effet hyper-Raman accordable correspondant à la transition 3S → 4P_{3/2}. Ils ont ainsi obtenu une puissance infrarouge maximale égale à 5 KW ($P_p = 500$ KW) et ils ont couvert continûment la région spectrale [2.27μ - 2.36μ] ($\tau_p = 15$ ns)

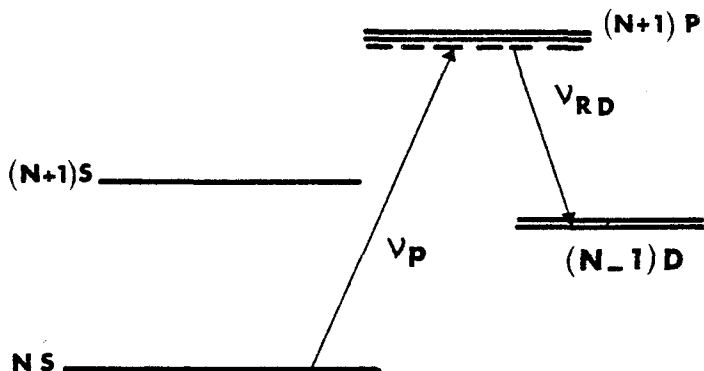
Effet Raman dans des vapeurs

alcalines:transition NS → (N-1)D

ν_p fréquence visible accordable (N+1)S

ν_{RD} fréquence infrarouge accor-

dable.



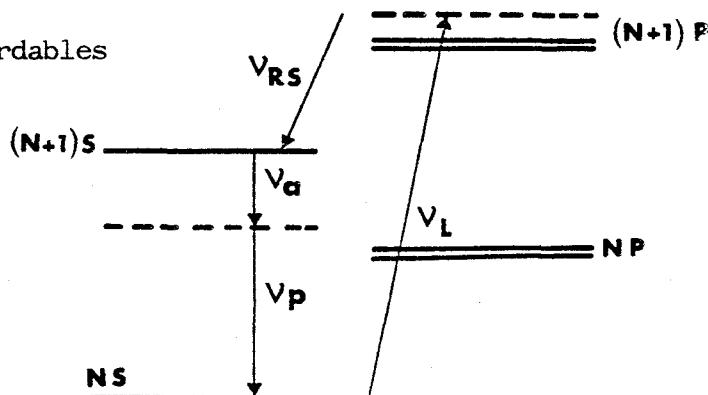
Nous avons mis en évidence des effets Raman stimulés fonctionnant sur les transitions NS → (N-1)D du potassium et du rubidium [9]. Les résultats de nos expériences sont présentés dans le chapitre VI de ce mémoire.

Mélange paramétrique de quatre ondes

dans des vapeurs alcalines

$\left. \begin{matrix} \nu_L \\ \nu_p \end{matrix} \right\}$ fréquences visibles accordables

$\left. \begin{matrix} \nu_{RS} \\ \nu_a \end{matrix} \right\}$ fréquences infrarouges accordables



Le mélange paramétrique de quatre ondes dans des vapeurs alcalines (K et Rb) a permis à P. SOROKIN et al. [10] [11] de réaliser un laser infrarouge pulsé accordable entre 2μ et 25μ avec des puissances de l'ordre de 0.1 Watt à 2μ et 10^{-4} W à 25μ (largeur spectrale 0.1 cm^{-1} , puissance des lasers de fréquences ν_L et ν_p de l'ordre du KW). L'adaptation des vitesses de phase des quatre ondes en interaction paramétrique (cf. chapitre VI) est réalisée en mélangeant des vapeurs de sodium aux vapeurs alcalines qui participent à l'interaction. Notons que, dans ces expériences, une des ondes (fréquence ν_{RS}) est créée par le même effet Raman stimulé que celui qui a servi de source principale laser dans les expériences de D. COTTER et al. et les nôtres [12] [13] (chapitre VI). Des effets de saturation limitent la puissance infrarouge de sortie si bien que la puissance maximale obtenue à l'heure actuelle par cette méthode est égale à 9.5 W à 2.2μ [14].

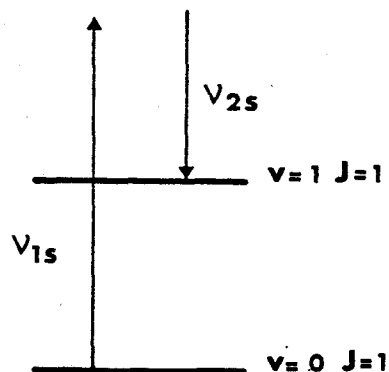
LASERS A GAZ MOLECULAIRE.

Effet Raman dans l'hydrogène comprimé.

ν_{1S} fréquence infrarouge accordable
obtenue par effet Raman dans l'hydrogène à partir d'un laser à colorant accordable (première composante Stokes)

ν_{2S} fréquence infrarouge accordable
(deuxième composante Stokes)

[$1.7\mu - 5.3\mu$]



L'équipe du Professeur DUCUING [15] a utilisé des effets Raman stimulés dans des gaz moléculaires comprimés tels que par exemple l'hydrogène ou le méthane. En focalisant le faisceau issu d'un laser à colorant de forte puissance (P_p supérieure à 500 MW sur une largeur spectrale de 0.07 cm^{-1}) dans une cellule longue de plusieurs mètres, ces auteurs obtiennent une émission Raman stimulée sur la deuxième composante Stokes de l'hydrogène.

La puissance de l'émission infrarouge continûment accordable dans la région $[1.7\mu - 5.3\mu]$ est supérieure à 15 MW et sa durée est égale à environ 2 ns [15]

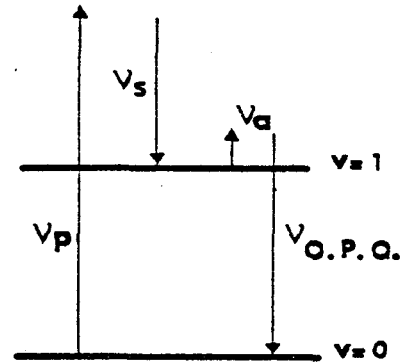
Interaction paramétrique à quatre ondes
dans l'hydrogène comprimé.

ν_p fréquence fixe à 1.06μ

ν_s fréquence infrarouge fixe

$\nu_{O.P.O.}$ fréquence infrarouge accordable
obtenue par un oscillateur paramétrique
optique

ν_a fréquence infrarouge accordable
 $[3.3\mu - 80\mu]$



Le mélange paramétrique de quatre ondes dans l'hydrogène comprimé a été décrit dans les références [16] et [17]. A titre d'exemple, citons les résultats de l'expérience réalisée par R.L. BYER et R.L. HERBST. Ces auteurs font interagir un faisceau pompe d'intensité 200 MW/cm^2 ($\lambda_p = 1.06\mu$) avec une impulsion de fréquence $\nu_{O.P.O.}$ accordable entre 4167 cm^{-1} et 7143 cm^{-1} et obtiennent ainsi un signal infrarouge dont la fréquence ν_a est accordable entre 2845 cm^{-1} et 125 cm^{-1} . Cette technique est à l'heure actuelle en cours de développement [17].

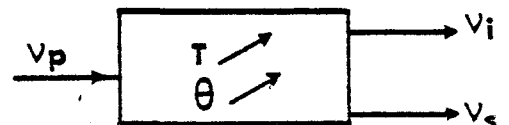
LASERS A CRISTAUX ACENTRIQUES.

Oscillateur paramétrique optique
(cristal dans une cavité)

ν_p fréquence de pompage fixe

ν_i fréquence "idler" accordable

ν_s fréquence "signal" accordable



"Le balayage" des fréquences ν_i et ν_s peut être réalisé soit par variation de l'orientation du cristal, soit par variation de sa température. Si la cavité est accordée sur une seule onde (par exemple : accord sur ν_s) l'oscillateur est désigné par le sigle S.R.O., si la cavité est accordée sur les fréquences ν_i et ν_s l'oscillateur est désigné par le sigle D.R.O.

La technique des oscillateurs paramétriques à fait l'objet d'une étude intensive depuis une dizaine d'années et de nombreux articles de synthèse lui ont été consacrés dans les références [17] [18] [19]. Les oscillateurs paramétriques optiques (O.P.O.) ont été utilisés principalement en régime pulsé, bien que certaines expériences effectuées avec un laser continu à argon (fréquence ν_p) aient permis d'atteindre des puissances de l'ordre du mW vers 5000 cm^{-1} (fréquence ν_s) [20]. Dans une expérience qui représente la meilleure optimisation actuelle de cette technique, R.L. BYER et al [21] utilisent un laser monomode à YAG-Néodyme de puissance 1.4 MW (durée d'impulsion 30 ns) pour pomper un cristal de LiNbO_3 , placé dans une cavité S.R.O. La puissance infrarouge délivrée par ce dispositif est supérieure à 200 KW à 2.5μ , ce qui correspond à un taux global de conversion égal à 40%. Cet oscillateur est accordable entre 1.4μ et 4.4μ par variation de l'orientation du cristal.

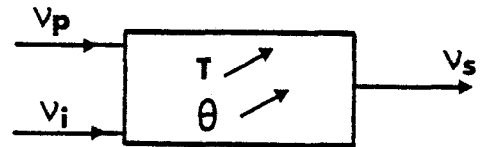
Différence de fréquences .

(cristal hors cavité)

ν_p fréquence de pompage

ν_i fréquence "idler"

ν_s fréquence infrarouge "signal" accordable.



L'adaptation des vitesses de phase (cf. chapitre V) peut être réalisée soit par variation thermique, soit par variation de l'orientation du cristal.

Le mélange des faisceaux laser dans des solides acentriques met en jeu des susceptibilités non-linéaires d'ordre 2 ; ce fait explique que des taux élevés de conversion paramétrique (50 %) aient été obtenus dans une expérience de différence de fréquence entre deux lasers de faible puissance ($P_p = 8 \text{ KW}$, $P_i = 4 \text{ KW}$) [22] . Cette valeur élevée du taux de conversion (50 %) est à rapprocher de celles obtenues dans les O.P.O. au prix cependant de puissances de pompe très supérieures (cette remarque peut s'expliquer par le fait que la création d'un signal infrarouge dans un O.P.O. part du bruit de fond paramétrique). Des émissions infrarouges basées sur une différence de fréquences ont été créées

TABEAU I

PERFORMANCES OBTENUES DANS LES DIFFERENTES METHODES UTILISEES AFIN DE
CREER DES EMISSIONS COHERENTES INFRAROUGES.

Procédé	Caractéristiques de sortie	Lasers de pompe	Remarques et références.
Lasers à diode	émission continue sur une gamme de 200 cm^{-1} avec une puissance de $200 \mu\text{W}$ pour une largeur spectrale de 10^{-3} cm^{-1} à 10^{-5} cm^{-1} .	pas de laser de pompe. Fonctionne entre 4K et 50 K.	émission laser [24] comprenant de nombreux modes transverses et longitudinaux.
Laser à centre coloré	émission continue. La gamme $2.2 \mu - 3.3 \mu$ peut être balayée avec 3 cristaux. Puissance de sortie $\sim 10 \text{ mW}$ (si la puissance du laser de pompe = 1W) pour une largeur spectrale de $4 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$.	Laser à argon ionisé	Emission sur une [5] très large bande, une cavité sélectionne la bande de fréquence utile
Mélange paramétrique de 4 ondes dans des vapeurs alcalines (K ou Rb)	9.5 W à 2.2μ (Pression K = 15 torr) Radiation accordable entre 2μ et 25μ	2 lasers visibles Laser ν_L 2.6 KW Laser ν_p 41 KW	Adaptation [11] des vitesses de phase [14] par mélange avec des vapeurs de Na
Différence de fréquences entre 2 lasers dans un cristal de LiNbO_3	6 KW dans une largeur de raie $< 10 \text{ cm}^{-1}$, temps d'impulsion $< 20 \text{ ns}$ radiation accordable entre 3μ et 4μ	* laser à rubis de puissance 4 MW * laser à colorant pompé par un laser à rubis.	Adaptation des [25] vitesses de phase par méthode angulaire
Effet Raman stimulé dans des vapeurs alcalines	25 KW vers 3.07μ avec une largeur spectrale $< 1 \text{ cm}^{-1}$ (vapeur = Cs)	Laser à colorant pompé par la 2ème harmonique d'un laser à Rubis 500KW à 800 KW en $\sim 10 \text{ ns}$	pas d'accord [26] de phase ni de seuil de dommage optique
Oscillateur paramétrique optique cristal de LiNbO_3	200 KW infrarouge à 2.5μ largeur spectrale 0.6 cm^{-1} balayable entre 1.4μ et 4.4μ	Laser à Yag - Nd de puissance 1.4 MW ($\tau_p = 30 \text{ ns}$)	Accord de phase angulaire [21] Oscillateur S.R.O.
Effet Raman stimulé dans H_2 (comprimé à $\sim 30 \text{ kg/cm}^2$)	L'effet Raman stimulé sur la deuxième composante Stokes délivre 15 à 45 MW balayable entre $1.7 \mu - 5.3 \mu$	Laser à colorant 500 MW à 800 MW de largeur spectrale 0.07 cm^{-1} ($\tau_p = 2 \text{ ns}$)	pas d'accord [15] de phase ni de seuil de dommage optique



aussi bien en régime continu [23] que pulsé soit par un mélange de deux lasers à colorant, soit par battement d'un laser à fréquence fixe avec un laser accordable. Les résultats les plus marquants obtenus par cette méthode seront présentés séparément en détail dans la section II de ce chapitre.

Le tableau I résume les principales caractéristiques des techniques que nous venons de citer.

b) Choix des méthodes dans notre cas particulier.

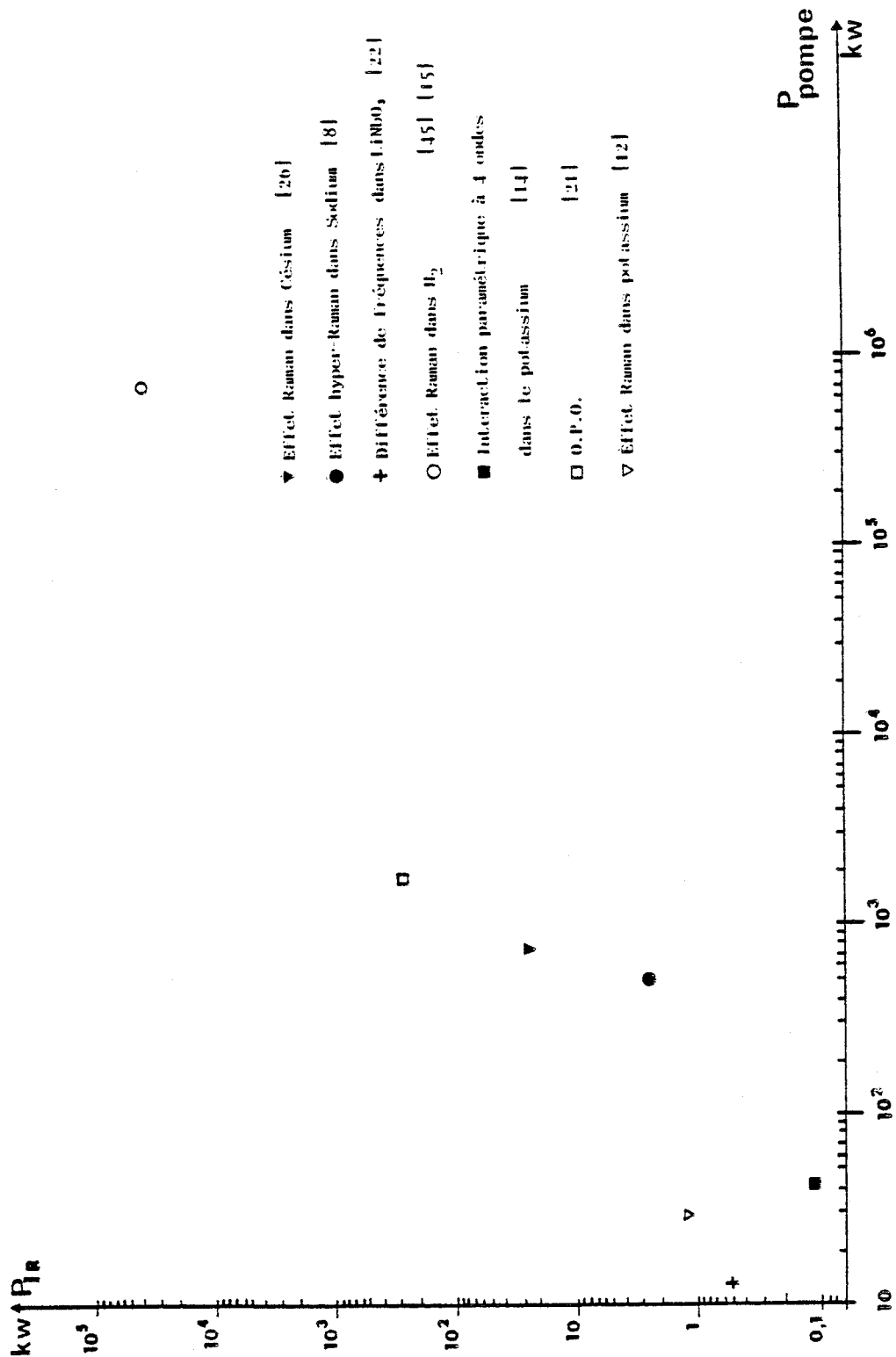
A l'époque où nous avons entrepris la construction des lasers infrarouges (1976), notre laboratoire disposait d'un laser à azote pulsé Molelectron UV 300. Il était donc possible de construire deux lasers à colorant visibles pompés par la radiation ultraviolette à $3370 \text{ \AA}$: nous pouvions espérer obtenir ainsi une puissance totale visible ayant comme ordre de grandeur 15 KW avec des largeurs de raies égales à 0.2 cm^{-1} et des temps d'impulsion égaux à 8 ns . L'ordre de grandeur de cette puissance totale visible restait relativement faible si nous le comparons aux puissances des lasers de pompe qui interviennent dans la figure* 2. Le procédé de la différence de fréquences avait déjà fait preuve d'une grande efficacité dans la conversion photonique [29]; en conséquence, nous nous sommes orientés vers la construction d'un laser infrarouge fonctionnant par différence de fréquences entre 2 lasers pulsés visibles. En théorie, la réalisation d'un seul laser à colorant balayable suffisait pour faire fonctionner une source infrarouge accordable

* Afin de présenter clairement la situation expérimentale actuelle, nous avons représenté sur cette figure les puissances infrarouges (ramenées à une même largeur spectrale 1 cm^{-1}) en fonction des puissances visibles disponibles (calibrées en supposant que la largeur spectrale est égale à 0.1 cm^{-1}).

BHS
JUL 73

FIGURE 2.

PUISSANCE DES LASERS INFRAROUGES EN FONCTION DE LA PUISSANCE VISIBLE P_p DISPONIBLE, LES VALEURS DE P_{pompe} ET P_{IR} ONT ETE CALIBREES EN LES RAMENANT TOUTES A UNE MEME LARGEUR SPECTRALE ($0,1 \text{ cm}^{-1}$ pour P_{pompe} et 1 cm^{-1} pour P_{IR})



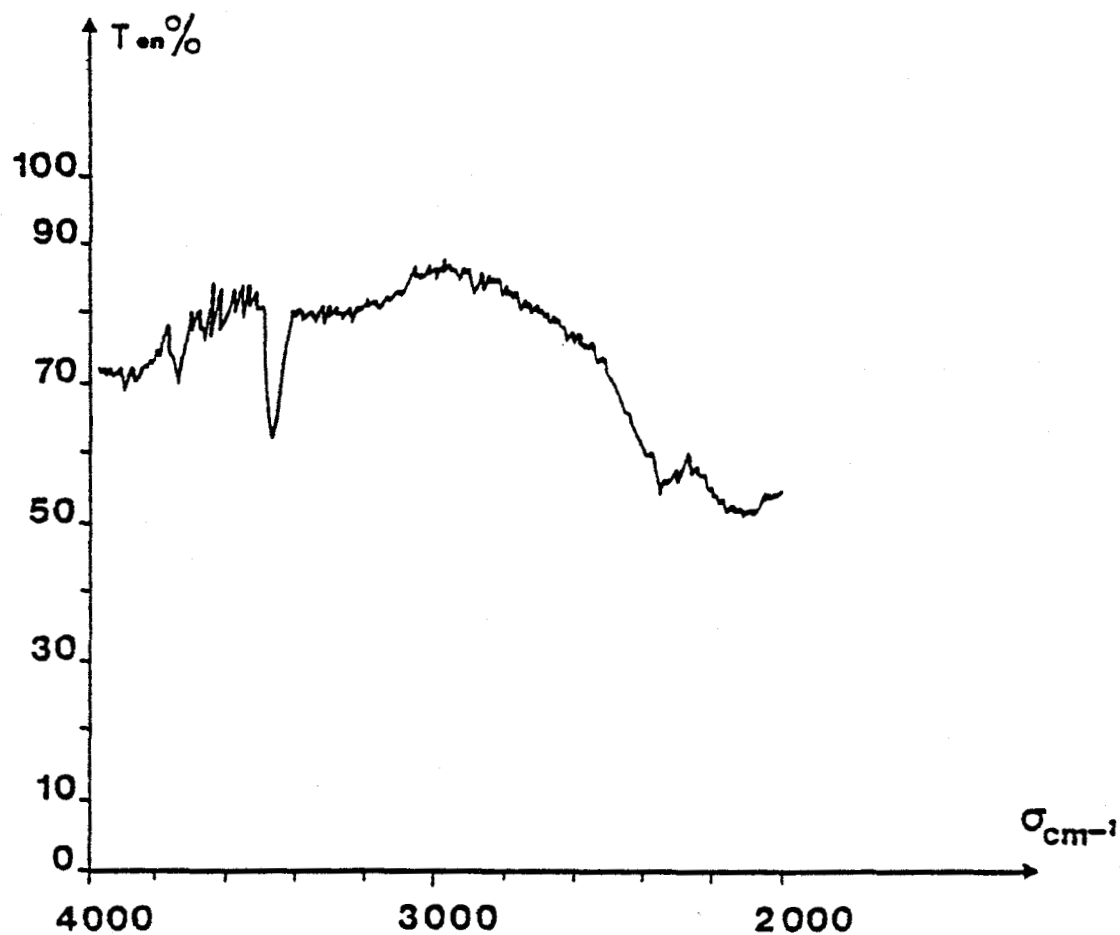


FIGURE 3 : courbe de transmission du cristal de LiNbO₃.

Enregistrement effectué à l'aide d'un spectromètre infrarouge
à basse résolution "BECKMANN acculab 2".



nous aurions pu en effet tenter de réaliser la différence de fréquences entre le laser à azote et un laser à colorant pompé par une partie du faisceau en provenance du laser à azote. Nous n'avons pas adopté cette façon de procéder pour les trois raisons suivantes :

- Les cristaux de LiNbO_3 , qui ont été utilisés pour réaliser nos expériences présentent une absorption linéaire très importante pour des longueurs d'onde inférieures à $3500 \text{ \AA}$.

- L'efficacité maximale du processus de conversion de la puissance correspondant à la fréquence la plus élevée ν_p vers la puissance infrarouge de fréquence ν_s est égale à $\frac{\nu_s}{\nu_p}$ (voir chapitre V). La fréquence ν_p doit donc être choisie la plus proche possible de ν_s .

- Le fait de disposer de deux lasers accordables présente un grand intérêt sur le plan expérimental, puisque la fréquence de la radiation infrarouge peut être déplacée sur plusieurs cm^{-1} par le "balayage" simultané des deux lasers visibles, la température du cristal demeurant fixe. En raison de la sensibilité du processus paramétrique aux variations thermiques, cette possibilité constitue un avantage très appréciable.

Cependant, comme il apparaît sur la figure 3, le cristal de LiNbO_3 présente une absorption importante dans la région spectrale $[2.65\mu - 2.85\mu]$. Il nous a donc semblé préférable de ne pas utiliser dans cette région spectrale le laser fonctionnant par différence de fréquences. Nous avons donc cherché des techniques complémentaires et développé des lasers Raman dans des vapeurs alcalines de potassium et de rubidium : ces deux sources délivrent en effet une puissance maximale d'émission au voisinage des résonances $(N+1)P \rightarrow (N+1)S$ (situées dans la région $[2.7 \mu - 2.8 \mu]$). Nous les décrirons dans ce mémoire bien qu'elles aient fait l'objet de publications par d'autres équipes [12] [10].

En effet, comme les performances obtenues dans ce type de conversion dépendent beaucoup des caractéristiques des lasers de pompe, nous avons été conduits à recommencer ces expériences pour les adapter à notre recherche.

II. Principales expériences réalisées par différence de fréquences dans la région spectrale $2\mu - 4\mu$.

Depuis la première expérience démontrant la possibilité de créer un signal infrarouge par différence de fréquences (A. SMITH et N. BRASLAU [27]), de nombreux lasers utilisant cette technique ont été développés dans l'infrarouge proche aussi bien que lointain. Nous avons résumé dans le tableau II les caractéristiques des principales expériences réalisées par différence de fréquences dans la région spectrale $2\mu - 4\mu$; à titre de comparaison nous avons fait figurer nos propres résultats dans ce tableau.

Le taux de conversion énergétique le plus important (50 %) a été obtenu à ce jour dans une expérience très récente [22] où une puissance de 450 W a été atteinte dans un cristal de LiNbO_3 long de 2.5 cm. Dans cette expérience, le cristal était maintenu à température ambiante et R.J. SEYMOUR et M.M. CHOY ont constaté l'apparition d'inhomogénéités optiques * dans le cristal [28] provoquées par les faisceaux laser visibles. Ce défaut dominant nous empêche de considérer cette expérience comme étant réellement significative de la création d'un signal infrarouge stable à long terme. Nous avons pour notre part obtenu une efficacité de conversion énergétique égale à 45 % sans constater l'apparition de dommages optiques dans le cristal (sa température était supérieure à 180°C). Ce résultat confirme que la technique de la différence de fréquences se révèle compétitive dans la création d'une émission cohérente infrarouge à partir de lasers visibles de faible puissance.

* Ces défauts ne seraient pas apparus si la température du cristal avait été supérieure à 180°C (voir chapitre V).

TABLEAU II
PRINCIPALES EXPERIENCES REALISEES PAR DIFFERENCE DE FREQUENCES
DANS LA REGION SPECTRALE $2\mu - 4\mu$

LASER DE POMPE ET LASER "IDLER"	NATURE DE CRISTAL	ZONE SPECTRALE COUVERTE	PUISSANCE MAXIMALE ET LARGEUR DE RAIE (CONVERSION ²)	DETAILS EXPERIMENTAUX	REFERENCE
Laser à Rubis et laser à colorant pompé par Rubis	LiNbO ₃	$3\mu - 4\mu$	6 KW $\Delta\sigma < 10\text{cm}^{-1}$ (conversion = 1%)	Accord de phase angulaire. Température ambiante.	[25]
Laser CO ₂ Laser Nd ³⁺ Yag à 1.83μ	CdSe (0.6 cm)	Signal à 2.2μ	570 W (conversion = 35%)	Accord de phase angulaire.	[29]
Laser à Rubis et laser à colorant pompé par Rubis	Ag,AsS ₃ (1 cm)	$3.2\mu - 6.47\mu$	1700 W $\Delta\sigma = 3\text{cm}^{-1}$	Accord de phase angulaire	[30]
Laser Yag : Nd laser à colorant pompé par laser à Yag Nd	LiIO ₃	$2.8\mu - 3.4\mu$	80 mW	Accord de phase angulaire	[31]
Lasers à colorant pompés par flash	LiIO ₃	$1.5\mu - 4.8\mu$	0.4 W $\Delta\sigma = 0.5\text{cm}^{-1}$	Accord de phase angulaire.	[32]
Laser à colorant pompé par Yag : Nd et laser Yag : Nd	LiIO ₃ (1 cm)	$3.4\mu - 5.65\mu$	0.5 W $\Delta\sigma = 0.1\text{cm}^{-1}$	Accord de phase angulaire cristal intracavité	[33]
2 lasers à colorant pompés par un laser à N ₂ P _p = 8 KW P _i = 4 KW	LiNbO ₃ 2.5 cm	signal à 2.04μ	450 W (conversion = 50%)	Température ambiante apparition de dommage optique [31]	[22]
Laser à argon ionisé et laser à colorant pompé par le laser à argon.	LiNbO ₃ 5 cm	$2.2\mu - 4.2\mu$	1W $S \times 10^{-4}\text{cm}^{-1}$	Accord de phase en température laser continu	[23]
Laser à colorant (modes bloqués) pompé par la 2ème harmonique d'un laser Yag : Nd	LiIO ₃ (7 mm ou 14 mm)	$1.1\mu - 2.3\mu$ $1.98\mu - 5.6\mu$	(conversion = 2%)	pulse infrarouge picoseconde accord de phase angulaire.	[34]
2 lasers à colorant pompés par un laser à N ₂ P _p = 5.6 KW P _i = 1.3 KW	LiNbO ₃ 5 cm	$2.2\mu - 3.7\mu$	285W- 300W $\Delta\sigma < 1\text{cm}^{-1}$ (conversion = 30%)	Accord de phase en température	[13]
2 lasers à colorant pompés par un laser à N ₂ P _p = 8.5 KW P _i = 1.4 KW	LiNbO ₃ 5 cm	$2\mu - 3.7\mu$	500 W $\Delta\sigma < 0.8\text{cm}^{-1}$ (conversion = 45%)	Accord de phase en température	ce mémoire



Le taux de conversion énergétique caractérise le pourcentage de la puissance pompe converti en puissance infrarouge et "idler"

III. Conclusion.

Les paragraphes précédents soulignent l'importance de la puissance des lasers de pompe dans le choix d'une méthode de conversion visible - infrarouge proche. Un laboratoire disposant d'un laser accordable visible de grande puissance (laser accordable, plus amplificateurs optiques) trouvera avantage à effectuer une conversion Raman dans des gaz comprimés, comme le montrent le tableau I et la figure 2 . Si la puissance crête du laser de pompe n'est pas très importante, il est préférable de choisir la méthode basée sur l'effet Raman stimulé dans des vapeurs métalliques pour créer des radiations infrarouges se situant vers 2.8μ . La méthode utilisant la différence de fréquences permet alors de couvrir efficacement le reste de la gamme spectrale [$2\mu - 3.7\mu$]

- [1] R.S. ENG, A. MOORADIAN and H.R. FETTERMAN,
Appl. Phys. Lett. 25, 453 (1974).
- [2] Y.-R. SHEN in NON LINEAR INFRARED GENERATION, edited by Y. SHEN
Springer-Verlag Berlin New-York (1977).
- [3] V.S. LETOKHOV, Optics and Laser Technology 217 (1977).
- [4] L.F. MOLLENAUER, D.H. OLSON, Appl. Phys. Lett. 24, 386 (1974).
- [5] BURLEIGH publicité parue dans Optics News (Spring 1979).
- [6] J.L. CARLSTEN and P.C. DUNN Opt. Comm. 14, 8 (1975).
- [7] D. COTTER and D.C. HANNA Opt. and Quant. Electron., 9, 509 (1977).
- [8] D. COTTER, DC HANNA, W.H.W. TUTTLEBEE and M.A. YURATICH, Opt.
Comm., 22, 190 (1977).
- [9] P. NIAY, P. BERNAGE and H. BOCQUET Opt. Comm., 29, 369 (1979).
- [10] P.P. SOROKIN, J.J. WYNNE and J.R. LANKARD, Appl. Phys. Lett.,
22, 342 (1973).
- [11] J.J.WYNNE and P.P. SOROKIN, in Laser Spectroscopy, edited by
R.G. BREWER and A. MOORADIAN, p. 103 (1974).
- [12] D. COTTER, D.C. HANNA, P.A. KÄRKKÄINEN and R. WYATT, Opt. Comm.
15, 143 (1975).
- [13] P. BERNAGE, P. NIAY et R. HOUDART, Communication au sixième Congrès
de Tours (1979).
- [14] I.L. TYLER, R.W. ALEXANDER and R.J. BELL, Appl. Phys. Lett., 27,
346 (1975).
- [15] J. DUCUING, R. FREY and F. PRADERE dans PROC. LOEN CONF on
tunable lasers and applications, eds A. MOORADIAN, T. JAEGER
and P. STOKSETH (Springer, Berlin 1976).
R. FREY and F. PRADERE Opt. Comm. 12, 98 (1974)
- [16] R. FREY, F. PRADERE and J. DUCUING, Opt. Comm., 18, 204 (1976).
- [17] R.L. BYER and R.L. HERBST in Non linear infrared generation edited
by Y.R. SHEN Springer-Verlag Berlin, New-York (1977).
- [18] S.E. HARRIS I.E.E.E. 57, 2096 (1969).

- [19] R.L. BYER in Non linear Optics volume 1, part. B, edited by H. RABIN and C.L. TANG. Academic press New - York (1975).
- [20] R.L. BYER, M.K. OSHMAN, J.F. YOUNG and S.E. HARRIS, Appl. Phys. Lett. 13 , 109 (1968).
- [21] R.L. BYER, R.L. HERBST in R.N. FLEMING dans laser spectroscopy, edited by S. HAROCHE, J.C. PEBAY - PEYROULA, T.W. HANSCH and S.E. HARRIS.
- [22] R.J. SEYMOUR and M.M. CHOY, Opt. 20, 101 (1977)
- [23] A.S. PINE, J. Opt. Soc. Am. 64, 1683 (1974)
- [24] Documentation Laser Analytics.
- [25] C.F. DEWEY and L.O. HOCKER, Appl. Phys. Letters 18, 58 (1971).
- [26] D. COTTER, D.C. HANNA and R.WYATT, Opt. Comm. 16, 256 (1976).
- [27] A.W. SMITH and N. BRASLAU, I.B.M., J. Res. 6 , 361 (1962).
- [28] R.J. SEYMOUR, Communication privée (1978).
- [29] R.L. HERBST and R.L. BYER, Appl. Phys. Lett. 19, 527 (1971).
- [30] C.D. DECKER and F.K. TITTEL Appl. Phys. Lett. 22, 411, (1973).
C.D. DECKER Phil. Diss. RICE UNIVERSITY (1974).
- [31] H. TASHIRO and T. YAJIMA Opt. Comm. 12, 129 (1974).
- [32] H. GARLACH, Opt. Comm. 12, 405 (1974).
- [33] L.S. GOLDBERG Appl. Opt. 14, 653 (1975).
- [34] C.A. MOORE and L.S. GOLDBERG, Opt. Comm. 16, 21 (1976).



CHAPITRE IV

CARACTERISTIQUES DES LASERS VISIBLES

I. Introduction.

Dans ce chapitre, nous nous proposons de présenter les caractéristiques des deux lasers à colorant pompés par un même laser à azote Moletron UV 300. Leurs cavités ont été réalisées entièrement dans notre laboratoire. Nous les avons utilisés, soit séparément pour créer des effets Raman stimulés dans des vapeurs alcalines, soit simultanément pour effectuer la différence de leurs fréquences. Comme nous le montrerons dans les chapitres V et VI, la réussite de ces expériences nécessite des puissances de rayonnement de l'ordre de quelques KW pour des largeurs spectrales inférieures à 0.5 cm^{-1} . L'objectif que nous nous sommes fixé lors de la construction des cavités était donc de produire ces impulsions visibles de grande puissance et de faible largeur spectrale.

Une technique élégante souvent utilisée pour atteindre cet objectif consiste à associer un amplificateur optique à chaque cavité ; la qualité optique des faisceaux s'en trouve améliorée, ce qui constitue un avantage important pour les expériences d'optique non linéaire [1]. Cependant le pompage de ces amplificateurs nécessite une puissance ultraviolette importante (il faut également prendre en compte les pertes inévitables qu'introduit la séparation du faisceau ultraviolet) ; des essais préliminaires nous ont montré que nous ne disposons pas d'une puissance ultraviolette suffisante (puissance limitée à 170 KW) pour faire fonctionner avec profit ce type de montage ; aussi ne reviendrons-nous plus ici sur ces essais.

II. Description de la double cavité.

a) Description du dispositif expérimental.

Le montage optique comporte deux cavités identiques construites sur une même structure en acier dur dont la stabilité thermique est assurée par trois barres en invar de diamètre 30 mm. Chaque cavité est du type de celle décrite par T.W. HANSCH [2] et comprend successivement (figure 1).

- Une lame légèrement prismatique surfacée à $\lambda/20$ traitée anti-reflet sur une face. La face non traitée (facteur de réflexion

égal à 4 %) joue le rôle de miroir de sortie. Ce facteur de réflexion est suffisant pour la plupart des colorants en raison de leur gain G élevé lorsqu'ils sont pompés par un laser à azote (Le gain en absence de saturation peut être supérieur à 30 dB/mm [3]). Toutefois nous disposons de miroirs diélectriques ayant un facteur de réflexion égal à 30 % pour les colorants fonctionnant avec une efficacité moindre que celle de la Rhodamine 6G ($\lambda > 7000 \text{ \AA}$). U. GANIEL et G. NEUMANN ont montré expérimentalement [4] que la distance d_3 entre le miroir de sortie et la cellule à colorant devait être ajustée pour que la puissance soit maximale. Ces auteurs ont interprété qualitativement cette expérience à partir des variations de la saturation du colorant qu'entraîne le déplacement du miroir. La valeur optimale de la distance d_3 n'est d'ailleurs pas très critique et nous l'avons choisie égale à environ 3 cm.

- Un polariseur de Glan qui assure la polarisation intracavité du faisceau de sortie,

- Une cellule à colorant longue de 1 cm dont les faces d'entrée sont inclinées de quelques degrés par rapport à l'axe optique du système pour éviter l'amplification parasite des faisceaux réfléchis. Une pompe à engrenages de type lave - glace de voiture fait circuler le colorant avec un débit d'environ 1 l/mn. Un système de filtre placé dans le réservoir empêche la formation de bulles d'air dans le colorant. Ces bulles d'air sont, bien sûr, nuisibles à la stabilité du laser.

- un télescope, légèrement incliné par rapport à l'axe optique, formé par l'association de deux lentilles de focale 10 mm et 200 mm corrigées des aberrations sphériques, réalise un agrandissement des dimensions transversales du faisceau visible, ce qui évite la dégradation du réseau et augmente la résolution du montage.

- Un réseau en montage de Littrow assure par sa rotation le "balayage" en longueur d'onde du laser. Suivant les longueurs d'onde d'accord, 2 types de réseaux ont été utilisés : soit un réseau holographique à 3000 traits/mm d'angle de miroitement θ_b égal à $31^\circ 40'$, soit un réseau gravé à 2100 traits/mm d'angle de miroitement θ_b égal à $40^\circ 27'$. La rotation précise et contrôlée du réseau est assurée à l'aide d'un système à démultiplication (butée motorisée qui agit sur l'extrémité d'un bras solidaire de l'axe de rotation du réseau) associé à un codeur optique

suivi d'un compteur d'impulsions. Ce dispositif permet de repérer les variations de longueur d'onde d'accord de la cavité (au cours de la rotation du réseau) avec une précision estimée à $0.014 \text{ \AA}$.

Les différentes pièces optiques dans la cavité sont traitées anti-reflets sur la bande $4000 \text{ \AA} - 7000 \text{ \AA}$ à l'exception des optiques en quartz qui doivent être traversées par le rayonnement ultraviolet. La longueur optique L du montage est inférieure à 40 cm et la radiation laser visible peut effectuer environ 4 allers et retours pendant la durée ($\sim 10 \text{ ns}$) de l'impulsion ultraviolette de pompe.

b) Calcul du pouvoir de résolution de la cavité pour un simple passage.

Afin d'estimer l'ordre de grandeur du pouvoir de résolution de la cavité, nous pouvons formuler un certain nombre d'hypothèses simplificatrices.

- Nous pouvons supposer avec T.W. HÄNSCH [2] que le faisceau visible présente une répartition radiale gaussienne d'intensité $I \sim I_0 \exp - \frac{2r^2}{w^2}$. Nous convenons de désigner par w_1 le rayon du spot de focalisation du faisceau visible sur le miroir et par w_2 le rayon correspondant sur le réseau.

- Le faisceau en provenance du laser à azote est focalisé dans le colorant en une image rectangulaire ayant une hauteur de l'ordre de 0.2 mm grâce à une lentille cylindrique de focale 40 mm . Nous supposons que la concentration du colorant a été ajustée pour que la profondeur de pénétration du laser à azote soit aussi de l'ordre de 0.2 mm , ce qui rend la zone active de colorant à peu près cylindrique. Cette valeur numérique fixe l'ordre de grandeur de w_1 à une valeur égale à environ 80μ .

- A défaut d'un critère plus rigoureux, nous adoptons une règle de type Rayleigh [5] pour définir la valeur $d\lambda$ de l'élément spectral résolu dans la cavité accordée sur une radiation de longueur d'onde λ : nous supposons que l'émission de longueur d'onde $\lambda + d\lambda$ n'est amplifiée par la zone active de colorant que si le réseau la

disperse d'un angle inférieur à la divergence $\Delta\theta_2$ de l'onde gaussienne ($\Delta\theta_2 = \frac{\lambda}{\pi W_2}$ désigne la divergence de l'onde gaussienne entre le télescope et le réseau).

Le réseau holographique est éclairé sous une incidence de Littrow correspondant à la longueur d'onde $\lambda = \frac{2 \sin\theta}{n}$

(n : nombre de traits par unité de longueur). Le télescope constitué par l'association des deux lentilles L_1 et L_2 de distances focales respectives f_1 et f_2 forme sur le réseau une image circulaire de rayon W_2 du spot de rayon W_1 (figure de l'appendice I). Lorsque l'image intermédiaire de rayon W_1' se trouve au foyer de la lentille L_2 le rayon W_2 prend une valeur maximale W_2^{Max} donnée par la relation suivante [6] [7] .

$$(1) \quad W_2^{\text{Max}} = f_2/f_1 \left[W_1^2 + (f_1 - d_1 - d_3)^2 \times \frac{\lambda^2}{\pi^2 W_1^2} \right]^{\frac{1}{2}}$$

L'image de rayon W_2 se trouve alors à la distance f_2 de la lentille L_2 ($d_2 = f_2$). Nous montrons dans l'appendice I que cette distance peut être considérablement diminuée (afin de réduire la longueur de cavité) sans que W_2 soit sensiblement réduit. La dispersion angulaire $d\theta$ du réseau (à incidence θ fixe) est égale à $\frac{2 \operatorname{tg}\theta}{\lambda} d\lambda$, si bien que l'élément spectral résolu $d\lambda$ prend la forme suivante :

$$(2) \quad d\lambda = \frac{\lambda^2}{2\pi W_2^{\text{Max}} \operatorname{tg}\theta} \quad \simeq 7.5 \times 10^{-2} \text{ A}^\circ \text{ pour } 6000 \text{ A}^\circ$$

soit $\Delta\sigma \simeq 0.2 \text{ cm}^{-1}$ pour $\sigma = 16660 \text{ cm}^{-1}$.

Les relations (1) et (2) montrent l'importance du rôle joué par le télescope (qui réduit la divergence du faisceau au niveau du réseau et qui augmente la surface éclairée par l'émission visible).

III. Performances obtenues avec la cavité de type HÄNSCH.

L'énoncé des performances que nous avons obtenues avec les cavités laser s'avère en fait délicat en raison du grand nombre de paramètres pouvant varier d'une expérience à l'autre. Pour simplifier

TABLEAU I

Caractéristiques de l'émission laser en provenance
d'une cavité pompée par le laser à azote.

Puissance crête 15 kW

Largeur spectrale $\Delta\sigma_{\text{mesurée}} = 0.2 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta\sigma_{\text{en simple passage}} = 0.25 \text{ cm}^{-1}$
(à 20000 cm^{-1})

durée d'impulsion à mi-hauteur 8 ns

stabilité d'amplitude 5% (loin du seuil)

stabilité en fréquence $\sim 0.2 \text{ cm}^{-1}$

divergence du faisceau (demi-angle) $\theta_d \sim 2.5 \times 10^{-3}$ radian

polarisation (sans polariseur intracavité) $\theta > \theta_B$ perpendiculaire aux traits du réseau
 θ_B angle de miroitement $\theta < \theta_B$ parallèle aux traits du réseau.

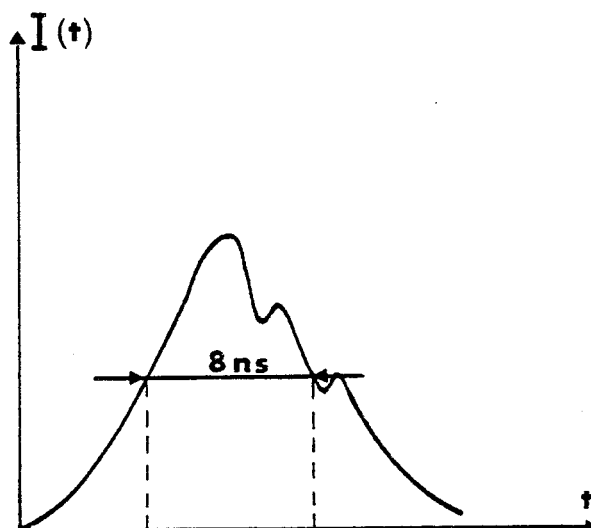
Energie d'une impulsion $\sim 120 \mu \text{ J}$

Puissance moyenne à 10 HZ 1.2 mW

retard entre l'impulsion de pompe et l'impulsion visible quelques ns $\sim$ (dépend des conditions de pompage)

Dépendance de l'énergie de sortie en fonction de l'énergie de pompe : Linéaire loin du seuil [1]

Forme de l'impulsion en fonction du temps



la présentation de cette étude nous fixons arbitrairement certains d'entre eux à leurs valeurs typiques. Ainsi la puissance crête du laser à azote est égale à 170 KW pour une durée d'impulsion de 10 ns et une cadence de répétition des tirs de 10 hz. Les pressions partielles d'azote et d'hélium sont égales dans le tube laser et la stabilité d'amplitude pic à pic du laser à azote est environ 5%. Le seuil énergétique à partir duquel l'émission laser commence dans une cavité est égal à environ 0.4 m J [1] pour un couplage de 96 %. Cette valeur n'est pas négligeable si nous la comparons à celle de l'énergie totale disponible (1.7 m J) ; par conséquent les performances obtenues avec deux lasers en fonctionnements simultanés seront assez différentes de celles qui peuvent être mesurées lorsqu'une seule cavité est pompée avec toute la puissance disponible. Le tableau I résume l'ensemble des propriétés de l'émission laser (une seule cavité pompée par toute la puissance ultraviolette).

Ce tableau appelle les quelques commentaires suivants :

Forme de l'impulsion en fonction du temps.

La largeur temporelle de l'impulsion peut baisser jusqu'à 3 ou 4 ns si nous diminuons la puissance P_p du laser à azote jusqu'au voisinage du seuil de la cavité (40 KW). Dans ce cas la forme de $I(t)$ est symétrique et il n'apparaît pas d'oscillations de relaxation dans son profil (résolution temporelle de la mesure de l'ordre de 2 ns). Si nous augmentons la puissance P_p à partir du seuil, la raie s'élargit et des oscillations de relaxation commencent à apparaître à partir de $P_p = 80$ kW. Ce phénomène a été observé auparavant par C. LIN [8] dans des lasers solides et dans des lasers à colorant. Le retard entre l'impulsion de pompe et l'impulsion visible dépend du colorant et de la puissance P_p . Ce retard augmente si P_p diminue. Il peut atteindre quelques nanosecondes. Lorsque nous utilisons les deux cavités simultanément, les puissances de pompe et les colorants diffèrent pour chacune des cavités. Les impulsions visibles ne sont donc pas rigoureusement simultanées et une ligne à retard optique est nécessaire pour assurer leur coïncidence temporelle.

Stabilité en amplitude.

La stabilité pic à pic en amplitude a le même ordre de grandeur

que celle du laser à azote de pompe ; ce résultat n'est pas surprenant puisque l'énergie de sortie suit une loi de dépendance linéaire en fonction de l'énergie de pompage.

Largeur spectrale des raies .

Nous avons mesuré la largeur à mi-hauteur $\Delta\sigma_{mes}$ de la raie laser par la méthode de disparition des anneaux à l'aide d'un interféromètre de Michelson (réglé au préalable à l'aide d'un laser He-Ne). Le résultat de la mesure (0.2 cm^{-1}) présente le même ordre de grandeur que la valeur que nous avons calculée dans le paragraphe précédent.

Puissance crête.

La puissance crête (15 kW) a été mesurée à l'aide d'un détecteur pyroélectrique (P 501 Molelectron) étalonné par le constructeur. L'ordre de grandeur du résultat de cette mesure a d'ailleurs été confirmé à l'aide d'un calorimètre de marque "Scientech".

Divergence des faisceaux.

La valeur mesurée de la divergence du faisceau visible est du même ordre de grandeur que la divergence calculée (2×10^{-3} radian) à partir de la valeur de W_1 ($W_1 \approx 80 \mu$). Pour effectuer la mesure, nous plaçons un détecteur de petites dimensions sur une table à translation située à grande distance (3 m) de la cavité ; nous déplaçons ce détecteur perpendiculairement à la direction du faisceau, ce qui nous permet de déterminer la valeur de θ_d . L'homogénéité du faisceau n'est pas parfaite et l'incertitude sur la mesure de θ_d peut probablement atteindre 10 %.

Etat de polarisation.

Si la longueur d'onde d'accord de la cavité est supérieure à la longueur d'onde de miroitement du réseau, la lumière diffractée par ce dernier présente un taux de polarisation important suivant la direction perpendiculaire aux traits du réseau [9] . Un polariseur de Glan placé convenablement dans la cavité permet alors de polariser complètement la lumière dans cette direction. Les traits des réseaux

étant, dans notre montage, verticaux, nous pouvons donc disposer d'une émission laser polarisée horizontalement en utilisant le réseau à 3000 traits/mm (λ miroitement = 3500 Å) et d'une émission polarisée verticalement si le réseau à 2100 traits/mm est réglé sur une longueur d'onde inférieure à 6170 Å. Cette propriété sera utilisée dans le montage optique de la différence de fréquences.

Fiabilité à court et à long terme.

Tant que le tyatron du laser à azote a présenté un fonctionnement correct, les caractéristiques rassemblées ici ont été parfaitement reproductibles d'une journée à la suivante sans qu'il ait été nécessaire d'effectuer des réglages particuliers sur les cavités. A la fin de la durée de vie du tyatron du laser à azote (nombre de tirs $> 10^6$), l'émission ultraviolette s'est avérée beaucoup moins stable en amplitude (10 % pic à pic), moins puissante (150 kW) bien que plus courte (7 ns). Après changement du tyatron, ces ennuis ont, bien sûr, disparu.

IV. Essai d'un autre type de cavité.

La cavité que nous venons de décrire est commercialisée et se trouve donc très largement utilisée dans les laboratoires. Cependant plusieurs équipes ont recherché récemment d'autres montages pour pallier certains inconvénients inhérents à la manière d'agrandir le faisceau par un télescope à lentilles [10] [11] [12] : difficulté d'alignement du télescope, cavité trop longue ne pouvant pas être pompée par des lasers ayant des durées d'impulsion de l'ordre de la nanoseconde. Le télescope formé de deux lentilles a donc été remplacé soit par un prisme [10], soit par un réseau [11] [12], éclairé chacun en incidence rasante. La disposition des éléments optiques constituant ces cavités est représentée sur la figure 2, où la lettre A désigne le montage avec prisme et la lettre B celui avec réseau.

Afin de comparer les qualités d'une cavité du type de celles que nous avons construites (type HÄNSCH) aux qualités d'une

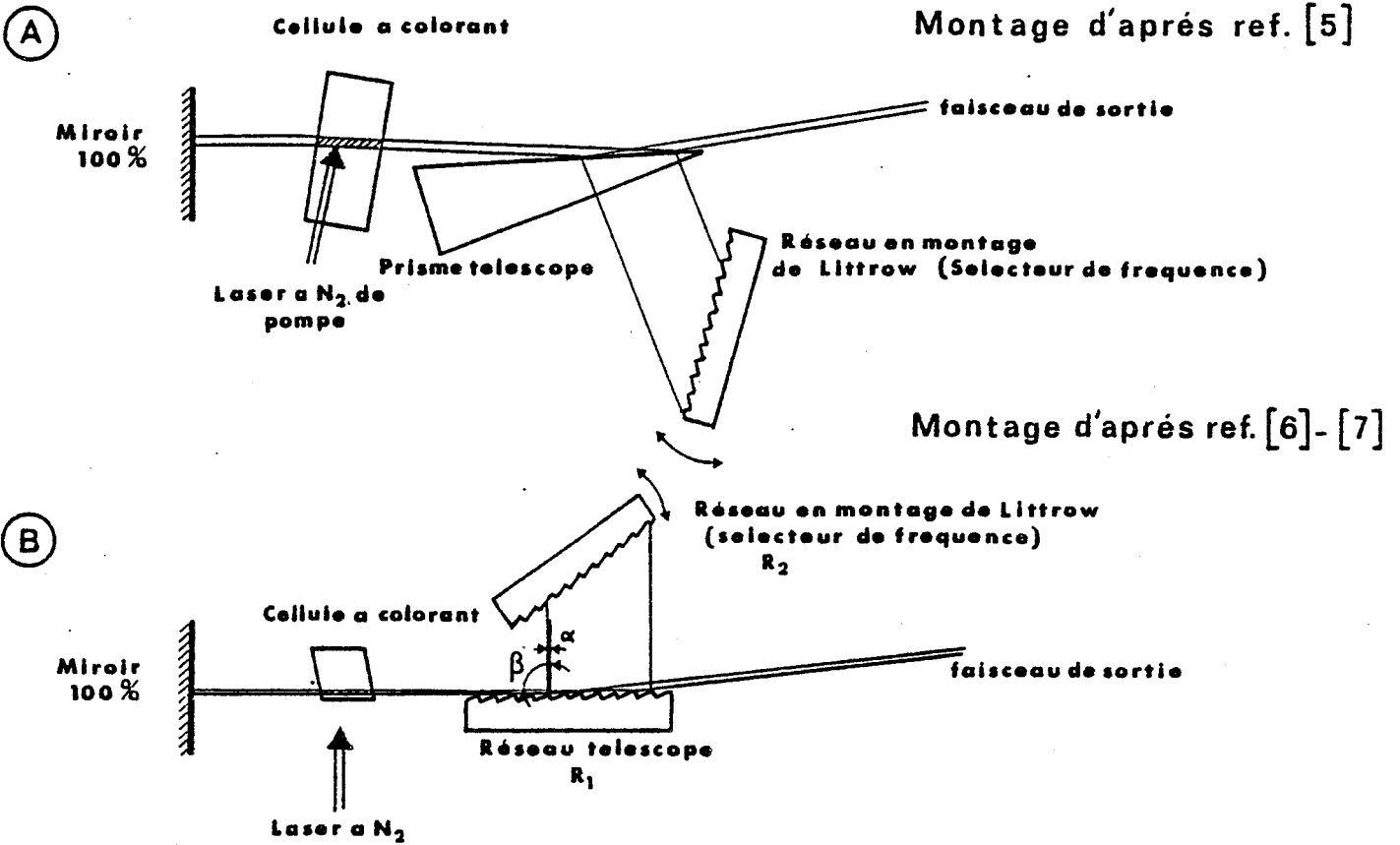


FIGURE 2 : cavités laser utilisant des télescopes à réseau ou à prisme.

cavité A ou B, nous avons réalisé* le montage noté B sur la figure 2 : un réseau R_1 à 2100 traits/mm était éclairé sous un angle d'incidence, β égal à 89° et servait de télescope pour le réseau R_2 à 300 traits/mm. Une cuve longue de 1 cm était remplie par une solution de Rhodamine 6G dans de l'alcool éthylique ($C = 5 \times 10^{-3}$ Mole/l) et était pompée par le laser à azote de puissance 170 kW ($\tau = 10$ ns) avec un éclairement identique à celui décrit précédemment pour la cavité de type HÄNSCH.

Dans ces conditions nous avons mesuré une puissance de sortie de l'ordre de 14 kW (ce chiffre est à rapprocher de la puissance 15 kW du tableau I) pour un faisceau d'aspect homogène ayant une divergence d'environ 2.5×10^{-3} radian. Le grandissement** M du télescope à réseau est égal à $\cos \alpha / \cos \beta$ ($\sin \beta + \sin \alpha = n \lambda$) et valait 56 dans cette expérience [12]. Nous avons mesuré une largeur de raie (0.15 cm^{-1}) inférieure à celle que nous avons obtenue avec la cavité HÄNSCH (0.2 cm^{-1}). L'alignement optique de la cavité est aisé et rapide et la bonne qualité optique du faisceau s'explique par le fait que la radiation laser ne subit que des réflexions (si l'on fait exception des traversées de la cellule à colorant). Toutefois l'émission superradiante en provenance du miroir de pouvoir réflecteur 100 % se trouve amplifiée dans la cellule à colorant, ce qui se traduit par la présence d'un fond continu important qui se mélange à la radiation monochromatique [13] [14]. Cet inconvénient n'existe, bien sûr, pratiquement pas dans la cavité de type HÄNSCH. En conséquence, nous avons estimé que les avantages qu'apporte l'emploi d'un réseau pour agrandir les dimensions du faisceau ne sont pas décisifs et nous avons continué à utiliser la double cavité décrite dans la section III.

* Nous avons choisi de réaliser le montage B (de préférence à A) pour des raisons matérielles : nous avons en effet à notre disposition un réseau R_1 pouvant servir de télescope, alors que nous n'avons pas de prisme correspondant.

** Nous soulignons l'intérêt des montages A et B pour obtenir des radiations de largeur spectrale variable. Ainsi dans le cas du montage à réseau, une simple variation de β modifie la valeur de M, donc la largeur spectrale de l'émission.

V. Propriétés spectrales et statistiques des impulsions visibles.

Position du problème.

Nous avons, rappelons-le, entrepris la construction des lasers visibles afin de faire la différence de leurs fréquences dans un cristal non-linéaire. En raison de la non - linéarité de ce processus de battement, l'évolution temporelle des champs électriques en sortie du cristal (donc la largeur spectrale de l'émission infrarouge) dépend de façon critique de l'évolution temporelle des champs à l'entrée. A défaut de la connaissance* exacte de la variation temporelle du champ électrique au cours de l'impulsion lumineuse, nous sommes contraints de choisir un modèle simplifié pour représenter cette variation. Nous montrons expérimentalement dans l'appendice II qu'un régime stationnaire s'établit dans la cavité pendant la durée de l'impulsion du laser de pompe si bien que les cavités des lasers visibles oscillent sur plusieurs modes longitudinaux. Nos hypothèses portent sur la représentation du champ électrique total caractérisant l'émission visible.

Représentation du champ électrique caractérisant l'émission visible.

Nous supposons que la structure de l'onde à la sortie du laser visible est du type onde plane. La forme de l'enveloppe $A(z,t)$ du champ total dépend de l'amplitude $A_n(z,t)$ et de la phase $\phi_n(z,t)$ de chacun des modes de fréquence $\omega_0 + n\Delta$ (Δ désigne l'écart en fréquence entre 2 modes)

$$(4) \quad E(z,t) = \operatorname{Re} \left\{ \sum_{n=1}^k A_n(z,t) e^{-j(\omega_0 + n\Delta)(t-z/v)} e^{j\phi_n} \right\}$$

$$= \operatorname{Re} \left\{ e^{-j(\omega_0 t - k_0 z)} \sum_{n=1}^k A_n(z,t) e^{-j n \Delta (t-z/v)} e^{j\phi_n} \right\}$$

* Nos moyens d'observation présentent, bien sûr, une constante de temps très supérieure au temps de relaxation τ du milieu non-linéaire où les impulsions visibles sont mélangées (d'après la référence [15] $\tau < 10^{-12}$ s).

Le champ électrique total prend la forme

$$(5) \quad E(z,t) = \operatorname{Re} \left\{ A(z,t) e^{-j(\omega_0 t - k_0 z)} \right\}$$

$A(z,t)$ peut se mettre sous la forme

$$(6) \quad A(z,t) = \sum_{n=1}^k A_n(z,t) e^{-j n \Delta(t-z/v)} e^{j \phi_n(z,t)}$$

Dans les relations (4) (6) k désigne le nombre de modes présents dans l'émission laser ($k \sim 15$).

Les non - linéarités et les fluctuations dans le milieu amplificateur se traduisent par des variations aléatoires d'amplitude et de phase de chacun des modes au cours du temps. Les modes sont nombreux dans le profil d'émission et nous formulons l'hypothèse que le champ électrique $E(z,t)$ est une fonction aléatoire du temps distribuée suivant une loi stationnaire de Gauss. Cette hypothèse semble d'autant plus vraisemblable que le nombre de modes contenus dans le profil laser est élevé [16], mais ne se prête pas à une vérification expérimentale simple [17]. Le laser se comporte alors comme une source thermique de brillance très élevée [18]. Nous posons la relation (7)

$$(7) \quad A(z,t) = \rho(z,t) e^{j \phi(z,t)} = X(z,t) + j Y(z,t)$$

et nous désignons par $\langle I \rangle$ la valeur moyenne de l'intensité du faisceau laser ; la partie réelle X de $A(z,t)$ présente alors une densité de probabilité $W(X)$ gaussienne* de variance $\frac{1}{2} \langle I \rangle$ et de moyenne nulle [19]

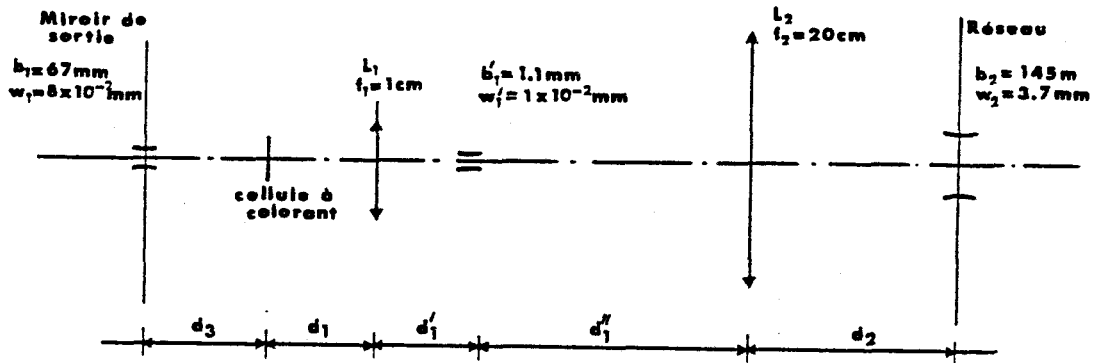
* On peut remarquer que la phase $\phi(z,t)$ suit une loi de distribution aléatoire et uniforme sur $[0, 2\pi]$, tandis que l'amplitude $\rho(z,t)$ est distribuée suivant une loi de Rayleigh [19]:

$$W(\rho) = \frac{2\rho}{\langle I \rangle} \exp \frac{-\rho^2}{\langle I \rangle} .$$

$$(8) \quad W(X) = \frac{1}{\sqrt{\pi} \langle I \rangle} \exp \left\{ -\frac{X^2}{\langle I \rangle} \right\}$$

Si nous supposons que la densité spectrale énergétique de l'émission laser peut être déterminée par l'expérience, le processus aléatoire stationnaire $E(z,t)$ est complètement caractérisé par la relation (8). La transformée de Fourier d'une réalisation de X définit l'amplitude spectrale de $X(t)$: c'est une fonction $g(\omega)$ de la pulsation ω , distribuée selon une loi gaussienne [20]. Nous utilisons dans le chapitre V cette propriété énoncée dans la référence [20].

DISPOSITION ET DIMENSION DES IMAGES DANS LA CAVITE LASER
DANS L'HYPOTHESE OU LES FAISCEAUX VISIBLES ONT UNE STRUCTURE GAUSSIENNE.



Nous nous proposons de décrire la disposition et la dimension des images dans la cavité laser dans l'hypothèse où les faisceaux visibles ont une structure gaussienne (par exemple: mode fondamental). L'évolution des faisceaux est donnée par les relations de conjugaison établies dans les références [6] et [7].

Le rayon W_1 et le paramètre confocal b_1 sont transformés par la lentille L_1 en un rayon W'_1 et en un paramètre confocal b'_1 dont le centre est situé à la distance d'_1 de L_1 [6] [7]

$$(9) \quad b'_1 = \frac{4 f_1^2 b_1}{b_1^2 + 4(f_1 - d_1 - d_3)^2} \quad d'_1 = f_1 + \frac{4 f_1^2 (d_1 + d_3 - f_1)}{b_1^2 + 4(d_1 + d_3 - f_1)^2}$$

$$W_1 = 8 \times 10^{-2} \text{ mm} \quad b_1 = \frac{2\pi W_1^2}{\lambda} = 67 \text{ mm} \quad (\lambda = 6000 \text{ Å})$$

$$d_1 + d_3 \simeq 80 \text{ mm} \quad b'_1 = 1.1 \text{ mm} \quad d'_1 = 11.4 \text{ mm}$$

La lentille L_2 transforme le paramètre confocal b_1' en un paramètre b_2 et fait une image du spot de rayon W_1' située à la distance d_2 de L_2 (spot de rayon W_2), c'est-à-dire située sur le réseau

$$(10) \quad b_2 = \frac{4 f_2^2 b_1'}{b_1'^2 + 4(d_1'' - f_2)^2} \quad d_2 = f_2 + \frac{4(d_1'' - f_2)f_2^2}{b_1'^2 + 4(d_1'' - f_2)^2}$$

Pour obtenir une résolution maximale en simple passage, il est nécessaire que le spot de focalisation de rayon W_2 soit le plus grand possible : la valeur de b_2 (donc de W_2) est maximale si L_2 est placée de telle sorte que la distance d_1'' soit égale à f_2 . La distance d_2 est alors égale, elle aussi, à f_2 et la longueur de l'ensemble {télescope - réseau} est supérieure à $2 f_2$. Pour raccourcir la longueur de la cavité, il suffit de rapprocher la lentille L_2 du spot de rayon W_1' . Montrons, en effet, qu'en raison de l'ordre de grandeur du paramètre confocal b_1' , un petit déplacement de la lentille L_2 suffit à déplacer considérablement le spot de rayon W_2 sans en modifier sensiblement les dimensions.

$$(11) \quad d_1'' = f_2 \quad b_2 = b_2^{\text{Max}} = \frac{4 f_2^2}{b_1'^2} \simeq 145 \text{ m}$$

$$W_2 = W_2^{\text{Max}} = \sqrt{\frac{\lambda b_2^{\text{Max}}}{2\pi}} \simeq 3.7 \text{ mm}$$

Le grandissement du télescope est alors égal à 46.

Réduisons maintenant la distance d_1'' d'une quantité aussi petite que $b_1'^2 / 4f_2 \simeq 1.5 \times 10^{-6} \text{ m}$.

$$(12) \quad d_1'' = f_2 - \frac{b_1'^2}{4f_2}$$

$$d_2 = f_2 - \frac{4f_2^3}{4f_2^2 + b_1'^2} \simeq \frac{b_1'^2}{4f_2} \simeq 1.5 \times 10^{-6} \text{ m}$$

$$b_2 = \frac{16 f_2^4}{4 b_1' f_2^2 + b_1'^3} \simeq b_2^{\text{Max}} \left(1 - \frac{b_1'^2}{4 f_2^2}\right) \simeq b_2^{\text{Max}}$$

Ainsi un déplacement de quelques microns de la lentille L_2 permet de raccourcir les dimensions de la cavité (d'une quantité égale à environ f_2) sans diminuer sensiblement la valeur de W_2 , donc la résolution du système télescope - réseau.

MISE EN EVIDENCE EXPERIMENTALE DE MODES LONGITUDINAUX
DANS UNE CAVITE DE TYPE HANSCH.

La mise en évidence expérimentale de l'existence des modes longitudinaux a été effectuée de la manière suivante :

Nous avons réglé la cavité de telle sorte que le réseau de 3000 traits/mm soit éclairé sous un grand angle d'incidence ($\theta \sim 70^\circ$, $\lambda = 6250 \text{ \AA}$) ; dans ce cas la largeur de raie se trouve affinée à une valeur que nous estimons inférieure à 0.1 cm^{-1} . Nous avons focalisé le faisceau laser au voisinage des lames d'un interféromètre de Fabry-Perot d'épaisseur 5 cm et de grande finesse N ($N > 40$). L'observation de la figure d'interférences a été effectuée à l'aide d'une lunette réglée à l'infini.

A basse cadence de tir (1 ou 2 coups/s), nous avons pu ainsi observer la décomposition spectrale de chaque anneau suivant une structure fine due à la présence des modes (5 à 6 modes), les sauts de mode se présentant pratiquement à chaque impulsion. A plus grande cadence de tirs (~ 10 tirs/s), la structure fine devient floue, (l'oeil joue le rôle d'un intégrateur), mais peut encore se deviner dans le profil des anneaux.

Cette expérience, en accord avec des observations récentes [10] [11] [21] effectuées dans d'autres laboratoires, établit sans ambiguïté la présence de modes longitudinaux dans le profil spectral des raies. Examinons quelques conséquences de cette observation.

- Le pouvoir de résolution de l'élément dispersif situé dans chaque cavité fixe le nombre de modes dans le signal de sortie et influence donc la loi de distribution statistique des fluctuations d'amplitude ou de fréquence des champs. Lorsque le réseau n'est pas éclairé sous un grand angle d'incidence la largeur spectrale de la raie devient supérieure à 0.1 cm^{-1} (par exemple 0.2 cm^{-1}) et le nombre de modes contenus dans le profil d'émission augmente. L'hypothèse que nous avons formulée concernant la nature gaussienne de la loi statistique, vérifiée par le champ total, devient plus vraisemblable.

- Les fluctuations d'amplitude de ces modes sont à l'origine d'instabilités en fréquence de l'émission laser (en raison des variations d'amplitude des différents modes, la forme du profil spectral de la raie laser évolue au cours du temps). Nous avons estimé empiriquement que les fluctuations de fréquence peuvent se produire sur toute la largeur spectrale de la raie.

BIBLIOGRAPHIE
DU CHAPITRE IV

- [1] Molelectron corporation, Application Note 114.
- [2] T.W. HANSCH, Appl. Opt. 11, 895 (1972).
- [3] T.W. HANSCH, F. VARSANYI and A.L. SCHAWLOW, Appl. Phys. Letters 18, 108 (1971).
- [4] U. GANIEL and G. NEUMANN, Opt. Comm. 12, 5 (1974).
- [5] M. BORN and E. WOLF, Principles of Optics, Pergamon Press (1964).
- [6] H. KOEGLNICK, Bell Syst. Tech. J. 44, 455 (1965).
- [7] S.E. HARRIS and R.W. WALLACE, Chromatix, Application Note 5.
- [8] C. LIN, I.E.E.E. J. Quant. Electron. Q.E. 11, 602 (1975).
- [9] * C.D. DECKER, Philosophy dissertation RICE UNIVERSITY (1973)
* Documentation Jobin et Yvon : Réseaux.
- [10] D.C. HANNA, P.A. KARKKAINEN and R. WYATT, Opt. and Quant. Electron, 7, 117 (1975).
- [11] I. SHOSHAN and U.P. OPPENHEIM, Opt. Comm. 25, 375 (1978).
- [12] S. SAIKAN, Appl. Phys. 17, 41 (1978).
- [13] E.J. BEITING and K.A. SMITH, Opt. Comm. 28, 355 (1978).
- [14] R.J. SEYMOUR, Communication privée (1978).
- [15] S.A. AKHMANOV, A.S. CHIRKIN, K.N. DRABOVICH, A.I. KOVRIGIN, R.V. KHOKHLOV and A.P. SUKHORVKOV, I.E.E.E., J. Quant. Electron Q.E. 4, 598 (1968).
- [16] J. DUCUING and J.A. ARMSTRONG, Quantum Electronics, Comptes rendus de la 3ème conférence internationale (1964) P. GRIVET et N. BLOEMBERGEN Editeurs.
- [17] V.S. LETOKHOV, J.E.T.P., 23, 506 (1966).
- [18] I. JANOSSY, IL NUOVO CIMENTO VI, 111, (1957).
- [19] L. MANDEL, Quantum Electronics, Comptes rendus de la 3ème conférence internationale (1964) P. GRIVET et N. BLOEMBERGEN, éditeurs.
- [20] J. STERN, J. DE BARBEYRAC et R. POGGI, dans Méthodes pratiques d'étude des fonctions aléatoires DUNOD éditeur (1967).
- [21] J.P. BOCQUILLON, Communication privée (1979).

REALISATION ET ETUDE D'UN LASER ACCORDABLE INFRAROUGE
FONCTIONNANT PAR DIFFERENCE DE FREQUENCES ENTRE DEUX
LASERS VISIBLES ACCORDABLES.

I. Introduction.

Le travail exposé dans ce chapitre concerne la réalisation et l'étude d'un laser infrarouge accordable entre 2μ et 3.6μ fonctionnant par différence de fréquences entre deux lasers accordables visibles.

Sur le plan théorique, le problème général de la production d'une radiation infrarouge par différence de fréquences entre deux impulsions laser se révèle très compliqué puisqu'il faut traiter l'interaction de trois ondes à structure gaussienne, non strictement monochromatiques, focalisées dans un milieu non-linéaire, le plus souvent anisotrope et absorbant. Avant de passer en revue les questions que nous avons examinées dans les différents paragraphes de ce chapitre, il s'avère donc utile d'exposer le principe d'une interaction paramétrique dans un milieu non-linéaire et non-absorbant.

a) Principe d'une interaction paramétrique entre trois ondes planes dans un milieu non-linéaire.

Considérons l'interaction locale d'une onde plane intense monochromatique de pulsation ω_p et de phase ϕ_p ($E(\omega_p, \phi_p)$) avec une seconde onde plane monochromatique de pulsation ω_i et de phase ϕ_i ($E(\omega_i, \phi_i)$). En raison de la non-linéarité du milieu, le battement des deux champs conduit, en particulier, à l'apparition d'une onde de polarisation non-linéaire P^{NL} (le développement de P^{NL} peut être limité à une fonction quadratique des champs $E(\omega_p)$ et $E(\omega_i)$; $P^{NL} \simeq \chi E(\omega_i) E(\omega_p)$ [1]) de pulsation $\omega_s = \omega_p - \omega_i$ et de phase $\phi_p - \phi_i$. Cette polarisation peut amplifier*

* L'énergie échangée entre le champ et l'onde de polarisation est proportionnelle à $\sin \alpha$ (α désigne le déphasage entre $E(\omega)$ et $P^{NL}(\omega)$ [1]). Si $\alpha = \frac{\pi}{2}$, l'énergie de l'onde de polarisation est transférée vers le champ, si $\alpha = -\frac{\pi}{2}$, l'onde de polarisation s'amplifie aux dépens du champ [1]

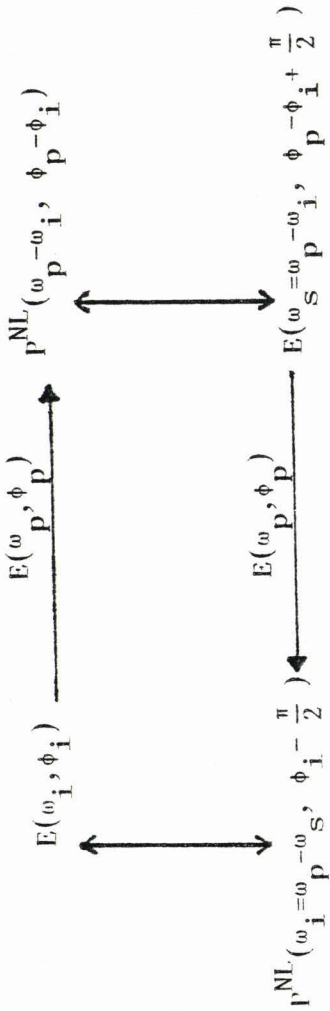


FIGURE 1

Schéma de principe d'une interaction paramétrique à 3 ondes

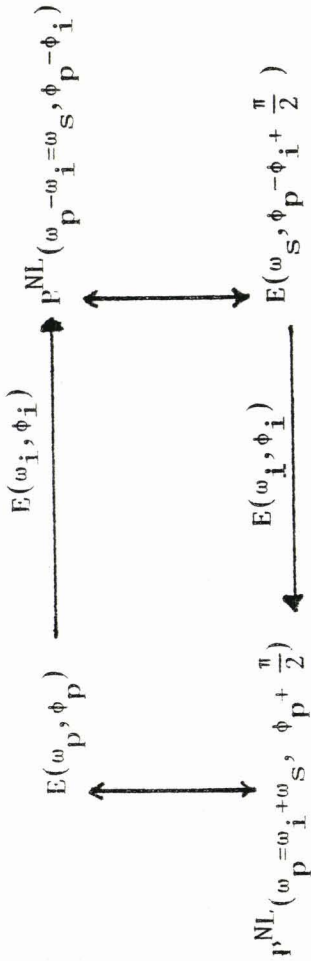
$E(\omega_p), E(\omega_i), E(\omega_s)$

Amplification locale des champs $E(\omega_i)$ et $E(\omega_s)$.



$$P^{NL} \sim \times E^2 \quad (\times \text{ réelle})$$

Atténuation locale du champ $E(\omega_p)$



Condition locale : $\phi_p - \phi_i - \phi_s = -\frac{\pi}{2}$

Condition d'adaptation des vitesses de phase : $\vec{k}_p - \vec{k}_i - \vec{k}_s = \vec{\Delta k} = \vec{0}$

localement un champ de pulsation ω_s et de phase $\phi_s = \phi_p - \phi_i + \frac{\pi}{2}$. Le champ $E(\omega_s)$ interagit avec le champ $E(\omega_p)$ pour créer une polarisation non-linéaire de pulsation $\omega_i = \omega_p - \omega_s$ et de phase $\phi = \phi_i - \frac{\pi}{2}$. L'interférence entre cette polarisation et le champ $E(\omega_i, \phi_i)$ est constructive pour ce champ et se traduit par une amplification locale de l'onde $E(\omega_i)$. Les champs $E(\omega_i, \phi_i)$ et $E(\omega_s, \phi_s)$ engendrent une polarisation non-linéaire de pulsation ω_p et de phase $\phi' = \phi_p + \frac{\pi}{2}$. L'interférence entre cette polarisation et le champ $E(\omega_p, \phi_p)$ est destructive pour le champ qui s'atténue au cours du temps. L'onde $E(\omega_p)$ échange donc de l'énergie avec les ondes $E(\omega_i)$ et $E(\omega_s)$ par l'intermédiaire des polarisations non-linéaires si la relation locale $\phi_p - \phi_i - \phi_s = -\frac{\pi}{2}$ entre les phases se trouve vérifiée à chaque instant. Pour que l'interaction paramétrique soit efficace*, il faut que l'équation locale $\phi_p - \phi_i - \phi_s = -\frac{\pi}{2}$ se conserve sur toute la longueur d'interaction du milieu non-linéaire, ce qui implique que les ondes de polarisation $P^{NL}(\omega_p)$, $P^{NL}(\omega_i)$ et $P^{NL}(\omega_s)$ se propagent avec respectivement les mêmes vitesses que les champs $E(\omega_p)$, $E(\omega_s)$ et $E(\omega_i)$. Cette nouvelle condition appelée condition d'adaptation des vitesses de phase se met sous la forme $\Delta \vec{k} = \vec{k}_p - \vec{k}_i - \vec{k}_s = \vec{0}$. Nous présentons le schéma de principe d'une interaction paramétrique sur la figure 1.

Si la condition $\Delta \vec{k} = \vec{0}$ n'est pas réalisée, la polarisation non-linéaire à la pulsation ω présente périodiquement dans le milieu non-linéaire (période spatiale L_c égale à $\frac{\pi}{\Delta k}$) une avance, puis un retard de phase par rapport au champ de pulsation ω . L'énergie échangée entre $E(\omega)$ et $P^{NL}(\omega)$ passe alors périodiquement de l'onde de polarisation vers le champ, puis du champ vers l'onde de polarisation; cet effet destructif limite l'énergie moyenne créée en sortie du milieu non-linéaire de longueur

* Nous admettons que l'énergie échangée entre le champ $E(\omega_p)$ et les champs $E(\omega_i)$ et $E(\omega_s)$ est une fonction croissante de la longueur d'interaction.

L à une valeur très faible si la période L_c est très petite devant L .

A partir de ce modèle simplifié, on conçoit que le milieu non-linéaire "idéal" devra nécessairement posséder les deux propriétés suivantes : — valeur importante du coefficient de proportionnalité χ — possibilité de réaliser simplement la condition $\Delta \vec{k} = \vec{0}$. C'est le cas, bien sûr, du cristal uniaxe que nous avons choisi (cristal de LiNbO_3) pour réaliser la différence des fréquences entre les deux lasers visibles.

b) Présentation des différentes sections du chapitre.

Afin de justifier certains choix effectués dans les expériences (à titre d'exemples : choix du cristal, choix de la méthode employée pour réaliser l'adaptation des vitesses de phase), nous allons envisager, tout d'abord, le cas simplifié de la propagation de trois ondes planes monochromatiques progressives dans un cristal non-linéaire uniaxe que nous supposons non-absorbant. Si l'interaction paramétrique est faible une relation approchée permet de trouver l'ordre de grandeur de la puissance infrarouge obtenue à la sortie du cristal en fonction des paramètres de l'expérience.

Nous étudions ensuite les propriétés spectrales de l'impulsion infrarouge obtenue par différence de fréquences entre deux impulsions visibles : nous définissons la notion de largeur de "bande" du processus paramétrique et nous calculons l'expression analytique de la largeur spectrale de l'émission infrarouge dans le cas particulier d'une interaction faible.

Dans le paragraphe suivant, nous abordons le cas plus concret de l'interaction forte de trois ondes planes quasi-monochromatiques en régime d'atténuation du faisceau laser de pompe. Nous traitons le problème de l'optimisation de la focalisation des faisceaux laser dans une section séparée.

Les dispositifs expérimentaux sont décrits à la fin de ce chapitre et les résultats obtenus sont comparés à ceux dont la prévision théorique est possible.

II. Interaction de trois ondes planes monochromatiques dans un milieu non-linéaire uniaxe et non-absorbant (conditions de gain paramétrique faible).

Nous avons représenté dans le tableau I, l'organigramme du calcul traitant l'interaction paramétrique entre trois ondes planes monochromatiques (nous adoptons une représentation classique des champs électromagnétiques). Le battement entre les champs dans le milieu non-linéaire crée des ondes de polarisation non-linéaire. L'introduction des polarisations non-linéaires comme termes de source dans l'équation de propagation déduite des équations de Maxwell conduit à un système de trois équations différentielles couplées. Nous donnons des solutions à ce système dans quelques cas particuliers simples.

a) Polarisation non-linéaire du milieu uniaxe créée par l'interaction des trois ondes monochromatiques.

Nous supposons que trois ondes planes monochromatiques de pulsations respectives ω_p , ω_i et ω_s pénètrent sous incidence normale dans un cristal uniaxe, optiquement non-linéaire, de forme parallélépipédique (figure 2). Chaque onde incidente est polarisée rectilignement dans une direction privilégiée ordinaire ou extraordinaire suivant un choix qui est discuté dans la section IV.

D'après le principe d'Huygens, les vecteurs d'onde résultants $\vec{k}_p$, $\vec{k}_i$ et $\vec{k}_s$ normaux aux surfaces d'onde sont colinéaires et font un angle θ avec l'axe optique $\vec{OZ}$ du milieu, ψ désignant sur la figure 2 l'angle azimutal défini à partir de l'axe $\vec{OX}$ du trièdre direct $OXYZ$.

Les pulsations* ω_p (pompe), ω_i ("idler") et ω_s (signal)

* Nous adoptons ici la terminologie anglo-saxonne [3] utilisée dans la technique de la différence de fréquences.

Forme des ondes :

3 ondes planes monochromatiques polarisées rectilignement

$$E_p(z,t) = \text{Re} \{ A_p(z) e^{-j(\omega_p t - k_p z)} \}$$

$$E_l(z,t) = \text{Re} \{ A_l(z) e^{-j(\omega_l t - k_l z)} \}$$

$$E_s(z,t) = \text{Re} \{ A_s(z) e^{-j(\omega_s t - k_s z)} \}$$

équation de 3 ondes de polarisation non linéaire : $\vec{P}_p, \vec{P}_l, \vec{P}_s$

Relation générale :

$$P_p^i(z) = \epsilon_0 \chi_{ijk} E_l^j(z) E_s^k(z)$$

$$P_l^i(z) = \epsilon_0 \chi_{ijk} E_p^j(z) E_s^k(z)$$

$$P_s^i(z) = \epsilon_0 \chi_{ijk} E_p^j(z) E_l^k(z)$$

relation tensorielle

Equations de Maxwell

$$\text{rot } \vec{E} = - \frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$$

$$\text{rot } \vec{H} = \vec{j} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t}$$

$$\text{div } \vec{D} = 0$$

$$\text{div } \vec{B} = 0$$

Equations locales : $\vec{j} = \sigma \vec{E} = \vec{0}$

$$\vec{D} = (\epsilon \vec{E} + \vec{P})$$

$\vec{H} = \mu_0 \vec{j}$ milieu magnétiquement isotrope.

Choix d'un cristal (uniaxe)

Choix de la méthode d'adaptation des vitesses de phase :

choix de l'orientation des axes du cristal et des directions de polarisation des champs

relations de symétrie de KLEINMAN :

χ indépendant de la fréquence.

Mise sous forme scalaire de la relation tensorielle.

$$P_p(z) = 2\epsilon_0 \text{def} A_s^*(z) A_l(z) e^{j\Delta k z}$$

$$P_s(z) = 2\epsilon_0 \text{def} A_l^*(z) A_p(z) e^{j\Delta k z}$$

$$P_l(z) = 2\epsilon_0 \text{def} A_s^*(z) A_p(z) e^{-j\Delta k z}$$

Equation générale de propagation

$$\text{rot}(\text{rot } \vec{E}) + \mu_0(\epsilon) \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = -\mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial^2}{\partial t^2} \vec{P}NL$$

Hypothèse simplificatrice : direction du rayon lumineux extraordinaire est confondue avec direction des normales aux ondes

$\Rightarrow$ Système d'équations différentielles couplées.

$$\frac{\partial A_l}{\partial z} = j \frac{\omega_l}{\omega_c} \text{def} A_s A_p e^{j\Delta k z}$$

$$\frac{\partial A_s}{\partial z} = j \frac{\omega_s}{\omega_c} \text{def} A_l A_p e^{j\Delta k z}$$

$$\frac{\partial A_p}{\partial z} = j \frac{\omega_p}{\omega_c} \text{def} A_l A_s e^{-j\Delta k z}$$

Solution dans le cas général : régime d'atténuation de la pompe.

$$\frac{\partial A_p}{\partial z} \neq 0 \quad \Delta k = 0$$

$$A_l(z) = A_l(z=0) e^{-\frac{\omega_l}{\omega_p} \frac{1 - \gamma^2}{1 - \gamma^2} \frac{\text{def} A_s^* A_p}{A_p} z}$$

$$A_s(z) = A_s(z=0) e^{-\frac{\omega_s}{\omega_p} \frac{1 - \gamma^2}{1 - \gamma^2} \frac{\text{def} A_l^* A_p}{A_p} z}$$

$$A_p(z) = A_p(z=0) e^{-\frac{\omega_p}{\omega_p} \frac{1 - \gamma^2}{1 - \gamma^2} \frac{\text{def} A_l^* A_s}{A_p} z}$$

avec $\gamma^2 = \frac{\omega_p^2}{\omega_l^2 + \omega_s^2} \frac{1 - \gamma^2}{1 - \gamma^2}$

et $\gamma = \left(\frac{\omega_p^2}{\omega_l^2 + \omega_s^2} \right)^{1/2}$

Applications

Optimisation des conditions expérimentales

$P_s(t) = (P_p(t) - P_s(t))$

Introduction d'un paramètre expérimental empirique.

Le cas d'ondes planes quasi-monochromatiques se ramène à un traitement analogue à celui qui est présenté ici si la dispersion des vitesses de groupe est négligée.

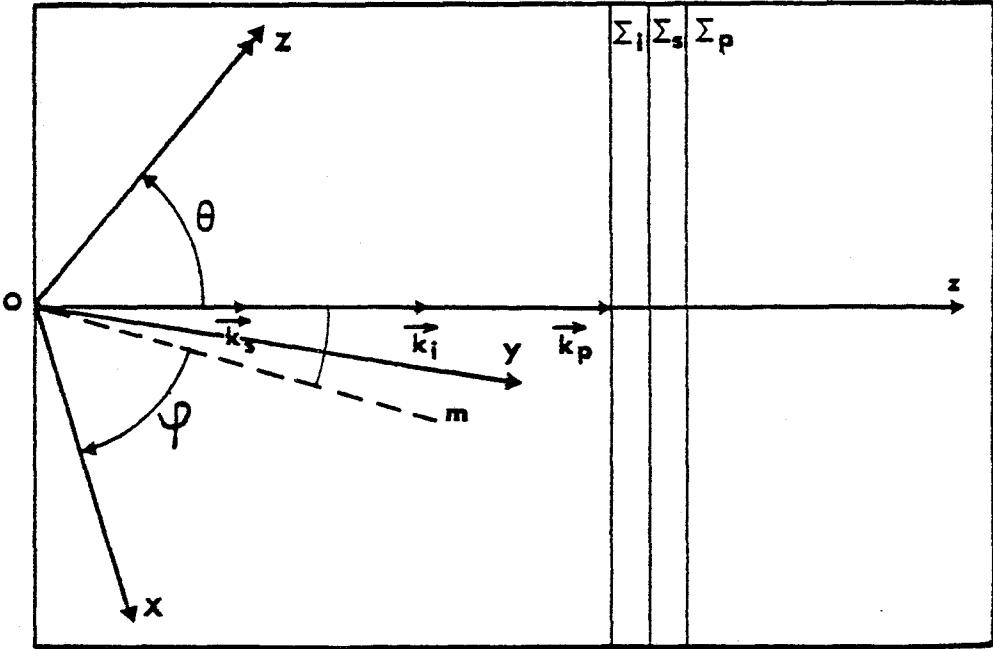
$$\frac{\partial A_s}{\partial z} = \chi \frac{\partial A_l}{\partial z}$$

FIGURE 2 : interaction de trois ondes planes monochromatiques dans un cristal uniaxe d'axe $\vec{OZ}$ (incidence normale)

Σ_s

Σ_p

Σ_i



ont été choisies de sorte que les relations (1) qui expriment la conservation de l'énergie soient vérifiées

$$(1) \quad \omega_p - \omega_i = \omega_s \qquad \omega_p > \omega_i > \omega_s$$

Nous posons d'autre part

$$(2) \quad \Delta \vec{k} = \vec{k}_p - \vec{k}_i - \vec{k}_s$$

Soit $\vec{oz}$ la direction de propagation commune aux trois ondes. Les amplitudes de Fourier $\mathcal{E}_\ell(z, \omega)$ des champs électriques peuvent se définir [2] par les relations suivantes :

$$(3a) \quad \mathcal{E}_\ell(z, \omega) = \frac{1}{2} E_\ell(z) \delta(\omega_\ell - \omega) + \frac{1}{2} E_\ell^*(z) \delta(\omega_\ell + \omega)$$

$$(3b) \quad E_\ell(z, t) = \int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{E}_\ell(z, \omega) e^{-j\omega t} d\omega = \text{Re} \{ E_\ell(z) e^{-j\omega_\ell t} \}$$

$$(3c) \quad E_\ell(z) = A_\ell(z) e^{jk_\ell z} \quad \text{avec } \ell \begin{cases} p \\ i \\ s \end{cases}$$

$$(3d) \quad \mathcal{E}_\ell(z, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} E_\ell(z, t) e^{j\omega t} dt$$

$$(3e) \quad \mathcal{E}_\ell^*(z, \omega) = \mathcal{E}_\ell(z, -\omega), \quad \text{si } \omega \rightarrow 0 \quad \mathcal{E}_\ell(z, \omega) \rightarrow \text{réel}$$

Les amplitudes A_ℓ des champs se calculent simplement à partir des puissances I_ℓ (par unité de surface) transportées par chacune des ondes planes

$$(4) \quad I_\ell = \frac{1}{2} \epsilon_0 c n_\ell |A_\ell|^2 \quad \text{en } W/m^2$$

où n_ℓ désigne l'indice du milieu pour la pulsation ω_ℓ .

L'interaction non-linéaire entre ces ondes se traduit par l'apparition de polarisation non-linéaire induite du deuxième ordre dont les composantes de Fourier peuvent s'écrire sous la forme générale [2] :

$$(5) \quad \mathcal{P}_r^{NL}(z, \omega) = \epsilon_0 \int_{-\infty}^{\infty} \chi_{rjk}(-\omega, \omega', \omega - \omega') \mathcal{E}_j(z, \omega') \mathcal{E}_k(z, \omega - \omega') d\omega'$$

b) Equations différentielles couplées régissant la propagation des ondes monochromatiques dans le milieu non-linéaire.

Les relations (10) et (11) peuvent être introduites dans l'équation de propagation (12 a) déduite des équations de Maxwell en absence d'absorption

$$(12 a) \quad \text{rot} \text{ rot } \vec{E} = - \mu_0 (\epsilon) \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} - \mu_0 \frac{\partial^2}{\partial t^2} \vec{P}^{NL}(z, t)$$

$$(12 b) \quad \frac{\partial A_l}{\partial z} = j \frac{\mu_0 \omega_l^2}{2k_l} P_l^{NL} \quad l \quad \left\{ \begin{array}{l} i \\ s \\ p \end{array} \right.$$

Pour établir le système d'équations (12 b), les termes d'ordre supérieur $\frac{\partial^2 A_l}{\partial z^2}$ ont été négligés, ce qui signifie physiquement que l'évolution des amplitudes de champ causée par l'interaction paramétrique reste très faible sur des distances de l'ordre de λ .

$$(13) \quad \frac{\partial^2 A_l}{\partial z^2} \ll k_l \frac{\partial A_l}{\partial z}$$

Il a été, d'autre part, supposé implicitement que la direction des rayons lumineux extraordinaires est confondue avec la direction des normales aux ondes ($\theta = \frac{\pi}{2}$). Cette hypothèse simplificatrice se révèle le plus souvent fautive puisque l'angle θ est quelconque dans le cas général, mais elle se trouvera vérifiée dans le cas pratique qui est discuté dans le paragraphe IV.

L'équation (12 b) se met sous la forme d'un système (14) de trois équations différentielles couplées.

$$(14) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial A_i}{\partial z} = j \frac{\omega_i}{n_i c} A_s^* A_p e^{j\Delta k z} \\ \frac{\partial A_s}{\partial z} = j \frac{\omega_s}{n_s c} A_i^* A_p e^{j\Delta k z} \\ \frac{\partial A_p}{\partial z} = j \frac{\omega_p}{n_p c} A_s A_i e^{-j\Delta k z} \end{array} \right.$$

c) Solutions du système d'équations différentielles couplées dans quelques cas particuliers simples.

Pour faciliter l'intégration du système (14), une hypothèse souvent formulée consiste à supposer que l'amplitude A_p du champ de pompe reste constante le long du cristal ($\frac{\partial A_p}{\partial z} = 0$). Si les conditions aux limites (15) sont imposées, la solution du système (14) se met sous la forme (16) [6].

$$(15) \quad A_i(z = 0) = A_i(0)$$

$$A_s(z = 0) = 0$$

$$(16) \quad \left\{ \begin{array}{l} A_i(z) = A_i(0) \operatorname{ch} \left(\Gamma^2 - \left(\frac{\Delta k}{2} \right)^2 \right)^{\frac{1}{2}} z \\ A_s(z) = A_i(0) \sqrt{\frac{\omega_s}{\omega_i} \frac{n_i}{n_s}} \operatorname{sh} \left(\Gamma^2 - \left(\frac{\Delta k}{2} \right)^2 \right)^{\frac{1}{2}} z \\ A_p(z) = A_p(0) \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} A_p(0) \gg A_i(0) \\ \Delta k L < 2 \end{array}$$

Dans (16) Γ désigne le coefficient du gain caractérisant la conversion de l'intensité de pompe $I_p = I_p(0)$ en intensités infra-rouge I_s et "idler" I_i .

$$(17) \quad \Gamma^2 = \frac{8\pi^2 \operatorname{def} f^2 I_p}{\epsilon_0 \lambda_i \lambda_s n_i n_s n_p c}$$

Dans une expérience idéale, la longueur d'interaction efficace des trois ondes est égale à la longueur L du cristal et l'adaptation des vitesses de phase se trouve parfaitement réalisée ($\Delta k = 0$). Si le gain paramétrique reste faible ($\Gamma^2 L^2 \ll 1$), les relations (16) se simplifient sous la forme (18)

$$\Gamma^2 L^2 \ll 1 \quad \Delta k = 0$$

$$(18) \quad I_s(L) = \frac{2}{\epsilon_0 c^3} \frac{\operatorname{def} f^2 L^2}{n_i n_s n_p} \omega_s^2 I_i(0) I_p \quad (\text{en W/m}^2)$$

La formule (18) exprimant l'intensité de l'émission infrarouge à la sortie du cristal de longueur L a donc été établie après de nombreuses hypothèses simplificatrices ; elle servira néanmoins de base pour déterminer en première approximation les paramètres dont il faudra optimiser la valeur afin que le processus paramétrique soit efficace.

Nous pouvons également noter que divers auteurs ont résolu le système (14) en restreignant le nombre des hypothèses simplificatrices qui ont conduit à la solution (18) : si l'adaptation des vitesses de phase n'est pas parfaite ($\Delta k \neq 0$) et si les pertes par réflexion qui se produisent à l'entrée et à la sortie du cristal sont prises en compte en raison des valeurs élevées des indices de réfraction du cristal, la relation (18) prend la forme (19).

$$(19) \quad I_s = \frac{2}{\epsilon_0 c^3} \frac{d_{eff}^2 L^2}{n_i n_s n_p} \times \omega_s^2 I_i I_p T_i T_p T_s \operatorname{sinc}^2\left(\frac{1}{2} \Delta k L\right)$$

avec

$$T_l = \frac{4 n_l}{(n_l + 1)^2}$$

De cette étude, nous pouvons tirer la série de conclusions suivantes :

** La relation (19) montre l'importance d'une bonne adaptation des vitesses de phase ($\Delta k = 0$) puisque la puissance infrarouge varie comme $\operatorname{sinc}^2\left(\frac{1}{2} \Delta k L\right)$. Par exemple une variation relative de la vitesse de phase de l'onde infrarouge (2μ) égale à 1.8×10^{-5} suffit à faire chuter l'intensité I_s à la valeur zéro si la longueur du cristal est égale à 5 cm.

** L'optimisation de la quantité $\left[\frac{d_{eff} L}{n_i n_s n_p} \right]^2$ guidera le choix du cristal et de la méthode utilisée pour réaliser l'adaptation des vitesses de phase.

** La validité physique des hypothèses énoncées au cours de ce paragraphe peut être vérifiée simplement par l'étude expérimentale de la relation qui lie I_s à I_i ou à I_p (loi de proportionnalité dans le modèle simplifié que nous venons de présenter).

** Tous les autres paramètres étant par ailleurs égaux, nous pouvons escompter obtenir une puissance infrarouge quatre fois plus importante à 2μ qu'à 4μ .

III. Choix du cristal.

De nombreux paramètres interviennent dans le choix du type de cristal qui permet de réaliser une expérience de différence de fréquences. Il est tout d'abord nécessaire qu'il ne soit que très faiblement absorbant pour les trois pulsations ω_p , ω_i et ω_s . Dans le cas pratique traité ici, les rayonnements de pulsations ω_p et ω_i sont obtenus à partir de deux lasers à colorant visibles pompés par un même laser à azote, la pulsation ω_s correspond à une radiation infrarouge dont la longueur d'onde se situe entre 2μ et 4μ . Cette première condition limite les possibilités de choix à deux cristaux uniaxes commercialement disponibles [7] [8], à savoir les cristaux de LiIO_3 et de LiNbO_3 .

Les valeurs numériques du domaine de transmission, des indices ordinaire et extraordinaire, du coefficient non-linéaire effectif calculé dans le cas le plus favorable d'accord de phase ont été rassemblées pour ces deux cristaux dans le tableau II [7]. Nous y avons fait également figurer la valeur du facteur de mérite $\frac{\text{deff}^2}{n_o^2 n_e}$, celle de la longueur d'interaction effective maximale λ résultant du type d'accord de phase ainsi que la valeur numérique du produit $\Gamma^2 \lambda^2$ calculée pour une intensité de pompe de $1\text{MW}/\text{cm}^2$ [7].

Ce tableau appelle quelques commentaires :

** Le domaine de transparence correspond à une absorption linéaire faible ; or, dans les expériences réalisées, les intensités visibles mises en jeu peuvent atteindre $50\text{MW}/\text{cm}^2$ après focalisation dans le cristal, si bien que des absorptions non-linéaires multiphotoniques peuvent prendre naissance dans les cristaux et limiter considérablement l'efficacité du processus paramétrique [9].

** Le seuil de dommage optique I_d dépend en fait de nombreux paramètres expérimentaux, tels que diamètre du spot de focalisation, richesse en oxygène de l'atmosphère entourant le cristal (pour le LiNbO_3), température et revêtement du cristal [10]. Les valeurs

T A B L E A U I I

Propriétés physiques des deux cristaux utilisables pour réaliser une expérience de différence de fréquences entre 2ν et 4ν (d'après réf. [7] et [8])

CRISTAL	DOMAINE DE TRANSPARENCE en ν	COEFFICIENT NON LINEAIRE d en m/V	$n_o - n_e$	θ_m (degré)	def f *	$d_{eff}^2/n_o^2 n_e$	l_{cm}^{**}	r_{12}^2 (1 MW/cm ²)	I_d MW/cm ²
LiIO ₃	0.31 - 5.5	$d_{31} = 7.5 \times 10^{-12}$	1.85 1.72	23	2.8×10^{-12}	1.4×10^{-24}	8×10^{-3}	4.5×10^{-3}	125
LiNbO ₃	0.35 - 4.5	$d_{31} = 6.25 \times 10^{-12}$	2.24 2.16	90	6.25×10^{-12}	3.5×10^{-24}	5	1.2	80 - 300

* def f valeur calculée pour $\theta = \theta_m$

** f désigne la longueur utile de cristal à partir de laquelle il apparaît une limitation du gain en raison de l'angle de double refraction $\beta \approx \frac{\lambda_0}{2 n_o^2 \beta^2}$ (réf. [7])



indiquées dans le tableau II ne donnent donc en fait qu'un ordre de grandeur des puissances à ne pas dépasser pour ne pas endommager le cristal. A titre d'exemples, notons que A. ASHKIN et al [11] ont observé des inhomogénéités d'indice de réfraction créées par un faisceau laser continu d'intensité 350 W/cm^2 éclairant un cristal de LiNbO_3 selon une direction de polarisation extraordinaire. Une élévation de la température du cristal ($t > 180^\circ\text{C}$) fait disparaître cet effet. Par ailleurs, R.L. HERBST et al [12] ont montré qu'un revêtement anti-reflet de SiO_2 augmentait la valeur du seuil de fracture optique et, dans ces conditions, ont fait fonctionner un oscillateur paramétrique optique avec un cristal de LiNbO_3 soumis à une impulsion laser d'intensité 100 MW/cm^2 et de durée 20 ns.

** Les valeurs du paramètre d_{eff} ont été calculées pour une valeur de l'angle θ égale à la valeur θ_m figurant dans le tableau II (θ_m correspond dans ce tableau à la valeur maximale que peut prendre l'angle θ_s défini par l'équation (24)).

** Les indices de réfraction n_o et n_e sont fonctions de la longueur d'onde et de la température (dans le cas du cristal de LiIO_3 la dépendance thermique est très faible). Les valeurs numériques du tableau I ont été calculées pour une longueur d'onde égale à 1μ et pour une température de 273 K.

Nous pouvons faire ressortir les conclusions suivantes de ce tableau :

— En raison de la valeur élevée du produit $r^2 L^2$, le cristal de LiNbO_3 paraît le mieux adapté à la réalisation d'un laser infrarouge fonctionnant entre 2μ et 4μ .

— L'hypothèse simplificatrice $r^2 L^2 \ll 1$ utilisée pour établir la relation (18) ne sera que rarement vérifiée pour ce cristal, il est donc nécessaire de réexaminer la solution du système (14) dans le cas général.

IV. Choix de la méthode d'adaptation des vitesses de phase.

Diverses techniques ont permis de réaliser avec succès l'adaptation des vitesses de phase entre l'onde de polarisation et

l'onde électromagnétique à la même pulsation ω . Une étude synthétique de ces méthodes est présentée dans la référence [3] ; aussi nous bornerons-nous ici à expliquer les raisons de notre choix : méthode de l'accord par variation de la température du cristal de LiNbO_3 .

a) Position du problème.

Il s'agit de réaliser la condition (20)

$$(20) \quad \vec{k}_i + \vec{k}_s = \vec{k}_p \iff \Delta \vec{k} = \vec{0}$$

Puisque l'incidence est supposée normale sur le cristal, (20) prend la forme équivalente (21)

$$(21) \quad n_i \omega_i + n_s \omega_s = n_p \omega_p \quad \text{avec} \quad \omega_i + \omega_s = \omega_p \quad (\text{relation (1)})$$

Dans l'équation (21), les indices n_i , n_s et n_p sont fonctions respectivement des pulsations ω_i , ω_s et ω_p , si bien que les relations (21) et (1) ne peuvent être vérifiées simultanément en milieu isotrope. Par contre, dans un milieu anisotrope, une méthode couramment utilisée consiste à compenser cette dispersion des indices par la biréfringence optique. On peut réaliser cette compensation dans les milieux uniaxes négatifs ($n_e < n_o$), mais il faut distinguer deux cas (cas I ou II) suivant que l'on désire une polarisation de l'émission infrarouge dirigée selon la direction ordinaire ou extraordinaire de polarisation [5].

$$(22) \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{Cas I} \\ \text{polarisation} \end{array} \right. \left\{ \begin{array}{l} \omega_p \\ \text{ext.} \end{array} \right. \left\{ \begin{array}{l} \omega_i \\ \text{ord.} \end{array} \right. \left\{ \begin{array}{l} \omega_s \\ \text{ord.} \end{array} \right. \left\{ \begin{array}{l} n^{\text{ext}}(\omega_p) = n^{\text{ord}}(\omega_i) \frac{\omega_i}{\omega_p} + n^{\text{ord.}}(\omega_s) \frac{\omega_s}{\omega_p} \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Cas II} \\ \text{polarisation} \end{array} \right. \left\{ \begin{array}{l} \omega_p \\ \text{ext.} \end{array} \right. \left\{ \begin{array}{l} \omega_i \\ \text{ord.} \end{array} \right. \left\{ \begin{array}{l} \omega_s \\ \text{ext.} \end{array} \right. \left\{ \begin{array}{l} n^{\text{ext}}(\omega_p) = n^{\text{ord}}(\omega_i) \frac{\omega_i}{\omega_p} + n^{\text{ext}}(\omega_s) \frac{\omega_s}{\omega_p} \end{array} \right.$$

Pour chacun de ces deux cas, il est à priori possible d'utiliser deux méthodes qui permettent, en pratique, de réaliser les conditions de l'équation (22) : il s'agit de la méthode angulaire et de la méthode thermique d'adaptation des vitesses de phase. Nous décrivons maintenant ces deux méthodes.

b) Méthode angulaire d'adaptation des vitesses de phase

a) Calcul de la valeur de l'angle θ qui réalise l'adaptation des vitesses de phase.

Rappelons que les deux ondes planes monochromatiques de fréquences ω_p et ω_i éclairent le cristal uniaxe de LiNbO_3 sous incidence normale ; nous nous proposons de déterminer la valeur θ de l'angle entre l'axe optique $\vec{OZ}$ et les trois vecteurs d'onde $\vec{k}_p$, $\vec{k}_i$ et $\vec{k}_s$ (voir figure 2) qui réalise une des deux conditions (22). Un calcul élémentaire permet de déterminer les valeurs des indices ordinaire et extraordinaire $n^{\text{ord}}(\omega)$ et $n^{\text{ext}}(\omega)$ en fonction des indices principaux $n_o(\omega)$ et $n_e(\omega)$ du cristal

$$(23) \quad n^{\text{ord}}(\omega) = n_o(\omega), \quad n^{\text{ext}}(\omega) = \frac{n_o(\omega) n_e(\omega)}{(n_e(\omega)^2 \cos^2 \theta + n_o(\omega)^2 \sin^2 \theta)^{\frac{1}{2}}}$$

La loi de dispersion des indices du cristal LiNbO_3 en fonction de ω est connue [13] et la résolution du système d'équation (22) et (23) admet en général une solution en θ notée θ_s pour le cas I d'accord de phase à une température donnée. Il n'y a, par contre, pas de solution pour le cas II d'accord de phase [8] .

$$(24) \quad \text{tg } \theta_s^2 = \frac{n_o(\omega_p)^2 n_e(\omega_p)^2 - (n_o(\omega_i) \frac{\omega_i}{\omega_p} + n_o(\omega_s) \frac{\omega_s}{\omega_p})^2 n_e(\omega_p)^2}{n_o(\omega_p)^2 (n_o(\omega_i) \frac{\omega_i}{\omega_p} + n_o(\omega_s) \frac{\omega_s}{\omega_p})^2 - n_o(\omega_p)^2 n_e(\omega_p)^2}$$

L'accord des vitesses de phase est réalisé pour des valeurs différentes des trois pulsations ($\omega'_p \neq \omega_p$, $\omega'_i \neq \omega_i$, $\omega'_s \neq \omega_s$) par une légère rotation du cristal (quelques degrés). Cette méthode d'adaptation des vitesses de phase (dans laquelle la température du cristal reste fixe) prend le nom de "méthode angulaire" d'accord de phase.

L'équation (24) ne suffit pas pour définir complètement la manière dont le cristal doit être taillé par rapport à ses axes cristallographiques. En effet, la valeur de l'angle ϕ peut, à priori, être choisie quelconque. En fait, il existe une valeur ϕ_{max} de l'angle ϕ qui rend maximale la valeur du paramètre d'interaction non-linéaire d_{eff} (voir paragraphe (β)). Le cristal est donc, en général,

taillé de telle sorte que les angles θ et ϕ soient respectivement égaux à θ_s et à $\phi_{\max}$ afin que l'adaptation des vitesses de phase soit réalisée pour les trois pulsations ω_p , ω_i et ω_s et afin que l'interaction paramétrique présente une efficacité maximale.

8) Optimalisation du paramètre d_{eff}

La matrice $[d]$ présente les mêmes propriétés de symétrie que la matrice correspondante du tenseur piézoélectrique [1]. Si $\vec{OX}$ désigne un axe perpendiculaire à un plan de symétrie du cristal de LiNbO_3 (3m), $[d]$ se met sous la forme (25) dans le repère $OXYZ$ [14] [15]. (Dans (25), les relations de symétrie de KLEINMAN sont prises en compte [4] [14]).

$$(25) \quad d = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{31} & -d_{22} \\ -d_{22} & d_{22} & 0 & d_{31} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

La relation (25) permet d'identifier les expressions (8) aux expressions (11) par l'intermédiaire de la relation (10), si bien que d_{eff} prend la forme analytique (26) dans le cas I d'accord de phase.

$$(26) \quad d_{eff} = d_{31} \sin\theta - d_{22} \cos\theta \sin 3\phi$$

d_{22} et d_{31} sont de signes opposés [8], les valeurs de ϕ qui optimalisent $|d_{eff}|$ sont donc égales à 30° ou à 90° .

7) Inconvénient de la méthode angulaire

Cette méthode angulaire, simple à mettre en oeuvre, présente toutefois un inconvénient important : nous montrons dans la section VII que les faisceaux pompe et "idler" doivent être focalisés dans le cristal pour optimaliser la puissance infrarouge. Il n'y a donc pas de recouvrement complet entre eux puisque, en raison de l'anisotropie optique, le faisceau pompe polarisé suivant la direction extraordinaire fait un angle β avec le faisceau "idler" de direction $\vec{k}_i$ (polarisation ordinaire).

$$(27) \quad \beta \simeq \text{tg}\beta = \frac{\text{tg}^2 \theta \left(n_o^2(\omega_p) - n_e^2(\omega_p) \right)}{n_e^2(\omega_p) + \text{tg}^2 \theta n_o^2(\omega_p)}$$

Il y a séparation entre le rayon ordinaire et le rayon extraordinaire après une distance ℓ_o appelée distance d'ouverture [8].

$$(28) \quad \ell_o = \frac{\sqrt{\pi W_p}}{\beta} \quad (\text{si } W_p = 100\mu \text{ et } \beta = 1 \quad \ell_o \simeq 1 \text{ cm})$$

Dans l'expression (28) W_p représente le rayon du spot de focalisation pour le champ électrique de pompe. En cas de focalisation importante, la distance ℓ_o peut se révéler très inférieure à la longueur L du cristal et le produit $r^2 \ell_o^2$ n'est pas optimum.

c) Méthode thermique d'adaptation des vitesses de phase

α) Description et avantages de cette méthode.

Pour s'affranchir de l'inconvénient mentionné dans le paragraphe précédent, il suffit de réaliser la relation (29)

$$(29) \quad \theta_s = \frac{\pi}{2} \implies \beta = 0$$

La longueur d'interaction efficace est alors égale à L . Les relations (22) (23) (24) et (29) sont compatibles à la condition que la relation (30) soit vérifiée.

$$(30) \quad n_e(\omega_p, T) = n_o(\omega_i, T) \frac{\omega_i}{\omega_p} + n_o(\omega_s, T) \frac{\omega_s}{\omega_p} \quad (\text{cas I})$$

En pratique, les relations (29 et (30) signifient que l'axe optique du cristal est perpendiculaire à la direction de propagation des ondes et que les vitesses de phase ont été accordées par variation thermique. La relation (26) se simplifie alors en (31).

$$(31) \quad d_{eff} = d_{31}$$

Cette méthode d'adaptation des vitesses de phase, appelée "accord de phase par température", est réalisable aisément dans le cristal de LiNbO_3 , car ses indices ordinaire n_o et extraordinaire

n_e sur chacun une loi de variation très différente en fonction de la température [13]. Cette loi de variation a été représentée sur la figure 3, en fonction de λ et de T , d'après les expressions (32) de type Sellmeier publiées dans la référence [13].

$$n_o^2 = 4.9130 + \frac{1.173 \times 10^5 + 1.65 \times 10^{-2} T^2}{\lambda^2 - (2.12 \times 10^2 + 2.7 \times 10^{-5} T^2)^2} - 2.78 \times 10^{-8} \lambda^2 \quad (32)$$

$T = 273$
 $\lambda = 600$

$$n_e^2 = 4.5567 + 2.605 \times 10^{-7} T^2 + \frac{0.970 \times 10^5 + 2.70 \times 10^{-2} T^2}{\lambda^2 - (2.01 \times 10^2 + 5.4 \times 10^{-5} T^2)^2} - 2.24 \times 10^{-8} \lambda^2$$

$$273 \text{ K} < T < 773 \text{ K}.$$

Dans les relations (32) les longueurs d'onde λ sont exprimées en nm et la température T en Kelvin. Un programme numérique nous permet de trouver la température d'accord du cristal connaissant λ_p et λ_i (ou λ_s et λ_p). Nous avons tracé les réseaux d'abaques* correspondants sur les figures 4 et 14.

Un autre avantage de la méthode d'accord de phase par température réside dans le fait que la définition de l'angle d'incidence des faisceaux pompe et "idler" y est beaucoup moins critique que si l'on a recours à la méthode angulaire. Afin de chiffrer l'ordre de grandeur de cette tolérance, supposons que la normale $\vec{k}_p$ à l'onde

* En pratique les réseaux d'abaques qui se déduisent des relations (30) et (32) ne doivent pas être utilisés directement, car de petites variations de la composition du cristal peuvent modifier de plusieurs dizaines de degrés les résultats théoriques calculés dans le cas d'un cristal de pureté parfaite [16] [17]. Nous montrons dans l'appendice I de ce chapitre comment nous avons procédé pour remédier à cet inconvénient et pour calibrer expérimentalement les courbes qui sont représentées sur les figures 4 et 14.

VARIATION DES INDICES DU LiNbO₃

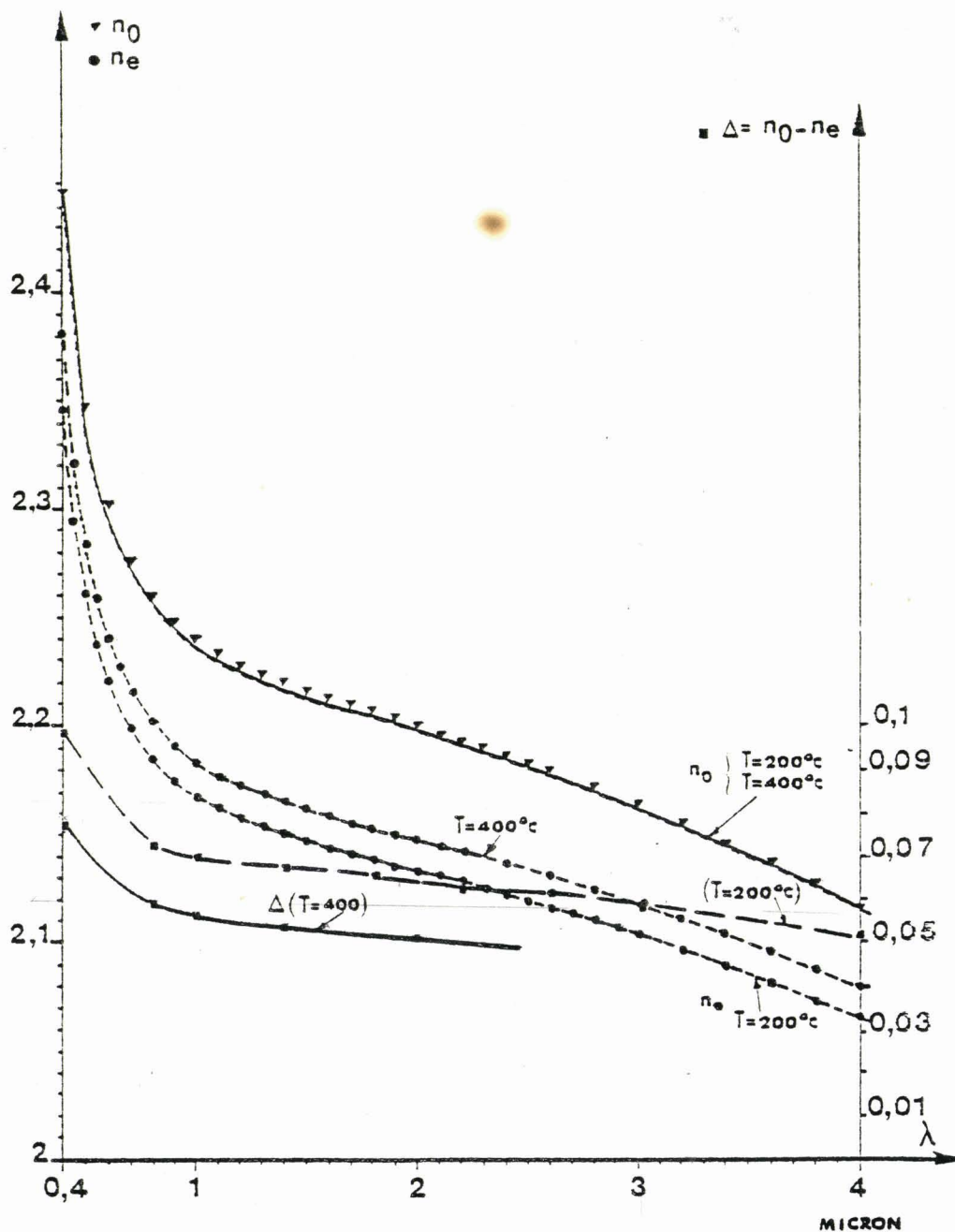
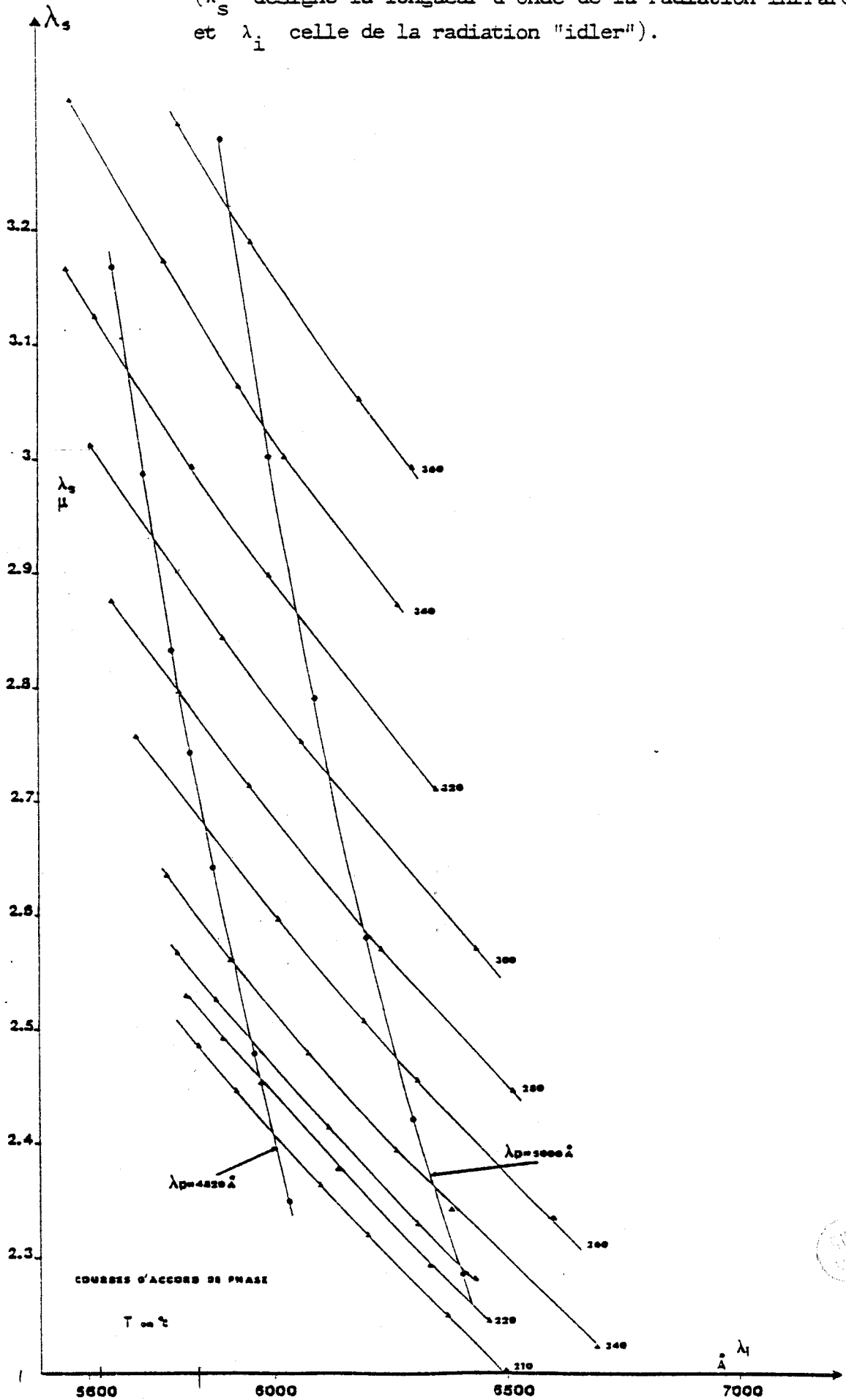


FIGURE 3 : variation des indices ordinaire et extraordinaire du cristal de LiNbO₃ en fonction de la longueur d'onde λ .

FIGURE 4 : réseau d'abaques permettant de déterminer la température correspondant à l'adaptation des vitesses de phase (λ_s désigne la longueur d'onde de la radiation infrarouge, et λ_i celle de la radiation "idler").



extraordinaire s'écarte dans le cristal d'un angle $d\theta$ par rapport à la valeur de réglage θ_s pour laquelle l'accord de phase est réalisé (cas I). Cette modification de l'orientation de $\vec{k}_p$ dans le cristal s'accompagne d'une variation de son module (changement de l'indice avec l'orientation) et provoque donc un "défaut d'adaptation à s vitesses de phase" Δk donné par la relation (33).

$$(33) \quad \Delta k = - \frac{\omega_p}{2c} \left[n_o(\omega_s) \frac{\omega_s}{\omega_p} + n_o(\omega_i) \frac{\omega_i}{\omega_p} \right]^3 \left[\frac{1}{(n_e(\omega_p))^2} - \frac{1}{(n_o(\omega_p))^2} \right] \sin 2\theta d\theta$$

Comme le montre la relation (33) Δk est proportionnel à $d\theta$, si $\theta = \theta_s + d\theta$ est différent de $\frac{\pi}{2}$ (cas de l'adaptation des vitesses de phase par la méthode angulaire). Si, par contre, l'adaptation des vitesses de phase est réalisée par variation thermique du cristal, un écart angulaire $d\theta$ entre $\vec{k}_p$ et la normale à la face d'entrée du cristal se traduit par un "défaut" Δk proportionnel à $(d\theta)^2$ puisque, dans ce cas, θ est voisin de $\frac{\pi}{2}$.

$$(34) \quad \theta = \frac{\pi}{2} + d\theta \quad \sin 2\theta \approx -2 d\theta.$$

Nous définissons la "tolérance" $d\theta_t$ comme étant la variation angulaire $d\theta$ qui se traduit par l'apparition d'un "défaut" Δk vérifiant la relation (35)

$$(35) \quad \Delta k L = 2\pi$$

(La relation (35) correspond au premier zéro de la fonction $\text{sinc}^2 \left(\frac{1}{2} \Delta k L \right)$)

La "tolérance" $d\theta_t$ est beaucoup plus grande dans la méthode thermique comme l'illustre l'exemple numérique suivant :

Méthode thermique : $L = 5 \text{ cm}$, $\lambda_p = 4700 \text{ Å}$, $\lambda_i = 5875 \text{ Å}$, $T = 497 \text{ K}$

$$\theta \simeq \frac{\pi}{2} \quad d\theta_t \simeq 1.7 \times 10^{-2} \text{ radian}$$

Méthode angulaire : $L = 5 \text{ cm}$, $\lambda_p = 4700 \text{ Å}$, $\lambda_i = 5875 \text{ Å}$, $T = 273 \text{ K}$
 $\theta_s \simeq 66^\circ 30'$ $d\theta_t \simeq 2.9 \times 10^{-4} \text{ radian}$.

Un autre argument en faveur de la méthode thermique découle du fait que le cristal doit toujours être maintenu à une température supérieure à 180°C pour éviter les dommages optiques à faible intensité. La méthode thermique impose donc, comme seule contrainte supplémentaire, la possibilité de déplacer le point de fonctionnement thermique du four.

b) Nécessité d'une stabilisation thermique du cristal de grande qualité.

Il faut remarquer que la principale difficulté de l'expérience réside dans le fait que la température du cristal doit être maintenue uniforme et stable (à court et long termes) avec une grande précision. En effet, comme le montre l'application numérique suivante, un écart ΔT de l'ordre du $1/10^\circ\text{C}$ par rapport à la température T d'accord correspond au premier zéro de la fonction $\text{sinc}^2 (\frac{1}{2} \Delta kL)$ (relation (19))

$$(36) \quad \Delta k = \frac{1}{c} \left(\omega_p \frac{\partial n_e(\omega_p)}{\partial T} - \omega_s \frac{\partial n_o(\omega_s)}{\partial T} - \omega_i \frac{\partial n_o(\omega_i)}{\partial T} \right) \Delta T$$

Si les relations (35) et (36) sont appliquées au cas d'un cristal de longueur 5 cm , nous obtenons pour $\{T = 673 \text{ K}, \lambda_i = 6080 \text{ Å}, \lambda_p = 5145 \text{ Å}\}$ $\Delta T = 0.12 \text{ K}$ et pour $\{T = 497 \text{ K}, \lambda_i = 5875 \text{ Å}, \lambda_p = 4700 \text{ Å}\}$ $\Delta T = 0.14 \text{ K}$

d) Choix de la méthode d'adaptation des vitesses de phase.

A ce stade de la discussion, il apparaît que la méthode d'accord de phase angulaire peut être retenue si l'intensité totale des faisceaux pompe et "idler" (très peu focalisés dans le cristal) a le même ordre de grandeur que le seuil de fracture optique I_d du cristal. En effet, comme le montre la relation (28), l_o peut être très supérieure à L dans le cas d'une focalisation faible. Si cette solution est retenue (pour optimiser d_{eff}), la définition mécanique

de l'angle de rotation du cristal devra être réalisée avec une précision de quelques secondes d'arc.

Dans notre cas, les faisceaux pompe et "idler" ont une intensité égale à environ 200 KW/cm^2 lorsqu'ils sont peu focalisés dans le cristal ($W_p = 2 \text{ mm}$). Nous avons donc choisi la méthode thermique afin de pouvoir focaliser plus fortement ($W_p \simeq 80 \mu$) les faisceaux dans le cristal.

V. Propriétés spectrales et temporelles de l'impulsion infrarouge obtenue par différence de fréquences entre deux impulsions visibles.

Avant d'aborder le problème de la largeur spectrale de l'impulsion infrarouge obtenue comme différence de fréquences entre deux impulsions laser de largeur spectrale $2\Delta\sigma$, il convient de définir la notion de bande passante du dispositif expérimental.

a) Largeur de "bande" du processus paramétrique.

Nous supposons que deux radiations monochromatiques de nombre d'ondes σ_p et σ_i sont mélangées dans un cristal de longueur 5 cm. L'accord de phase est réalisé thermiquement et la radiation de nombre d'ondes σ_s présente une intensité maximale. Une variation $d\sigma$ du nombre d'ondes d'un laser visible (par exemple σ_p), l'autre restant fixe, se traduit par une variation de fréquence infrarouge et par une diminution de l'intensité I_s : en effet, comme il apparaît sur la figure 3, le cristal de LiNbO_3 est très dispersif dans le visible, si bien qu'un écart $\Delta\sigma_p$ entraîne l'apparition d'un "défaut" Δk d'accord de phase par variation des indices de réfraction

$$(37) \quad \Delta k = 2\pi \left[n_e(\sigma_p) - n_o(\sigma_s) + \frac{\partial n_e(\sigma_p)}{\partial \sigma_p} \sigma_p - \frac{\partial n_o(\sigma_s)}{\partial \sigma_s} \sigma_s \right] \Delta\sigma_p$$

$$\Delta\sigma_p = \Delta\sigma_s$$

Nous définissons la largeur de bande $\Delta\sigma_B$ comme étant égale à la largeur à mi-hauteur de la fonction $\text{sinc}^2(\frac{1}{2} \Delta k L)$

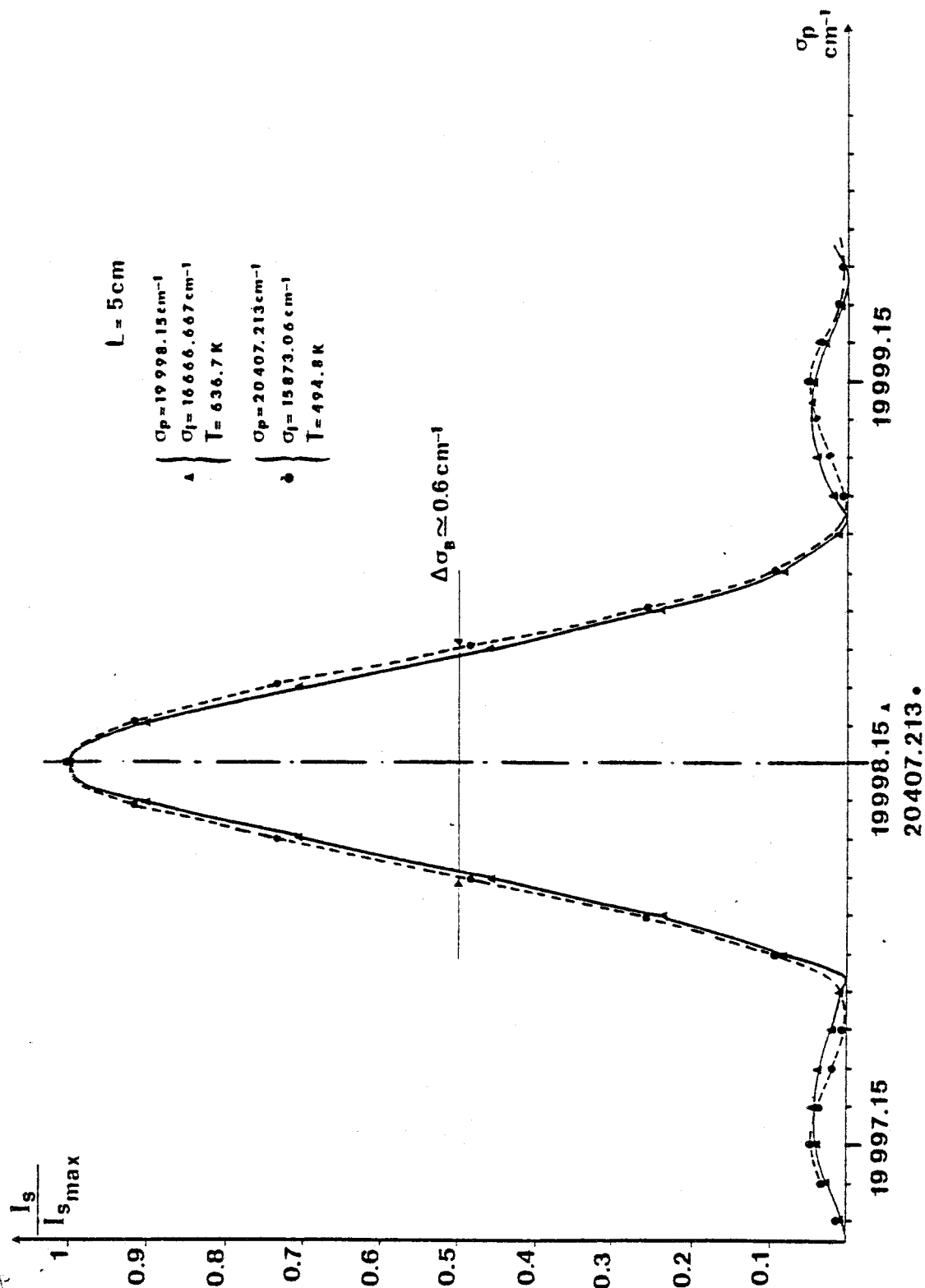


FIGURE 5 : largeur de "bande" du processus paramétrique (longueur du cristal égale à 5 cm).



La relation (37) permet donc de calculer numériquement la largeur de "bande" du processus paramétrique : l'ordre de grandeur de $\Delta\sigma_B$ est égal à 0.6 cm^{-1} pour un cristal de longueur 5 cm (figure 5). Comme le montre la figure 5, la largeur de "bande" dépend très peu de la température du cristal.

b) Propriétés spectrales de l'impulsion infrarouge.

a) Hypothèses initiales

Les propriétés spectrales de l'impulsion infrarouge dépendent évidemment des propriétés correspondantes des lasers visibles (ces propriétés ont été définies dans le paragraphe V du chapitre IV). La situation présente, en fait, une plus grande complexité puisqu'une source supplémentaire de fluctuations peut provenir du manque de recouvrement spatial et temporel des différents modes des émissions visibles. Dans ce qui suit, nous formulons les hypothèses simplificatrices suivantes :

- l'interaction non-linéaire entre les ondes pompe et "idler" ne modifie pas la nature de leurs propriétés statistiques.

- le recouvrement spatial et temporel des ondes est parfaitement réalisé.

- les ondes sont planes et quasi-monochromatiques . Le champ électrique peut alors être représenté par la relation (5) du chapitre IV ($E_\ell(z,t) = \text{Re} \{ A_\ell(z,t) e^{-j(\omega_\ell t - k_\ell z)} \}$)

- Nous nous plaçons dans le cadre de l'approximation de l'enveloppe variant lentement (interaction faible : $\frac{\partial^2 A_\ell}{\partial z^2} \ll k_\ell \frac{\partial A_\ell}{\partial z}$, faible largeur de bande $\frac{\partial E}{\partial t} \ll \omega E$ [7])

Dans ces conditions, si les expressions analytiques des champs sont introduites dans l'équation de propagation (12 a), le système (14) d'équations couplées se modifie sous la forme suivante (38) établie dans la référence [6]

$$(38) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial A_i}{\partial z} + \frac{1}{V_i} \frac{\partial A_i}{\partial t} = \frac{j \omega_i \text{ deff}}{n_i c} A_s^* A_p e^{j\Delta kz} \\ \frac{\partial A_s}{\partial z} + \frac{1}{V_s} \frac{\partial A_s}{\partial t} = \frac{j \omega_s \text{ deff}}{n_s c} A_i^* A_p e^{j\Delta kz} \\ \frac{\partial A_p}{\partial z} + \frac{1}{V_p} \frac{\partial A_p}{\partial t} = \frac{j \omega_p \text{ deff}}{n_p c} A_i A_s e^{-j\Delta kz} \end{array} \right.$$

Dans le système (38), V_i , V_p , V_s représentent les vitesses de groupe des ondes visibles et infrarouge dans le milieu non-linéaire [6] .

$$(39) \quad (V_i)^{-1} = \frac{\partial k_i}{\partial \omega_i}, \quad (V_p)^{-1} = \frac{\partial k_p}{\partial \omega_p}, \quad (V_s)^{-1} = \frac{\partial k_s}{\partial \omega_s}$$

Le système (38) a été utilisé principalement pour traiter le cas de signaux d'entrée constitués par des impulsions ultra-courtes (impulsion picoseconde) de forme temporelle et spatiale bien définie en provenance de lasers à modes bloqués (citons, en particulier, les références [18], [19] et [20]): l'intégration numérique (ou plus rarement analytique) du système (38) permet de déterminer la forme temporelle de l'amplitude des impulsions de sortie, leur amplitude spectrale pouvant alors se calculer par simple transformation de Fourier.

Nous avons formulé, dans le chapitre IV, l'hypothèse que le champ peut être représenté, dans le cas particulier de nos expériences, par une fonction aléatoire distribuée suivant une loi stationnaire de Gauss. Nous examinons les conséquences de cette hypothèses dans le paragraphe (β)

β) Propriétés spectrales de l'impulsion infrarouge dans l'hypothèse où $A_0(z, t)$ peut être représentée par une fonction aléatoire.

Dans cette hypothèse, le système d'équations couplées (38) définit les relations différentielles qui lient des réalisations par-

ticulières (mais prises au hasard) des fonctions aléatoires $A_p(z,t)$, $A_i(z,t)$ et $A_s(z,t)$. Deux démarches peuvent être suivies pour calculer les densités spectrales énergétiques si nous supposons que le système (38) possède une solution analytique.

** La résolution analytique du système (38) permet de connaître les amplitudes des ondes à la sortie du cristal en fonction de celles des ondes incidentes. Il est donc possible de déterminer leur fonction d'auto-corrélation à la sortie du cristal en tenant compte de celle qu'elles ont à l'entrée ; pour cela il suffit d'effectuer les moyennes statistiques à l'aide de densités de probabilité semblables à celle définie dans le chapitre IV. La densité spectrale de puissance à la sortie du cristal se calcule alors par transformée de Fourier de la fonction d'autocorrélation.

** Une autre méthode de calcul a été appliquée par V. STRIZHEVSKII [21] pour déterminer la densité spectrale de puissance d'un signal deuxième harmonique d'un signal aléatoire suivant une loi stationnaire de Gauss. Cette méthode consiste à faire l'analyse spectrale des champs incidents et à résoudre un système d'équations obtenues par transformée de Fourier du système d'équations couplées. Nous avons appliqué cette méthode de calcul dans le cas particulier d'une interaction faible où les champs pompe et "idler" restent indépendants de z au cours de la propagation. Le système (38) se transforme alors en une équation de propagation (40)

$$(40) \quad \frac{\partial A_s}{\partial z}(z,t) + \frac{1}{V_s} \frac{\partial A_s}{\partial t} = \frac{j\omega_s \text{ deff}}{n_s c} A_i^*(t) A_p(t) e^{j\Delta k z}$$

Un changement de variable indiqué dans la référence [6] permet de transformer l'équation (40) en (41) : $\tau = t - z/V_s$

$$(41) \quad \frac{\partial A_s}{\partial z}(z,\tau) = \frac{j\omega_s \text{ deff}}{n_s c} A_i^*(\tau) A_p(\tau) e^{j\Delta k z}$$

Suivant la terminologie de la référence [18 b] nous désignons par $S_s(\omega)$, $S_i(\omega)$ et $S_p(\omega)$ les amplitudes spectrales des réalisations complexes des fonctions aléatoires $A_s(t)$, $A_i(t)$ et $A_p(t)$

$$(42) \quad \frac{\partial S_S}{\partial z}(\omega) = - \frac{j \omega_S d_{eff}}{n_S c} \int S_i^*(\omega') S_p(\omega + \omega') e^{j\Delta k z} d\omega'$$

La relation (42) exprime simplement que la transformée de Fourier du produit simple situé dans l'équation (41) s'obtient par convolution des transformées de Fourier de chaque terme. L'intégration par rapport à z de la relation (42) conduit à l'expression (43).

$$(43) \quad S_S(\omega) = - \frac{j \omega_S d_{eff}}{n_S c} L \int e^{j\frac{\Delta k L}{2}} \text{sinc} \frac{\Delta k L}{2} S_i^*(\omega') S_p(\omega + \omega') d\omega'$$

dont l'expression complexe conjuguée se met sous la forme (44)

$$(44) \quad S_S^*(\omega) = \frac{j \omega_S d_{eff}}{n_S c} L \int e^{-j\frac{\Delta k L}{2}} \text{sinc} \frac{\Delta k L}{2} S_i(\omega'') S_p^*(\omega + \omega'') d\omega''$$

$$(45) \quad S_S(\omega) S_S^*(\omega) = \frac{\omega_S^2 d_{eff}^2 L^2}{n_S^2 c^2} \iint \text{sinc}^2 \frac{\Delta k L}{2} S_i(\omega'') S_p^*(\omega + \omega'')$$

$$S_i^*(\omega') S_p(\omega + \omega') d\omega' d\omega''$$

Les réalisations $S_S(\omega)$, $S_i(\omega)$ et $S_p(\omega)$ des amplitudes spectrales correspondent à des fonctions aléatoires. Nous pouvons formuler l'hypothèse avec S.A. AKHMANOV et al [18 b] que ces fonctions sont distribuées suivant une loi stationnaire de Gauss et nous définissons la densité spectrale de puissance par la relation (46).

$$(46) \quad \langle I_S(\omega) \rangle \simeq \langle S_S(\omega) S_S^*(\omega) \rangle$$

Dans (46) le symbole $\langle \rangle$ désigne une prise de moyenne statistique. Dans le cas où les amplitudes spectrales $S_i(\omega)$ et $S_p(\omega)$ ne sont pas corrélées, la relation (45) se simplifie [21] [18 a] lors de la prise de la moyenne statistique suivant la loi de Gauss.

$$(47) \quad \langle I_s(\omega) \rangle \simeq \int_0^\infty \text{sinc}^2 \frac{\Delta k L}{2} \langle I_i(\omega') \rangle \langle I_p(\omega + \omega') \rangle d\omega'$$

La relation (47) permet donc de calculer la largeur spectrale de la densité de puissance du signal infrarouge $\langle I_s(\omega) \rangle$

Ce type de calcul nécessite quelques commentaires : les difficultés mathématiques inhérentes à la prise d'une transformée de Fourier d'un signal aléatoire [22] ont été éludées dans l'article original de V. STRIZHEVSKII [21] ; pour ne pas alourdir l'exposé de la méthode, nous ne les avons également pas abordées ici. D'autre part, en raison de la création des faisceaux visibles par un même laser de pompe primaire, l'absence totale de corrélation entre ces deux lasers semble peu probable. Le résultat de la relation (47) ne constitue donc qu'une approche de la réalité expérimentale.

Nous avons représenté sur la figure 6 l'évolution de I_s en fonction du nombre d'ondes σ_s du signal infrarouge en supposant que le profil des lasers visibles est lorentzien avec des largeurs à mi-hauteur $\Delta\sigma'_p = 2 \Delta\sigma_p$ et $\Delta\sigma'_i = 2\Delta\sigma_i$ (Longueur du cristal 5 cm, $I_p^0 = I_i^0$) [29]

$$(48) \quad I_i(\sigma_i) = \frac{I_i^0}{1 + \left(\frac{\sigma - \sigma_i}{\Delta\sigma_i} \right)^2}$$

$$I_p(\sigma_p) = \frac{I_p^0}{1 + \left(\frac{\sigma - \sigma_p}{\Delta\sigma_p} \right)^2}$$

Sur la figure 6, $\Delta\sigma_p$ est égal à $\Delta\sigma_i$ et varie entre 0.2 cm^{-1} et 1 cm^{-1} , la demi-largeur à mi-hauteur de la fonction $I_s(\sigma_s)$ varie alors entre 0.24 cm^{-1} et 0.33 cm^{-1} . La raie infrarouge est donc beaucoup moins large que dans le cas d'une simple "convolution" des fonctions $\langle I_i \rangle$ et $\langle I_p \rangle$. En effet, dans l'exemple que nous avons choisi ($L = 5 \text{ cm}$), la largeur de "bande" du processus paramétrique a le même ordre de grandeur que la lar-

FIGURE 6

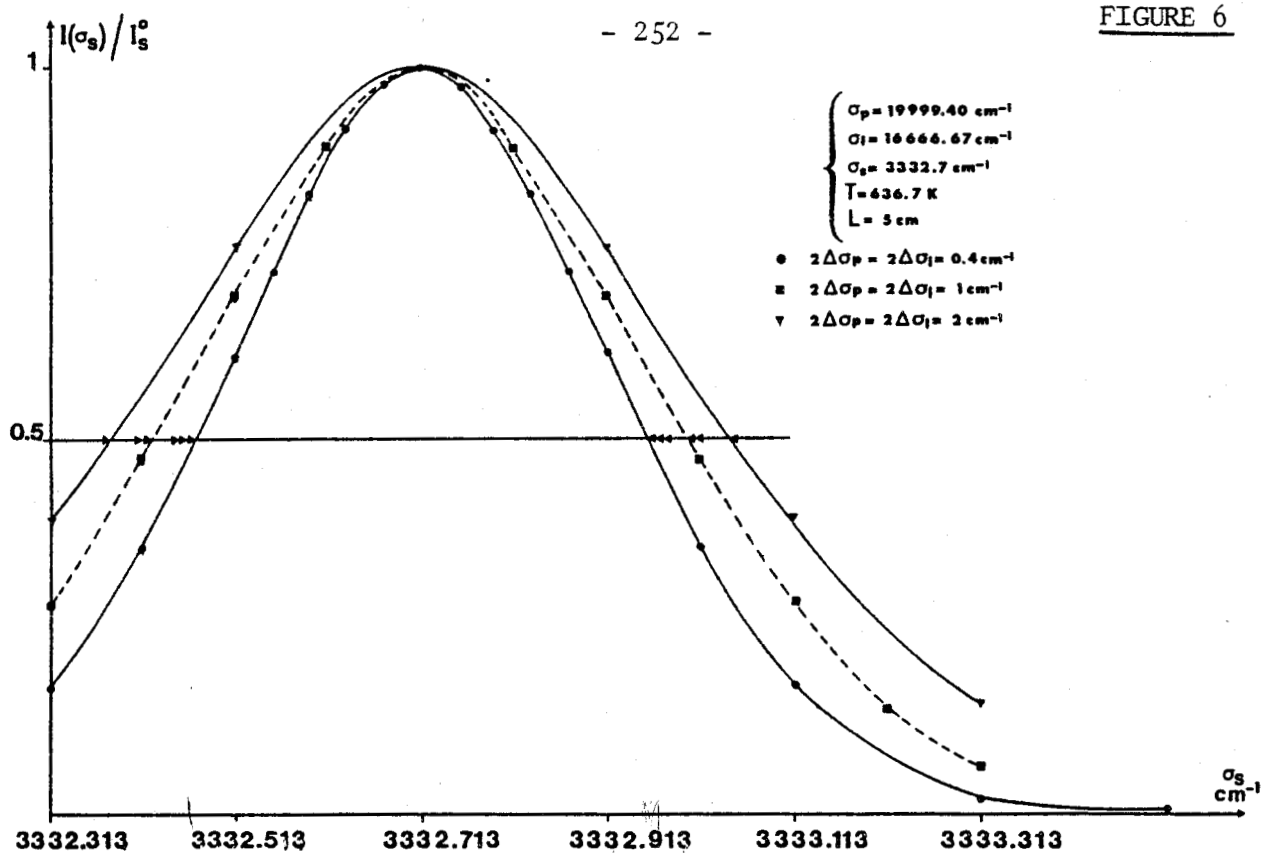
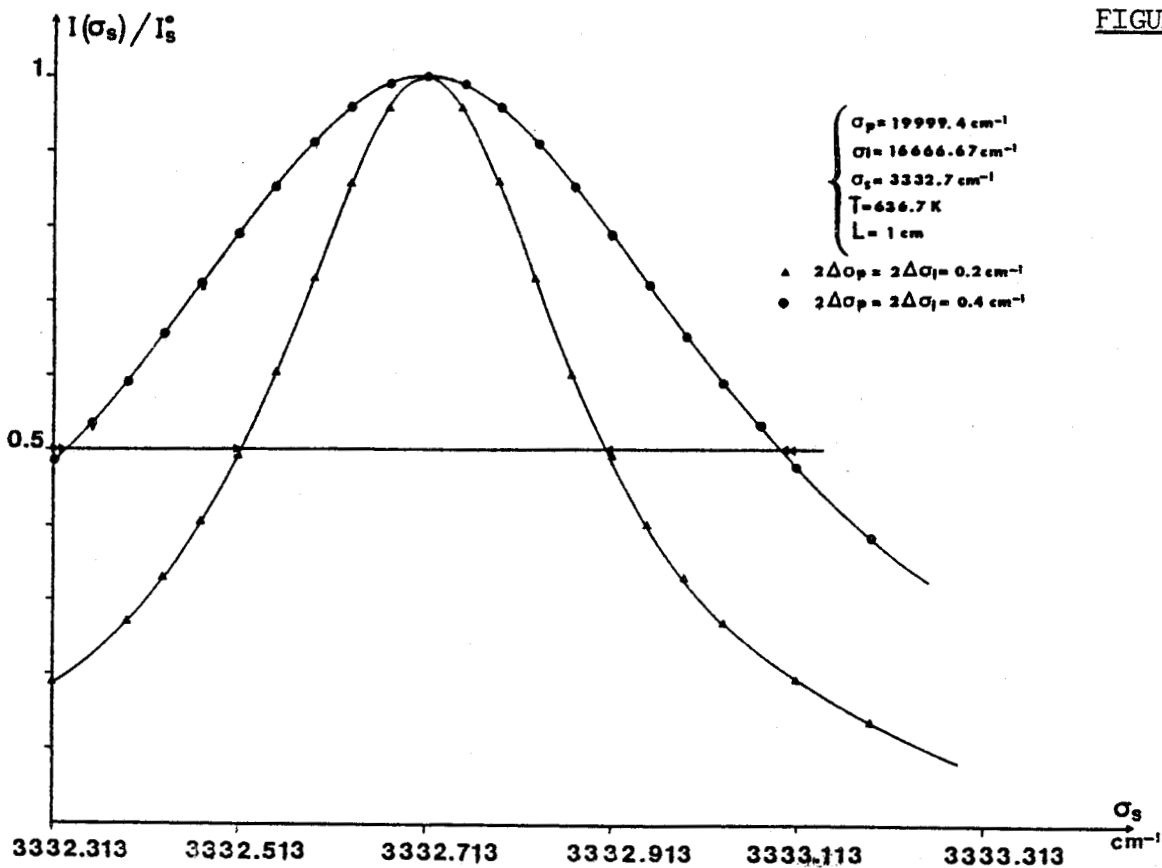


FIGURE 7



FIGURES 6 et 7 : profil spectral de l'émission infrarouge (figure 6, $L = 5 \text{ cm}$) (figure 7, $L = 1 \text{ cm}$)

geur des raies visibles, ce qui se traduit par un affinement de la raie infrarouge. Si la longueur L efficace diminue, en raison par exemple de l'apparition d'un gradient thermique dans le cristal, la largeur de "bande" augmente et la raie infrarouge s'élargit (Figure 7 où la valeur de L a été choisie égale à 1 cm).

VI. Interaction paramétrique de trois ondes planes quasi-monochromatiques en régime d'atténuation de la pompe : application à l'optimisation des conditions expérimentales.

Il s'agit de calculer l'intensité des faisceaux à la sortie du cristal en fonction de l'intensité des faisceaux à l'entrée dans le cas d'une interaction forte où le faisceau pompe est atténué au cours de la propagation (saturation du gain). Le traitement théorique général de cette interaction a été effectué par J. ARMSTRONG et al pour le cas d'ondes planes monochromatiques [23] et a été étendu récemment au cas d'impulsions laser quasi-monochromatiques ayant des durées de l'ordre de quelques nanosecondes [6] [24]. Reprenant les points essentiels de ce traitement dans le paragraphe α), nous les appliquons au cas particulier d'une expérience de différence de fréquences dans le paragraphe β) et nous consacrons le paragraphe γ) à l'étude théorique de l'optimisation des conditions expérimentales. Nous nous plaçons dans le cadre de l'approximation de l'enveloppe variant lentement et nous supposons que les vitesses de groupe des ondes pompe, "idler" et signal sont égales ($V_i = V_s = V_p = V_g$ [6] [24]) .

α) Cas général

Suivant [6], nous transformons le système d'équations couplées (38) en un système (49) à l'aide des changements de variables suivants : nous posons $A_\ell(z, t) = \rho_\ell(z, t) e^{j\phi_\ell(z)}$ et nous effectuons un changement dans l'origine des temps en posant $\tau = t - \frac{z}{V_g}$.

Après séparation des parties réelles et imaginaires le système (38) prend la forme (49) [24] .

$$(49) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \rho_p}{\partial z}(z, \tau) = \frac{d_{eff} \omega_p^2}{c^2 k_p} \rho_i(z, \tau) \rho_s(z, \tau) \sin(H) \\ \frac{\partial \rho_i}{\partial z}(z, \tau) = - \frac{d_{eff} \omega_i^2}{c^2 k_i} \rho_p(z, \tau) \rho_s(z, \tau) \sin(H) \\ \frac{\partial \rho_s}{\partial z}(z, \tau) = - \frac{d_{eff} \omega_s^2}{c^2 k_s} \rho_i(z, \tau) \rho_p(z, \tau) \sin(H) \\ \frac{d(H)}{dz} = \Delta k + \frac{d_{eff}}{c^2} \times \left[\frac{\omega_p^2}{k_p} \frac{\rho_i \rho_s}{\rho_p} - \frac{\omega_i^2}{k_i} \frac{\rho_p \rho_s}{\rho_i} - \frac{\omega_s^2}{k_s} \frac{\rho_i \rho_p}{\rho_s} \right] \cos(H) \end{array} \right.$$

avec l'équation de définition de (H) : $(H) = \Delta k z + \phi_p - \phi_i - \phi_s$

Les pertes par absorption des différents faisceaux ont été négligées dans (49), si bien que l'intensité totale I_t est conservative (50).

$$(50) \quad I_t = I_p + I_i + I_s \quad (\text{en } W/m^2)$$

Pour faciliter l'intégration du système (49), il convient d'effectuer quelques changements de variables [23] définis par les équations (51) et (52).

$$(51) \quad U_p^2(z) = \frac{1}{\omega_p} \frac{I_p}{I_t}(z), \quad U_i^2(z) = \frac{1}{\omega_i} \frac{I_i}{I_t}(z), \quad U_s^2(z) = \frac{1}{\omega_s} \frac{I_s}{I_t}(z)$$

$$(52) \quad \xi = \left(\frac{2I_t}{\epsilon_0} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{d_{eff}}{c^3} \left[\frac{\omega_p^2}{k_p} \frac{\omega_i^2}{k_i} \frac{\omega_s^2}{k_s} \right]^{\frac{1}{2}} z$$

Dans (51) et (52) U_p^2 , U_i^2 et U_s^2 s'expriment en s/r et ξ en $(\frac{s}{r})^{-\frac{1}{2}}$. Après substitution des équations (51) et (52), le système (49) se transforme en un système (53) où la dépendance des variables en fonction de τ n'est plus indiquée (nous supposons qu'un régime stationnaire s'est établi).

$$(53 \text{ a}) \quad \frac{\partial U_p}{\partial \xi} = U_i U_s \sin(H)$$

$$(53 \text{ b}) \quad \frac{\partial U_i}{\partial \xi} = - U_s U_p \sin \textcircled{H}$$

$$(53 \text{ c}) \quad \frac{\partial U_s}{\partial \xi} = - U_p U_i \sin \textcircled{H}$$

$$(53 \text{ d}) \quad \frac{d\textcircled{H}}{d\xi} = \frac{\Delta k z}{\xi} + \cot g \textcircled{H} \frac{d}{d\xi} [\text{Log } U_p U_i U_s]$$

$$(54) \quad \Delta S = \frac{\Delta k z}{\xi}$$

L'intégration de l'équation (53 d) conduit à l'expression analytique (55) .

$$(55) \quad \cos \textcircled{H} = \frac{1}{2} \Delta S \left\{ \frac{U_p^2(\xi=0) - U_p^2(\xi)}{U_p(\xi) U_i(\xi) U_s(\xi)} \right\}$$

Les relations de Manley-Rowe (56) [23] se déduisent de l'intégration des équations (53 a), (53 b) et (53 c). Ces relations présentent une grande importance, puisqu'elles indiquent les proportions avec lesquelles le flux de photons pompe se convertit en un flux de photons "idler" et infrarouges au cours du processus paramétrique

$$(56) \quad \left\{ \begin{array}{l} U_p^2(\xi) + U_s^2(\xi) = m_1 \\ U_p^2(\xi) + U_i^2(\xi) = m_2 \\ U_i^2(\xi) - U_s^2(\xi) = m_3 \end{array} \right. \quad \text{Relations de Manley-Rowe}$$

Dans les expressions (56), m_1 , m_2 et m_3 désignent trois constantes qui sont déterminées à partir des conditions initiales . Après substitution des équations (56) et (55) dans (53 a) et intégration, nous pouvons écrire la solution en ξ sous la forme suivante [23] :

$$(57) \quad \xi = \pm \frac{1}{2} \left[\frac{U_p^2(\xi)}{U_p^2(\xi=0)} \frac{d(U_p^2)}{[U_p^2(m_1 - U_p^2)(m_2 - U_p^2) - (\Gamma_o - \frac{1}{2}\Delta S U_p^2)^2]} \right]^{\frac{1}{2}}$$

$$\text{avec} \quad \Gamma_o = \frac{1}{2} \Delta S U_p^2(\xi=0)$$

$$U_p^2 (m_1 - U_p^2) (m_2 - U_p^2) - (r_0 - \frac{1}{2} \Delta S U_p^2)^2 \\ \equiv (U_{pa}^2 - U_p^2) (U_{pb}^2 - U_p^2) (U_{pc}^2 - U_p^2)$$

Les trois racines U_{pc} , U_{pb} et U_{pa} sont classées par ordre décroissant

$$(58) \quad U_{pc}^2 > U_{pb}^2 > U_{pa}^2$$

Suivant [23] nous introduisons les variables normalisées $y(\xi)$ et γ^2

$$(59) \quad y(\xi)^2 = \frac{U_p^2(\xi) - U_{pa}^2}{U_{pb}^2 - U_{pa}^2}, \quad \gamma^2 = \frac{U_{pb}^2 - U_{pa}^2}{U_{pc}^2 - U_{pa}^2}, \quad 0 < \gamma^2 < 1$$

L'équation (57) se transforme alors en une équation (60)

$$(60) \quad (U_{pc}^2 - U_{pa}^2)^{\frac{1}{2}} \times (\xi + \xi_0) = \pm \int_0^{y(\xi)} \frac{dy}{[(1-y^2)(1-\gamma^2 y^2)]^{\frac{1}{2}}} = x$$

où ξ_0 s'exprime à l'aide de la relation (61).

$$(61) \quad \xi_0 = \pm \frac{1}{(U_{pc}^2 - U_{pa}^2)^{\frac{1}{2}}} \int_0^{y(\xi=0)} \frac{dy}{[(1-y^2)(1-\gamma^2 y^2)]^{\frac{1}{2}}}$$

Dans les expressions (60) et (61) les intégrales $x(y)$ sont mises sous une forme elliptique du premier genre [25] et leurs fonctions inverses sont des fonctions elliptiques de Jacobi [25] que nous notons $\text{sn}(x; \gamma^2)$. La fonction $\text{sn}(x; \gamma^2)$ se calcule numériquement au moyen de la méthode arithmétique - géométrique [25], ce qui permet de déterminer les valeurs numériques de $U_p^2(\xi)$ à l'aide de la relation (62)

$$(62) \quad U_p^2(\xi) = U_{pa}^2 + (U_{pb}^2 - U_{pa}^2) \text{sn}^2((\xi + \xi_0)(U_{pc}^2 - U_{pa}^2)^{\frac{1}{2}}; \gamma^2)$$

Les relations de Manley - Rowe (56) permettent alors de calculer $U_s^2(\xi)$ et $U_i^2(\xi)$ si bien que, sur le plan analytique,

le problème est complètement résolu.

8) Application au cas particulier d'une différence de fréquences .

1) Cas où les vitesses de phase sont adaptées : $\Delta k = 0$

Nous appliquons le formalisme précédent au cas particulier d'une différence de fréquences avec adaptation parfaite des vitesses de phase. De ce fait de nombreuses simplifications (équations (63), (64) et (65)) apparaissent dans le calcul.

$$(63) \quad \Delta k = 0 \rightarrow \Delta S = 0 \quad \cos(\bar{H}) = 0 \quad (\bar{H}) = -\frac{\pi}{2} \quad (\text{cf. introduction pour le choix du signe } -).$$

La condition initiale $U_s^2(\xi = 0) = 0$ se traduit par les relations (64) et (65)

$$(64) \quad U_{pa}^2 = 0 ; \quad U_{pb}^2 = m_1 = U_p^2(\xi = 0) ;$$

$$U_{pc}^2 = m_2 = U_p^2(\xi = 0) + U_i^2(\xi = 0).$$

$$(65) \quad \gamma^2 = \frac{m_1}{m_2} = \frac{(\omega_p - \omega_s) I_p(z=0)}{\omega_p I_t - \omega_s I_p(z=0)}$$

La relation (62) se transforme, dans ces conditions, en une relation (66).

$$(66) \quad I_p = I_p(z=0) \operatorname{sn}^2[(\xi + \xi_0) m_2^{\frac{1}{2}} ; \gamma^2]$$

avec la relation supplémentaire (67).

$$(67) \quad m_2^{\frac{1}{2}} \xi_0 = \int_0^1 \frac{dy}{[(1-y^2)(1-\gamma^2 y^2)]^{\frac{1}{2}}} = K(\gamma^2)$$

Dans (67), $K(\gamma^2)$ désigne une intégrale elliptique complète du premier genre et vérifie donc l'équation (68) [25].

$$(68) \quad \operatorname{sn}(K(\gamma^2) ; \gamma^2) = 1$$

Nous définissons une quantité l homogène à une longueur par la relation (69)

$$(69) \quad \ell = \left(\frac{\epsilon_0 c^3}{2} \right)^{\frac{1}{2}} \gamma \sqrt{\frac{\omega_p}{I_p(0)}} \frac{1}{d_{eff}} \left[\frac{n_p}{\omega_p} \frac{n_i}{\omega_i} \frac{n_s}{\omega_s} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (m)$$

La quantité $z_0 = K(\gamma^2) \ell$ désigne la longueur d'interaction à l'extrémité de laquelle l'énergie du faisceau pompe est quasiment convertie en énergie infrarouge et en énergie visible "idler". Nous supposons, dans ce qui suit, que l'inégalité (70) est vérifiée

$$(70) \quad L < z_0$$

En remarquant que dans notre cas

$$(71) \quad m_2^{\frac{1}{2}} \ell = z/\ell$$

l'identité suivante [24] [25]

$$\text{sn}^2 \left((z + z_0) / \ell ; \gamma^2 \right) = \frac{1 - \text{sn}^2(z/\ell ; \gamma^2)}{1 - \gamma^2 \text{sn}^2(z/\ell ; \gamma^2)}$$

permet de simplifier l'expression (66) qui se met sous la forme (72 a).

$$(72 \text{ a}) \quad I_s(z) = I_p(z=0) \frac{\omega_s}{\omega_p} (1 - \gamma^2) \frac{\text{sn}^2(z/\ell ; \gamma^2)}{1 - \gamma^2 \text{sn}^2(z/\ell ; \gamma^2)}$$

$$(72 \text{ b}) \quad I_p(z) = I_p(z=0) \frac{1 - \text{sn}^2(z/\ell ; \gamma^2)}{1 - \gamma^2 \text{sn}^2(z/\ell ; \gamma^2)}$$

$$(72 \text{ c}) \quad I_i(z) = I_t - I_s(z) - I_p(z)$$

Les valeurs numériques de γ et de ℓ peuvent être déterminées par la donnée des conditions initiales et des paramètres du problème : I_t , $I_p(z=0)$, ω_p , ω_i , d_{eff} , n_p , n_i et n_s .

Les relations (72) constituent les équations essentielles du traitement théorique de l'interaction paramétrique en régime d'atténuation de la pompe, puisqu'elles permettent de suivre l'évolution de

l'intensité des faisceaux dans le milieu cristallin. L'intensité infrarouge maximale qu'il est possible d'obtenir à la sortie du cristal est atteinte si l'énergie du faisceau pompe est quasiment convertie en énergie infrarouge et visible (dans le faisceau "idler" de pulsation ω_i)

$$(73) \quad I_S^M(z_0) \simeq \frac{\omega_S}{\omega_P} I_P(z=0) \quad (\text{en } W/m^2)$$

L'intensité $I_S^M(z_0)$ est proportionnelle au rapport $\frac{\omega_S}{\omega_P}$ qui représente donc le taux maximum de conversion de l'intensité visible vers l'infrarouge.

2) Cas où les vitesses de phase ne sont pas parfaitement adaptées.

Si l'adaptation des vitesses de phase n'est pas réalisée, les relations (63) et (64) doivent être modifiées pour tenir compte de la valeur non nulle de Δk (nous supposons toutefois que $\frac{\Delta k L}{2} \ll 1$).

$$(74) \quad U_{pa}^2 = \left(\frac{1}{2} \Delta S\right)^2 \frac{m_1}{m_2} ; U_{pb}^2 = m_1 ;$$

$$U_{pc}^2 = m_2 + \left(\frac{1}{2} \Delta S\right)^2 \left(1 - \frac{m_1}{m_2}\right) \simeq m_2$$

$$(75) \quad \gamma^2 = \frac{m_1}{m_2} \left(1 - \frac{2}{m_2} \left(1 - \frac{m_1}{m_2}\right) \left(\frac{1}{2} \Delta S\right)^2\right) \simeq \frac{m_1}{m_2}$$

$$(76) \quad U_P^2(\xi) = \gamma^2 \left(\frac{1}{2} \Delta S\right)^2 + m_1 \operatorname{sn}^2 \left((\xi + \xi_0) m_2 ; \frac{m_1}{m_2}\right)$$

La relation (76) permet donc de tenir compte d'une légère désadaptation des vitesses de phase dans la détermination des puissances de sortie.

3) Introduction d'un paramètre expérimental empirique.

Nous avons établi les relations (72) et (76) en simplifiant la réalité expérimentale par de nombreuses hypothèses

telles que, par exemple, l'uniformité de la température du cristal et donc de la biréfringence qui en résulte, la perfection du mélange spatial et temporel des faisceaux, l'absence de déformation des fronts d'onde et l'absence d'absorption significative dans le cristal. Suivant R.J. SEYMOUR et M. CHOY [26], nous avons donc cherché à rendre compte globalement de tous les défauts qui limitent la puissance infrarouge disponible en introduisant un paramètre k empirique déterminé expérimentalement de la façon suivante : nous multiplions ℓ dans la relation (69) par le nombre k pour définir les quantités ℓ_{exp} et $z_0 \text{ exp}$

$$(77) \quad \ell_{\text{exp}} = k \ell$$

avec $k > 1$

$$z_0 \text{ exp} = k z_0$$

La longueur d'interaction expérimentale $z_0 \text{ exp}$ au terme de laquelle la puissance pompe est quasiment convertie en puissance infrarouge et "idler" est donc supérieure à la valeur z_0 qui correspond à un cas idéal où toutes les hypothèses simplificatrices seraient vérifiées. Si nous remplaçons ℓ par ℓ_{exp} dans les relations (72), nous pouvons déterminer k en faisant coïncider (par exemple) le résultat de la mesure de l'atténuation de la puissance de pompe $I_p(L)$ à la sortie du cristal avec la valeur numérique calculée à l'aide de l'expression (72).

Le paramètre empirique k caractérise donc la qualité de l'interaction paramétrique ; son introduction (relation (77)) va faciliter l'étude de l'optimisation des différentes conditions expérimentales.

γ) Optimisation des conditions expérimentales : étude théorique.

1) Hypothèses initiales.

Nous nous proposons d'appliquer les résultats théoriques établis précédemment pour étudier le problème plus concret de l'optimisation des conditions expérimentales pour un laser infrarouge fonctionnant par différence de fréquences entre deux impulsions dans un cristal de LiNbO_3 . Nous supposons que les hypothèses suivantes

sont vérifiées expérimentalement :

— Les impulsions visibles proviennent de deux lasers à colorant pompés par un même laser à azote.

— Les puissances disponibles sont suffisamment élevées pour que l'éclairement du cristal soit voisin du seuil de fracture optique I_d (mais inférieur à celui-ci) sans qu'il soit nécessaire de focaliser fortement les faisceaux dans le cristal. Nous supposons donc que la condition $\frac{L}{b} \ll 1$ se trouve vérifiée (b paramètre confocal des faisceaux gaussiens visibles) ; en conséquence nous adoptons le formalisme précédent qui correspond au traitement théorique par onde plane.

— L'efficacité η des colorants est indépendante de la longueur d'onde sur toute la région spectrale visible. La somme $P_t = P_i + P_p$ des puissances visibles P_i et P_p demeure alors constante à l'entrée du cristal, quel que soit le domaine spectral considéré.

La proportion selon laquelle la puissance visible totale est partagée entre les puissances pompe et "idler" est définie par le paramètre de partage α (relation (78)).

$$\begin{aligned} P_t &= P_i + P_p = \eta P \text{ (laser à azote)} & (\text{en W}) \\ (78) \quad \frac{P_i(z=0)}{P_t} &= \alpha & 0 \leq \alpha \leq 1 \end{aligned}$$

2) Position du problème.

Ces différentes hypothèses nous amènent à poser deux questions :

- ** comment choisir α pour que la puissance infrarouge soit maximale ?
- ** comment choisir la pulsation ω_p pour optimiser la puissance infrarouge ?

Cette dernière question se pose puisque, pour créer un signal infrarouge de pulsation ω_s , nous avons le choix entre une infinité de

couples $\{ \omega_p, \omega_i = \omega_p - \omega_s \}$

3) Optimalisation des conditions expérimentales.

Pour tenter de répondre à ces deux questions, nous avons effectué une série de simulations numériques d'une expérience de différence de fréquences, en faisant varier successivement les différents paramètres expérimentaux. (Les valeurs numériques de ces paramètres sont explicitement indiquées sur les figures que nous présentons, à l'exception toutefois du coefficient non linéaire d_{31} que nous avons choisi égal à 6.3×10^{-12} m/V [8]. La fonction $\text{sn}(z/l_{\text{exp}}; \gamma^2)$ a été calculée numériquement au moyen de la méthode arithmétique - géométrique [25]).

a) Longueur d'atténuation z_{exp}

L'évolution de la longueur d'atténuation z_{exp} a été représentée, en fonction de α , sur la figure 8 pour différentes valeurs du paramètre k . L'intensité globale a été fixée à la valeur 10^{12} W/m² que nous adoptons comme valeur de l'intensité correspondant au seuil de fracture optique du cristal. D'après cette figure, nous constatons que la longueur z_{exp} est supérieure à la longueur L du cristal ($L = 5$ cm) dans la plupart des cas expérimentaux : le taux de conversion maximum ω_s/ω_p défini par l'équation (73) ne sera donc pas atteint. D'autre part, l'existence d'une valeur optimale pour α est prouvée clairement par cette figure, puisqu'une augmentation de α se traduit par une augmentation de I_p , mais aussi par un accroissement de z_{exp} et donc par une diminution du taux de conversion de la puissance de pompe à la sortie du cristal.

b) Optimalisation du paramètre α .

Sur les figures 9, 10 et 11 la variation de l'intensité infrarouge $I_s(L)$, à la sortie du cristal, est tracée en fonction de α dans différentes conditions expérimentales. Il apparaît que, pour chaque expérience, la valeur de α doit être optimisée selon les éléments suivants :

— si k est grand ($k > 15$), l'interaction paramétrique

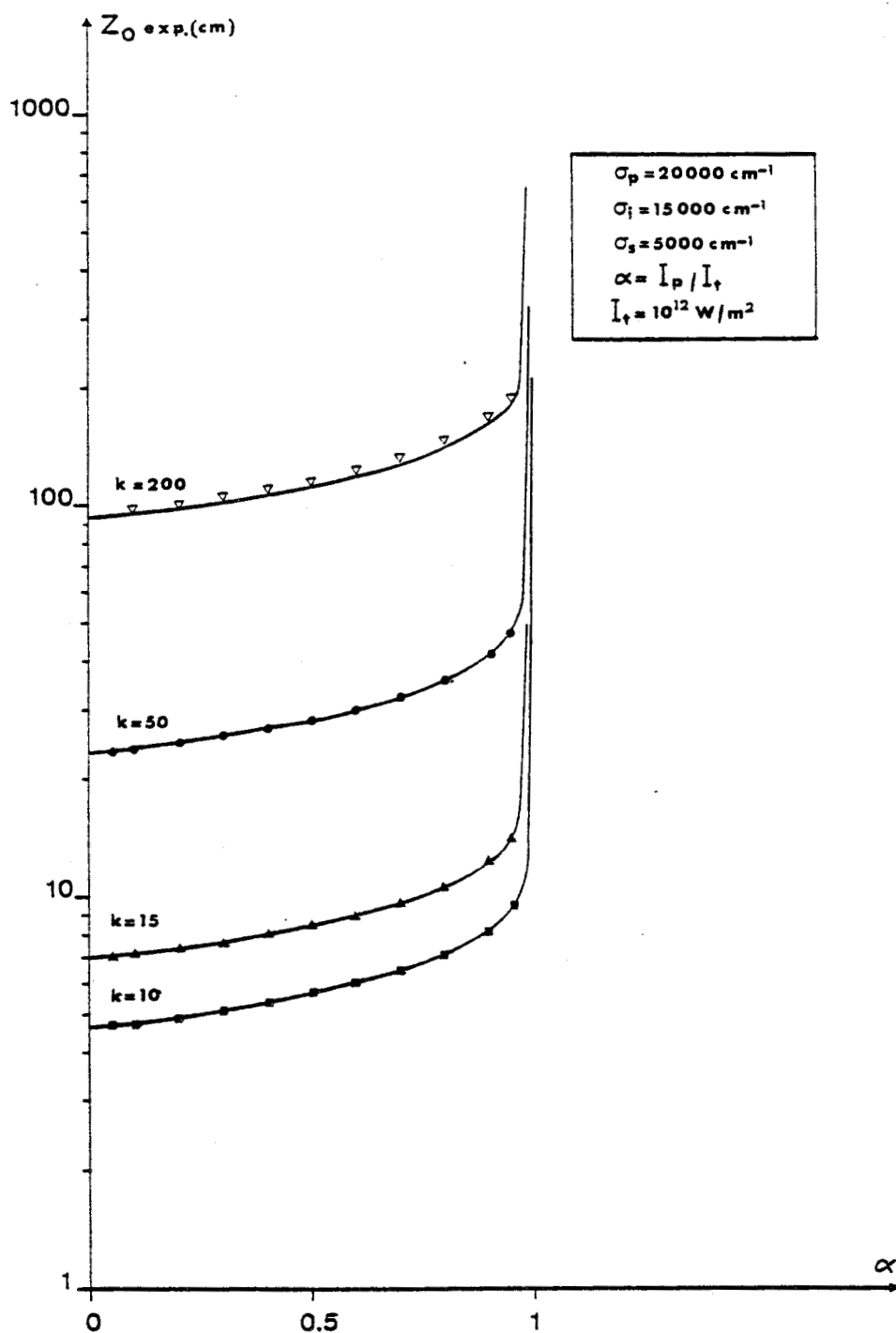


FIGURE 8 : longueur d'atténuation $z_0 \text{ expé}$ en fonction du paramètre α de partage des faisceaux.



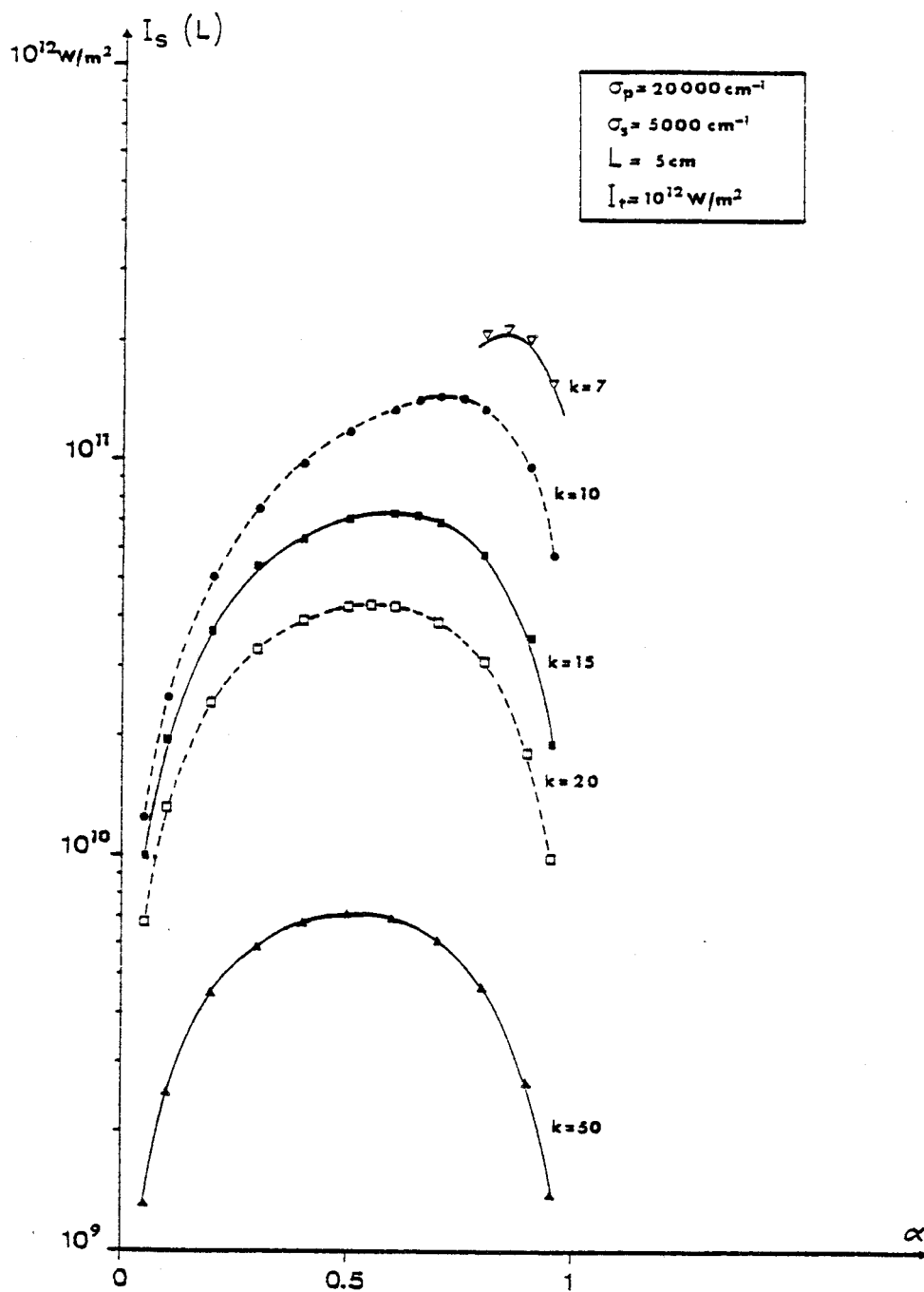
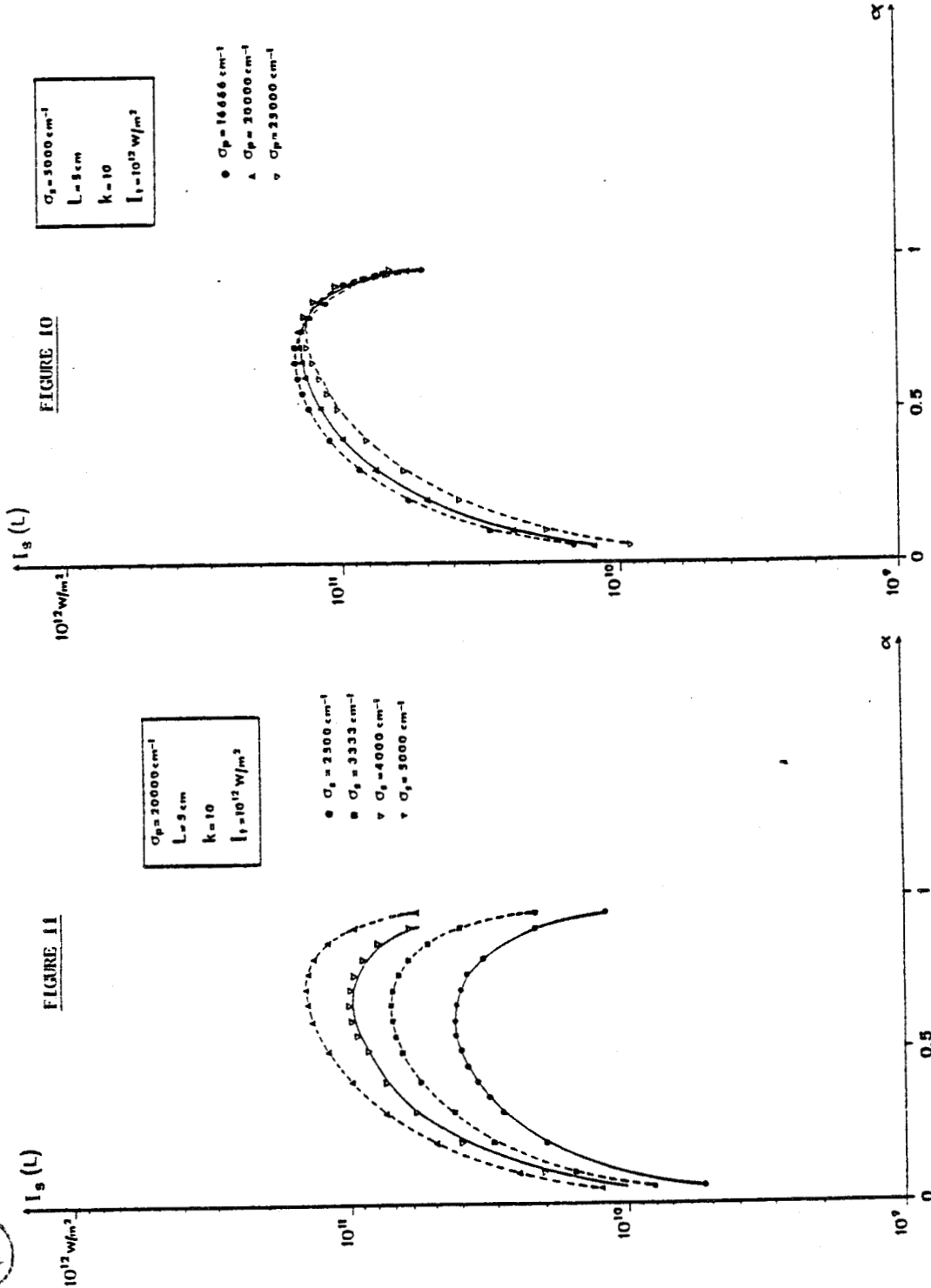


FIGURE 9 : intensité infrarouge à la sortie du cristal en fonction du paramètre α de partage des faisceaux pour différentes conditions d'expériences définies par le paramètre k .



FIGURES 10 et 11 : intensité infrarouge à la sortie du cristal en fonction de α (paramètre σ_p , figure 10), (paramètre σ_s , figure 11)

est peu efficace et le partage des faisceaux doit se faire à égalité ($\alpha = 0.5$). Ce résultat est conforme à celui qui peut se déduire de la relation (18).

— si $k < 15$, la valeur optimale de α devient supérieure à 0.5 et augmente à mesure que k diminue. (Il faut également remarquer que si le seuil de fracture optique était augmenté par application d'un traitement anti-reflet en SiO_2 sur les faces d'entrée du cristal, les valeurs optimales de α seraient encore plus voisines de l'unité).

c) Loi de dépendance de la puissance infrarouge en fonction de σ_s et de σ_p .

Pour une valeur fixée de k , la puissance infrarouge $I_{\text{smax}}(L)$, obtenue après optimisation du paramètre α , dépend beaucoup du nombre d'ondes σ_s de la radiation infrarouge et très peu du choix du nombre d'ondes σ_p (sur la figure 12, l'intensité $I_{\text{smax}}(L)$ apparaît comme étant presque indépendante de σ_p , alors que, sur la figure 13, la dépendance de $I_{\text{smax}}(L)$ semble approximativement quadratique par rapport à σ_s).

d) Discussion : Application au choix de σ_p

** Loi de variation de k en fonction de la température.

La validité des conclusions que nous venons de formuler repose sur l'hypothèse implicite que le paramètre empirique k reste indépendant de σ_p , σ_s , α et I_t . Cependant, comme nous allons le montrer, la pratique révèle la fragilité de cette hypothèse. Faisons la remarque préalable suivante : la stabilisation thermique du cristal devient, en général, de moins en moins efficace à mesure que la température du cristal est élevée de 200°C à 400°C. Les défauts de stabilisation se traduisent par l'apparition de gradients thermiques dans le cristal et donc par une augmentation du paramètre k . Le paramètre k est donc, à priori, une fonction croissante de T .

** Variation expérimentale de la puissance infrarouge en fonction de σ_s

FIGURE 12

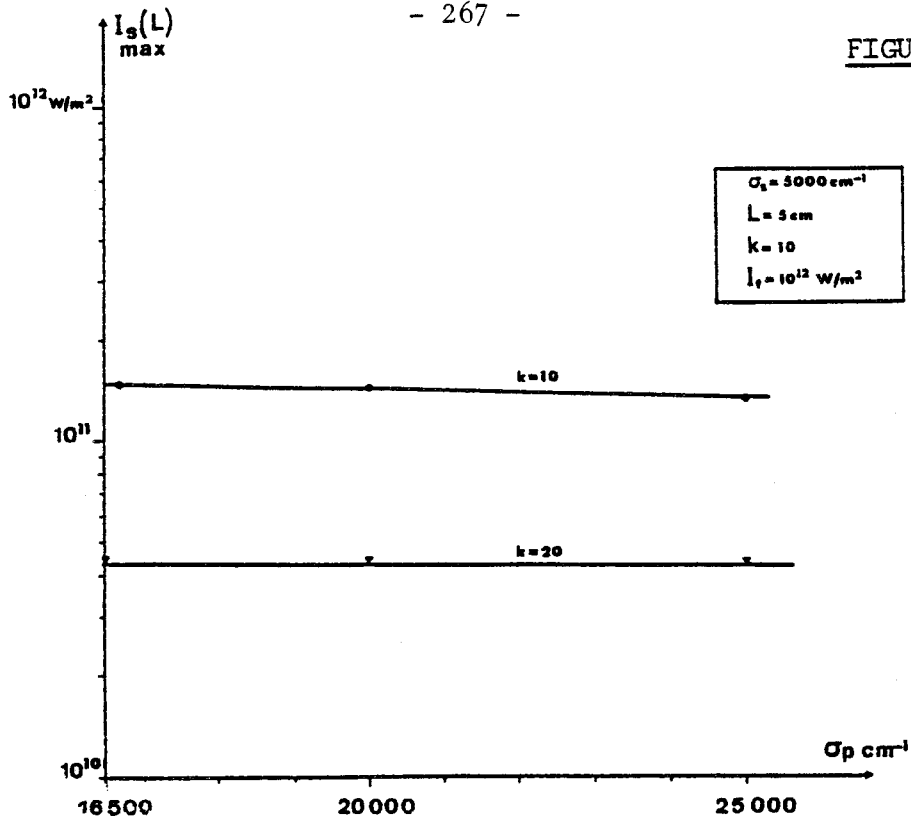
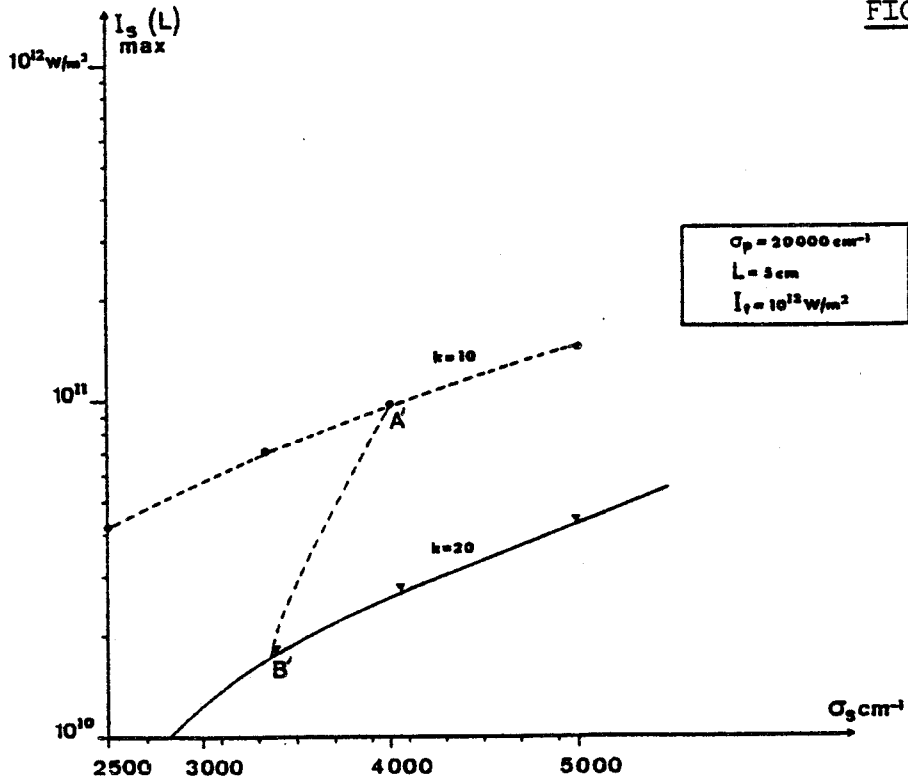


FIGURE 13



FIGURES 12 et 13 : intensité infrarouge "optimisée" en fonction du nombre d'ondes σ_p (figure 12) ou du nombre d'ondes infrarouge σ_s (figure 13). Le paramètre α est choisi de telle sorte que l'intensité infrarouge soit maximale.

Nous examinons, sur un exemple pratique, les conséquences de la variation de k avec la température du cristal.

Supposons que le laser infrarouge soit accordé sur une longueur d'onde λ_s égale à 2.5μ obtenue comme différence entre les fréquences de deux lasers "calés" l'un à $\lambda_p = 0.5\mu$ et l'autre à $\lambda_i = 0.628\mu$. Ces conditions expérimentales correspondent au point de fonctionnement noté A sur la figure 14 où la température correspondant à l'accord de phase est égale à $T_A = 263^\circ\text{C}$. Supposons qu'à cette température nous mesurons une valeur de k égale à 10, le point correspondant à A est noté A' sur la figure 13. Si nous augmentons la longueur d'onde infrarouge jusqu'à $\lambda_s = 3\mu$ en maintenant constante la longueur d'onde du laser de pompe, nous devons augmenter la valeur de la température T du cristal jusqu'à $T_B = 340^\circ\text{C}$ pour maintenir l'accord de phase. Le point de fonctionnement correspond au point B sur la figure 14. Supposons que la mesure de k au point B indique la valeur 20. Le point correspondant sur la figure 13 se déplace en B' et la chute de la puissance infrarouge se révèle plus rapide que dans le cas de la dépendance quadratique en fonction de σ_s .

En conclusion, la loi de dépendance de $I_s(L)$ quadratique en σ_s apparaît comme une limite théorique qui suppose que la stabilisation thermique a une efficacité constante sur toute la gamme de température.

** Choix du nombre d'onde σ_p .

La discussion concernant le choix optimal du nombre d'ondes σ_p est plus compliquée. En effet, si nous augmentons la valeur de λ_p en laissant fixe celle de λ_s (par exemple λ_s est égale à 2.5μ), nous devons élever la température du cristal. Le point de fonctionnement passe, par exemple, de A à C sur la figure 14 et le rendement paramétrique diminue en pratique. Nous pouvons donc penser que le choix d'un point de fonctionnement qui correspond à une température plus basse (point D de la figure 14) conduira à une augmentation de l'efficacité du processus paramétrique. Dans la pratique, cette augmentation peut être contrariée par l'apparition d'un autre phénomène physique.

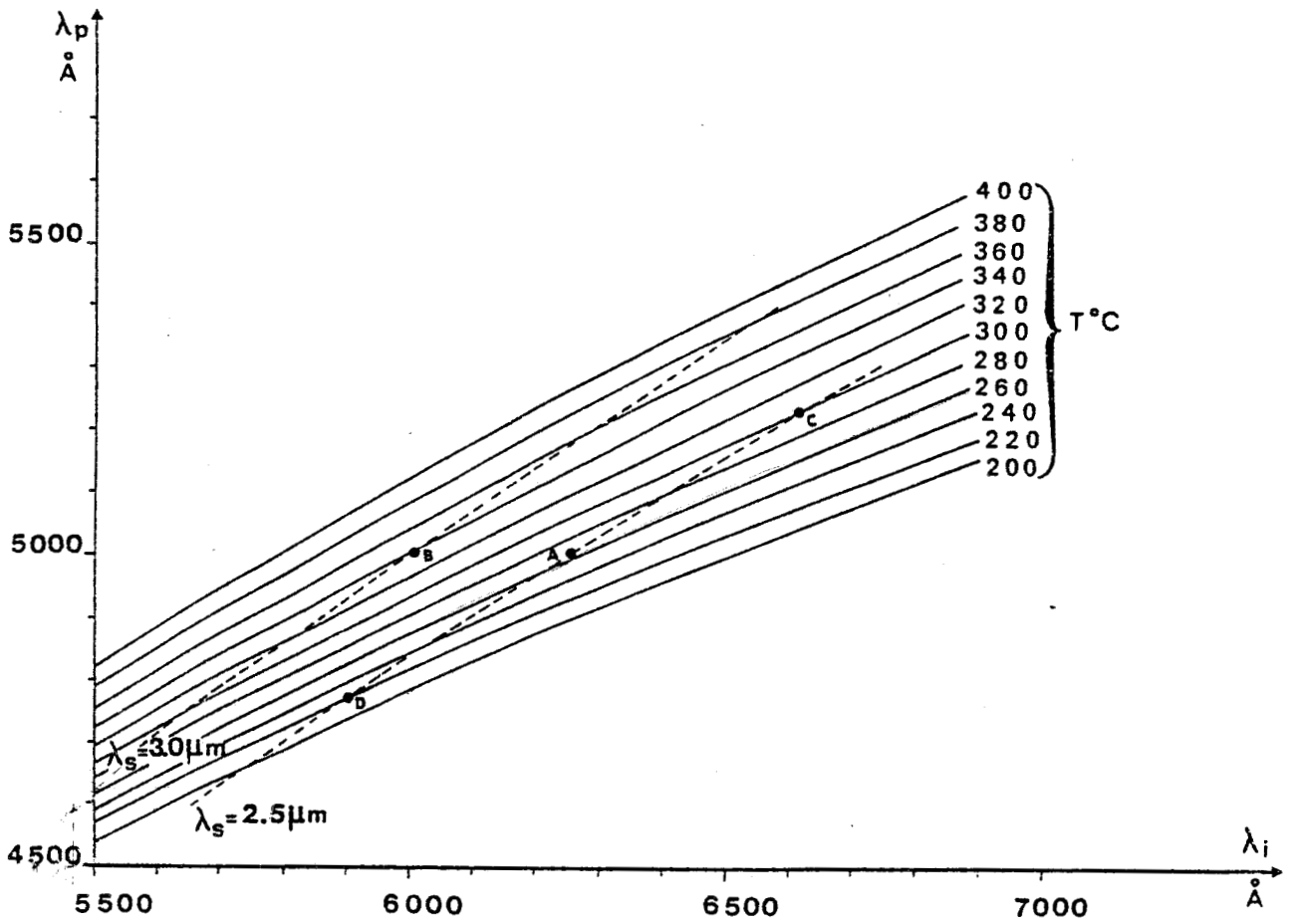


FIGURE 14 : réseau d'abaques permettant le calcul de la température d'adaptation des vitesses de phase.



En effet, le cristal de LiNbO_3 peut présenter une absorption multiphotonique [9] si la longueur d'onde λ_p devient trop faible. Nous avons, pour notre part, procédé à différentes expériences pour mettre en évidence cet effet. Ces expériences, décrites dans l'appendice II, nous ont permis de tirer la conclusion suivante : pour les longueurs d'onde de pompe λ_p inférieures à une valeur λ_{max} située vers $5000 \text{ \AA}$, la transmission du cristal diminue à mesure que l'énergie du faisceau pompe augmente. Ce phénomène peut limiter l'efficacité du processus paramétrique et se traduit le plus souvent par des échauffements locaux induits par le champ de pompe.

A ce stade de la discussion, il apparaît donc que la qualité du dispositif d'asservissement thermique doit être très soignée afin que k ne varie que très lentement avec T . Il faut alors choisir une longueur d'onde λ_p supérieure à $5000 \text{ \AA}$ (ce qui impose une limite supérieure pour le domaine de "balayage" du laser infrarouge égale à 3.625μ , si nous convenons de ne pas augmenter la température du cristal au-delà de 400°C).

Au terme de cette section VI, il convient de préciser que les résultats que nous avons déduits concernant l'optimisation de la puissance infrarouge correspondent à une situation expérimentale idéalisée : ils doivent, en conséquence, être réexaminés à chaque expérience pour tenir compte des particularités occasionnelles.

Ainsi, le partage précis du faisceau ultraviolet n'est pas très aisé à moins de disposer d'un jeu complet (donc coûteux) de lames séparatrices possédant différentes valeurs de facteur de transmission. Nous avons, pour notre part, choisi d'effectuer un partage géométrique (peu coûteux) du faisceau ultraviolet. En raison des inhomogénéités spatiales du faisceau laser ultraviolet, la qualité optique des faisceaux visibles (et donc le paramètre k) dépend en fait de α .

L'efficacité des colorants n'est pas, comme nous l'avons supposée, indépendante de la longueur d'onde, mais peut varier d'un facteur deux sur leur gamme d'utilisation.

Ces deux résultats expérimentaux nous font rechercher empiriquement la valeur optimale de α au début de chaque expérience. Comme le montrent les courbes tracées sur les figures 9, 10 et 11, cette valeur, située toujours au-dessus de 0.5, n'est pas, en fait, très critique si bien que nous ne modifions pas notre réglage en cours d'expérience, même si nous changeons les longueurs d'onde des lasers visibles.

Les arguments que nous avons développés concernant la nécessité d'un asservissement thermique du cristal de grande qualité nous ont fait rechercher une méthode optique de mesure des fluctuations thermiques. Cette méthode, en cours de développement à l'heure actuelle, fait l'objet d'une demande de brevet auprès de l'A.N.V.A.R. [32]. Nous en exposons le principe dans l'appendice III.

VII. Effet de la focalisation des faisceaux à structure gaussienne pompe et "idler".

Un raisonnement qualitatif très simplifié montre qu'il est nécessaire d'optimiser le diamètre de la tache de focalisation des faisceaux pour augmenter la puissance infrarouge créée à partir du processus paramétrique : la puissance infrarouge P_s (en Watt) est inversement proportionnelle à l'aire S de la zone d'interaction entre les faisceaux pompe et "idler" (relation (18) ou (19)), si bien qu'il semble, à priori, possible d'augmenter P_s en focalisant les deux faisceaux dans le cristal. Toutefois, une diminution de S se traduit par une augmentation de l'ouverture des faisceaux (conservation de l'étendue optique) et l'accord de phase ne se trouve plus réalisé pour toutes les inclinaisons (relations (33) et (35)). Par ailleurs, si les dimensions de la tache de focalisation deviennent du même ordre de grandeur que λ_s , l'ouverture du faisceau infrarouge et les pertes par diffraction augmentent considérablement (cet effet intervient surtout lors de la création de signaux infrarouges de grande longueur d'onde).

G.D. BOYD et D.A. KLEINMAN [2] ont traité le problème de l'optimisation de la focalisation de faisceaux à structure

gaussienne dans le cas particulier de l'interaction paramétrique de trois ondes pompe, signal et "idler". Ces auteurs ont supposé que les trois faisceaux étaient focalisés au centre du cristal avec des paramètres confocaux b identiques et des axes optiques confondus, dans le cas I d'adaptation des vitesses de phase. Ils ont, d'autre part, émis l'hypothèse que l'interaction restait suffisamment faible pour que la radiation pompe garde une puissance constante le long du cristal. Dans ces conditions, ils ont montré que, dans le cas d'un accord de phase thermique (où il n'y a pas de double réfraction ($\beta = 0$)), l'optimum de focalisation est obtenu si la relation (79) se trouve vérifiée

$$(79) \quad \delta = \frac{L}{b} \simeq 2.8$$

Dans la relation (79), b désigne le paramètre confocal des faisceaux dans le cristal. Cette optimisation du paramètre δ n'est d'ailleurs pas très critique ; par exemple, pour $\delta = 7$ le gain paramétrique reste égal à 0.7 fois le gain paramétrique correspondant à l'optimum de focalisation. Ces auteurs ont également montré que les différentes conclusions de leur article pouvaient s'étendre au cas de la différence de fréquences si

$$\omega_i \ll \omega_p \qquad \omega_s \simeq \omega_p$$

Dans notre cas expérimental, la pulsation ω_i est voisine de ω_p si bien que la théorie de BOYD et KLEINMAN ne peut, à priori, être appliquée directement.

Par ailleurs, J.R. MORRIS et Y.R. SHEN [27], en développant un formalisme semblable à celui de la référence [2] et qui tient compte des effets de la diffraction, de l'absorption linéaire du faisceau infrarouge et de ses réflexions multiples, ont étudié théoriquement le problème de la focalisation des faisceaux dans le cas particulier de la création d'une radiation dont la longueur d'onde se situe vers l'infrarouge lointain. MORRIS et SHEN [27] ont montré que, d'une part, il existait une valeur optimale W_{opt} pour le rayon de la tache de focalisation et que, d'autre part, si la diffraction était importante

($W_{opt} \leq \lambda_s$) la répartition spatiale de la puissance de sortie prenait l'allure d'une cône creux ayant, comme axe, l'axe de propagation des faisceaux. La loi de dépendance de W_{op} en fonction de λ_s et de L n'est toutefois pas explicitement indiquée dans cet article où les résultats du calcul sont présentés sous forme numérique pour $\lambda_s = 100\mu$ et $\lambda_s = 1000\mu$.

A défaut de résultats théoriques généraux applicables directement à notre cas, il est utile de recourir à une application numérique pour poser le problème pratique que nous rencontrons. Si nous supposons que la puissance totale disponible a la valeur typique de 10 KW et si nous focalisons les faisceaux de sorte que la relation (78) se trouve vérifiée, nous obtenons les valeurs numériques suivantes :

$$\lambda = 5000 \text{ \AA}, \quad L = 5 \text{ cm}, \quad n \simeq 2.2, \quad b_{\text{cristal}} \simeq 17.6 \text{ mm}, \quad b_{\text{air}} \simeq 8 \text{ mm},$$

$$W_{O_{\text{cristal}}} = W_{O_{\text{air}}} = 25\mu, \quad P_t = 10 \text{ KW} \implies I = 10^{13} \text{ W/m}^2$$

Dans ces conditions expérimentales, l'éclairement résultant I serait très supérieur au seuil de fracture optique du cristal ($I_d \simeq 10^{12} \text{ W/m}^2$).

Il est, bien sûr, possible de remédier à ce défaut en diminuant la focalisation dans le cristal pour que l'éclairement reste inférieur au seuil de dommage

$$(80) \quad W_O \geq 79\mu$$

$$L/b \leq 0.3$$

Les inégalités (80) définissent donc une limite de la focalisation qui ne doit pas être dépassée dans les expériences. La diffraction n'intervient alors que d'une manière négligeable et la divergence des faisceaux gaussiens n'est plus sensible sur la longueur du cristal. Les expressions analytiques du rayon $W(z)$ de la tache de focalisation et des champs E_x peuvent se simplifier [28] sous la forme (81)

$$\begin{aligned}
 (81) \quad W_{\ell}^2(z) &= W_{ol}^2 \left(1 + \left(\frac{\lambda(z-z_o)}{\pi W_{ol}^2} \right)^2 \right) \simeq W_{ol}^2 \quad z \leq L \\
 E_{\ell}(x, y, z) &= \frac{E_{ol}}{1+j\tau} e^{jkz} e^{-\frac{(x^2+y^2)}{W_{ol}^2(1+j\tau)}} \simeq E_{ol} e^{jkz} e^{-\frac{(x^2+y^2)}{W_{ol}^2}} \\
 \text{avec} \quad \tau &= \frac{2\lambda(z-z_o)}{2\pi W_{ol}^2} = \frac{2(z-z_o)}{b} \quad \text{où} \quad \lambda = \frac{\lambda_o}{n}
 \end{aligned}$$

Les relations (81) décrivent aussi bien la propagation des champs électriques polarisés suivant la direction ordinaire que celle du champ extraordinaire puisque l'angle β de séparation des faisceaux lumineux ordinaires et extraordinaire est nul [2]. Les polarisations non-linéaires créées par le mélange des champs ont également une structure gaussienne [2]. Le rayon du spot de la polarisation non-linéaire infrarouge $P_{W_{os}}$ s'exprime alors simplement en fonction des rayons des spots W_{op} et W_{oi} des champs pompe et "idler" [29].

$$(82) \quad \frac{1}{(P_{W_{os}})^2} = \frac{1}{(W_{op})^2} + \frac{1}{(W_{oi})^2}$$

La relation (18) prend la forme (83) après intégration le long des coordonnées transverses [20] [30].

$$(83) \quad P_s(L) = \frac{4 \omega_s^2 d_{eff}^2 L^2}{\epsilon_o c^3 n_i n_s n_p} \times \frac{P_i(o) P_p(o)}{\pi((W_{op})^2 + (W_{oi})^2)} \quad \begin{array}{l} \text{avec } L/b \ll 1 \\ \text{et } \tau^2 L^2 \ll 1 \end{array}$$

Dans l'expression (83), P_{ℓ} désigne la puissance transportée par chaque onde à structure gaussienne et s'exprime en Watts.

$$(84) \quad P_{\ell} = \frac{1}{2} \pi W_{ol}^2 I_{\ell}^o \quad (I_{\ell}^o \text{ représente l'intensité au centre du faisceau}).$$

Au terme de ce paragraphe nous pouvons présenter la remarque prospective suivante : il serait possible d'augmenter la focalisation des faisceaux dans le cristal pour se rapprocher de la condition* définie

* Nous admettons ici que cette condition s'applique au cas particulier de nos expériences.

par la relation (78) en diminuant la largeur $\Delta\sigma$ des raies des lasers visibles. Par exemple, l'introduction de réseaux plus dispersifs dans les cavités des lasers visibles pourrait peut-être permettre d'augmenter la fluence F des lasers visibles tout en diminuant la puissance totale disponible.

$$(85) \quad F = \frac{I}{\Delta\sigma} \quad \text{en } \text{W/m}^2/\text{cm}^{-1}$$

En raison de la non-linéarité du processus paramétrique, la fluence F_s de la radiation infrarouge devrait alors croître à la condition que la puissance infrarouge augmente linéairement avec le paramètre de focalisation $\delta = L/b$. Nous n'avons pas, pour l'instant, procédé à une vérification expérimentale de cette potentialité.

VIII. Etude Expérimentale.

A) Réalisation pratique d'une expérience de différence de fréquences.

a) Mélange et calibration des faisceaux visibles.

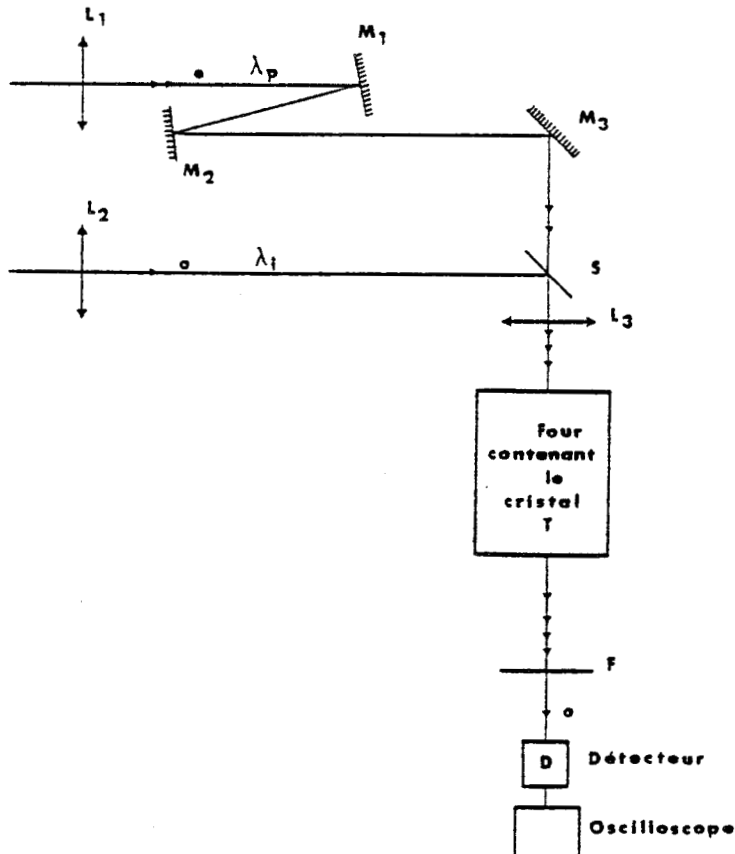


FIGURE 15 : schéma optique d'une expérience de différence de fréquences

Nous avons représenté sur la figure 15 le schéma optique d'une expérience de différence de fréquences. Les deux faisceaux visibles de longueurs d'onde respectives λ_p et λ_i , convenablement polarisés, sont mélangés sous une incidence de 45° par une lame à couches diélectriques (M.T.O. [31]). (Le facteur de transmission de cette lame est supérieur à 90 % pour des longueurs d'onde visibles inférieures à $5300 \text{ \AA}$ et son facteur de réflexion est supérieur à 90 % pour des longueurs d'onde visibles supérieures à $5400 \text{ \AA}$). Les trois lentilles L_1, L_2, L_3 traitées anti-reflet sur la bande spectrale $\{4000 \text{ \AA} - 7000 \text{ \AA}\}$ permettent, d'une part, de réaliser correctement le mélange des faisceaux en leur assurant des géométries comparables et, d'autre part, de les focaliser tous les deux au milieu du cristal.

Nous assurons la collinéarité et le mélange spatial des faisceaux en vérifiant qu'ils coïncident sur un trajet optique long de 3m (le four contenant le cristal est escamoté pendant cette opération). Un écran, interposé sur le trajet des deux faisceaux à 3 m de l'emplacement du four, permet de visualiser les sections droites des faisceaux, le diamètre de la section droite "idler" devant apparaître légèrement plus grand que celui du faisceau pompe ($\frac{\theta_i}{\theta_p} = \frac{\lambda_i}{\lambda_p}$)*.

Nous mesurons alors l'angle de diffraction $\theta_l = \frac{\lambda}{\pi W_{ol}}$ correspondant à l'amplitude de chaque faisceau et nous en déduisons la valeur numérique du rayon W_o du spot de leur champs électriques (nous avons décrit la technique de mesure dans le chapitre IV). L'incertitude relative sur cette mesure peut probablement atteindre 10% en raison des inhomogénéités et des dissymétries qui perturbent la structure des faisceaux visibles.

L'énergie transportée par chacun des deux faisceaux est alors mesurée derrière la lentille L_3 à l'aide d'un colorimètre (précision de la mesure estimée à $10 \mu\text{J}$)

* Nous formulons ici l'hypothèse implicite que nous désirons obtenir l'égalité des rayons W_{op} et W_{oi} des spots des faisceaux pompe et "idler" dans le cristal.

La simultanéité des deux impulsions visibles est réalisée au moyen d'une ligne à retard optique. Nous la vérifions à l'aide du détecteur pyroélectrique D (P501 de marque MOLECTRON, temps de montée : 500 ps), suivi d'un oscilloscope à grande bande passante (250 MHz), déclenché par une diode rapide ($\tau \leq 1$ ns) éclairée par une partie du faisceau ultraviolet qui subit une réflexion parasite.

b) Le four et son asservissement thermique.

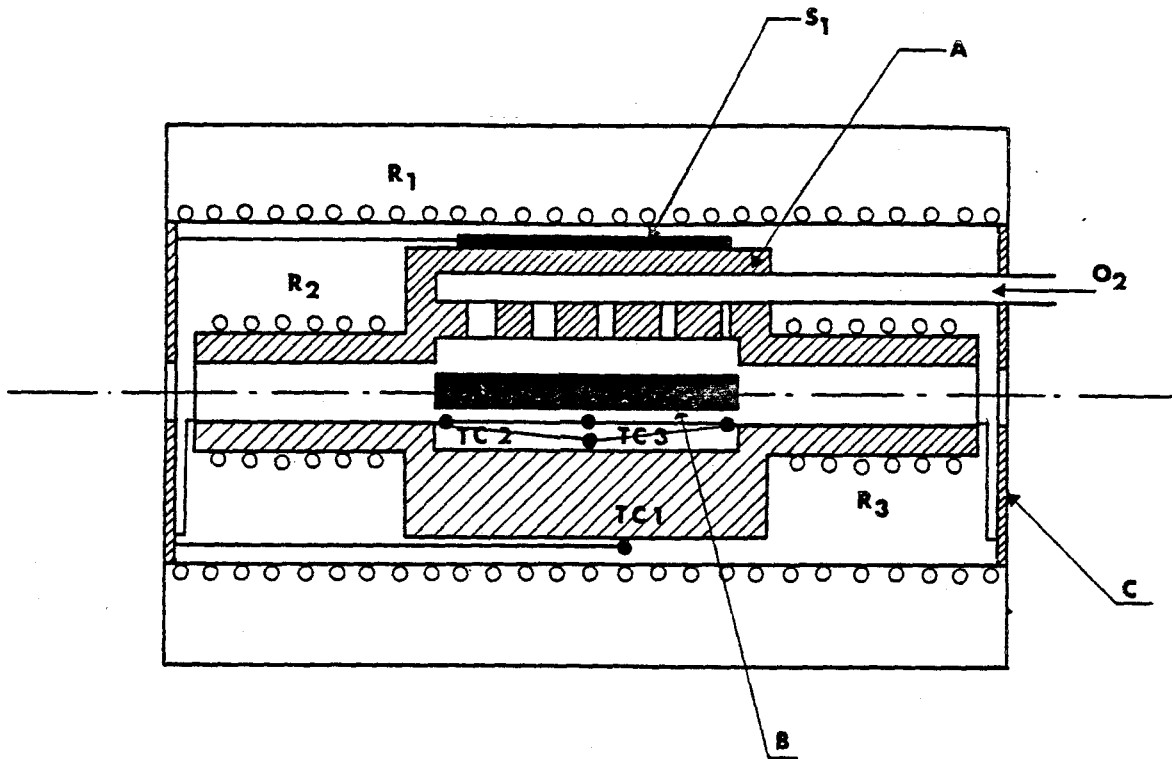
Le four, le support de cristal et le dispositif d'asservissement thermique ont été réalisés au laboratoire. Le schéma du four et du support de cristal est représenté sur la figure 16.

** Support de cristal. Il s'agit d'un bloc cylindrique en inconel, coupé suivant sa longueur en deux parties semblables afin de faciliter l'introduction du cristal. Une arrivée d'oxygène, disposée comme l'indique la figure 16 (débit : 10 l/heure), maintient le cristal* de longueur $L = 5$ cm dans une atmosphère oxydante, ce qui évite sa détérioration à long terme sous l'effet de la chaleur.

** Four et dispositif d'asservissement thermique.

La température T du bloc en inconel peut être élevée jusqu'à 450°C si la puissance maximale de chauffe (100 W) est dissipée dans la résistance R_1 . L'estimation de T se fait à l'aide d'un thermocouple Nickel - Cuivre (noté TC_1) dont la soudure froide de référence est maintenue à 0° dans un vase Dewar rempli de glace fondante. La valeur de la résistance de la sonde au platine S_1 varie avec la température T . Sa comparaison, dans un pont de Wheastone, avec une résistance variable étalonnée en température fournit le signal d'erreur qui commande l'asservissement. Ce signal d'erreur corrige la puissance de chauffage autour d'une valeur moyenne

* Nous disposions pour réaliser nos premiers essais, d'un cristal de longueur 2 cm qui nous a été aimablement prêté par Monsieur J. PINARD, ce dont nous le remercions.



LEGENDE :

- R_1, R_2, R_3 : résistances de chauffage
 S_1 : sonde au platine
 TC_1, TC_2 et TC_3 : thermocouples
A : support de cristal en inconel
B : cristal
C : écran thermique

FIGURE 16 : schéma du four et du support de cristal.

préalablement choisie en fonction de la température T . Un écart de température entre le milieu du four et l'une ou l'autre des extrémités du cristal peut être estimé à l'aide des deux thermocouples Nickel - Cuivre TC_2 et TC_3 , puis minimisé à l'aide de deux chauffages d'appoint qui dissipent leurs puissances séparément dans les résistances R_1 et R_2 .

En utilisant une technique de thermométrie optique (Appendice III et référence [32]), nous avons pu apprécier les performances de cet appareillage : il importe, tout d'abord, de mettre en fonctionnement le dispositif de chauffage et d'asservissement plusieurs heures avant de commencer une expérience de différence de fréquences afin que la température T soit stabilisée à la valeur préalablement choisie. Nous réglons, à l'aide de potentiomètres, la puissance de chauffage dans chaque résistance R_1 et R_2 pour minimiser les gradients thermiques dans le cristal. Nous avons pu, ainsi, constater [32] que la température moyenne du cristal variait de moins de 0.2°C pendant une durée de 24 heures, cette évolution s'expliquant par de faibles dérives thermiques de l'électronique. Ce résultat est confirmé par le fait que l'amplitude de l'émission infrarouge se conserve pendant plusieurs heures à un niveau supérieur à 50 % de la valeur optimale (tous les autres paramètres étant, par ailleurs, fixés).

c) Obtention et enregistrement des impulsions infrarouges.

** Obtention des impulsions infrarouges. Le four est placé de telle sorte que le cristal soit quasiment perpendiculaire aux deux faisceaux visibles (méthode d'autocollimation). Nous modifions alors la longueur d'onde d'un des lasers visibles (λ_p ou λ_i) de quelques $\text{\AA}$ afin de détecter l'émission infrarouge à l'aide du détecteur D lorsque les conditions d'accord de phase se trouvent réalisées. Nous sommes alors en mesure d'améliorer la qualité du mélange optique des faisceaux en modifiant très légèrement l'inclinaison de M_3 et de S (figure 15) à l'aide de butées à déplacement différentiel jusqu'à l'obtention d'un d'un optimum d'intensité infrarouge. Une petite translation du four le long de l'axe optique du montage permet également d'optimiser le processus paramétrique en faisant coïncider le point de focalisation des deux faisceaux avec le centre du cristal. Ce réglage n'est d'ailleurs

pas très critique puisqu'une translation du four de 2.5 cm ($L/2$) ne fait chuter l'intensité infrarouge que d'un facteur à peu près égal à deux. Cette observation est en accord avec les résultats théoriques établis dans la référence [2] pour le cas d'une expérience de doublage de fréquence.

**** Enregistrement.** Afin de pouvoir enregistrer en fonction du temps l'évolution de l'énergie des impulsions infrarouges, un système électronique intégrateur a été construit au laboratoire. L'impulsion infrarouge en provenance de D est tout d'abord amplifiée par un pré-amplificateur à faible gain ($G = 10$) qui allonge sa durée d'impulsion à environ 30 μ s ; elle peut alors être intégrée par un intégrateur à porte électronique dont le synchronisme est commandé par une impulsion de référence. L'intégrateur comporte, en fait, deux entrées A et B et peut délivrer, suivant les expériences, un signal continu proportionnel soit à la différence entre les énergies de deux impulsions entrant dans les voies A et B, soit à leur quotient.

**** "Balayage" de la longueur d'onde du laser infrarouge :** la radiation infrarouge peut être accordée à une valeur souhaitée de longueur d'onde (différente de celle correspondant au réglage initial) par "balayage" simultané des deux lasers visibles en déplaçant le point de fonctionnement du laser infrarouge sur une courbe isotherme de la figure 14 (si les valeurs de λ_p et de λ_i augmentent, celle de λ_s diminue). Ce "balayage" n'est pour, l'instant, pas automatisé ; il faut donc que nous ajustions les vitesses de rotation des réseaux accordés autour de λ_p et de λ_i pour que la condition d'adaptation des vitesses de phase (30) soit vérifiée. La figure 17 représente l'enregistrement d'un spectre cannelé obtenu en "balayant" la fréquence du laser infrarouge devant un Perot - Fabry d'épaisseur 1 mm (enregistrement effectué de la droite vers la gauche). Le troisième pic présente une intensité plus faible que les précédents en raison d'une petite désadaptation des vitesses de "balayage". Nous avons alors réajusté ces vitesses si bien que l'intensité du quatrième pic s'est trouvée fortement augmentée. Le nombre d'ondes de la radiation infrarouge peut ainsi être déplacé de plus de 100 cm^{-1} . Nous envisageons, toutefois, pour un proche avenir d'automatiser ce réajustement des vitesses afin de pouvoir conserver une intensité maximale à la radiation infrarouge pendant le déplacement de sa fréquence.

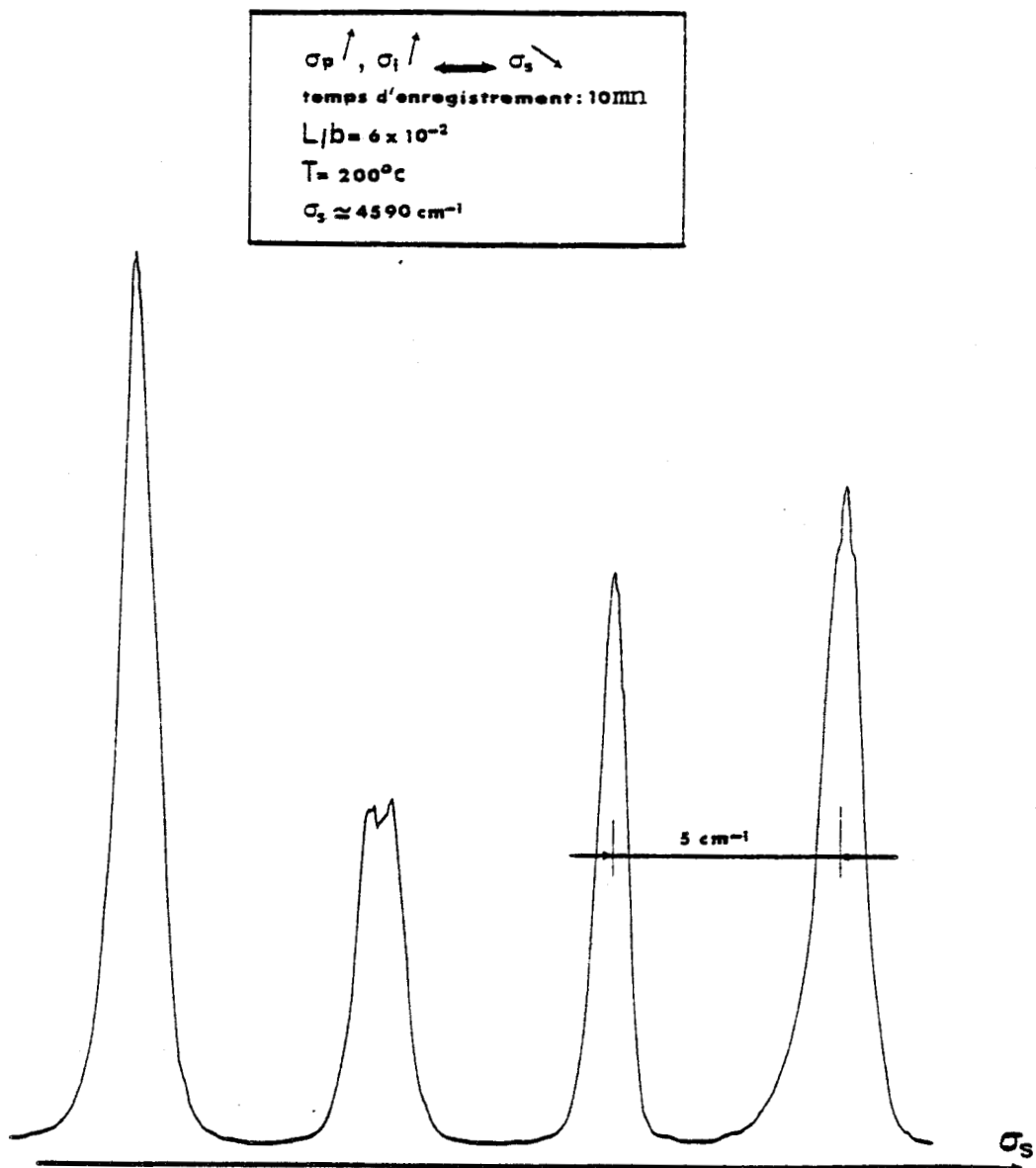


FIGURE 17 : "balayage" du nombre d'ondes d'accord du laser infrarouge, spectre cannelé obtenu à l'aide d'un Fabry-Perot d'épaisseur 1 mm.

****** Mesure directe de la fréquence infrarouge. Nous n'avons pas abordé, dans ce qui précède, le problème de la mesure directe de la fréquence infrarouge ; les nombreux spectres qui ont été enregistrés avec une haute précision dans la région spectrale $[2\mu - 4\mu]$ [33] doivent nous permettre de résoudre simplement cette question. Nous envisageons, en pratique, d'utiliser deux techniques complémentaires :

— Technique utilisant un spectre d'absorption obtenu classiquement : le spectre d'une molécule (diatomique par exemple) obtenu à l'aide d'une cellule d'absorption traversée par le faisceau infrarouge sert à étalonner un spectre cannelé en provenance d'un Fabry - Perot.

— Technique utilisant un spectre obtenu à l'aide d'un détecteur acousto - optique : le spectre de référence est obtenu à l'aide d'un détecteur acousto - optique [34] éclairé par le rayonnement infrarouge.

Ces deux techniques d'étalonnage, d'un caractère très général, seront également utilisées pour mesurer la fréquence des lasers infrarouges fonctionnant par effet Raman stimulé dans les vapeurs des métaux alcalins.

B) Propriétés expérimentales du processus paramétrique.

Nous avons procédé à différentes expériences afin de contrôler les déductions théoriques établies dans les sections précédentes de ce chapitre. Les résultats expérimentaux les plus caractéristiques sont rassemblés dans le tableau III et appellent les commentaires suivants :

****** Zone spectrale couverte dans l'infrarouge, niveau maximum d'énergie détectée et durée de l'impulsion.

Nous avons fait fonctionner le laser infrarouge entre 2μ et 3.7μ . L'énergie maximale ($3\mu\text{J}$) détectée dans la région spectrale



T A B L E A U I I I

Principales caractéristiques expérimentales de l'émission infrarouge.

<u>Zone spectrale couverte</u> : $2\mu - 3.7\mu$			
<u>Energie maximale détectée</u> : $3\mu J$ ($\lambda_s \simeq 2\mu$, $E_{visible} = 70\mu J$)	$0.6\mu J$	$(\lambda_s = 3.7\mu$,	$E_{visible} = 90\mu J)$
(10 Hz)			
<u>Durée d'impulsion</u> : 5 - 6 ns			
<u>Largeur spectrale</u>	$\leq 0.8\text{ cm}^{-1}$		
(+ instabilité de fréquence)			
<u>Divergence du faisceau infrarouge</u> : $\theta_{IR} \leq 10^{-2}$ radian (L/b visible ≤ 0.4)			
<u>Stabilité en amplitude</u> : 5% pic à pic			
<u>Largeur de bande</u> : $\Delta\sigma_B \leq 2.5\text{ cm}^{-1}$			
<u>Largeur thermique de bande</u> : $\Delta T \leq 1^\circ C$			
<u>Atténuation maximale observée pour l'impulsion de pompe</u> : 45 %			
{ (70 μJ visible), L/b = 0.4 }			
<u>Amplification maximale de l'impulsion idler</u> : 300 %			
<u>Reproductibilité des expériences</u> : $\pm 30\%$			
(estimation de l'énergie)			
<u>Effet thermique si $\lambda_p < 5000\text{ Å}$</u>			

de 2μ correspond à des températures du cristal relativement basses ($t \leq 260^\circ\text{C}$) pour une valeur totale de l'énergie visible égale à $70\mu\text{J}$ par impulsion. Cette valeur de l'énergie infrarouge a été mesurée à l'aide du détecteur pyroélectrique préalablement étalonné par le constructeur ; son ordre de grandeur a d'ailleurs pu être confirmé par la mesure de l'affaiblissement de l'énergie du faisceau pompe résultant de la conversion paramétrique. L'application des relations de Manley-Rowe (56) permet alors de trouver la proportion dans laquelle cette énergie se partage en énergie infrarouge et en énergie visible "idler". Dans la région spectrale 3.7μ , la température du cristal est plus élevée (typiquement 430°C) ; l'énergie maximale infrarouge détectée ($0.6\mu\text{J}$) a été obtenue avec une énergie visible totale de $90\mu\text{J}$ par impulsion. Cette évolution en fonction de λ_s ne correspond pas tout à fait à la loi théorique (relation (19) où I_s est inversement proportionnelle au carré de λ_s), ce qui peut s'expliquer par l'apparition de défauts thermiques à mesure que la température du cristal s'élève (voir la section VI de ce chapitre). Il est en fait délicat de comparer les résultats de deux expériences réalisées avec des radiations visibles différentes, en raison du grand nombre de paramètres qui peuvent varier d'une expérience à la suivante. L'énoncé de ces valeurs maximales d'énergie n'a donc été formulé qu'avec la seule intention de définir les possibilités d'application du laser.

Durée de l'impulsion infrarouge.**

La durée de l'impulsion infrarouge (environ 5 ns) a été mesurée à l'aide d'un détecteur pyroélectrique D directement suivi de l'oscilloscope à grande bande passante (précision estimée de la mesure : 1 ns)

Divergence du faisceau infrarouge.**

Pour déterminer la divergence du faisceau infrarouge nous avons procédé comme nous l'avons fait pour les faisceaux visibles (chapitre IV). Nous avons constaté que, à la précision des mesures (10%), le profil de l'émission infrarouge suit une structure gaussienne (relation (81)). La divergence θ du faisceau infrarouge correspond à un rayon de spot sensiblement égal au rayon du spot des lasers visibles dans le cristal.

"Largeur de bande".

La figure 18 représente deux enregistrements de l'émission infrarouge obtenus en "balayant" la longueur d'onde de l'un des deux lasers visibles, l'autre longueur d'onde restant fixée. Dans cette expérience, la température du cristal était maintenue fixe à 200°C et le paramètre L/b caractéristique du degré de focalisation des lasers visibles était égal à environ 6×10^{-2} . La valeur de la "largeur de bande" a été estimée à 2.5 cm^{-1} pour le "balayage" du laser de pompe et à 1.9 cm^{-1} pour celui du laser "idler".

La différence assez sensible entre ces valeurs et la valeur théorique ($\Delta\sigma_B = 0.6 \text{ cm}^{-1}$) traduit le fait que toute la longueur du cristal ne contribue pas à l'interaction paramétrique. Les causes de cette réduction apparente de longueur "utile" (1.2 cm au lieu de 5 cm) peuvent être multiples ; citons, à titre d'exemple, l'existence de gradients de biréfringence ou de défauts dans le mélange optique. Cette mesure constitue donc une méthode de vérification très simple de la qualité du réglage (optique et thermique).

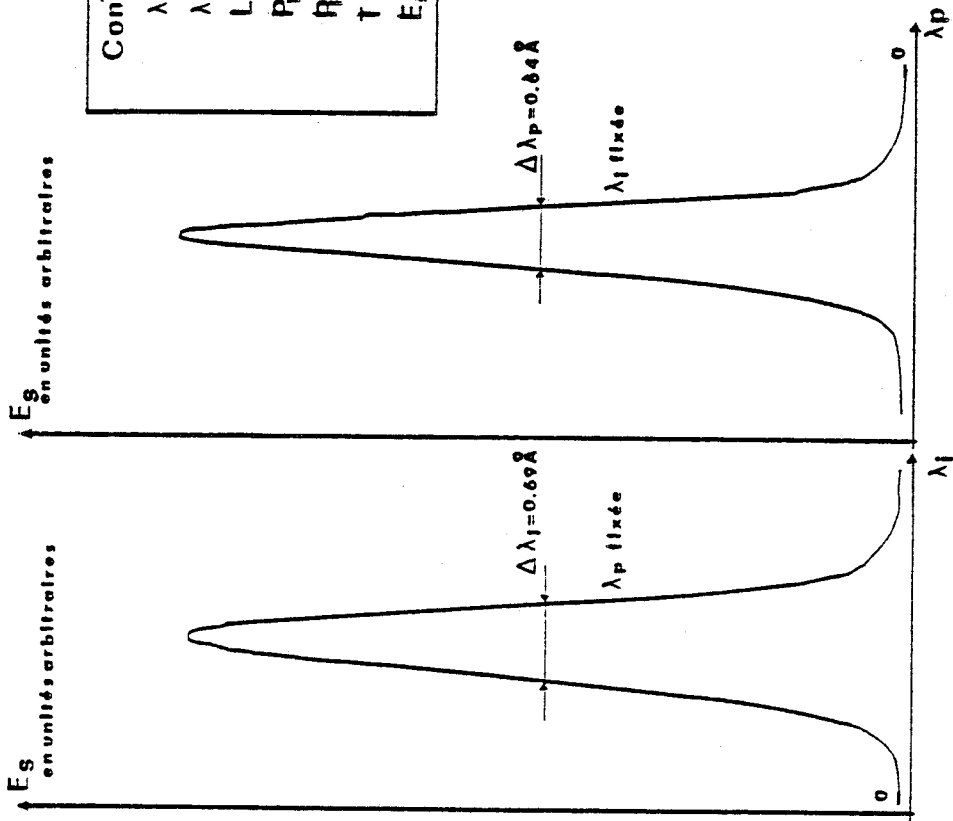
La figure 19 représente un enregistrement de l'énergie de l'émission infrarouge lorsque la température T du four est augmentée de quelques degrés. L'évolution de T est suivie à l'aide du thermocouple TC_1 ; la largeur du profil correspond à une variation thermique égale à environ 1°C.

Cette valeur très supérieure à celle calculée grâce à la relation (36) (0.13°C) correspond à une longueur utile de cristal égale à 0.65 cm. Notons, cependant, que l'élévation de la température du four (même lorsqu'elle est lente et contrôlée) favorise l'apparition aléatoire de gradients thermiques qui n'existent probablement pas lorsque le dispositif d'asservissement fonctionne. Cette valeur de "largeur de bande thermique" doit donc être considérée comme une limite supérieure.

Largeur spectrale de l'émission infrarouge

Pour mesurer la largeur spectrale de l'émission infrarouge,

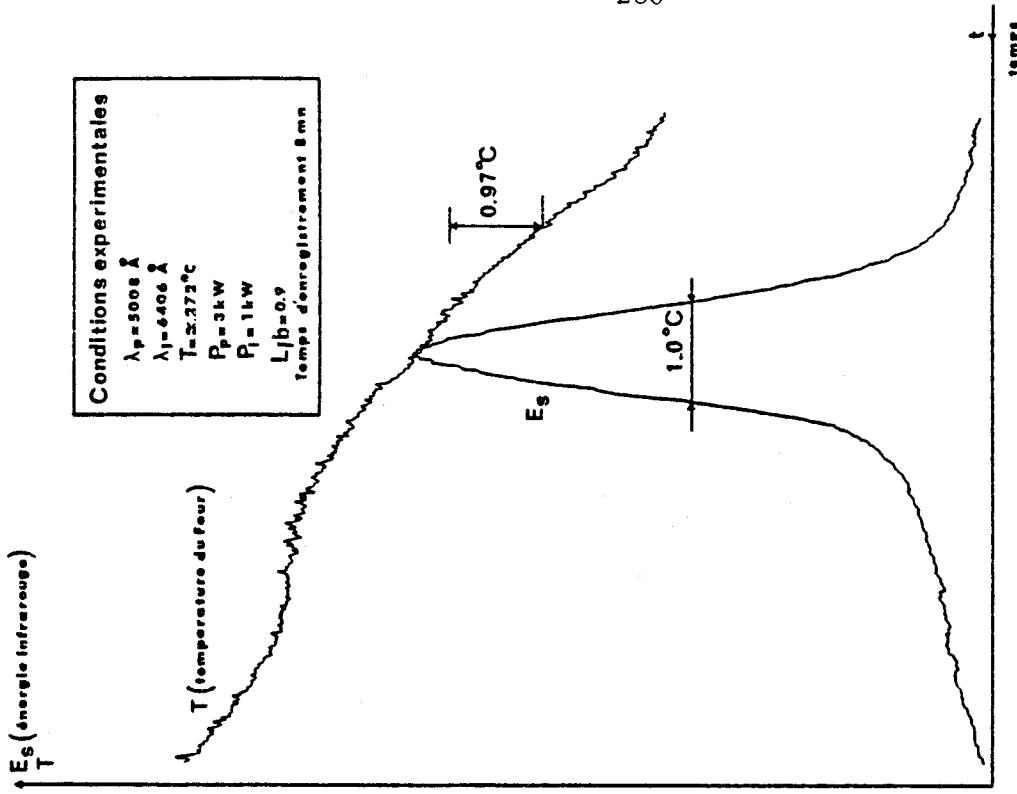
FIGURE 18



Conditions expérimentales

$\lambda_{p\text{moyen}} = 4923 \text{ \AA}$
 $\lambda_{i\text{moyen}} = 6360 \text{ \AA}$
 $L/b = 6 \times 10^{-2}$
 $P_p = 6.4 \text{ kW}$
 $R = 1.5 \text{ kW}$
 $T = 200^\circ\text{C}$
 $E_s = \text{énergie Infrarouge}$

FIGURE 19



Conditions expérimentales

$\lambda_p = 5008 \text{ \AA}$
 $\lambda_i = 6406 \text{ \AA}$
 $T = 272^\circ\text{C}$
 $P_p = 3 \text{ kW}$
 $P_i = 1 \text{ kW}$
 $L/b = 0.9$
Temps d'enregistrement 8 mn

FIGURES 18 et 19 : "largeur de bande" expérimentale du processus paramétrique (figure 18, "balayage" de λ_p ou de λ_i) (figure 19, λ_p et λ_i sont fixées la température du four est augmentée de quelques degrés).

nous avons utilisé un interféromètre de Fabry - Perot ayant une épaisseur de 5 mm et une finesse égale à environ 25. Une arrivée de gaz carbonique permet d'augmenter la pression P dans la cuve contenant le Fabry - Perot selon une loi linéaire en fonction du temps (P varie entre 0 et 1000 torr). Un détecteur InSb de petites dimensions ($0.5 \text{ mm} \times 0.5 \text{ mm}$) placé à un mètre de l'interféromètre détecte les variations d'intensité au centre du système d'anneaux (la longueur d'onde du laser infrarouge reste fixe). Dans ces conditions, nous observons sur l'enregistrement, représenté figure 20, trois pics peu contrastés correspondant à une largeur spectrale dont la valeur est évaluée à environ 0.8 cm^{-1} .

Lors de la comparaison des résultats de cette mesure à la prévision théorique, nous devons tenir compte de l'élargissement apparent de la raie infrarouge provoqué par les instabilités de fréquence des lasers visibles (et donc par celles du laser infrarouge) : l'émission infrarouge présente, en effet, des fluctuations d'amplitude, pic à pic, plus importantes derrière le Fabry - Perot (discriminateur de fréquence) que lors d'une observation directe (environ 30 % au lieu de 5 %). Nous avons montré, dans le chapitre IV, que les raies des lasers visibles présentaient une largeur spectrale égale à environ 0.2 cm^{-1} avec des fluctuations de fréquence du même ordre de grandeur, ce qui en l'absence de corrélation entre les fréquences visibles, correspond à une fluctuation de fréquence infrarouge d'à peu près 0.3 cm^{-1} . Nous pouvons donc estimer, en première approximation, que l'émission infrarouge possède une largeur spectrale égale à environ 0.5 cm^{-1} , valeur en accord satisfaisant avec la valeur théorique (0.4 cm^{-1}) calculée pour une longueur utile de cristal de 1 cm (cf. figure 7).

Etude de l'intensité de l'émission infrarouge en fonction de la focalisation des faisceaux visibles.

Nous avons représenté sur la figure 21 les variations de l'énergie infrarouge en fonction du paramètre de focalisation $\delta = L/b$. b caractérise le paramètre confocal des faisceaux visibles dans le cristal ($b_i \simeq b_p \simeq b$). A chaque fois que nous modifions le paramètre δ de focalisation, nous réajustons le mélange des faisceaux et l'adap-

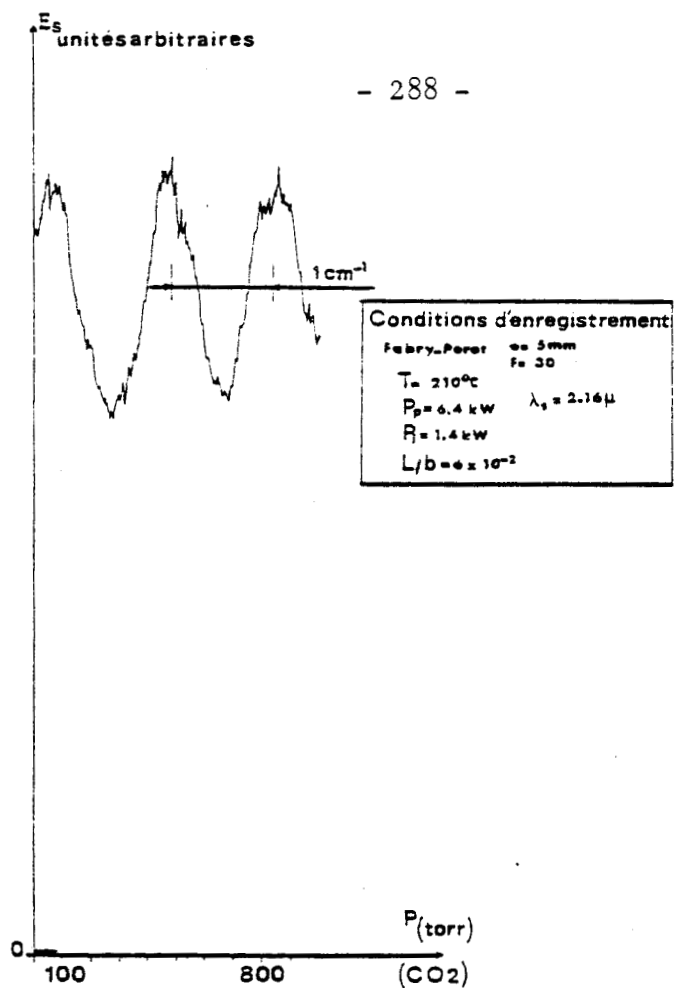
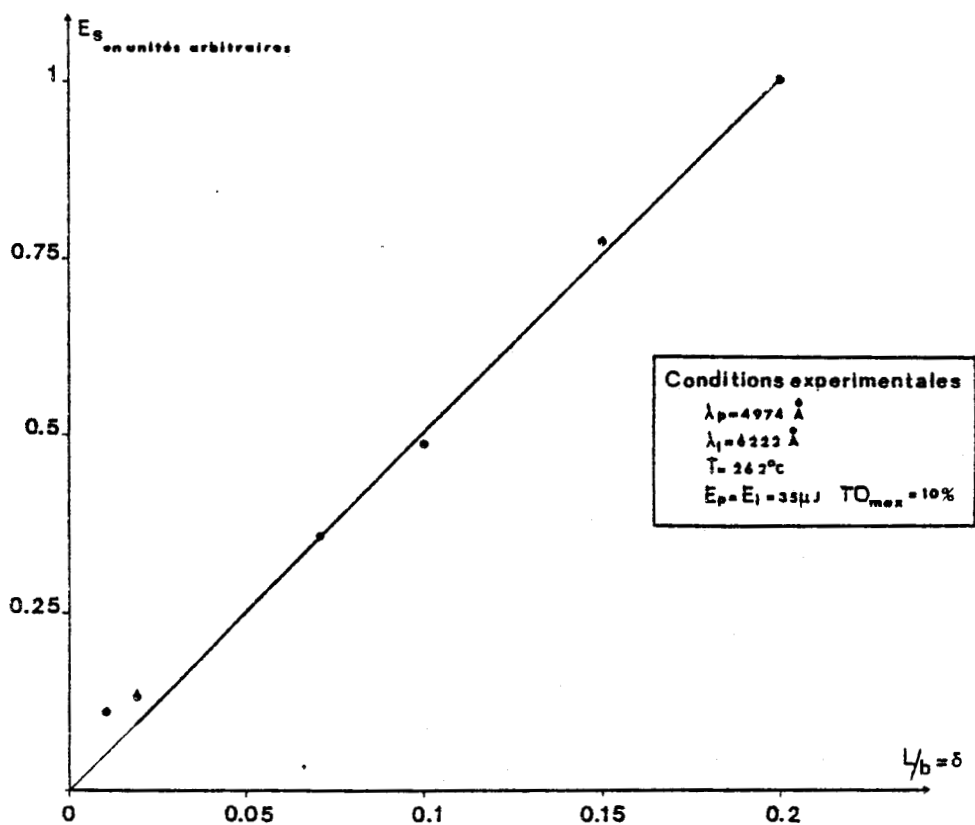


FIGURE 20 : mesure de la largeur de raie infrarouge ("balayage" d'un Fabry-Perot par effet de pression).

FIGURE 21 : énergie infrarouge en fonction du paramètre de focalisation δ ($\delta = L/b$)



BNS
LILLE

tation des vitesses de phase pour que l'énergie infrarouge soit maximale.

Ainsi, l'énergie infrarouge croît suivant une loi linéaire en fonction de δ ($0.02\delta \leq \delta \leq 0.2$). Ce résultat, en accord avec la relation (83), traduit l'absence, dans les conditions de cette expérience, de phénomène de saturation. Notons, cependant, que le premier point de la figure 21, correspondant à $L/b \approx 0.1$, s'écarte notablement de la courbe représentative ; cette divergence peut, probablement, s'expliquer par la difficulté de la mesure précise du paramètre confocal b lorsque les faisceaux sont peu focalisés.

Mise en évidence expérimentale du régime d'atténuation de l'intensité du laser de pompe lorsque les vitesses de phase sont adaptées.

Deux types d'expérience mettent en évidence cette atténuation:

1) Expérience directe de mesure de l'intensité des faisceaux visibles à la sortie du cristal.

Tout d'abord, nous effectuons, à l'aide d'un prisme biréfringent, la séparation spatiale des faisceaux pompe, "idler" et infrarouge à la sortie du cristal. Nous mesurons alors la variation ΔI_p de l'intensité du laser de pompe lorsque la longueur d'onde du laser "idler" est modifiée de telle sorte que les vitesses de phase soient totalement désadaptées (signal infrarouge noyé dans le bruit du détecteur). Ainsi, nous avons constaté que cette désadaptation se traduisait toujours par une augmentation de l'intensité du faisceau pompe jusqu'à la valeur I_p , le taux de conversion

$T0 = \frac{\Delta I_p}{I_p}$ pouvant varier de 10 % à 45 % suivant les conditions expérimentales. Si nous revenons progressivement à l'accord de phase en "balayant" la fréquence du laser "idler", l'intensité du laser pompe diminue et reprend sa valeur initiale $\Delta I_p - I_p$. Une expérience corollaire consiste à laisser fixe la fréquence du laser "idler" et à déplacer celle du laser pompe. Lorsque l'adaptation des vitesses de phase n'est pas réalisée, l'intensité I_i du laser "idler" est minimale ;

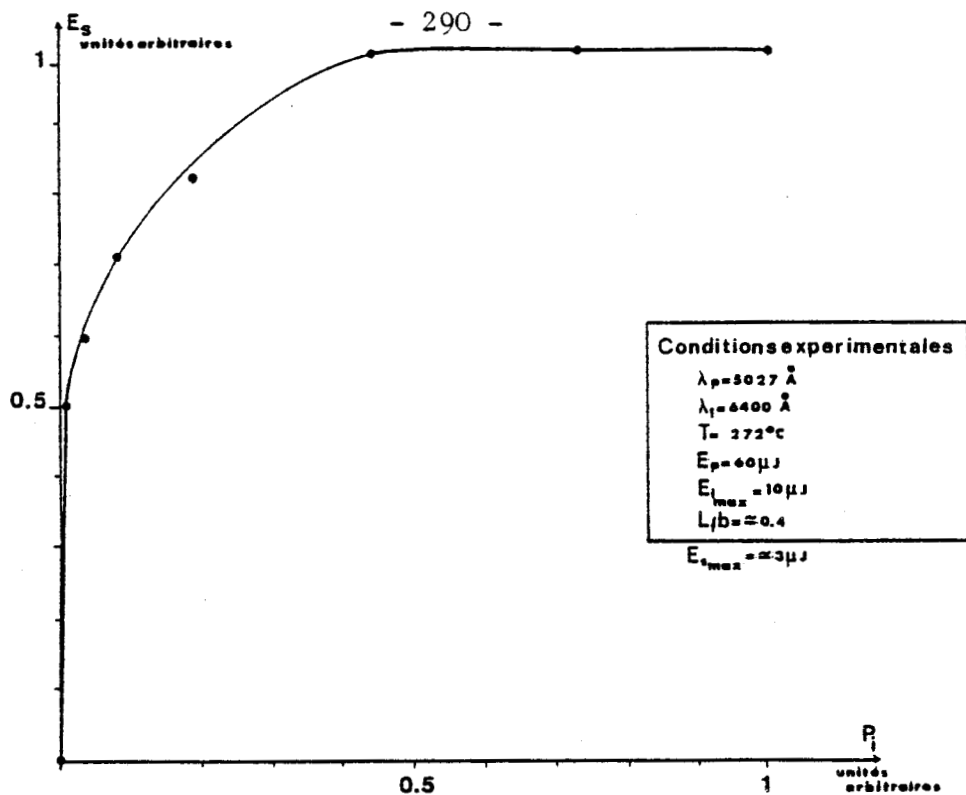
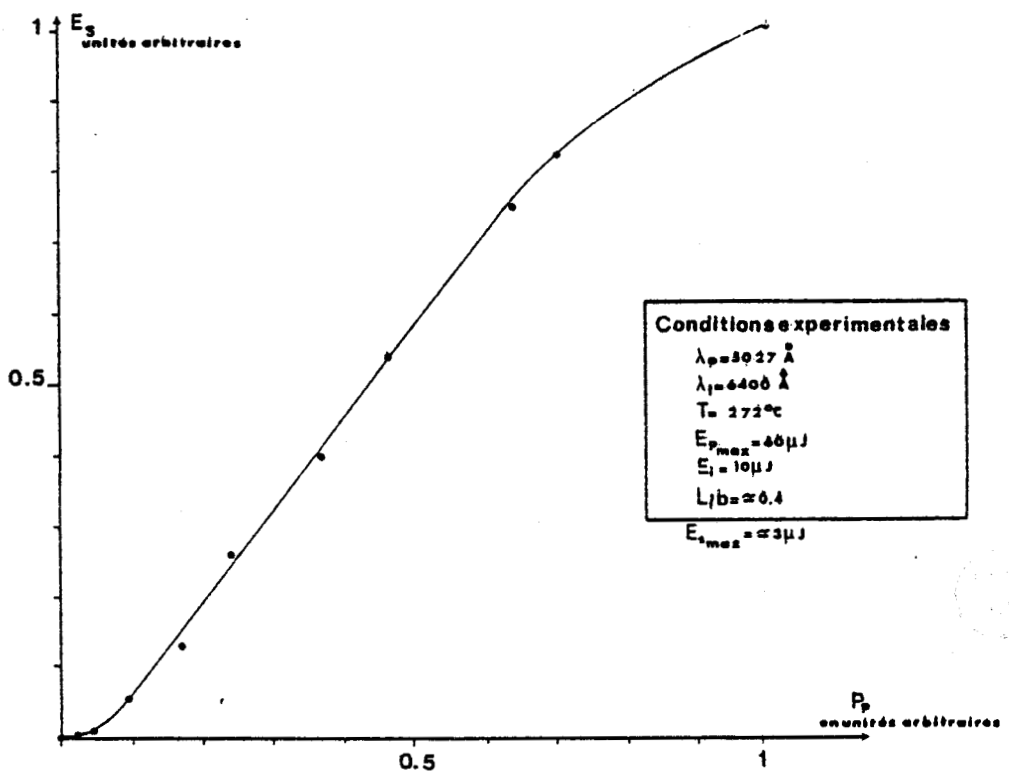


FIGURE 22 : énergie infrarouge en fonction de la puissance P_i du laser "idler" (dans cette expérience, le taux de conversion T_0 atteint 45 %).

FIGURE 24 : énergie infrarouge en fonction de la puissance P_p du laser de pompe (dans cette expérience, le taux de conversion T_0 atteint 45 %).



l'accord de phase se traduit, par contre, par une augmentation importante de I_i . Nous avons ainsi pu observer des variations de l'intensité I_i de plus de 300 %.

T_0 représente donc la proportion de photons du faisceau pompe convertie en photons infrarouges et visibles "idler" .

2) Etude de la variation de l'énergie infrarouge en fonction de la puissance pompe (ou "idler") incidente.

Dans l'hypothèse où l'amplitude du champ pompe reste constante au cours de la propagation, l'intensité infrarouge présente une croissance linéaire avec la puissance du laser "idler" (relation (18)). Cette loi n'est pas toujours vérifiée expérimentalement, comme le montre la figure 22 où les variations de l'énergie infrarouge ont été représentées en fonction de la puissance P_i . Les conditions expérimentales étaient les suivantes : l'énergie du faisceau pompe était fixée à $60\mu\text{J}$, alors que l'énergie en provenance du laser "idler" était progressivement modifiée par rotation d'un polariseur mobile $\vec{OP}$ placé devant un polariseur fixe $\vec{OA}$. La direction de polarisation $\vec{OA}$ du faisceau "idler" restait ainsi parallèle à la ligne neutre ordinaire du cristal. Les variations de la puissance visible étaient mesurées directement à l'entrée du cristal. Dans ces conditions, la valeur du taux de conversion T_0 a été estimée égale à 45 % lorsque la direction $\vec{OP}$ était parallèle à $\vec{OA}$ ($E_i^* = 10\mu\text{J}$).

Le calcul de la valeur numérique du paramètre empirique k a été effectué selon la méthode décrite dans la section VI de ce chapitre : la valeur de k est comprise entre 10 et 12, ce qui correspond

* Notons que, pour les conditions de focalisation réalisées dans cette expérience ($L/b \geq 0.4$), l'intensité totale des faisceaux visibles est très légèrement supérieure au seuil de fracture optique ; nous n'avons toutefois pas observé l'apparition de défaut à la surface du cristal.

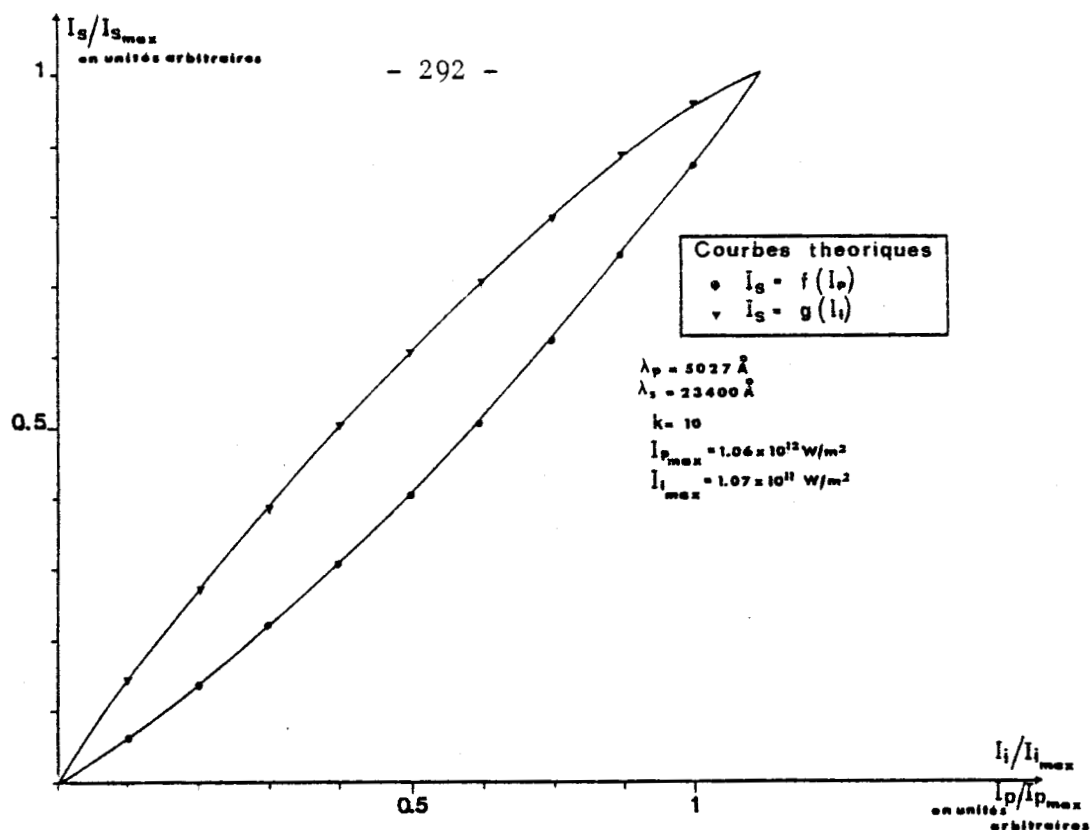
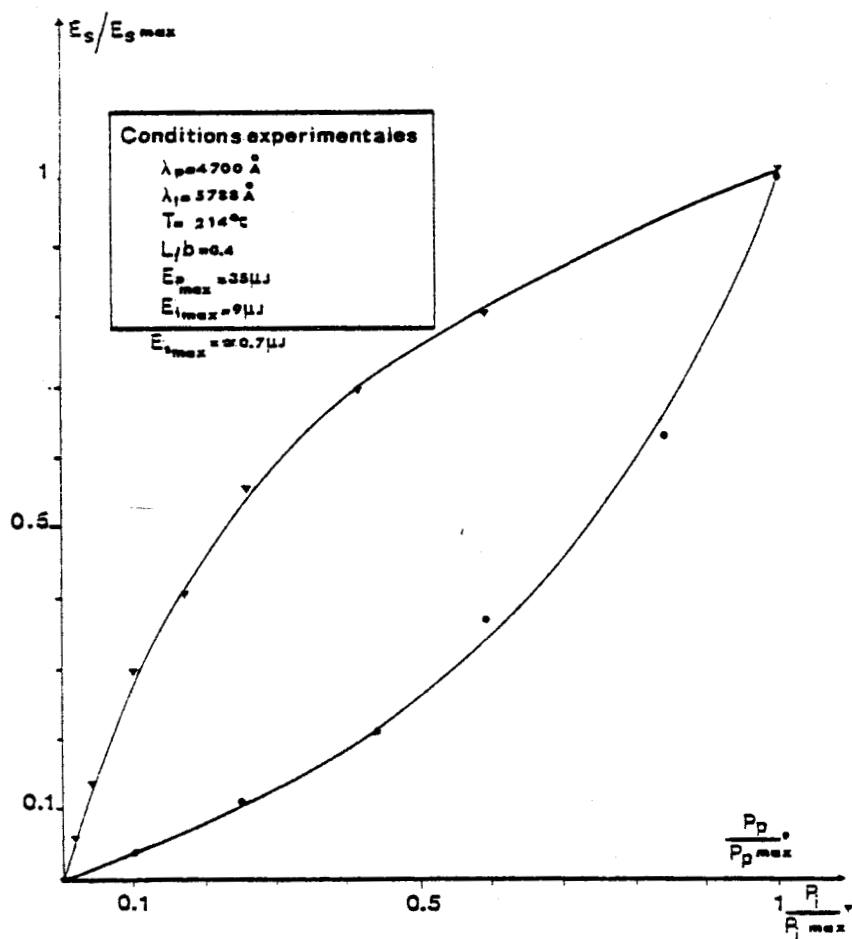


FIGURE 23 : courbes théoriques représentant la variation de l'intensité infrarouge I_s en fonction soit de l'intensité I_i du laser "idler" ($I_p = I_{p,max}$), soit de l'intensité I_p du laser de pompe ($I_i = I_{i,max}$).

FIGURE 25 : énergie infrarouge en fonction de P_p ou de P_i (dans cette expérience, le taux de conversion η atteint 30 %).



à une longueur d'atténuation z_0 exp égale à environ 8 cm. Les relations (72) ont été établies en tenant compte de la saturation de la conversion paramétrique par atténuation du champ pompe ; nous les avons donc utilisées en y introduisant la valeur du paramètre k afin de calculer, dans ce modèle, la variation de l'intensité I_s en fonction de celle du laser "idler" I_i . La courbe représentative est tracée sur la figure 23 pour une valeur de I_p égale à $1.06 \times 10^{12} \text{ W/m}^2$ (cette valeur correspond sensiblement à la valeur expérimentale). La non - linéarité de la variation de I_s en fonction de I_i se manifeste sur cette figure, mais reste, cependant, beaucoup moins prononcée que dans le cas expérimental.

Nous avons effectué une étude analogue en faisant varier la puissance en provenance du laser pompe alors que l'énergie du faisceau "idler" restait maintenant fixée à $10 \mu\text{J}$. La courbe expérimentale, représentant la variation de l'énergie infrarouge E_s en fonction de la puissance pompe P_p , est tracée sur la figure 24 et peut être comparée à la courbe théorique de la figure 23 (où la valeur de I_i est fixée à $1.77 \times 10^{11} \text{ W/m}^2$). La courbe expérimentale montre un début de saturation qui apparaît lorsque l'énergie de pompe devient supérieure à $0.7 E_{p \text{ max}}$. Ce phénomène vient s'ajouter à la saturation de la conversion paramétrique par atténuation du faisceau pompe, et n'est, bien sûr, pas apparent sur la courbe théorique.

D'autres expérimentations [24] réalisées dans des conditions expérimentales différentes (énergie globale plus faible, longueur d'onde des lasers visibles différentes, stabilisation thermique du cristal moins efficace) ont montré que, si l'allure générale des courbes 22 et 24 est parfaitement reproductible, les paliers de saturation n'apparaissent pas ou apparaissent beaucoup moins nettement que dans le cas décrit précédemment (figure 25).

En conclusion, le modèle développé dans la section VI de ce chapitre (relation (72)) rend qualitativement compte de la courbe représentative des variations de l'intensité infrarouge en fonction de I_i ou de I_p . Cependant, sous certaines conditions expérimentales, il apparaît une nouvelle saturation de l'émission infrarouge dont l'origine n'est pas encore établie. L'hypothèse d'une absorption multiphoto-

nique qui limite l'intensité des lasers visibles (et donc l'efficacité de la conversion paramétrique) à l'intérieur du cristal semble toutefois la plus vraisemblable.

Reproductibilité des expériences

Nous avons constaté que les performances du laser infrarouge pouvaient présenter des variations de l'ordre de 30 % autour de leur valeur moyenne. Ces fluctuations se produisent sur des périodes très longues (de l'ordre d'une semaine) et traduisent la difficulté que nous rencontrons à maintenir rigoureusement les conditions de chauffage des extrémités du cristal. Lorsque nous constatons une baisse de l'énergie infrarouge supérieure à 30 % de sa valeur optimale (les conditions d'accord de phase étant réalisées), nous procédons à un nouveau réglage* des puissances de chauffage dissipées dans les résistances R_1 , R_2 et R_3 afin d'optimiser à nouveau l'interaction paramétrique.

Optimalisation des conditions expérimentales

1) Mise en évidence expérimentale d'une valeur optimale pour le paramètre α de partage des faisceaux ($\alpha = I_p/I_t$).

Pour vérifier l'existence de cette valeur optimale, il est nécessaire que l'énergie totale transportée par les deux faisceaux visibles soit maintenue constante tout au long de l'expérience. A cette fin, nous avons placé sur chaque faisceau visible des atténuateurs optiques constitués par des lames de verre d'épaisseur 100 μ

* Ces réglages demeurent relativement empiriques, puisque, pour l'instant, le seul moyen dont nous disposons pour estimer l'uniformité de la biréfringence du cristal consiste à mesurer l'intensité de l'émission infrarouge.

éclairées en incidence quasi-normale. Nous avons alors modifié la répartition de l'énergie entre les deux faisceaux (c'est-à-dire α) en enlevant progressivement les atténuateurs placés sur l'un des faisceaux pour les disposer sur l'autre. Après chaque changement, nous avons vérifié que l'énergie totale qui pénètre dans le cristal n'était pas modifiée, puis nous avons procédé au réajustement du mélange des faisceaux pour optimiser l'énergie infrarouge obtenue à la sortie du cristal.

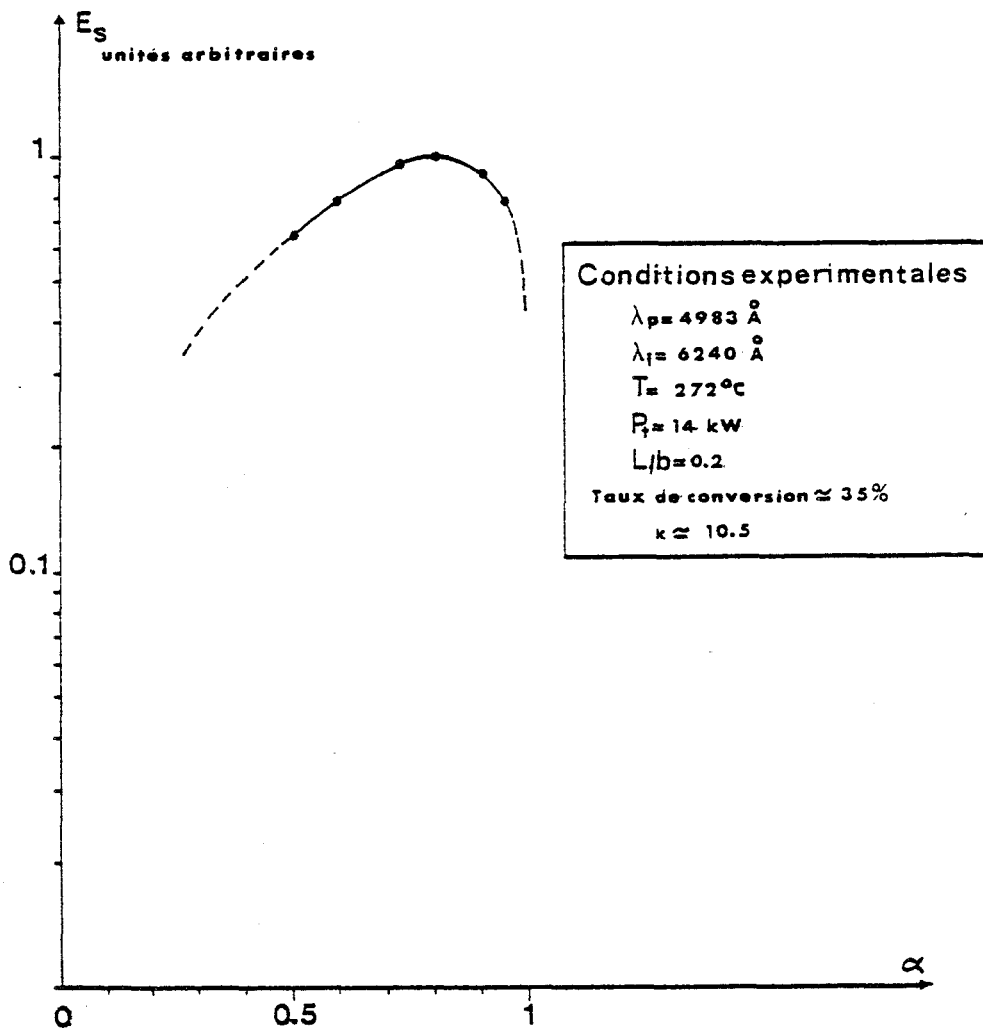


FIGURE 26 : énergie infrarouge E_s en fonction du paramètre de partage (l'énergie visible totale est maintenue constante au cours de l'expérience).

La figure 26 représente une courbe de variation de l'énergie infrarouge E_s en fonction de α , tracée dans ces conditions. L'énergie E_s est maximale pour $\alpha = 0.8$, alors que le calcul théorique, développé précédemment, conduit à une valeur de α égale à 0.67.

Compte tenu des nombreuses approximations à l'origine du calcul théorique (en particulier, nous négligeons l'absorption des différents faisceaux), nous estimons que l'accord entre théorie et pratique est satisfaisant. Dans d'autres expérimentations réalisées avec des conditions initiales différentes de celles énoncées sur la figure 26, la valeur optimale de α s'est révélée avoir le même ordre de grandeur que dans le cas présent ($0.7 \leq \alpha \leq 0.83$). La variation de l'énergie infrarouge E_s est toujours restée faible autour de son maximum. Ce résultat expérimental, en accord satisfaisant avec la théorie (figure 9), justifie donc les conclusions pratiques que nous avons énoncées dans la section VI concernant le partage de la puissance ultraviolette.

2) Mise en évidence expérimentale d'un effet attribué à un échauffement local du cristal.

Si, après avoir ajusté les différents paramètres expérimentaux pour que l'énergie infrarouge E_s soit maximale, nous effectuons une petite translation du cristal (typiquement 1 mm) perpendiculaire à la direction des faisceaux, E_s augmente sensiblement (10 % à 50 %) durant une vingtaine d'impulsions, puis reprend sa valeur initiale. Une translation du cristal en sens inverse produit, alors, le même effet. Nous avons pu systématiquement faire cette observation pour des valeurs de la longueur d'onde λ_p du laser pompe inférieures à $4900 \text{ \AA}$, à condition toutefois que l'éclairement du cristal soit supérieur à $I_d/2$ (Rappelons que I_d désigne l'intensité correspondant au seuil de fracture optique). Nous n'avons, par contre, pas observé de variations temporaires d'intensité lorsque la longueur d'onde λ_p était accordée sur une valeur supérieure à $4900 \text{ \AA}$.

Ces constatations laissent supposer que l'effet que nous

avons observé peut être provoqué par un "échauffement" du cristal qui perturberait localement les conditions d'accord de phase. "L'échauffement" du cristal résulterait de l'absorption des faisceaux et serait donc principalement localisé au point de focalisation des faisceaux, c'est-à-dire au centre du cristal. Cette interprétation repose essentiellement sur l'observation des courbes de transmission non-linéaire qui sont représentées sur la figure 29 de l'appendice II. Nous n'avons d'ailleurs pas fait d'expériences systématiques pour vérifier l'origine de cet effet, puisque les courbes de la figure 29 montrent, sans ambiguïté, qu'il faut choisir une valeur de λ_p supérieure à 4900 Å pour optimiser le processus paramétrique.

IV. Conclusion.

Nous avons présenté les performances d'un laser infrarouge continûment accordable entre 2μ et 3.7μ . Le fonctionnement de ce laser dépend de très nombreux facteurs dont nous avons analysé l'influence dans ce chapitre. Nous avons, en particulier, souligné l'importance des paramètres suivants :

- stabilisation et uniformité de la température du cristal.
- conditions d'adaptation des vitesses de phase.
- répartition de la puissance ultraviolette utilisée pour pomper les lasers visibles.
- choix de la fréquence du laser de pompe.

L'optimisation de ces nombreux facteurs nous a permis d'atteindre un taux de conversion paramétrique égal dans le meilleur des cas à 45 %, ce qui correspond à une puissance infrarouge égale à 600 Watts pour une largeur spectrale inférieure à 0.8 cm^{-1} et pour une durée d'impulsion de 5 ns.

Nous avons, d'autre part, mis en évidence certaines limites de la méthode de la différence de fréquences utilisée dans le cas particulier d'un cristal de LiNbO_3 : en raison de la transmission non-linéaire du cristal et de son seuil de dommage optique relativement faible, il ne semble pas qu'une augmentation de l'énergie visible

($E > 100 \mu\text{J}$) puisse se traduire par une croissance correspondante de la puissance infrarouge, à moins de déplacer vers le rouge la longueur d'onde du laser de pompe ($\lambda_p > 4900 \text{ \AA}$). Un accroissement de la fluence des lasers visibles permettrait, par contre, de focaliser plus fortement les faisceaux dans le cristal et, de ce fait, d'améliorer probablement la fluence de l'émission infrarouge.

Nous développons, à l'heure actuelle, deux asservissements qui devraient rendre l'utilisation du laser infrarouge plus fiable et plus commode. Il s'agit, d'une part, d'un asservissement de la température du cristal par une méthode optique [32] (stabilisation de la température à 0.01°C) et, d'autre part, d'un asservissement des vitesses de balayage des lasers visibles qui doit permettre de déplacer continûment la fréquence du laser infrarouge sur plusieurs centaines de cm^{-1} en maintenant automatiquement les conditions d'accord de phase (cette opération nécessite, pour l'instant, la présence d'un expérimentateur).

L'élargissement de la gamme de fréquence du laser n'est pas envisagée pour l'instant. Notons que l'extension de la fréquence infrarouge vers les basses fréquences semble délicate, car elle nécessite d'élever la température du cristal, alors que son extension vers les hautes fréquences nécessite que l'on utilise des colorants infrarouges. (L'efficacité de ces colorants est moins grande que celle de la plupart des colorants visibles que nous utilisons). Par exemple, la création d'une radiation infrarouge de longueur d'onde égale à 1.8μ peut être réalisée avec un laser de pompe accordé à $5300 \text{ \AA}$ alors que la longueur d'onde du laser "idler" est égale à $7500 \text{ \AA}$ ($T = 200^\circ\text{C}$).

Calibration des courbes d'adaptation des vitesses de phase par une méthode de fluorescence paramétrique spontanée.

Les courbes théoriques qui permettent de déterminer les températures d'adaptation des vitesses de phase ne peuvent être utilisées directement. En effet, de légères variations de composition d'un cristal à l'autre modifient sensiblement les valeurs numériques contenues dans la relation (32). A.S. PINE [35] a signalé une méthode qui permet, en partie, de s'affranchir de cet inconvénient. Cette méthode consiste à mesurer, à une température donnée, la longueur d'onde λ_i de la radiation visible émise par fluorescence paramétrique spontanée [36] lorsque le cristal est éclairé par une radiation de longueur d'onde λ_p en provenance d'un laser continu à argon. Si la température du cristal est "balayée" entre 200°C et 400°C, λ_i varie et les courbes des figures 4 et 14 peuvent être calibrées pour les quelques longueurs d'onde λ_p qui correspondent au spectre discret du laser à argon.

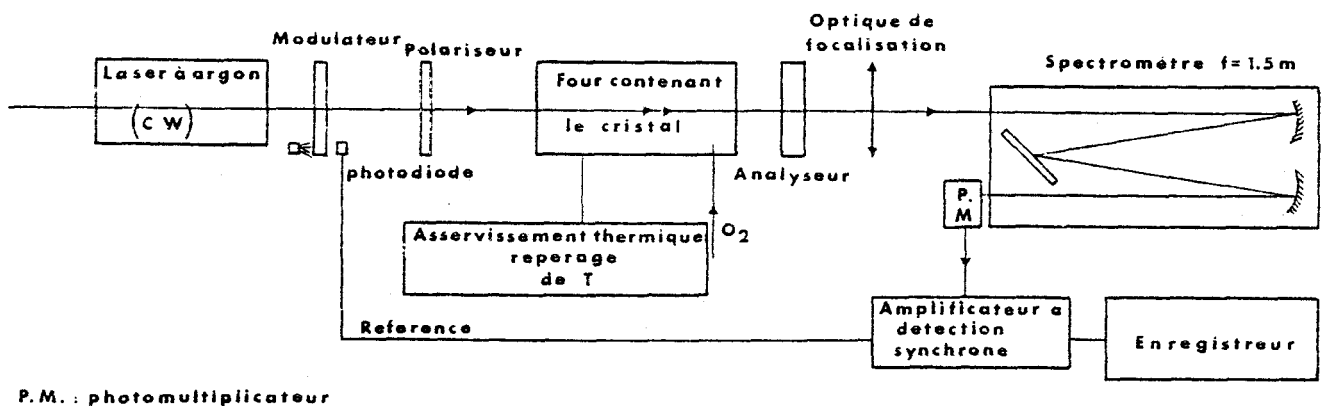


FIGURE 27 : schéma d'une expérience de fluorescence paramétrique spontanée (le polariseur laisse passer une direction de polarisation parallèle à l'axe extraordinaire du cristal. L'analyseur est croisé avec le polariseur).

Le schéma de cette expérience a été représenté sur la figure 27. Le faisceau, issu d'un laser continu à argon accordé sur une longueur d'onde λ_p ($\lambda_p = 4880 \text{ \AA}$ par exemple), est modulé à une fréquence de 625 Hz par un modulateur mécanique ; il est ensuite polarisé dans la direction de polarisation extraordinaire du cristal, au moyen d'un polariseur de Glan. Un analyseur de Glan, placé à la sortie du cristal, croisé avec la direction du polariseur, laisse passer la radiation de longueur d'onde λ_i . La puissance P_i de cette radiation est très faible devant la puissance P_p de la radiation de longueur d'onde λ_p ($P_i \approx 10^{-10} P_p$ [35]). Un spectromètre de focale 1.5 m et de pouvoir de résolution $R_0 = 150000$ reçoit le faisceau incident, ce qui permet, d'une part, de séparer la radiation λ_i de la radiation λ_p et, d'autre part, de mesurer la valeur de λ_i avec une précision estimée à 1 $\text{\AA}$.

La température T est repérée avec une précision de l'ordre du 1/20°C à l'aide du thermocouple TC_1 représenté sur la figure 16.

Nous avons, ainsi, constaté un écart systématique entre les valeurs expérimentales T_{exp} et théoriques $T_{\text{théo}}$ (relation (32)) de la température T . Cet écart varie entre 25°C et 32°C lorsque la température T du four est abaissée de 425°C à 200°C ($T_{\text{exp}} < T_{\text{théo}}$). Nous avons utilisé les raies suivantes du laser à argon : ($\lambda = 5145 \text{ \AA}$, $\lambda = 5070 \text{ \AA}$, $\lambda = 4965 \text{ \AA}$, $\lambda = 4880 \text{ \AA}$) et nous avons interpolé et extrapolé les résultats des mesures pour calibrer les courbes représentées sur les figures 4 et 14.

APPENDICE II

(CHAPITRE V)

Transmission non-linéaire du cristal de LiNbO_3 : Mise en évidence expérimentale.

Nous avons représenté sur la figure 28 le schéma du montage que nous avons utilisé pour mettre en évidence expérimentalement la transmission non-linéaire du cristal de LiNbO_3 . Le faisceau, en provenance du laser à colorant (accordé sur une longueur d'onde λ), traverse un polariseur mobile G_1 , puis un polariseur fixe G_2 laissant passer une direction de polarisation parallèle à la direction de polarisation extraordinaire du cristal. Une lame mince L_1 très légèrement inclinée sur l'axe ($i \simeq 10^\circ$) prélève une partie du faisceau qui pénètre dans le cristal pour le diriger sur un détecteur D_1 . Ce détecteur permet, ainsi, de suivre l'évolution de l'énergie envoyée dans le cristal lorsque nous faisons tourner la direction de polarisation que laisse passer G_1 . La lentille O_1 fait une image de rayon W_0 ($W_0 \simeq 100\mu$) au centre du cristal. La lame L_2 parallèle à L_1 prélève une partie du faisceau de sortie qui est alors focalisée sur le détecteur pyroélectrique D_2 . La linéarité de cette chaîne de détection a été vérifiée avant chaque expérience (pour toutes les longueurs d'onde λ étudiées), en faisant varier l'énergie incidente E_e par rotation de G_1 , le cristal étant placé en dehors du faisceau. Le cristal est ensuite remis sur le trajet du faisceau et la courbe de transmission $T = \frac{E_s}{E_e}$ peut être tracée en fonction de E_e (E_s désigne l'énergie à la sortie du cristal).

Nous avons représenté sur la figure 29 des courbes typiques de transmission du cristal relevées pour quelques valeurs significatives de λ . La non-linéarité de la transmission est très apparente pour la série de longueurs d'ondes $\lambda = \{4900 \text{ Å}, 4709 \text{ Å}, 4591 \text{ Å}, 4066 \text{ Å}\}$ alors qu'elle n'apparaît pas pour $\lambda = 5768 \text{ Å}$ et $\lambda = 5065 \text{ Å}$.

Il est en fait difficile d'interpréter quantitativement

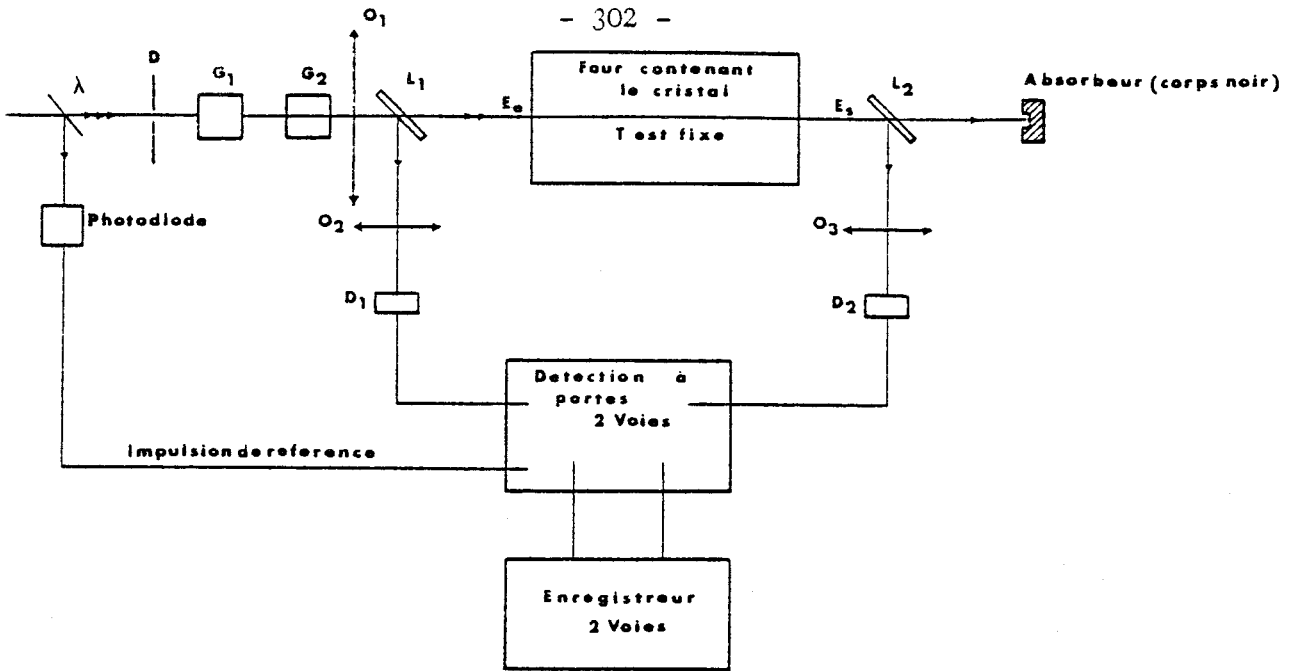
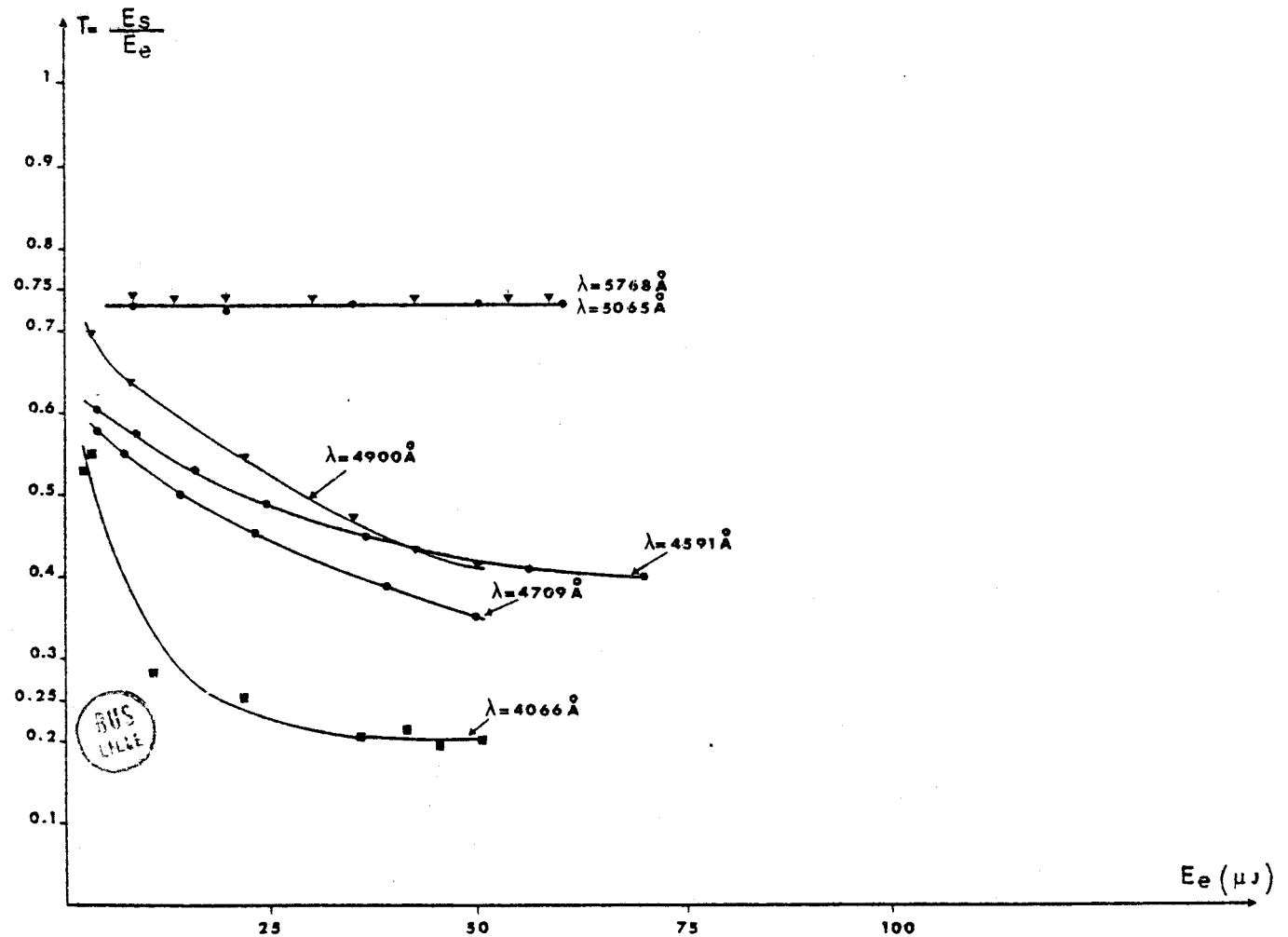


FIGURE 28 : schéma de principe du montage permettant la mise en évidence expérimentale d'une transmission non linéaire du cristal de LiNbO_3 .

FIGURE 29 : transmission du cristal de LiNbO_3 pour différentes valeurs de la longueur d'onde de pompe.



les résultats de cette expérience à cause des nombreuses sources d'erreurs qui peuvent survenir au cours de la mesure de l'éclairement du cristal. Rappelons que l'incertitude sur la valeur du rayon du spot W_0 peut atteindre 10 % (en l'absence du cristal). L'incertitude sur la mesure de l'énergie du laser est de l'ordre de 20 % à une longueur d'onde donnée. D'autre part, la géométrie du faisceau incident peut se trouver modifiée à l'intérieur du cristal par des échauffements locaux provoqués par l'absorption non-linéaire [37] .

En conclusion, les courbes de la figure 29 mettent clairement en évidence la transmission non-linéaire du cristal pour des longueurs d'onde inférieures à 5000 Å° (l'éclairement du cristal varie entre $\approx 2 \times 10^6$ W/cm² et $\approx 4.5 \times 10^7$ W/cm²). Elles doivent cependant être utilisées avec prudence pour d'éventuelles déterminations numériques des coefficients d'absorption, en raison de l'incertitude importante attachée à la détermination expérimentale de l'éclairement du cristal.

(CHAPITRE V)

Méthode de repérage et de stabilisation de la température par un procédé optique basé sur la variation de biréfringence du cristal avec la température.

I. Introduction.

Comme nous l'avons montré dans la section IV de ce chapitre, le résultat d'une expérience de différence de fréquences est tributaire de la stabilité thermique du cristal de LiNbO_3 . Dans le four réalisé au laboratoire, la température locale de l'environnement du cristal est stabilisée par un dispositif basé sur les informations électriques issues d'une résistance au platine et de deux thermocouples ; il se produit des dérives à long terme et la fréquence de l'émission infrarouge ne peut pas être conservée très longtemps (3 ou 4 heures) à sa valeur initiale sans modifier les fréquences des lasers visibles pour retrouver les conditions d'accord des vitesses de phase. Ces modifications de fréquences peuvent être particulièrement gênantes puisqu'elles s'accompagnent toujours d'une variation de l'intensité de l'émission infrarouge au cours du réglage. Nous nous proposons donc, dans cet appendice, de décrire une méthode originale pour repérer et stabiliser la température moyenne du cristal. Les premiers résultats obtenus par cette nouvelle méthode se révèlent très prometteurs.

II. Principe de la méthode.

Le cristal de LiNbO_3 , anisotrope uniaxe, introduit entre ses deux directions de ligne neutre un déphasage proportionnel à la valeur absolue de la biréfringence $|n_e - n_o|$. Ainsi, une lumière initialement polarisée rectilignement à l'entrée du cristal est en général polarisée rectilignement à l'entrée du cristal est en général polarisé elliptiquement à la sortie de celui-ci. Les indices extraordinaire n_e et ordinaire n_o sont des fonctions très différentes

de la température comme le montre la figure 3; tout écart thermique se traduit par une variation de biréfringence et donc par un changement d'ellipticité. La mesure de l'ellipticité par une méthode classique [38] permet donc un repérage de la température à laquelle se trouve porté le cristal.

Le calcul numérique de la variation de la biréfringence optique en fonction de T peut être effectué à différentes températures T à l'aide des relations (32).

$$(86) \quad \frac{\partial}{\partial T} |n_e - n_o| = 6.4 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1} \quad T = 473 \text{ K}$$

$$\frac{\partial}{\partial T} |n_e - n_o| = 9.1 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1} \quad T = 673 \text{ K}$$

Une variation de la température moyenne du cristal ($L = 5 \text{ cm}$) de 1K autour de 473K se traduit donc par une variation de déphasage optique égale à 10π (radians). (Nous avons effectué ce calcul pour la longueur d'onde $6328 \text{ \AA}$ du laser He-Ne en négligeant l'influence de la dilatation thermique du cristal).

Ces valeurs numériques montrent donc que la stabilisation thermique du cristal est réalisable si nous utilisons un signal d'erreur créé à partir des variations d'ellipticité.

III. Réalisation de la méthode.

L'asservissement thermique par la méthode optique se compose de deux parties complémentaires.

Première partie : asservissement par thermistance.

Le dispositif décrit dans la section VIII de ce chapitre n'a pas été modifié et constitue la première partie de l'asservissement, indispensable au bon fonctionnement de la méthode optique.

Les gradients thermiques sont minimisés et leur effet moyen se traduit par une "longueur utile" de cristal de l'ordre de 1 cm (voir section VIII B de ce chapitre).

Deuxième partie : méthode optique.

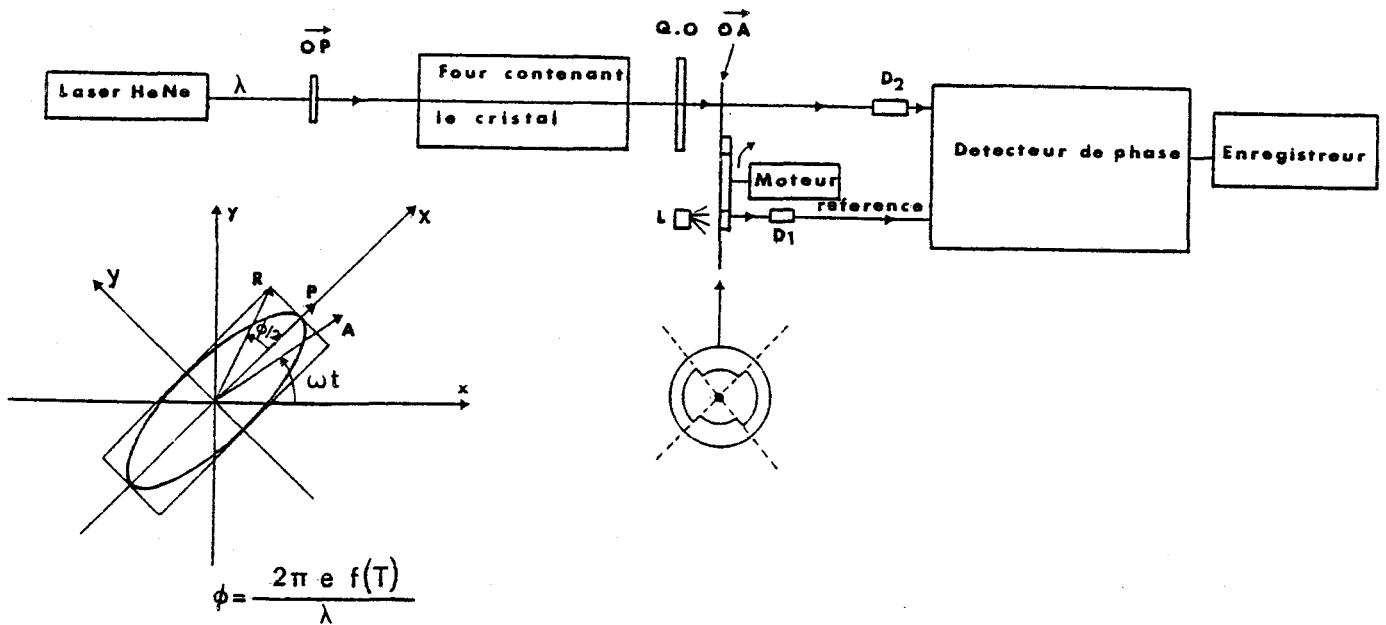


FIGURE 30 : mesure de la stabilité thermique du cristal de LiNbO_3 par une méthode optique.

Le schéma de la méthode optique de repérage de la stabilité de la température du cristal est représenté sur la figure 30. Un laser He-Ne délivre une radiation monochromatique ($6328 \text{ \AA}$) continue polarisée par un polariseur rectiligne $\vec{OP}$ à 45° des lignes neutres du cristal. La mesure de l'ellipticité de la vibration elliptique à la sortie du cristal est réalisée à l'aide d'une lame quart d'onde (dont une ligne neutre est parallèle à la direction de $\vec{OP}$) suivie d'un analyseur $\vec{OA}$ tournant sur lui-même à une vitesse égale à 12.5 tours/sec. (figure 30). Il en résulte un signal alternatif de fré-

quence 25 Hz dont la phase varie avec la température par rapport à celle d'un signal de référence (de même fréquence) créé à l'aide du disque support de l'analyseur. Un détecteur de phase analyse le déphasage entre les deux signaux alternatifs et délivre un signal continu Σ de la forme.

$$(87) \quad \Sigma = \Sigma_0 \sin\left(\frac{2\pi T}{\theta_1} + \phi_1\right)$$

Dans la relation (87), T désigne la température moyenne du cristal et θ_1 la période en température de la fonction sinus dont la valeur se situe entre 0.14°C et 0.20°C (suivant la valeur de T) ; ϕ_1 caractérise une phase réglable que nous pouvons ajouter électroniquement au déphasage $\frac{2\pi T}{\theta_1}$ entre les deux signaux alternatifs.

Le signal Σ est impropre à commander directement un dispositif d'asservissement puisqu'il peut changer de signe en fonction de la valeur de T . Il est donc nécessaire de procéder de la façon suivante : en ajoutant électroniquement une tension continue de valeur Σ_0 au signal Σ , l'expression de ce dernier se transforme

$$(88) \quad \Sigma' = \Sigma + \Sigma_0 = \Sigma_0 \left(1 + \sin\left(2\pi \frac{T}{\theta_1} + \phi_1\right)\right)$$

Pour stabiliser la température à une valeur donnée, il suffit de régler ϕ_1 de telle sorte que Σ' varie autour de Σ_0 . Toute fluctuation de température crée alors un signal d'erreur $\Sigma' - \Sigma_0$. A partir de ce signal d'erreur, il devient possible de réaliser un asservissement proportionnel à l'écart $\Sigma' - \Sigma_0$.

Nous avons réalisé cet asservissement en commandant la puissance de chauffage du courant d'oxygène envoyé sur le cristal. Avec une puissance maximale de 2W pour un signal d'erreur de valeur Σ_0 , nous avons obtenu une stabilisation de la température moyenne à mieux que 0.01°C pendant toute la durée du test (24 heures).

IV. Discussion de la méthode et applications :

A notre connaissance, cette nouvelle méthode ne comporte

qu'un inconvénient : si elle permet de stabiliser très précisément la température moyenne du cristal, elle ne permet pas cependant de détecter les variations locales de température si ces variations ont une valeur moyenne nulle. La méthode de thermométrie optique ne fournit donc aucun renseignement sur les gradients thermiques qui existent dans le cristal. Ce fait est, bien entendu, regrettable, puisque, comme nous l'avons montré, l'intensité de l'émission infrarouge dépend beaucoup de l'uniformité de la température du cristal.

Quoi qu'il en soit, la méthode présente un avantage de principe très important puisque c'est la température moyenne du cristal lui-même et non celle de son environnement qui se trouve repérée. Nous avons, ainsi, constaté que la stabilité thermique est améliorée pour l'instant par un facteur dix lorsque l'asservissement optique est en fonctionnement.

Nous envisageons donc d'appliquer cette méthode pour stabiliser la température (et donc la fréquence infrarouge) du cristal utilisé dans l'expérience de différence de fréquences dès que nous disposerons des lames séparatrices nécessaires au mélange des faisceaux pompe, "idler" et "faisceau d'asservissement".

Des essais préliminaires nous ont, d'autre part, montré que cette méthode pouvait, en raison de sa sensibilité, être utilisée avec succès pour déceler l'élévation thermique provoquée dans le cristal par l'absorption partielle d'un faisceau laser (absorption non linéaire).

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE V

- [1] F. ZERNIKE and J.E. MIDWINTER, Applied Non Linear Optics, (John WILEY, Editor, New-York (1973)).
- [2] G.D. BOYD and D.A. KLEINMAN, J. of Appl. Phys. 39, 3597 (1968).
- [3] R.L. AGGARWAL and B. LAX, in Non linear infrared generation Ed. by Y-R SHEN (Springer-Verlag Berlin (1977)).
- [4] D.A. KLEINMAN, Phys. Rev. 126, 1977 (1962).
- [5] J.E. MIDWINTER and J. WARNER, Brit. J. Appl. Phys., 16, 1135 (1965).
- [6] R. BAUMGARTNER and R.L. BYER, I.E.E.E. QE 15, 6, 432 (1979).
- [7] R.L. BYER, in Treatise in Quantum Electronics, Vol. I, part B, edited by H. RABIN and C.L. TANG (Academic Press, New York (1975)).
- [8] R.L. BYER and R.L. HERBST, in Non linear infrared generation, Ed. by Y-R. SHEN (Springer - Verlag Berlin (1977)).
- [9] V.V. ARSEN'EV, V.S. DNEPROVSKIĬ, A.N. KLYSHKO and A.N. PENIN, Soviet Physics J.E.T.P., 29, 413 (1969).
- [10] S.J. BROSNAN and R.L. BYER, I.E.E.E., J. of Q.E., QE 16, 415 (1979).
- [11] A. ASHKIN, G.D. BOYD, J.M. DZIEDZIC, R.G. SMITH, A.A. BALLMAN, J.J. LEVINSTEIN and K. NASSAU, Appl. Phys. Letters 9, 72, (1966).
- [12] R.L. HERBST, R.N. FLEMING and R.L. BYER, Appl. Phys. Letters 25, 250 (1974).
- [13] M.V. HOB DEN and J. WARNER, Phys. Lett. 22, 243 (1966)
- [14] J.A. GIORDMAINE, Proc. Intern. School of Physics ENRICO FERMI, Course XIII Quantum Optics, Edited by R.J. GLAUBER, Academic Press, New York (1969).
- [15] J.F. NYE, Physical properties of Crystals (Oxford (1960)).
- [16] J.E. MIDWINTER, J. Appl. Phys. 39, 3033 (1968).
- [17] R.L. BYER, J.F. YOUNG and R.S. FEIGELSON, J. Appl. Phys. 41, 2320 (1970).
- [18] [18a] S.A. AKHMANOV, A.S. CHIRKIN, K.N. DRABOVICH, A.I. KOVRYGIN, R.V. KHOKHLOV and A.P. SUKHORUKOV, I.E.E.E., QE 10, 598 (1968).

- [18] [18b] S.A. AKHMANOV, A.I. KOVRYGIN, A.P. SUKHORUKOV in Treatise in Quantum Electronics, Vol. I, part B (Edited by H. RABIN and C.L. TANG (Academic Press, New-York (1975))).
- [19] M.F. BECKER, O.J. KUIZENGA, D.J. PHILLION and A.E. SIEGMAN, J. of Appl. Phys. 45, 3996 (1974).
- [20] C.A. MOORE and L.S. GOLDBERG, Opt. Comm., 16, 21 (1976).
- [21] V.L. STRIZHEVSKII, Opt. Spectrosc. 20, 287 (1966).
- [22] J. STERN, J. DE BARBEYRAC et R. POGGI., Méthodes pratiques d'études des fonctions aléatoires DUNOD éditeur (1967).
- [23] J.A. ARMSTRONG, N. BLOEMBERGEN, J. DUCUING and P.S. PERSHAN, Phys. Rev. Vol. 127, 1918 (1962).
- [24] P. BERNAGE, P. NIAY et R. HOUDART, Colloque Tours (1979).
- [25] L.M. MILNE - THOMSON in Handbook of Mathematical functions Edited by M. ABRAMOWITZ and I.A. STEGUN, Dover publications New York.
- [26] R.J. SEYMOUR and M.M. CHOY, Opt. Comm. 20, 101 (1977).
- [27] J.R. MORRIS and Y.R. SHEN, Phys. Rev. A 15, 1143 (1977).
- [28] J. LEMAIRE, Cours D.E.A. Lille.
- [29] C.D. DECKER, Phil. Diss., RICE UNIVERSITY (1974).
- [30] D.C. HANNA, R.C. SMITH and C.R. STANLEY, Opt. Comm. 4, 300 (1971).
- [31] M.T.O. Métallisation et traitements Optiques ; 11 Rue Ampère MASSY.
- [32] P. BERNAGE et P. NIAY, Demande de Brevêt déposée auprès de l'A.N.V.A.R. (Janvier 1980).
- [33] A.R.H. COLE,
Tables of Wavenumbers for the calibration of infrared spectromètres,
I.U.P.A.C., Pergamon Press (1976).

P. NIAY, P. BERNAGE and G. GUELACHVILI,
Catalogue des spectres de vibration - rotation des Molécules HX,
DX dans leur état fondamental électronique, colloque Tours (1979).
- [34] L.B. KREUZER, J. Appl. Phys. 42, 2934 (1971).
- [35] A.S. PINE, J.O.S.A., 64, 1683 (1974).
- [36] R.L. BYER and S.E. HARRIS, Phys. Rev. 168, 1064 (1968).

- [37] S.A. AKHMANOV, R.V. KHOKHLOV and A.P. SUKHORUKOV, in Laser Handbook
Editeurs F.T. ARECCHI and E.O. SCHULTZ - DUBOIS, Amsterdam (1972).
- [38] G. BRUHAT, Cours de Physique générale : optique, Masson Editeur,
Paris (1965).

~~XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX~~

CREATION D'UNE RADIATION COHERENTE INFRAROUGE PAR CONVERSION RAMAN DE FREQUENCE DANS DES VAPEURS METAL- LIQUES ALCALINES.

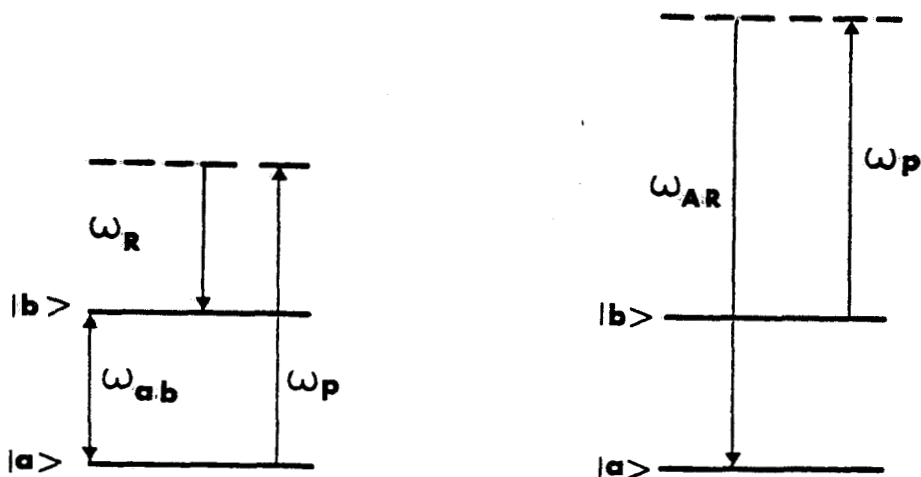
1. Introduction : notions générales et position du problème.

Nous nous proposons de présenter les résultats des expériences que nous avons effectuées dans des vapeurs métalliques alcalines afin de créer des radiations infrarouges accordables par conversion Raman Stokes stimulée de fréquence.

Avant de passer en revue les questions que nous avons examinées dans les différents paragraphes de ce chapitre, nous exposons le principe d'une expérience de conversion Raman stimulée, puis nous expliquons le point de vue auquel nous nous sommes placés pour réaliser le travail présenté dans ce chapitre.

a) Principe d'une expérience de conversion Raman stimulée.

Dans le spectre de la lumière diffusée par un milieu homogène éclairé à l'aide d'une source (faisceau pompe) de pulsation ω_p , apparaissent généralement des raies de pulsations $\omega_R = \omega_p - \omega_{ab}$ (diffusion Raman Stokes) et $\omega_{AR} = \omega_p + \omega_{ab}$ (diffusion Raman anti-Stokes). Les pulsations ω_{ab} , caractéristiques du milieu, représentent les pulsations des transitions "actives" en Raman.



Dans le processus élémentaire de diffusion Stokes, le faisceau pompe perd un quantum $\hbar\omega_p$ qui se convertit en un quantum $\hbar\omega_R$ et en un quantum $\hbar\omega_{ab}$ qui participe à l'excitation du milieu. Le milieu Raman est, dans le cas de nos expériences, constitué par des vapeurs alcalines et la transition de pulsation ω_{ab} correspond à une transition entre deux états électroniques $|a\rangle$ et $|b\rangle$. Si le système se trouve préalablement dans un état $|b\rangle$, il peut effectuer une transition vers l'état fondamental $|a\rangle$ en diffusant une radiation de pulsation ω_{AR} supérieure à la pulsation ω_p de la radiation incidente.

Une description quantique de ces deux processus de diffusion inélastique permet de montrer que, sous certaines conditions, l'effet Raman spontané (qui correspond aux processus élémentaires que nous venons de décrire) peut devenir négligeable devant l'effet Raman stimulé : si l'intensité du champ pompe est suffisamment importante pour que le nombre de photons Stokes (ou anti-Stokes) contenus dans chaque mode électromagnétique de pulsation ω_R soit très grand [1], l'effet Raman stimulé devient prédominant devant l'effet Raman spontané. La croissance de l'onde Stokes se fait, alors, de façon exponentielle (en absence de saturation) ; son étendue géométrique et sa puissance peuvent devenir comparables à celles du faisceau excitateur.

Un modèle théorique couramment adopté [1] pour décrire l'effet Raman stimulé consiste à représenter l'interaction entre les champs de façon classique : cette interaction donne naissance à des termes de polarisation non-linéaire qui, lorsqu'ils sont introduits comme termes de source dans l'équation de propagation déduite des équations de Maxwell, permettent de rendre compte de la croissance de l'onde cohérente Stokes (ou anti-Stokes) au détriment de l'onde de pompe. Le développement des termes de polarisation non-linéaire en fonction de l'amplitude des champs peut être représenté par une fonction cubique [1] et l'effet Raman stimulé est alors interprété comme un cas particulier d'interaction paramétrique à quatre ondes.

Nous avons représenté, sur la figure 1, le schéma de principe d'une interaction paramétrique Stokes. Considérons l'interaction locale de deux ondes planes monochromatiques de pulsation ω_p et de phase ϕ_p avec

une troisième onde plane monochromatique de pulsation ω_R et de phase ϕ_R . En raison de la non-linéarité du milieu le battement des trois champs conduit, en particulier, à l'apparition d'une onde de polarisation non-linéaire de pulsation ω_R et de phase $\phi_R - \frac{\pi}{2}$. L'interférence entre cette onde de polarisation et le champ $E(\omega_R, \phi_R)$ est constructive pour le champ Stokes (voir chapitre V). Les champs $E(\omega_R, \phi_R)$, $E(\omega_R, \phi_R)$ et $E(\omega_p, \phi_p)$ engendrent une polarisation non-linéaire de pulsation ω_p et de phase $\phi_p + \frac{\pi}{2}$. L'interférence entre cette polarisation et le champ $E(\omega_p, \phi_p)$ est destructive pour le champ qui s'atténue au cours du temps. Ce schéma simplifié montre que la croissance de l'onde cohérente Stokes est réalisée sans qu'une relation entre les phases locales ϕ_R et ϕ_p soit imposée. Le processus d'amplification se poursuit donc sur toute la longueur d'interaction du milieu non-linéaire et il n'y a pas lieu de faire intervenir une condition d'adaptation des vitesses de phase analogue à celle introduite dans le chapitre V. La croissance d'une onde Raman stimulée anti-Stokes implique, par contre, qu'une condition de ce type soit réalisée [1].

b) Position du problème.

Dans les expériences que nous avons réalisées, l'onde excitatrice (pulsation ω_p) est constituée par une onde progressive en provenance d'un laser pulsé accordable, focalisée dans des vapeurs alcalines de potassium ou de rubidium ou de césium. Le schéma simplifié des niveaux d'énergie de ces trois atomes est représenté sur la figure 2.

Le laser de pompe, accordé au voisinage de la transition de résonance $NS \rightarrow (N+1)P$ donne naissance à deux ondes Raman Stokes progressives (S.E.R.S.***) de fréquence accordable ω_R , par une transition vers le

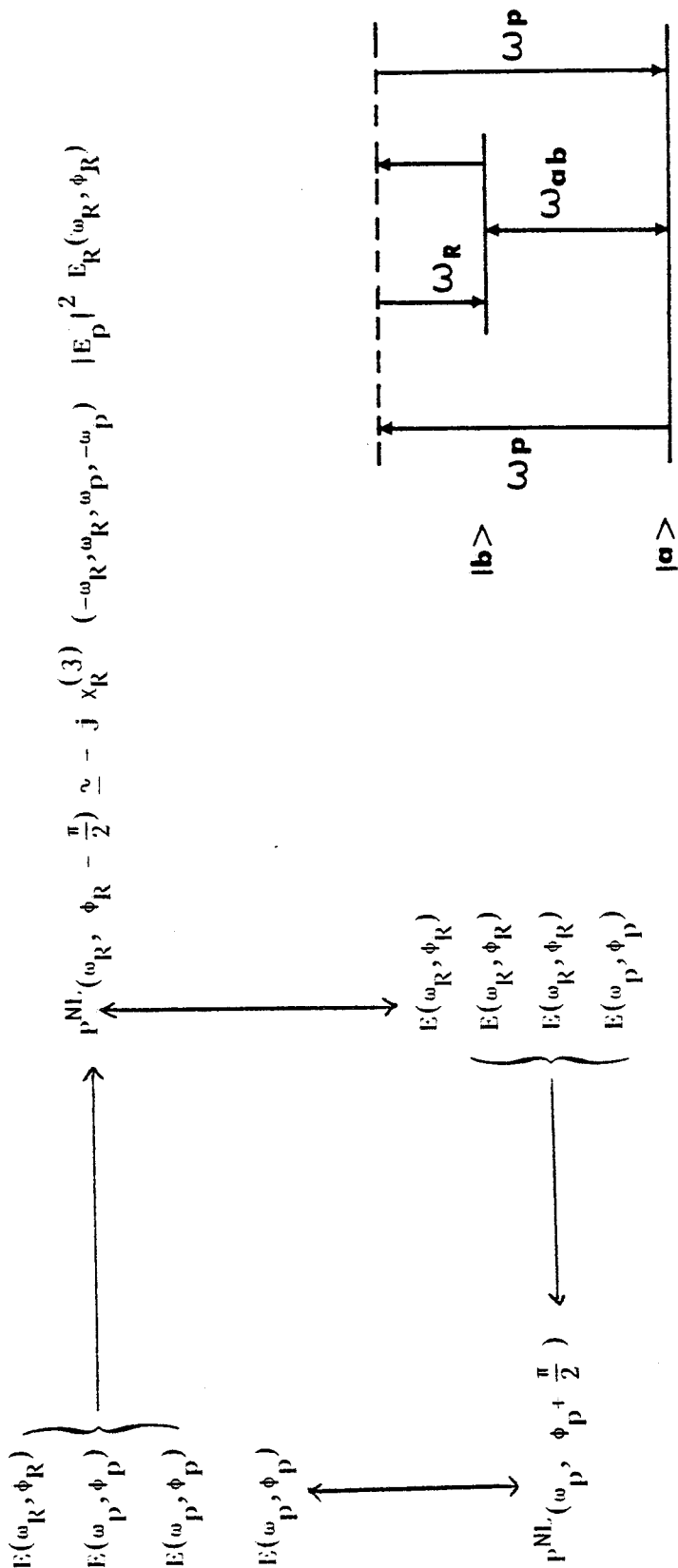
* Nous supposons que les pulsations des radiations monochromatiques vérifient la relation $\omega_R = \omega_p - \omega_{ab}$; dans ce cas la susceptibilité non-linéaire $j \chi_R^{(3)}$ est purement imaginaire et les termes de polarisation P^{NL} prennent les formes données sur la figure 1 [1].

** S.E.R.S. désigne le sigle de "stimulated electronic Raman scattering" et A.S.E. celui de "amplified spontaneous emission".

FIGURE 1

Schéma de principe d'une interaction paramétrique entre quatre ondes planes

monochromatiques : croissance de l'onde Stokes et décroissance de l'onde pompe.



$$P^{NL}(\omega_p, \phi_p + \frac{\pi}{2}) \sim -j \chi_R^{(3)} (-\omega_R, \omega_R, \omega_p, -\omega_p) |E_R|^2 E_p(\omega_p, \phi_p) \text{ (d'après réf [1])}$$

niveau Raman final $(N+1)S$. Ces deux émissions stimulées infrarouges, colinéaires avec la radiation visible, se propagent dans des sens opposés et sont notées respectivement onde aller et onde retour. Dans les cas particuliers du potassium et du rubidium, nous avons mis en évidence un deuxième effet Raman mettant en jeu un niveau terminal $(N-1)D$ (figure 2). Les effets Raman s'accompagnent d'une cascade d'émissions stimulées à fréquence fixe (A.S.E.) qui partent des niveaux $(N+1)P$ pour aboutir aux niveaux $(N+1)S$ et $(N-1)D$ puis aux niveaux NP .

L'interprétation des mécanismes physiques à l'origine de ces différentes émissions (S.E.R.S. et A.S.E.) est compliquée : il faudrait avant toute étude théorique examiner la dynamique temporelle de l'ensemble du système puisque les effets Raman et toutes les émissions A.S.E. ne sont probablement pas simultanés. Une fois les phénomènes physiques séparés par ordre d'importance, il faudrait tenir compte, dans un traitement théorique complet, d'éventuelles absorptions des radiations visibles et infrarouges par des molécules dimères* et excimères, ces absorptions pouvant être suivies de dissociations laissant les atomes alcalins dans un état électronique excité.

Nous n'aborderons pas ici ce type de problème : nous présentons dans ce chapitre les résultats des expériences que nous avons effectuées dans le laboratoire afin de définir les caractéristiques des émissions infrarouges accordables. Toutefois, pour justifier le choix de certains paramètres expérimentaux, nous rappelons dans le paragraphe II les principaux résultats établis par D.COTTER et al dans le cadre d'un modèle très simplifié où l'effet Raman Stokes est étudié isolément selon une théorie classique [2] [3]. Nous présentons dans la section III les résultats expérimentaux que nous avons obtenus avec les trois métaux alcalins en insistant plus particulièrement sur les expériences réalisées avec le potassium et le rubidium, puisque, comme nous l'avons signalé dans le chapitre III,

* Comme le montre la figure 3, les molécules dimères coexistent avec les atomes dans les vapeurs alcalines saturantes.

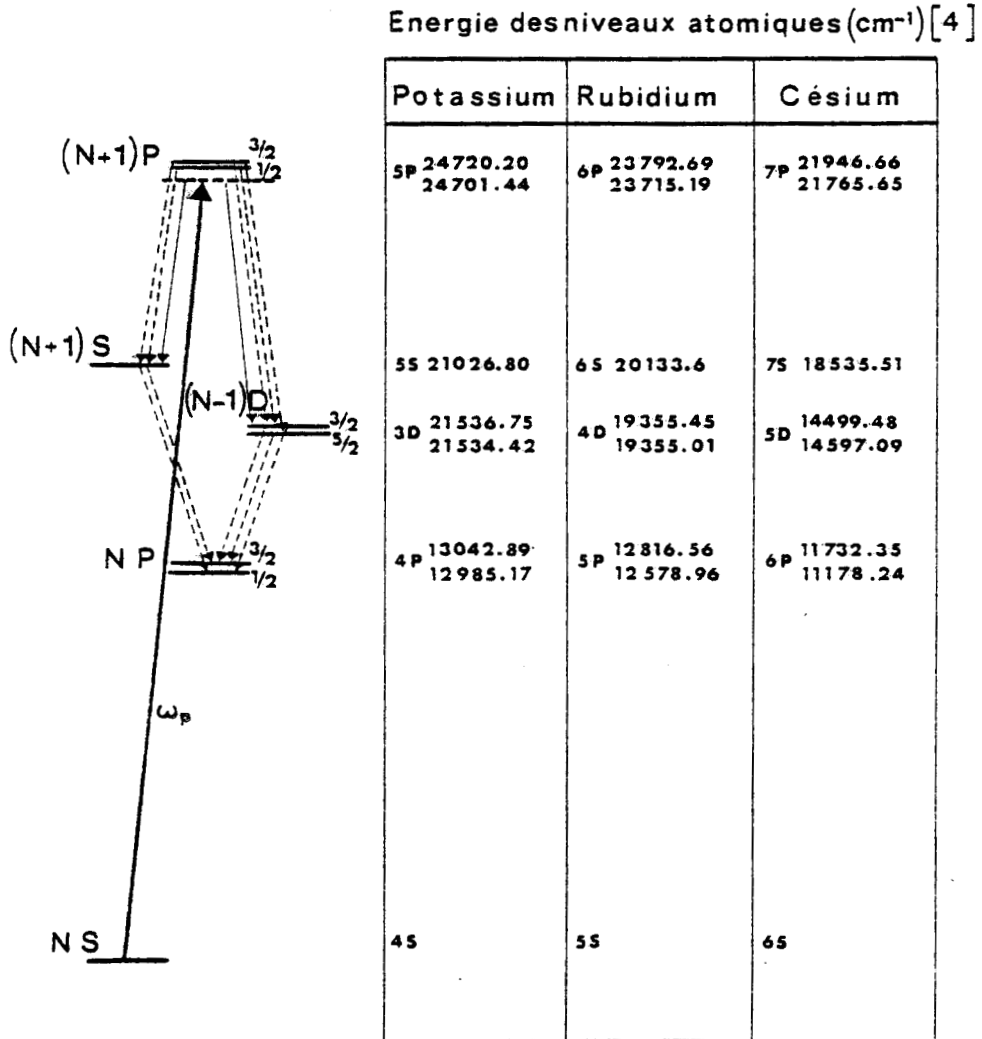


FIGURE 2 : schéma simplifié des niveaux d'énergie des trois atomes alcalins utilisés dans nos expériences (potassium, rubidium, césium); ω_p désigne la pulsation de la radiation de pompe.

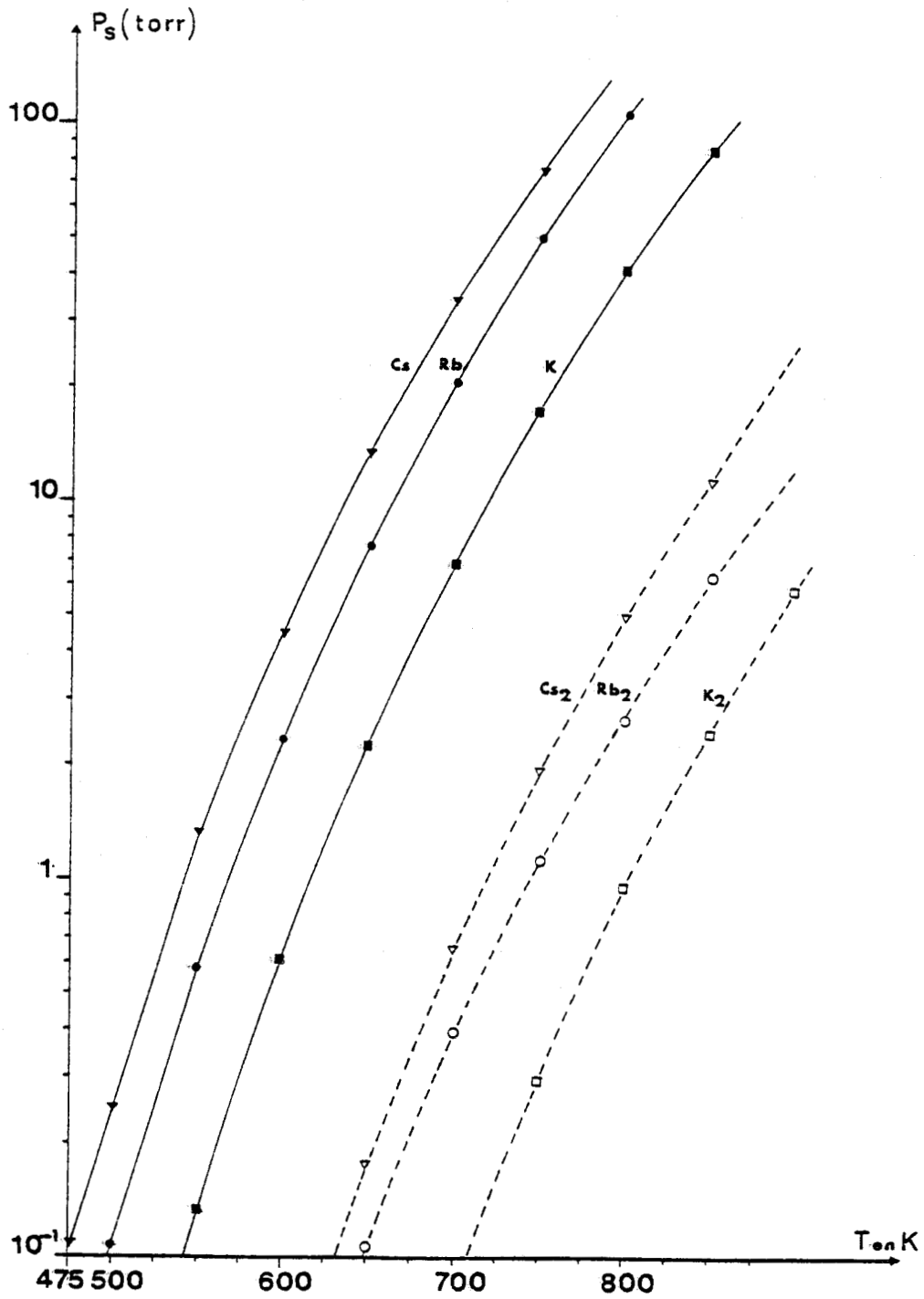


FIGURE 3 : pression de vapeur saturante des molécules et atomes alcalins (césium, rubidium et potassium) en fonction de la température.



leurs émissions Raman se situent dans la région spectrale infrarouge où le cristal de LiNbO_3 présente une absorption importante (notons que la plupart des résultats que nous avons obtenus au cours de nos expériences avec le rubidium font l'objet d'une publication que nous reproduisons dans l'appendice II de ce chapitre). Nous effectuons dans la section IV une comparaison entre la technique de production d'une émission infrarouge par différence de fréquences et par effet Raman stimulé dans des vapeurs alcalines. Dans la section V, nous étudions, à l'aide d'exemples numériques, les possibilités qu'offrent ces deux sources infrarouges pour réaliser des expériences de pompage optique.

II. Influence de la structure gaussienne de l'onde de pompe et description des principaux phénomènes de saturation.

Nous regroupons dans ce paragraphe les principaux résultats obtenus par D.COTTER et al [2] [3] et nous en déduisons quelques conséquences pratiques.

a) Effet de la propagation d'une onde de pompe monochromatique à structure gaussienne dans un milieu actif en Raman : focalisation par le gain.

α) Equation générale de propagation de l'onde Raman.

D'un point de vue semi-classique, l'effet Raman Stokes stimulé peut être interprété comme une interaction non-linéaire d'ordre trois entre un champ pompe intense et un champ Raman de pulsations respectives ω_p et ω_R . Les composantes de Fourier de ces champs sont définies par les équations (3) du chapitre V. L'amplitude de la polarisation non-linéaire à la fréquence Raman se met sous la forme (1) [5]

$$(1) \quad P_R^{NL}(z) = \epsilon_0 K \chi^{(3)}(-\omega_R, \omega_R, \omega_p, -\omega_p) E_p(z) E_p^*(z) E_R(z)$$

L'expression (1) constitue l'équation de définition de la susceptibilité non-linéaire (en m^2V^{-2} dans le système M.K.S.A.) pour une onde de pompe polarisée rectilignement se propageant suivant la direction Oz [5]

K désigne un facteur numérique qui tient compte des facteurs $\frac{1}{2}$ dans la définition des composantes de Fourier des champs et des différentes combinaisons de fréquences à l'origine de l'effet Raman [5].

$$(2) \quad K = \frac{3}{2}$$

La relation (1) peut servir à calculer le terme de source qui doit être introduit dans les équations de Maxwell, ce qui conduit à l'équation (3) [2].

$$(3) \quad \nabla^2 E_R + k_R^2 E_R + \mu_0 \omega_R^2 P_R^{NL} = 0$$

$\chi^{(3)}$ se met sous la forme (4) [6]

$$(4) \quad \chi^{(3)} = \frac{N}{6\hbar^3 \epsilon_0 (\omega_{(N+1)S} - NS + \omega_R - \omega_p + j\Gamma)} \left| \overline{M_{SERS}} \right|^2$$

Dans l'expression (4) N désigne le nombre d'atomes par unité de volume et Γ un terme d'amortissement phénoménologique égal, par exemple, à la largeur spectrale de la raie laser de pompe [7]. L'expression analytique de la quantité $\left| \overline{M_{SERS}} \right|^2$ a été calculée par M.A.YURATICH et D.C.HANNA [5] pour différents types de transitions Raman en absence de saturation ; dans l'appendice I nous montrons la forme qu'il convient de donner au développement de (4) dans le cas particulier de nos expériences où le niveau relais $(N+1)P$ de la transition Raman est dédoublé par couplage spin-orbite.

b) Cas particulier d'une onde de pompe à structure gaussienne.

Si le champ de pompe de longueur d'onde λ_p se propage suivant le mode gaussien fondamental sans avoir été trop focalisé dans le milieu non linéaire ($b_p = \frac{2\pi}{\lambda_p} W_p^2$; $L/b_p \ll 1$), nous pouvons émettre l'hypothèse avec [2] que le rayon W_p du spot laser de pompe reste constant sur toute la longueur L de la colonne de vapeur.

$$(5) \quad |E_p(z)| = |A_{po}| e^{-r^2/W_p^2} ; \quad \frac{\partial W_p}{\partial z} = 0$$

$$E_R(z) = \alpha_R e^{j k_R z}$$

Si nous ne retenons que les termes résonnants de la susceptibilité $\chi^{(3)}$, cette dernière prend la forme (6) [1] [2]

$$(6) \quad \chi^{(3)} = -j \chi_R \quad \text{où } \chi_R \text{ désigne un nombre réel.}$$

Nous introduisons les relations (5) et (6) dans l'équation (3) en supposant que l'interaction est assez faible pour que la puissance pompe reste pratiquement constante au cours de la propagation dans le milieu (absence de saturation). L'équation (3) se transforme en (7) [2]

$$(7) \quad \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial \alpha_R}{\partial r} \right) + 2j k_R \frac{\partial \alpha_R}{\partial z} - j k_R G_0 e^{-2r^2/W_p^2} \alpha_R = 0$$

$$(8) \quad G_0 = \frac{3}{2} \frac{\chi_R |A_{po}|^2 \omega_R^2}{k_R c^2}, \quad G = G_0 e^{-2r^2/W_p^2}$$

D.COTTER et al ont déterminé une forme (10) de la solution de l'équation (7) après avoir adopté une approximation parabolique (9) pour le profil transversal du gain G [2]

$$(9) \quad G \approx G_0 \left(1 - \frac{2r^2}{W_p^2} \right) \quad r \ll W_p$$

$$(10) \quad \alpha_R = A_R e^{j(\phi + \frac{1}{2} Q r^2)}$$

Dans la relation (10) Q désigne une fonction complexe (11) qui se définit à partir du paramètre caractéristique q du faisceau Raman.

$$(11) \quad \frac{Q}{k_R} = \frac{1}{q} = \frac{1}{R_R} - \frac{2j}{k_R W_R^2}$$

Dans l'expression (11), W_R désigne le rayon de la tache de focalisation du faisceau Raman et R_R le rayon de courbure du front d'onde infrarouge. D.COTTER et al ont montré que la solution (10) stationnaire correspondait à la propagation d'un mode adapté [8] dans lequel les paramètres R_R et W_R , constants au cours de la propagation, sont égaux respecti-

vement à R_{Rm} et W_{Rm} .

$$(12) \quad R_{Rm} = \left(\frac{k_R W_p^2}{G_o} \right)^{1/2}$$

$$(W_{Rm})^2 = 2 \left(\frac{W_p^2}{G_o k_R} \right)^{1/2}$$

L'amplitude A_R du faisceau Raman vérifie l'équation différentielle (13) [2]:

$$(13) \quad \frac{1}{A_R} \frac{d A_R}{dz} = G_o/2 - \frac{1}{R_R}$$

Le premier terme du deuxième membre de l'équation (13) correspond à un terme d'amplification de l'onde infrarouge, tandis que le second terme traduit l'influence des pertes par extension du faisceau. Pour une propagation de l'onde Raman dans le mode adapté, l'intégration de (13) conduit à la valeur $A_R(L)$ de l'amplitude du signal infrarouge à la sortie du milieu Raman

$$(14) \quad A_R(L) = A_R(0) \exp \left[\left(\tilde{P}_p - 2 \sqrt{\tilde{P}_p} \right) L / 2k_R W_p^2 \right]$$

$A_R(0)$ désigne l'amplitude du champ lié à la diffusion Raman spontanée et la quantité sans dimension $\tilde{P}_p$ est définie par la relation (15)

$$(15) \quad \tilde{P}_p = G_o k_R W_p^2 = \frac{6 \mu_o \chi_R \omega_p \omega_R^2 P_p}{\pi k_p c^2}$$

Dans l'expression (15), P_p désigne la puissance totale (en Watts) de l'impulsion de pompe. La relation (14) montre que l'amplification de l'onde Raman se produit seulement si la condition $\tilde{P}_p > 2 \sqrt{\tilde{P}_p}$ est vérifiée. Cette condition signifie physiquement que le gain Raman doit être supérieur aux pertes par extension latérale du faisceau ; elle peut se mettre sous la forme (16)

$$(16) \quad \tilde{P}_p > 4$$

A l'évidence, ce seuil fondamental ne doit pas être confondu avec le seuil expérimental. Ce dernier correspond au niveau détectable de la radiation infrarouge Raman et dépend surtout des caractéristiques du détecteur utilisé pour déceler la présence de l'émission infrarouge.

Un certain nombre d'hypothèses simplificatrices peuvent être levées afin d'affiner la description du modèle physique choisi [2]. Nous pouvons nous rapprocher de la réalité expérimentale en supposant, par exemple, que le faisceau pompe est focalisé au milieu de la cellule Raman avec un paramètre confocal b_p ayant comme ordre de grandeur L (nous pouvons faire varier b_p en modifiant les conditions de focalisation). L'équation (14) se transforme alors en une équation (17) [2] :

$$(17) \quad A_R(L) = A_R(0) \exp \left\{ \left[(\tilde{P}_p - 2\sqrt{\tilde{P}_p}) \frac{k_p}{2k_R} \right] \text{Arctg} (L/b_p) \right\}$$

La relation (17) montre que, tant qu'il n'apparaît pas de saturation du processus Raman (ou tout autre processus non-linéaire), il y a intérêt à focaliser le faisceau pompe pour faire croître le gain. Une augmentation de la focalisation (b_p diminue) se traduit, en outre, par une augmentation de l'intensité moyenne du faisceau pompe tant que le quotient L/b_p reste inférieur à $\sqrt{3}$. Pour cette valeur ($L/b_p = \sqrt{3}$) l'intensité moyenne du faisceau pompe est maximale, ce qui favorise la saturation d'éventuelles absorptions de ce faisceau par les molécules dimères* [9]. La recherche d'un optimum de focalisation s'avère donc nécessaire pour chaque situation expérimentale.

* La figure 3 montre que les molécules dimères coexistent de manière non négligeable avec les atomes alcalins pour des pressions de quelques torr.

γ) Influence de l'utilisation d'une cavité résonnante.

D.COTTER et al ont également étudié l'influence (afin d'abaisser la valeur du seuil expérimental) de l'utilisation d'une cavité résonnante formée de deux miroirs plans parallèles [2]. Ils ont tiré les deux conclusions suivantes :

- Si les pertes par diffraction sont importantes, l'emploi d'une cavité résonnante ne procure pas une extension très sensible de la zone spectrale où l'effet Raman peut être détecté. Des résultats expérimentaux préliminaires obtenus dans d'autres laboratoires [3] [9] semblent confirmer cette affirmation. Notons que ces pertes interviennent surtout dans le milieu Raman lorsqu'il est nécessaire de focaliser fortement le faisceau du laser de pompe et lorsque la longueur d'onde Raman est très supérieure à celle du laser visible.

- Si, par contre, la puissance du laser de pompe est très importante, il devient nécessaire de ne pas focaliser le faisceau dans la cellule Raman afin d'éviter les phénomènes de saturation. Une cellule de petite dimension placée dans un oscillateur pourrait, dans ce cas, remplacer avantageusement une cellule de grande dimension utilisée en simple passage [2].

Nous n'avons, pour notre part, fait aucun essai pour tenter de vérifier expérimentalement ces deux assertions.

b) Processus de saturation de l'émission infrarouge.

Les deux principaux processus physiques qui limitent la puissance infrarouge ont été mis clairement en évidence par J.L.CARLSTEN et P.DUNN [10] lors d'une expérience d'effet Raman stimulé réalisée dans des vapeurs de baryum (transition $^1S_0 \rightarrow ^3D_{1,2,3}$) : l'énergie infrarouge (de l'ordre du mJ) suit, dans cette expérience, une évolution différente en fonction de l'énergie E_p du laser de pompe (E_p est de l'ordre de 0.1 J) selon que la valeur de la pression de baryum est grande ou petite.

- A basse pression (0.02 torr), l'énergie infrarouge atteint progressivement un palier (situé vers 1 mJ) pour une valeur de E_p de 50 mJ et n'évolue plus si E_p augmente.

- A plus haute pression (0.2 torr), il apparaît une saturation de l'efficacité* du processus de conversion photonique visible-infrarouge à mesure que l'énergie de pompe augmente. Dans ces conditions, J.L.CARLSTEN et P.DUNN [10] ont constaté qu'une augmentation de la pression (à énergie de pompage constante) n'entraîne aucune augmentation de l'énergie de l'impulsion infrarouge (domaine de pression étudié par ces auteurs : {0.1 torr - 2 torr}).

Les résultats de cette expérience s'interprètent de la façon suivante : à basse pression la conversion Raman dépeuple l'état fondamental d'une manière significative et le nombre d'atomes dans cet état devient insuffisant pour permettre une croissance exponentielle de l'intensité infrarouge selon la loi qui résulte de la relation (14) [3]. A plus haute pression, le dépeuplement de l'état initial ne vient plus limiter fondamentalement l'énergie infrarouge disponible à la sortie du four puisqu'un autre phénomène de saturation, qui résulte de la diminution du nombre de photons dans le faisceau pompe, apparaît dès que le nombre de photons infrarouges devient comparable à celui des photons visibles (rappelons que la loi de croissance exponentielle de l'intensité infrarouge en fonction de z et de I_p (relation (14)) a été établie en supposant que l'intensité de l'onde de pompe reste constante au cours de sa propagation dans le milieu non-linéaire). Dans ce type de saturation, l'efficacité de la conversion photonique demeure constante lorsque l'énergie E_p est augmentée (saturation de l'efficacité photonique).

Bien que notre situation expérimentale soit assez différente de celle décrite par J.L.CARLSTEN et P.DUNN, les deux causes de saturation que nous venons de mentionner limitent fondamentalement l'énergie infrarouge disponible à la sortie du four [3]. Rappelons nos conditions expérimentales dans le cas typique d'une expérience réalisée avec le rubidium : les pressions sont de l'ordre de 10 torr pour des températures voisines de

* L'efficacité photonique du processus Raman peut se définir comme étant égale au quotient du nombre de photons infrarouges par le nombre de photons visibles contenus dans l'impulsion de pompe.

670 K, l'énergie d'une impulsion de pompe atteignant 60 μJ . Le nombre d'atomes contenus, par exemple, dans un volume d'interaction* de $\pi \bar{W}_p^2 L$ est égal à 7.3×10^{15} , tandis que l'impulsion de pompe ne contient à 4200 Å que 1.3×10^{14} photons. Le nombre de photons pompe est donc très inférieur au nombre d'atomes contenus dans ce volume et l'on pourrait s'attendre à ce que seule la saturation de type "haute pression" intervienne dans nos expériences. D.COTTER et D.HANNA [3] affirment cependant que les deux régimes de saturation interviennent dans un cas expérimental très proche du nôtre (cas d'un laser à césium fonctionnant avec une pression et une énergie de pompe maximale voisine respectivement de 10 torr et 140 μJ). Ces auteurs résolvent numériquement les équations différentielles couplées décrivant la propagation des densités photoniques des ondes Raman aller et retour dans un milieu amplificateur pompé optiquement par une onde plane en régime d'atténuation de pompe. A partir de ce calcul et de leurs observations expérimentales, ils tirent alors les conclusions suivantes:

- Une croissance exponentielle de l'énergie infrarouge en fonction de l'intensité visible et en fonction de z traduit l'absence totale de saturation. Si le niveau fondamental NS est dépeuplé d'une façon significative, la croissance de l'énergie infrarouge devient linéaire en fonction de z dans le milieu amplificateur (Oz désigne la direction de propagation du faisceau pompe).

- Ainsi, à basse pression, au voisinage d'une résonance (où la susceptibilité Raman est particulièrement importante) la colonne de vapeur est séparée en deux régions distinctes : dans la première située à l'entrée du milieu amplificateur l'énergie infrarouge croît suivant une fonction exponentielle de z ; dans l'autre l'émission stimulée infrarouge présente un niveau suffisant pour que l'état fondamental soit dépeuplé au point de rendre linéaire la croissance de l'énergie. Si la

* $\bar{W}_p$ correspond au rayon moyen du spot d'un faisceau de longueur d'onde 4200 Å focalisée dans une longueur L de vapeur égale à 20 cm avec un paramètre confocal b_p de 5 cm.

fréquence de la radiation de pompe est éloignée de la résonance, le gain Raman chute et la région de croissance exponentielle s'étend aux dépens de l'autre région. L'efficacité du processus de conversion photonique et la stabilité en amplitude de l'impulsion infrarouge diminuent alors en même temps.

- A plus haute pression (10 torr) et au voisinage d'une résonance, le seuil d'émission stimulée est atteint sur une grande partie de l'extension transversale du faisceau de pompe à structure gaussienne ; le nombre d'atomes dans le milieu amplificateur est très supérieur au nombre total de photons et la saturation observée provient alors de l'atténuation du faisceau de pompe au cours de la propagation. Lorsque le laser de pompe est accordé loin d'une résonance, seuls les atomes situés au voisinage de l'axe (où la densité photonique est maximale) peuvent participer à la création de l'onde Raman. Le rapport entre le nombre de photons visibles et le nombre d'atomes, moyenné sur le volume d'interaction, augmente, puisque celui-ci est maintenant limité à la région où le champ est le plus intense. Il risque donc d'apparaître localement une saturation du type de celle qui se produit à basse pression [3]

Notons enfin que la population du niveau $(N+1)S$ augmente au cours du processus Raman jusqu'à ce qu'une inversion de population se produise entre ces niveaux et les niveaux NP [3] (figure 2). Il apparaît alors deux raies A.S.E à fréquence fixe qui peuplent les niveaux $NP_{1/2}$ et $NP_{3/2}$. Si nous supposons avec D.COTTER et D.HANNA [3] que les deux émissions (S.E.R.S. et A.S.E.) sont simultanées, il y a lieu, dans la description des processus de saturation de l'émission S.E.R.S., de tenir compte du couplage entre les niveaux $(N+1)S$ et NP (ces derniers jouent le rôle d'un réservoir supplémentaire).

III. Résultats expérimentaux.

a) Production des vapeurs alcalines dans un tube "heat pipe oven".

Nous avons réalisé la production de vapeurs alcalines homogènes sur une grande longueur L ($L \geq 20$ cm) en utilisant la technique maintenant

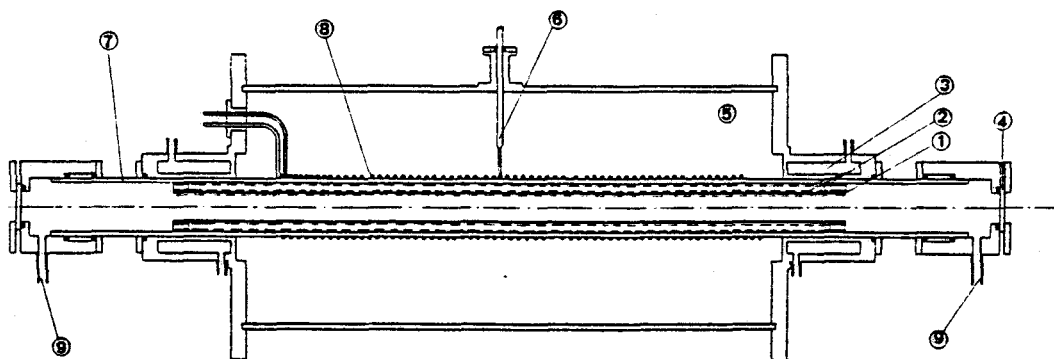
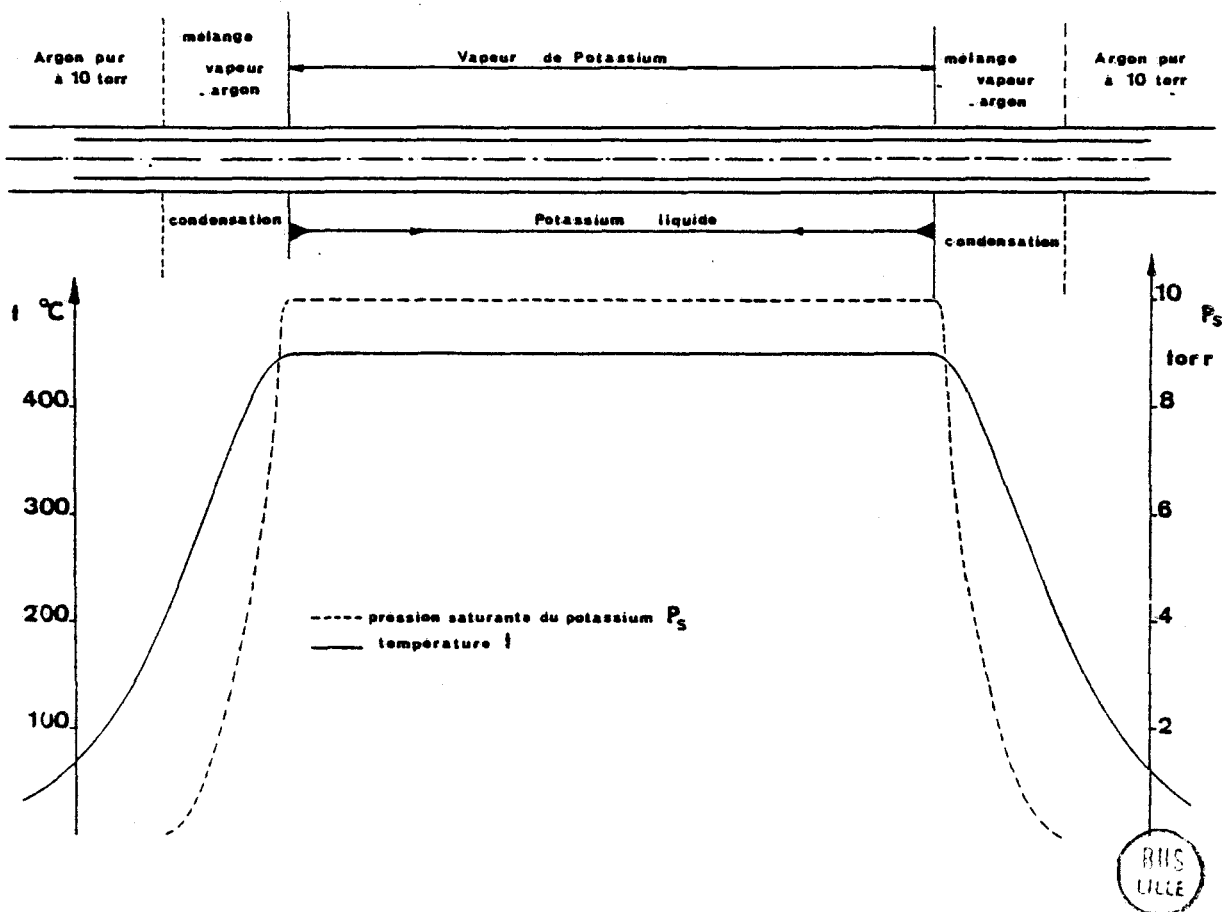


FIGURE 4 : schéma du four "Heat pipe oven" ((1) tube intérieur en inox — (2) toile en inox — (3) manchon refroidi par eau — (4) fenêtre en CaF_2 — (5) enceinte sous vide primaire — (6) sonde permettant la régulation de chauffe — (7) tube inox extérieur — (8) résistance chauffante (thermocoax de marque PHILIPS) — (9) vers ballast rempli d'argon.

FIGURE 5 : schéma du principe de fonctionnement d'un four "Heat pipe oven" (potassium).



bien connue (C.R.VIDAL et J.COOPER [11]) des tubes "heat pipe oven" que nous désignons sous le sigle H.P.O. Nous avons construit deux tubes H.P.O.; dans le premier la longueur L peut atteindre 30 cm et dans le second 60 cm. Le schéma du premier de ces tubes est représenté sur la figure 4. Le principe de fonctionnement est le suivant : le métal alcalin est placé dans une toile métallique en inox chauffée par une résistance et se maintient à l'état liquide à une température fixe T correspondant à sa pression de vapeur saturante P_s qui est maintenue constante à l'aide d'un ballast préalablement rempli d'argon à la pression P_s . Les vapeurs alcalines se condensent sur les points plus froids ($T' < T$) de la toile et les gouttes liquides ainsi formées circulent par capillarité vers les points chauds. Les fenêtres du four ne sont donc pas en contact avec les vapeurs métalliques et ne subissent aucune attaque chimique. La densité de vapeur est parfaitement uniforme sur toute la longueur qui correspond à la région de la toile mouillée par le liquide. Comme le montre la figure 5, une élévation de la puissance de chauffage ne se traduit pas par une augmentation de la température de la vapeur, mais par un accroissement de la longueur utile L .

En pratique, pour maintenir constante la température des vapeurs, il suffit de maintenir fixe celle du ballast. Nous avons, d'autre part, placé une résistance au platine sur la partie extérieure du tube afin de pouvoir "réguler" commodément la puissance de chauffe. Les pertes calorifiques par convection sont minimisées à l'aide d'un vide primaire établi entre le tube chaud contenant le métal et l'enceinte extérieure. Avec ces dispositifs, nous avons fait fonctionner les tubes H.P.O. plusieurs mois sans aucun problème particulier, ce qui correspond à des dizaines de cycles {chauffage, arrêt brutal du chauffage en fin d'expérience}.

b) Profils et zones d'accord des émissions infra-rouges et visibles.

En modifiant la longueur d'onde λ_p du laser de pompe au voisinage de la transition $NS \rightarrow (N+1)P$, nous faisons varier la longueur d'onde des émissions Raman, mais aussi leur énergie. La longueur d'onde des émissions A.S.E. reste fixe à notre précision de mesure (de l'ordre de

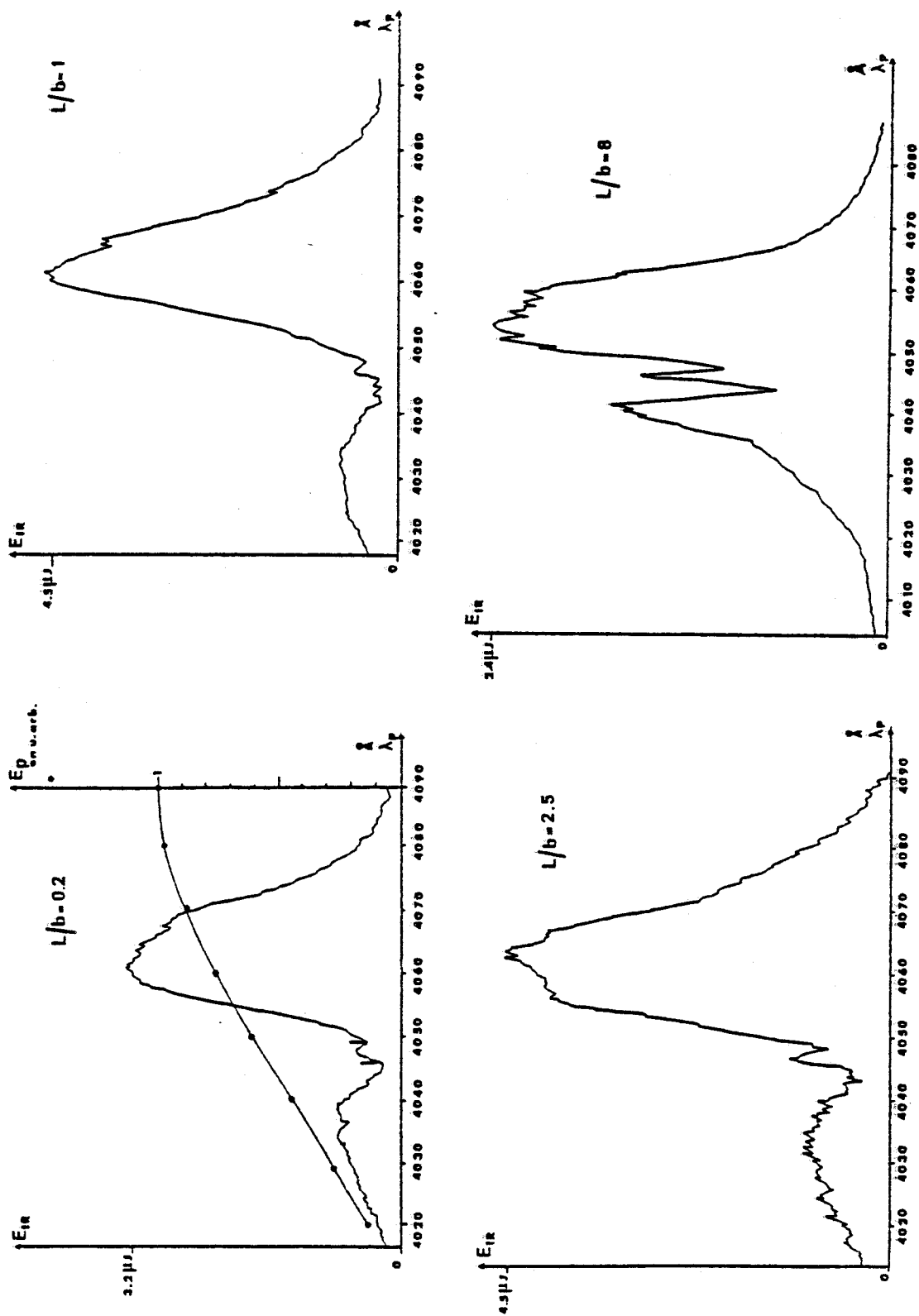


FIGURE 6 : intensité infrarouge à la sortie du four contenant des vapeurs de potassium en fonction de la longueur d'onde du laser de pompe (paramètre : $L/b, E_{p, max} = 150 \mu J$, $P = 7.5$ torr).



1 cm^{-1}) près, alors que leur énergie dépend de λ_p . Le profil énergétique des différentes émissions infrarouges est une fonction de nombreux paramètres parmi lesquels nous pouvons citer : pression des vapeurs alcalines, longueur de vapeur, énergie et profil d'émission du laser de pompe, focalisation du faisceau dans le milieu Raman. Il est donc important de préciser la valeur de ces paramètres à chacune des fois où l'on représente le profil énergétique de l'émission infrarouge en fonction de la longueur d'onde du laser de pompe. L'influence de ces paramètres est décrite dans ce qui suit.

a) Profil d'émission générale en fonction de la focalisation dans des vapeurs de potassium.

Nous avons représenté sur la figure 6 une série de profils spectraux de l'émission infrarouge issue d'un four contenant du potassium, chaque profil ayant été obtenu dans une condition de focalisation différente. Dans cette expérience, l'énergie du laser de pompe était égale au maximum à $150 \mu\text{J}$ pour la longueur d'onde $4085 \text{ \AA}$ et variait en fonction de λ_p suivant une loi représentée sur le premier graphe de la figure 6 (colorant utilisé : solution saturée de diphénylstilbène dans du P-dioxane). Le faisceau pompe était focalisé au milieu de la colonne de vapeur ($L \approx 60 \text{ cm}$, $P \approx 7.5 \text{ torr}$) et nous modifiions son degré de focalisation L/b_p (b_p paramètre confocal du faisceau visible) en changeant la position et la focale des lentilles de focalisation. L'émission infrarouge était détectée par un détecteur pyro-électrique (P501 Molelectron) devant lequel se trouvait un filtre infrarouge passe-haut ($\lambda_{\text{filtre}} > 2\mu$). Les courbes de la figure 6 correspondent donc à un profil général d'émission infrarouge d'où seules les émissions à fréquence fixe $5S \rightarrow 4P$, $3D \rightarrow 4P$ se trouvent éliminées.

L'importance de la focalisation apparaît sur ces profils : l'énergie infrarouge détectée augmente sur toute la gamme d'accord (de ce fait, la gamme d'accord s'élargit) lorsque la valeur de L/b_p passe de 0.2 à 1. Le profil d'émission obtenu lorsque le quotient L/b_p est égal

à 2.5 est peu différent de celui observé lorsque L/b_p est égal à 1. Cette observation traduit évidemment la présence d'un processus de saturation négligé lors de l'établissement* de la relation (17). Si nous augmentons encore la valeur du paramètre L/b_p , le profil d'émission devient plus étroit et l'énergie maximale diminue.

L'évolution générale de ces profils s'accorde de façon satisfaisante avec les observations de la référence [9] (cas du césium) ; elle peut, en partie, trouver son interprétation [9] dans les deux arguments suivants :

- le gain Raman (en absence de saturation) est proportionnel à $\text{Arctg}(L/b_p)$
- les pertes provoquées par l'absorption du faisceau visible due aux vapeurs dimères (vapeurs de K_2) sont minimales lorsque le paramètre L/b_p est égal à $\sqrt{3}$ [9].

Dans le cas du potassium, la valeur optimale du paramètre de focalisation se situe vers 2.5, cette valeur optimale n'étant d'ailleurs pas très critique.

8) Profil d'émission du laser Raman (niveau terminal 5S) en fonction de la pression (potassium)

Nous avons effectué une série d'enregistrements du profil d'émission Raman (onde aller et niveau terminal 5S) obtenus dans différentes conditions de pression P (P = 1 torr, 5 torr, 10 torr, 20 torr). Ces enregistrements sont représentés sur la figure 7.

Dans cette expérience, le faisceau pompe d'énergie maximale 100 μJ était focalisé au milieu de la colonne de vapeur ($L = 60$ cm) avec un paramètre de focalisation L/b_p égal à 2.5. L'émission infrarouge Raman

* Par cette remarque, nous supposons implicitement que la contribution principale à l'émission infrarouge provient des effets Raman.

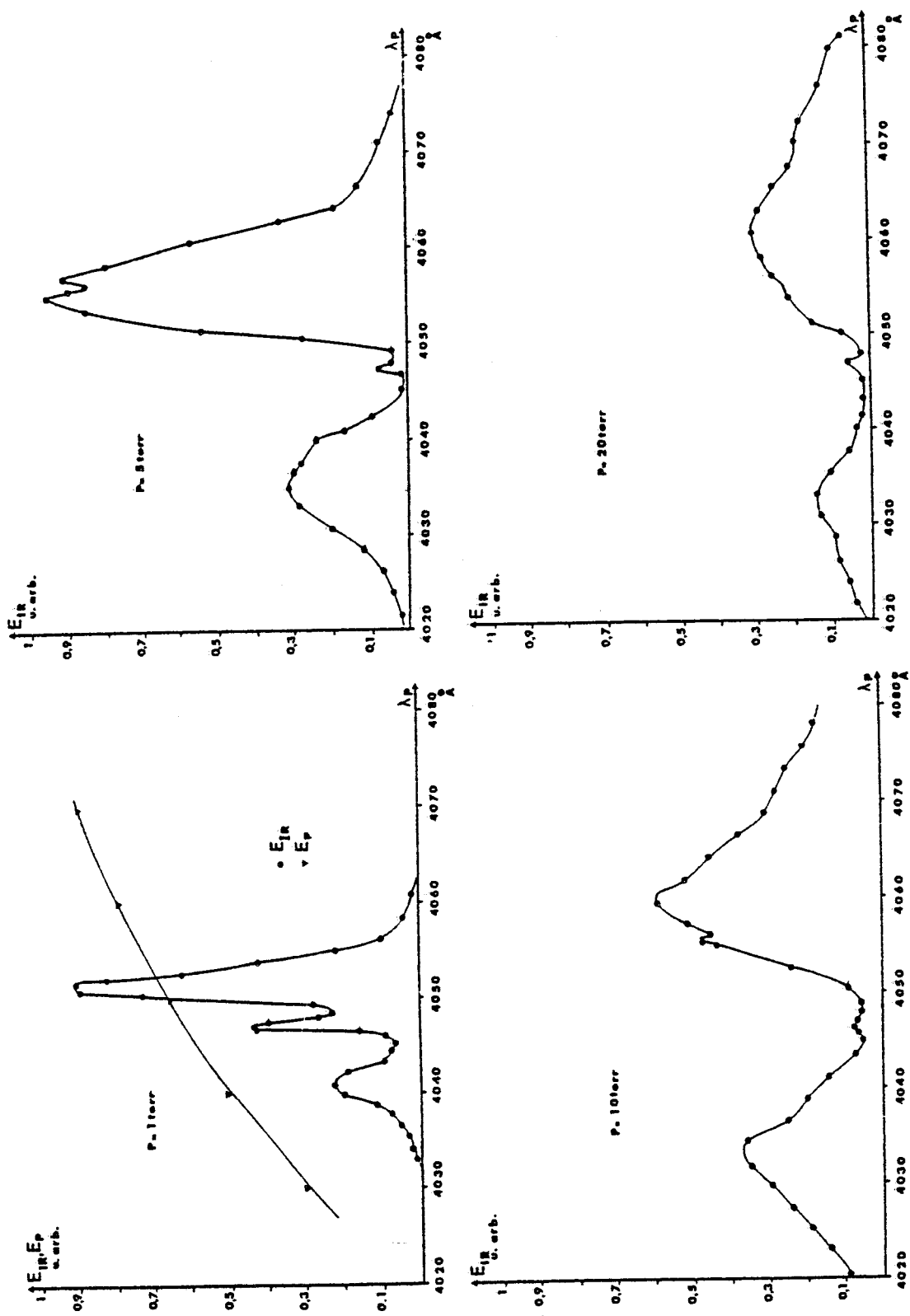


FIGURE 7 : intensité de l'émission du laser Raman (niveau terminal 5S)
en fonction de la longueur d'onde du laser de pompe (potassium,
paramètre : pression, $E_{\text{max}} = 100 \mu\text{J}$, $L/b_p = 2.5$)

était isolée des autres émissions (émission A.S.E.* et émission Raman de niveau terminal 3D) à l'aide de filtres optiques à couches diélectriques, puis était détectée par un détecteur pyro-électrique. Le faisceau infrarouge effectuait un trajet optique de 0.3 m dans l'atmosphère.

Pour toutes les pressions, la forme du profil d'émission se révèle très dissymétrique par rapport à la position du doublet d'absorption $4S \rightarrow 5P_{3/2}$, $4S \rightarrow 5P_{1/2}$ situé respectivement à 4045.3 Å et 4048.4 Å. Cette dissymétrie s'explique par une chute importante de l'énergie E_p du laser de pompe vers les basses longueurs d'onde (figure 7), mais aussi par le fait que le coefficient d'absorption correspondant à la transition $4S \rightarrow 5P_{3/2}$ est environ deux fois plus important que celui qui caractérise la transition $4S \rightarrow 5P_{1/2}$ [12]. A 1 torr le profil est peu étendu, l'énergie infrarouge est maximale pour une longueur d'onde λ_p légèrement supérieure à 4048.4 Å. L'influence de l'absorption de la radiation visible par les deux composantes du doublet se manifeste nettement à cette pression. Le creux dans le profil d'émission infrarouge correspondant à l'absorption sur la transition $4S \rightarrow 5P_{3/2}$ est en effet deux fois plus large que celui qui correspond à l'absorption $4S \rightarrow 5P_{1/2}$. Par contre, bien que l'énergie E_p soit nettement plus faible pour les longueurs d'onde inférieures à 4045 Å (transition $4S \rightarrow 5P_{3/2}$) que pour celles qui sont supérieures à 4048 Å (transition $4S \rightarrow 5P_{1/2}$), les gammes d'accord sont sensiblement égales de part et d'autre des longueurs d'onde 4045.3 Å et 4048.4 Å. A 5 torr, le profil infrarouge s'élargit considérablement alors que le maximum de l'énergie infrarouge s'écarte de la résonance. La valeur de cette énergie maximale ne devient, cependant, que très légèrement supérieure à celle obtenue à une pression de 1 torr ; cette observation s'explique par la présence d'un phénomène de saturation (saturation provoquée par la diminution de l'intensité du faisceau pompe). Un léger creux, situé dans le domaine spectral $24625 \text{ cm}^{-1} - 24660 \text{ cm}^{-1}$, se dessine dans le profil d'émission ; cette baisse d'énergie est provoquée par des

* L'intensité des émissions A.S.E. $5P \rightarrow 5S$ est négligeable devant l'intensité de l'effet Raman.

bandes d'absorption atmosphérique (H_2O et CO_2). A 10 torr, le profil s'élargit encore (à titre d'exemple, notons que l'énergie infrarouge à la longueur d'onde λ_p égale à 4020 Å est quatre fois plus importante à cette pression qu'à 5 torr), mais la valeur maximale de l'énergie infrarouge est plus petite qu'elle ne l'est à 5 torr. A 20 torr, la largeur du profil diminue et l'énergie maximale est environ divisée par deux.

Un effet analogue a été observé par D.COTTER et D.C.HANNA sur le profil d'émission du césium [9]. Ces auteurs interprètent l'écrasement général de l'aspect du profil à haute pression par une augmentation de l'absorption du faisceau pompe visible due à une plus grande concentration de molécules dimères Cs_2 [9]. Comme le montre la figure 3, cette interprétation peut s'appliquer au cas du potassium moléculaire. Remarquons, toutefois, que l'influence éventuelle d'une absorption infrarouge par des vapeurs moléculaires est négligée dans cette interprétation. Des expériences récentes effectuées par spectroscopie d'absorption classique [13] [14] montrent que cette hypothèse simplificatrice n'est pas justifiée. Les vapeurs moléculaires alcalines présentent, en effet, une absorption continue dans l'infrarouge proche au moins jusqu'à 2.5 μ (zone spectrale étudiée dans ces expériences 1 μ - 2.5 μ). Dans le cas du potassium, l'absorption située au-delà de 1.6 μ pourrait être provoquée par des molécules trimères. En outre, selon nous, ces expériences restent insuffisantes pour qu'elles puissent s'appliquer directement à notre situation expérimentale ; en effet, une absorption de l'émission infrarouge survenant entre états électroniques excités peut éventuellement se superposer à l'absorption du faisceau visible (l'impulsion visible peut, par un processus d'absorption, venir peupler de façon significative un état électronique excité, l'impulsion Raman risquant alors d'être absorbée par une transition dans laquelle intervient cet état). A notre connaissance, ces hypothèses n'ont, pour l'instant, fait l'objet d'aucune recherche expérimentale et l'étude de la transparence du milieu amplificateur doit être poursuivie dans l'infrarouge.

En conclusion, différents mécanismes d'absorption diminuent l'efficacité du processus Raman ; il est donc nécessaire de choisir convenablement les conditions de pression pour optimiser l'énergie

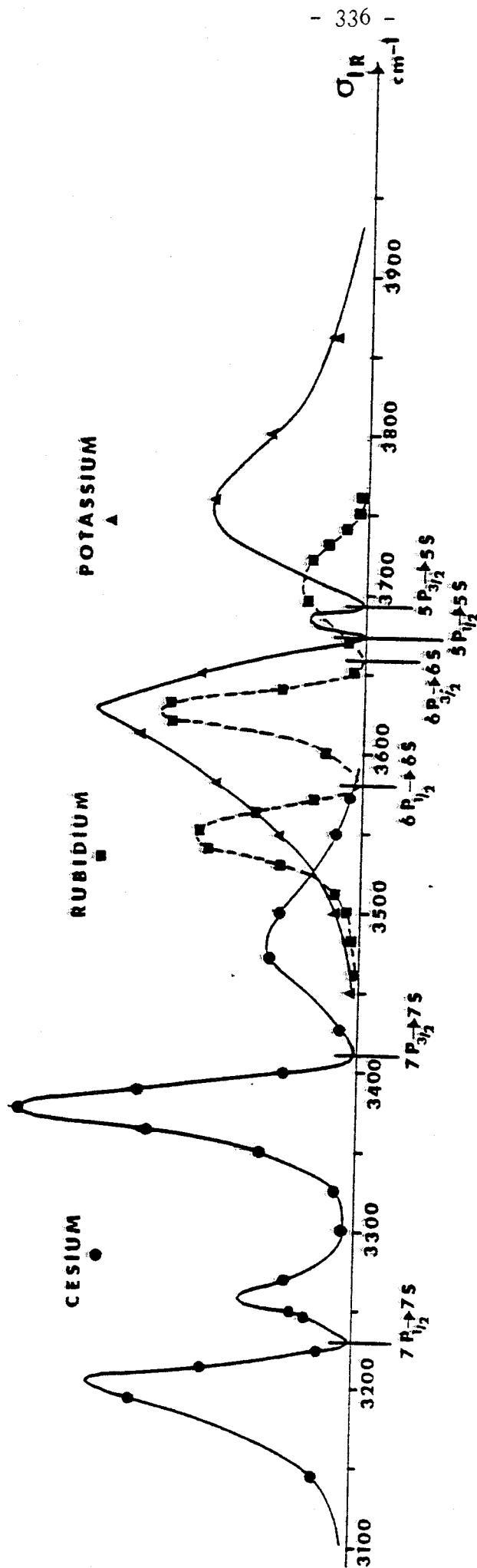


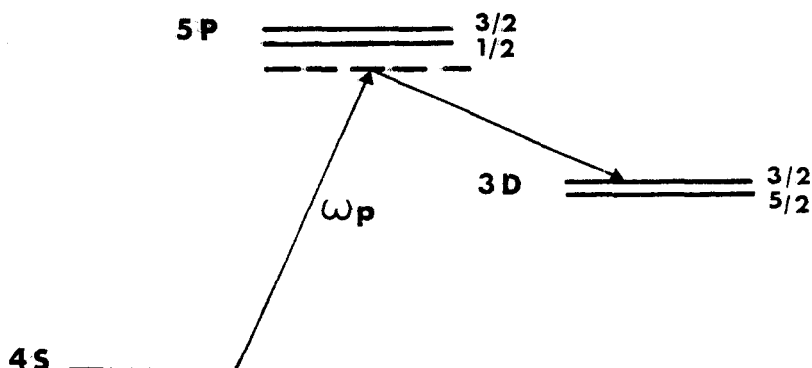
FIGURE 8 : émission Raman infrarouge du césium, du rubidium et du potassium en fonction du nombre d'ondes infrarouge (niveau terminal : $(N+1)S$, $E_p \approx 70\mu J$, $L/b_p \approx 4$, P rubidium = 100 torr, P césium $\approx P$ potassium ≈ 10 torr).

infrarouge à une longueur d'onde fixée. Ainsi dans les conditions de cette expérience ($P = 5$ torr) nous avons obtenu une énergie maximale infrarouge de $3 \mu\text{J}$ à la longueur d'onde infrarouge 2.74μ .

γ) Profils d'émission Raman infrarouge du césium, du rubidium, et du potassium en fonction de la fréquence infrarouge (Niveau terminal $(N+1)S$)

Nous avons réuni sur la figure 8 les profils d'émission Raman (onde aller, niveau terminal $(N+1)S$) du césium, du rubidium et du potassium obtenus dans des conditions expérimentales voisines : le faisceau visible était focalisé au milieu de la colonne de vapeur ($L \approx 30$ cm) avec un paramètre de focalisation L/b_p égal à 4. L'énergie maximale E_p du faisceau visible valait $70 \mu\text{J}$ pour le césium (colorant : coumarin 47 dissous dans de l'éthanol) et $60 \mu\text{J}$ pour le rubidium (colorant : bis M.S.B. dissous dans du P-dioxane) et le potassium. La durée des impulsions était égale à environ 7 ns. La pression des vapeurs de césium et de potassium était fixée à 10 torr (valeur optimale pour cette longueur L), alors qu'elle atteignait 100 torr pour le rubidium. Dans ces conditions, nous avons mesuré des énergies infrarouges maximales égales à $2.5 \mu\text{J}$ pour le césium, $1.7 \mu\text{J}$ pour le potassium et $1.2 \mu\text{J}$ pour le rubidium (durée de l'impulsion infrarouge 5 à 6 ns). Ainsi, en choisissant convenablement la nature des vapeurs alcalines nous pouvons obtenir dans la région spectrale $\{3100 \text{ cm}^{-1} - 3900 \text{ cm}^{-1}\}$ des impulsions infrarouges dont la puissance est toujours supérieure à 10 Watts.

δ) Profil de l'émission Raman "secondaire" obtenue dans le cas du potassium et du rubidium (Niveau terminal $(N-1)D$)



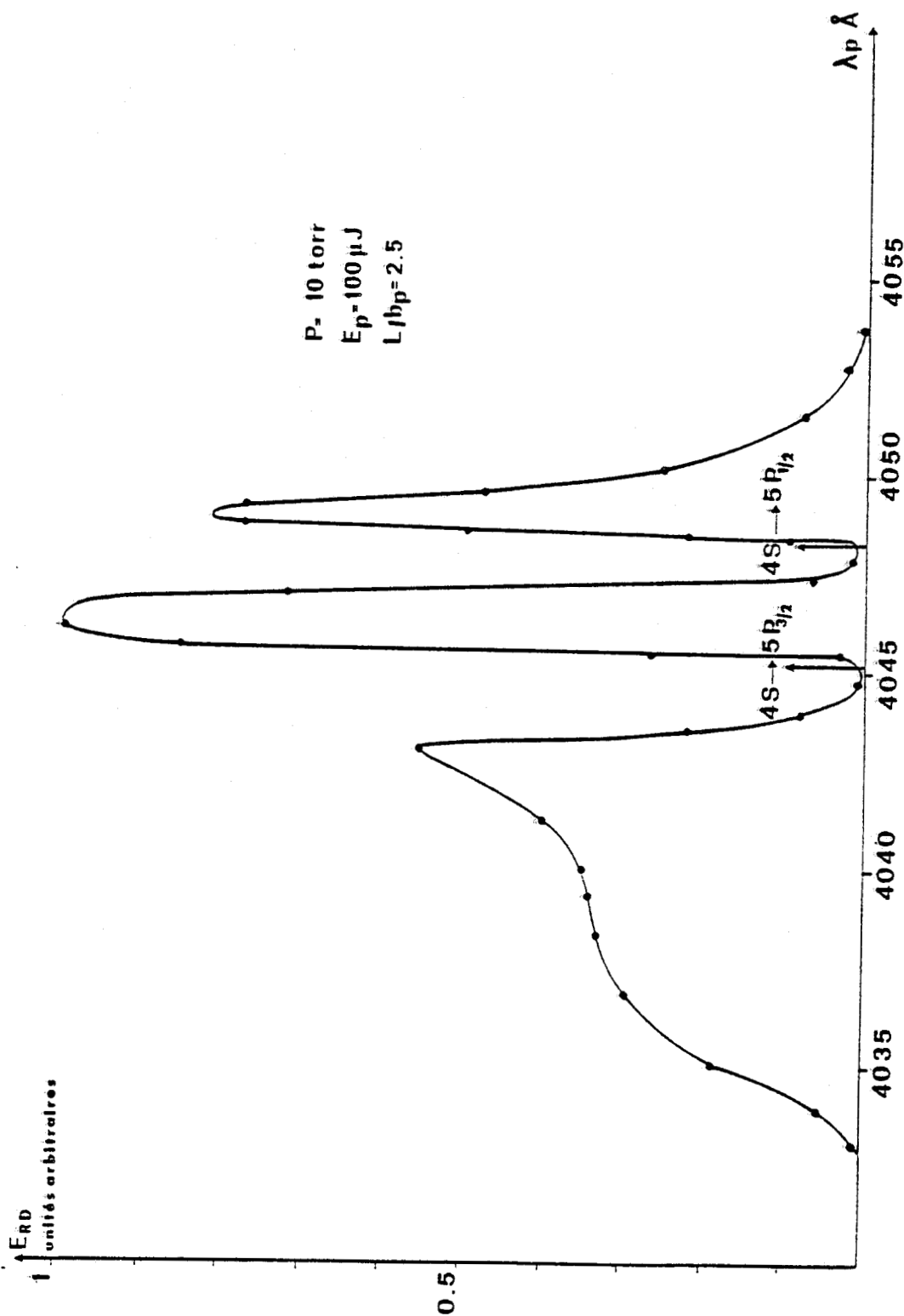


FIGURE 9 : intensité Raman infrarouge (niveau terminal (N-1)D) du potassium en fonction de la longueur d'onde λ_p du laser de pompe.

Nous avons représenté sur la figure 9 la variation en fonction de λ_p de l'énergie infrarouge correspondant à l'émission Raman "secondaire" $4S \rightarrow 3D$ observée avec des vapeurs de potassium. La courbe se rapportant à l'émission $5S \rightarrow 4D$ du rubidium figure dans l'appendice II de ce chapitre. Dans l'expérience avec le potassium, le faisceau pompe d'énergie maximale $100 \mu J$ était focalisé au milieu de la colonne de vapeur ($L \approx 60 \text{ cm}$) avec un paramètre de focalisation L/b_p égal à 2.5. L'émission infrarouge était isolée des autres émissions à l'aide d'un monochromateur à réseau (qui permettait, en particulier, d'éliminer les radiations A.S.E. de fréquences voisines $(N+1)P \rightarrow (N-1)D$ dont les intensités maximales n'étaient qu'environ cinq fois plus faibles que celle de l'effet Raman), puis était détectée avec un détecteur InSb.

Comme le montre la figure 9, l'intensité infrarouge est maximale lorsque la longueur d'onde λ_p du laser de pompe est accordée entre les raies de résonance $4S \rightarrow 5P_{1/2}$ et $4S \rightarrow 5P_{3/2}$. L'évolution de l'aspect de ce profil en fonction de la pression est peu différente de celle observée dans le cas de l'émission Raman $4S \rightarrow 5S$. Il est donc, là encore, nécessaire d'optimiser la pression des vapeurs de potassium si l'on désire utiliser cette radiation accordable (notons toutefois que cette émission se situe dans une gamme spectrale $\{3240 \text{ cm}^{-1} - 3150 \text{ cm}^{-1}\}$ où, d'un point de vue pragmatique, elle rentre en concurrence avec l'effet Raman $6S \rightarrow 7S$ du césium (figure 8)).

Nous avons montré dans la section II de ce chapitre que le gain Raman G_O (gain défini en absence de saturation) est proportionnel au produit de la susceptibilité Raman χ_R par la fréquence ω_R de la radiation infrarouge. Nous avons représenté, dans l'appendice I, les courbes de susceptibilités χ_R en fonction de la fréquence du laser de pompe. Nous convenons de représenter le gain Raman correspondant à une transition avec le niveau terminal $(N-1)D$ par le symbole G_{OD} et celui correspondant à une transition avec le niveau $(N+1)S$ par G_{OS} . Les quotients G_{OD}/G_{OS} peuvent alors être calculés numériquement pour les métaux K, Rb, Cs si l'on choisit la valeur de la fréquence de pompe. Si les fréquences de pompe sont situées à 11 cm^{-1} en dessous de la résonance $NS \rightarrow (N+1)P_{1/2}$, nous obtenons ainsi : $(G_{OD}/G_{OS})_{\text{potassium}} \approx 0.17$, $(G_{OD}/G_{OS})_{\text{rubidium}} \approx 0.17$

$$(G_{OD}/G_{OS})_{\text{césium}} \approx 0.04.$$

Dans les trois cas (césium, rubidium, potassium) le gain G_{OD} est inférieur à G_{OS} . Nous n'avons pas détecté d'effet Raman $NS \rightarrow (N-1)D$ avec le césium, ce qui peut s'expliquer par la faiblesse du rapport $(G_{OD}/G_{OS})_{\text{césium}}$. Dans le cas du potassium, l'énergie maximale de la radiation infrarouge "Raman D" s'est avérée cinq à dix fois plus faible que celle de la radiation "Raman S". Dans le cas du rubidium, l'émission Raman $5S \rightarrow 4D$ s'est révélée environ quarante fois moins intense que l'émission $5S \rightarrow 6S$ [15].

Il apparaît, d'autre part, que les effets "Raman D" ont été recherchés sans succès dans d'autres laboratoires [6] [7]. Les conditions expérimentales que nous avons utilisées dans nos expériences sont très voisines de celles décrites dans les références [6] et [7] et nous ne nous expliquons pas, pour l'instant, l'origine de cette diversité entre les résultats.

e) Emissions à fréquence fixe ou variable se produisant dans le milieu amplificateur (potassium)

Il est important, d'un point de vue pratique, de distinguer les différentes émissions qui se produisent dans le milieu laser afin de pouvoir les éliminer (à l'aide, par exemple, de filtres optiques). Nous avons ainsi recherché et détecté un grand nombre d'émissions à fréquence fixe ou variable qui se "mélangent"* aux deux effets Raman $NS \rightarrow (N+1)S$ et $NS \rightarrow (N-1)D$. Ces émissions ont été enregistrées derrière un monochromateur (pouvoir de résolution 0.5 cm^{-1}) dans les conditions suivantes : la pression de vapeur de potassium était fixée à 10 torr ; le faisceau laser visible d'énergie maximale 120 μJ était focalisé au milieu de la colonne

* Le terme est volontairement imprécis, car nous n'avons pas étudié la dynamique de ces émissions en raison de la résolution temporelle limitée de notre chaîne de détection.

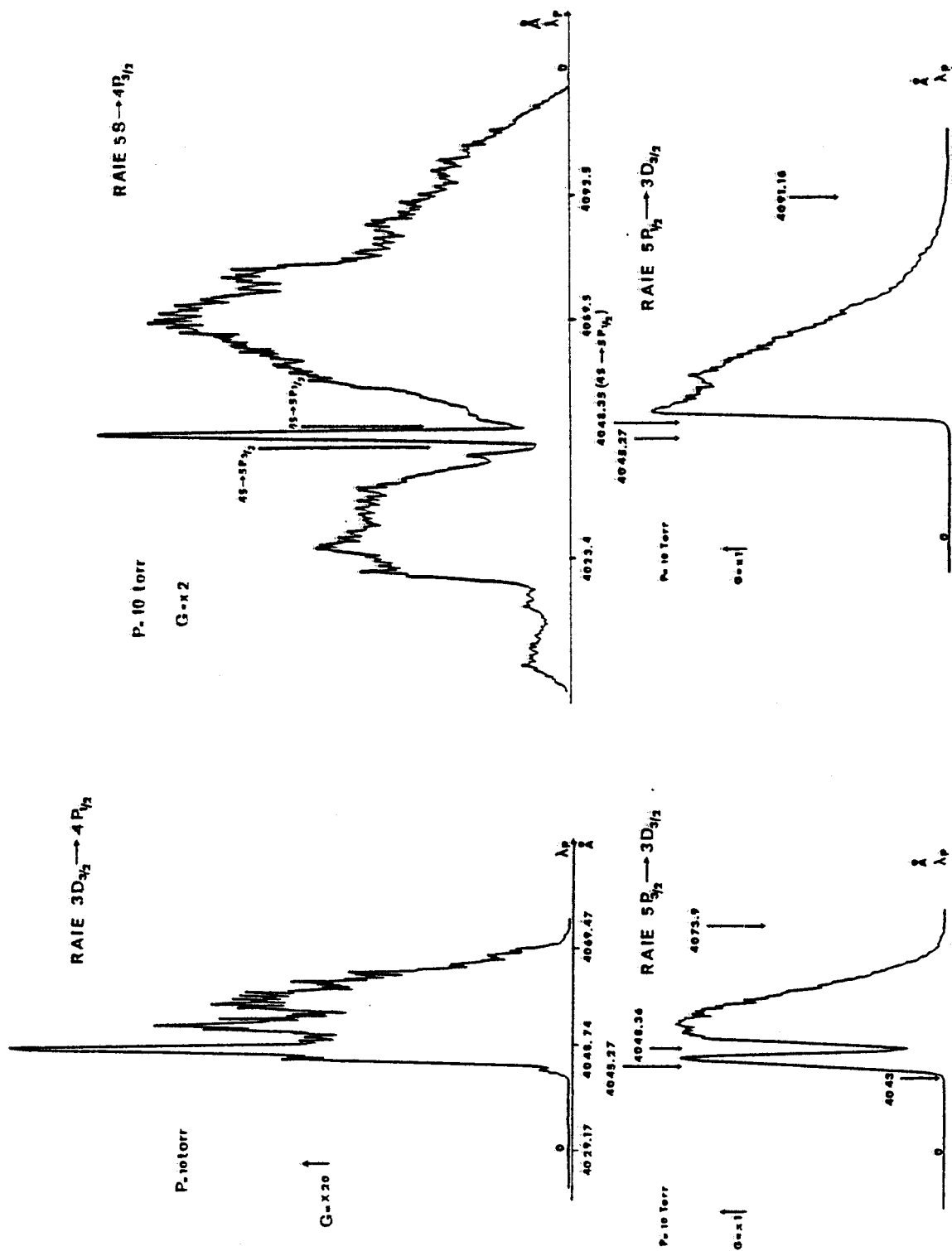


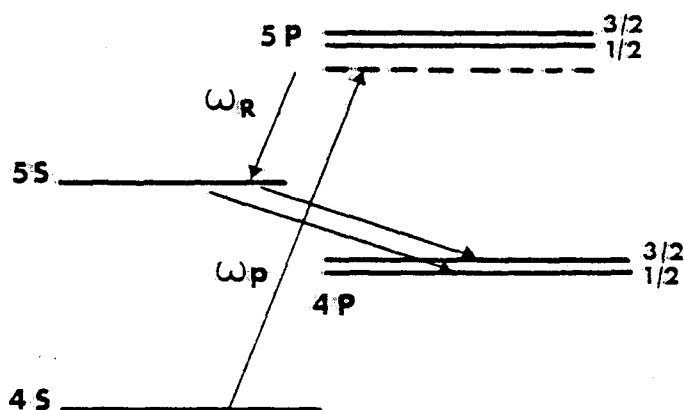
FIGURE 10 : intensité de quelques raies A.S.E. caractéristiques en fonction de la longueur d'onde λ_p du laser de pompe (potassium $E_p = 120 \mu\text{J}$, $L/b \approx 2.5$)

de vapeur ($L \approx 60$ cm) avec un paramètre de focalisation L/b_p égal à 2.5.

1) Emissions A.S.E. à fréquence fixe du potassium atomique

Les profils des émissions les plus caractéristiques ont été rassemblés sur la figure 10. Nous n'avons pas fait, pour l'instant, d'étude systématique (pression, polarisation, durée de vie) de ces différentes émissions; aussi le travail que nous présentons ici n'est-il que préliminaire. Il fait toutefois ressortir la complexité des mécanismes physiques qui prennent naissance dans le milieu amplificateur.

♦ Emissions $5S \rightarrow 4P_{1/2}$ ou $4P_{3/2}$



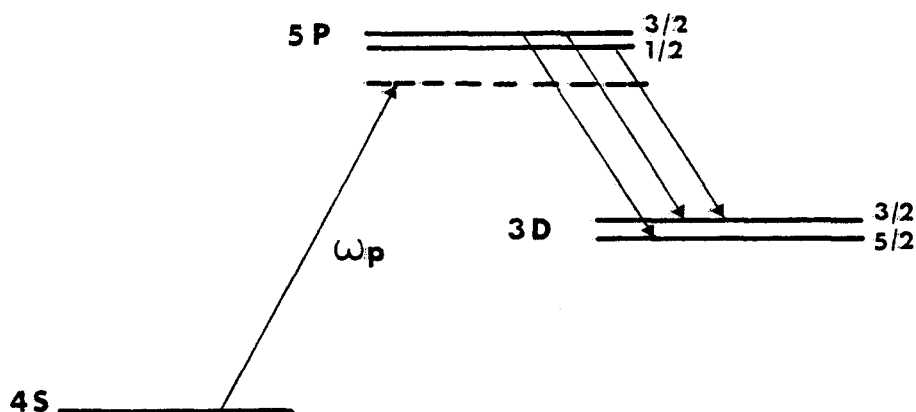
Nous pouvons considérer avec [3] que l'émission Raman $4S \rightarrow 5S$ produit une inversion de population entre le niveau 5S et 4P. Cette inversion se traduit par deux émissions intenses aux fréquences respectives 8041.6 cm^{-1} et 7983.9 cm^{-1} (intensité 5 à 10 fois plus faible que celle de l'émission Raman D). Cette interprétation donnée dans la référence [3] semble être insuffisante pour expliquer nos résultats expérimentaux puisque, comme il apparaît sur la figure 10, l'intensité de la raie A.S.E. $5S \rightarrow 4P_{3/2}$ est maximale lorsque la longueur d'onde λ_p du laser de pompe

est accordée entre les raies de résonance. Dans ce domaine d'accord l'émission Raman $4S \rightarrow 5S$ est très faible (mais non nulle). Nous formulons donc l'hypothèse qu'un autre processus de peuplement vient se superposer à celui qui a été décrit dans la référence [3]. Il reste, à l'heure actuelle, à trouver la nature de ce mécanisme.

♦ Emissions $5P \rightarrow 5S$.

Ces émissions sont très faibles et ne se produisent que si le nombre d'ondes σ_p de la radiation de pompe est accordé au voisinage des raies de résonance (quelques cm^{-1}). Pour les distinguer de l'effet Raman $4S \rightarrow 5S$, il est nécessaire de chercher à séparer les radiations en "balayant" la fréquence d'accord du spectromètre (σ_p étant fixé) et nous ne sommes donc pas certains de leur présence lorsque la longueur d'onde λ_p est très proche d'une résonance.

♦ Emissions $5P \rightarrow 3D$.



L'intensité de ces émissions a le même ordre de grandeur que celle des radiations A.S.E. $5S \rightarrow 4P$. Dans une expérience similaire à celle décrite ici, J.J.WYNNE et P.P.SOROKIN [7] ont détecté ces transitions et ont remarqué que leur intensité devenait maximale lorsque la longueur d'onde λ_p était accordée sur une résonance $4S \rightarrow 5P$. Comme le montre la figure 10 leur observation ne correspond manifestement pas à notre expérience. Rappelons, d'autre part, que les enregistrements de la figure 1

ont été effectués à l'aide d'un monochromateur accordé à la longueur d'onde fixe de la transition $5P \rightarrow 3D$ étudiée. L'effet Raman $4S \rightarrow 3D$ se superpose donc aux émissions A.S.E. lorsque λ_p devient égale à la longueur d'onde d'une des résonances $4S \rightarrow 5P$. Nous avons vérifié que la perturbation occasionnée par ce passage dans les profils était négligeable.

D.COTTER et al [16] ont également étudié l'effet Raman $4S \rightarrow 5S$ du potassium et ont rappelé que les émissions $5P \rightarrow 3D$ avaient déjà été observées dans des expériences, maintenant anciennes, effectuées par P.SOROKIN et J.LANKARD [17]. Dans ces expériences, SOROKIN et LANKARD soumettaient les vapeurs de potassium à des impulsions de forte puissance issues d'un laser à rubis ($\sigma = 14400 \text{ cm}^{-1}$) et suggéraient que les émissions $5P \rightarrow 3D$ pouvaient provenir d'une absorption moléculaire à deux photons (niveau relais $^1\pi_u$ de K_2) aboutissant à un état électronique dissociatif [17]. Dans notre expérience, une absorption de deux photons de fréquence identique ($\sigma_p \approx 24700 \text{ cm}^{-1}$) ne peut directement dissocier une molécule pour laisser un des atomes dans l'état $5P$, puisque une telle absorption à deux photons correspond à une transition située au-delà de la limite d'ionisation (38000 cm^{-1}) de la molécule. Si nous faisons l'hypothèse que le niveau P est peuplé par l'intermédiaire d'une absorption moléculaire multiphotonique suivie d'une dissociation, nous devons admettre que l'absorption est réalisée par l'intermédiaire de deux photons de fréquences différentes (1 photon visible et 1 photon infrarouge).

Des expériences complémentaires devraient permettre de déterminer la nature du processus de peuplement du niveau $5P$ (processus radiatif ou collisionnel ; absorption atomique ou moléculaire) ; elles devraient également permettre d'expliquer la nature très dissymétrique du profil des raies lorsque la longueur d'onde du laser de pompe est "balayée". A titre d'exemple, nous envisageons d'étudier, tout d'abord, l'intensité de ces raies A.S.E. en fonction de la pression de vapeur pour étudier, en second lieu, leur polarisation.

♦ Emissions 3D $\rightarrow$ 4P et (4P $\rightarrow$ 4S)

Nous avons observé les émissions correspondant aux transitions $3D_{3/2} \rightarrow 4P_{1/2}$ et $3D_{5/2} \rightarrow 4P_{3/2}$. Leur intensité s'est avérée environ vingt à quarante fois plus faible que celle des radiations $5P \rightarrow 3D$. Nous n'avons, par contre, pas détecté d'émissions A.S.E. sur les transitions $4P \rightarrow 4S$. Cette constatation s'explique simplement par le fait que le nombre d'atomes dans l'état fondamental 4S reste, malgré les différents processus de pompage, plus important que celui des atomes dans l'état excité 4P. En absence d'inversion de population, les atomes de l'état 4P ne retournent donc que lentement dans l'état fondamental [3] (la durée de vie τ de cet état est probablement supérieure à 100 ns [3]).

2) Emissions paramétriques à quatre ondes (cas du potassium)

En 1973, P.SOROKIN et al [18] ont signalé l'existence d'une émission paramétrique à quatre ondes lorsque les vapeurs de potassium (ou de rubidium) sont soumises à une impulsion laser de pulsation ω_p accordée au voisinage de la transition $NS \rightarrow (N+1)P$: il apparaît dans le milieu laser une radiation lumineuse cohérente dont la pulsation ω_{pa} correspond à une couleur jaune dans le cas du potassium et à une couleur orange dans celui du rubidium. La pulsation ω_{pa} est liée à la pulsation ω_p de l'onde de pompe et à la pulsation ω_{RS} de l'onde Raman $NS \rightarrow (N+1)S$ par la relation (18)

$$(18) \quad \omega_{pa} = \omega_p - 2\omega_{RS}$$

Dans notre expérience réalisée avec le potassium, nous avons observé la création de deux ondes visibles dont l'origine peut être expliquée par des interactions paramétriques semblables à celle décrite dans la référence [18] : une des ondes correspond à la pulsation jaune ω_{pa} vérifiant la relation (18) ; l'autre, environ cinq fois moins intense que la première, présente une couleur jaune-verte correspondant à la pulsation $\omega_{pa}^{(2)}$

$$(19) \quad \omega_{pa}^{(2)} = \omega_p - \omega_{RS} - \omega_{RD}$$

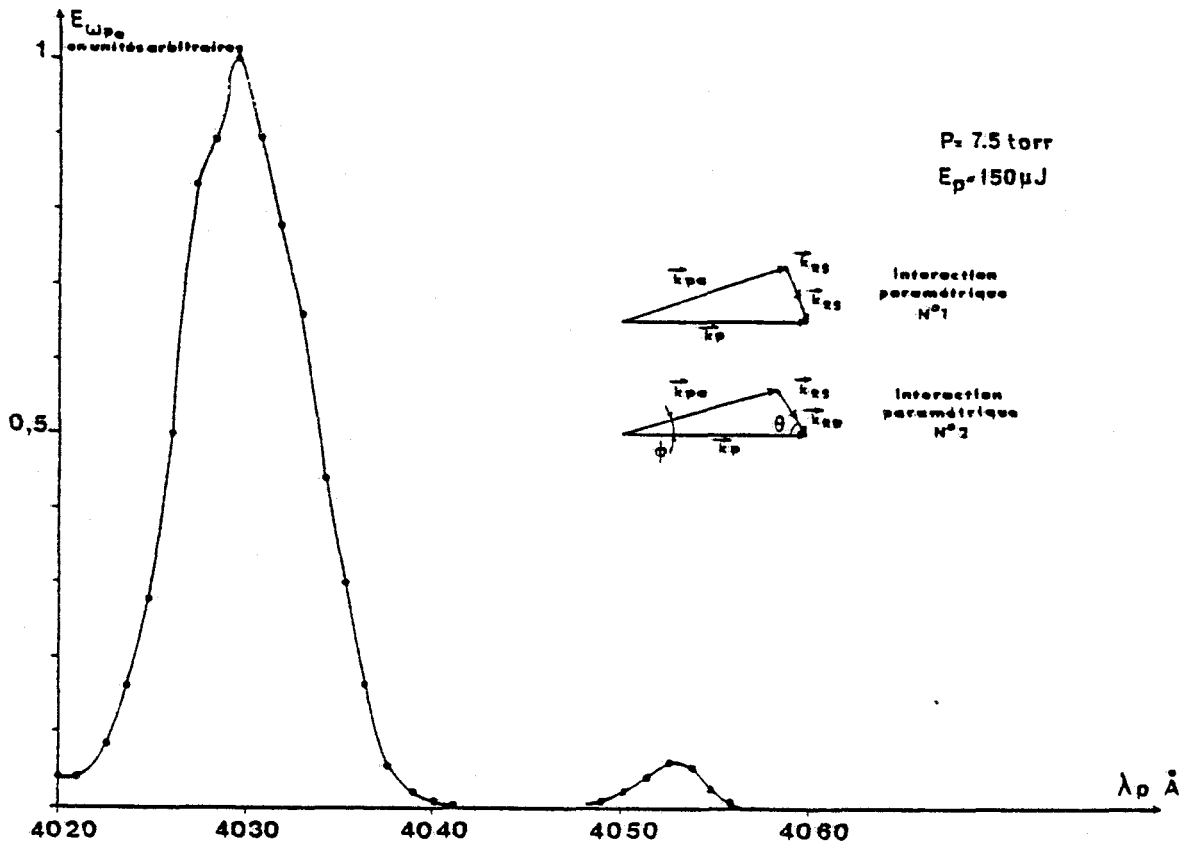


FIGURE 11 : énergie de l'émission paramétrique jaune (N°1) en fonction de la longueur d'onde λ_p du laser de pompe (vapeur de potassium, $E_p = 150\mu\text{J}$, $P = 7.5$ torr, $L/b \simeq 2.5$).

Dans la relation (19) ω_{RD} désigne la pulsation de l'onde Raman $NS \rightarrow (N-1)D$. Nous avons constaté expérimentalement qu'une augmentation $\Delta\omega_p$ de la pulsation ω_p de pompe se traduit par une diminution $\Delta\omega_{pa} = \Delta\omega_p$ des pulsations ω_{pa} et $\omega_{pa}^{(2)}$. Nous avons représenté sur la figure 11 l'intensité de l'émission jaune (pulsation ω_{pa}) en fonction de la longueur d'onde λ_p du laser de pompe. Le profil de l'émission jaune-verte est beaucoup plus étroit puisque cette radiation de pulsation $\omega_{pa}^{(2)}$ n'apparaît que lorsque la longueur d'onde λ_p est comprise entre 4036 Å et 4042 Å ($P = 7.5$ torr).

J.J.WYNNE et P.SOROKIN [7] ont fait l'étude théorique des conditions nécessaires à la création d'une onde de pulsation ω_{pa} dans le milieu amplificateur (c'est-à-dire à la création d'une polarisation non-linéaire ayant une composante de Fourier à cette fréquence :

$$P_x^{NL}(\omega_{pa}) = \chi_{xxxx} E_x(\omega_p) E_x^2(\omega_{RS}).$$

Ils ont montré que l'interaction présente un maximum d'efficacité si les vecteurs d'onde $\vec{k}_{pa}$, $\vec{k}_{RS}$ et $\vec{k}_p$, correspondant aux radiations de pulsations respectives ω_{pa} , ω_{RS} et ω_p , vérifient la relation (20)

$$(20) \quad \vec{k}_{pa} = \vec{k}_p - \vec{k}_{RS} - \vec{k}_{RS}$$

Nous pouvons généraliser la relation (20) au cas de l'interaction paramétrique entre les quatre ondes $\vec{k}_{pa}^{(2)}$, $\vec{k}_p$, $\vec{k}_{RS}$ et $\vec{k}_{RD}$.

$$(21) \quad \vec{k}_{pa}^{(2)} = \vec{k}_p - \vec{k}_{RS} - \vec{k}_{RD}$$

Les relations (20) et (21) montrent donc que les différentes ondes ne sont pas colinéaires dans le cas général : il est utile d'estimer l'ordre de grandeur des angles qu'elles forment entre elles. A cet effet, nous formulons l'hypothèse simplificatrice que les ondes Raman $NS \rightarrow (N+1)S$ et $NS \rightarrow (N-1)D$, participant à l'interaction paramétrique, sont colinéaires. Nous désignons par ϕ et θ les angles entre l'onde de pompe et l'onde visible jaune-verte d'une part et entre l'onde de pompe

et les ondes Raman d'autre part (figure 11). La relation (21) peut alors s'écrire :

$$\cos \phi = \frac{k_p^2 + (k_{pa}^{(2)})^2 - (k_{RS} + k_{RD})^2}{2k_p k_{pa}^{(2)}} \quad (22)$$

$$\cos \theta = \frac{k_p^2 + (k_{RS} + k_{RD})^2 - (k_{pa}^{(2)})^2}{2k_p (k_{RS} + k_{RD})}$$

En utilisant les valeurs numériques de l'indice* du potassium gazeux représentées en fonction de la fréquence dans la référence [7] nous pouvons calculer, dans un cas particulier, les valeurs des angles θ et ϕ . Pour $\sigma_p = 24760 \text{ cm}^{-1}$ et $P = 7.5 \text{ torr}$ nous obtenons $\phi \approx 2 \times 10^{-3}$ (radian) et $\theta \approx 5.6 \times 10^{-3}$ (radian).

L'ordre de grandeur de θ et de ϕ reste compatible avec la géométrie du faisceau et apporte une confirmation de l'existence d'une interaction paramétrique entre les quatre ondes $\vec{k}_p$, $\vec{k}_{RS}$, $\vec{k}_{RD}$ et $\vec{k}_{pa}^{(2)}$. Nous ne donnerons pas ici une étude plus détaillée de cette interaction.

5) Conclusion

Après avoir effectué l'étude des profils et des zones d'accord des principales émissions prenant naissance dans le milieu amplificateur, nous pouvons aisément séparer les radiations accordables utiles des émissions à fréquence fixe : à titre d'exemple, un filtre optique passe bande $[3400 \text{ cm}^{-1} - 3800 \text{ cm}^{-1}]$ classique suffit pour isoler l'effet Raman $4S \rightarrow 5S$ obtenu dans les vapeurs de potassium. Cette étude montre,

* J.J.WYNNE et P.SOROKIN [7] ont calculé l'indice du potassium en formulant l'hypothèse que la population des états excités restait négligeable devant celle de l'état fondamental.

d'autre part, clairement la nécessité de poursuivre un travail expérimental qui permettrait de mettre en évidence les mécanismes dominants de peuplement des niveaux atomiques et moléculaires.

Cette mise en évidence pourrait se révéler féconde car il est probable que certains d'entre eux rentrent en compétition avec les effets Raman.

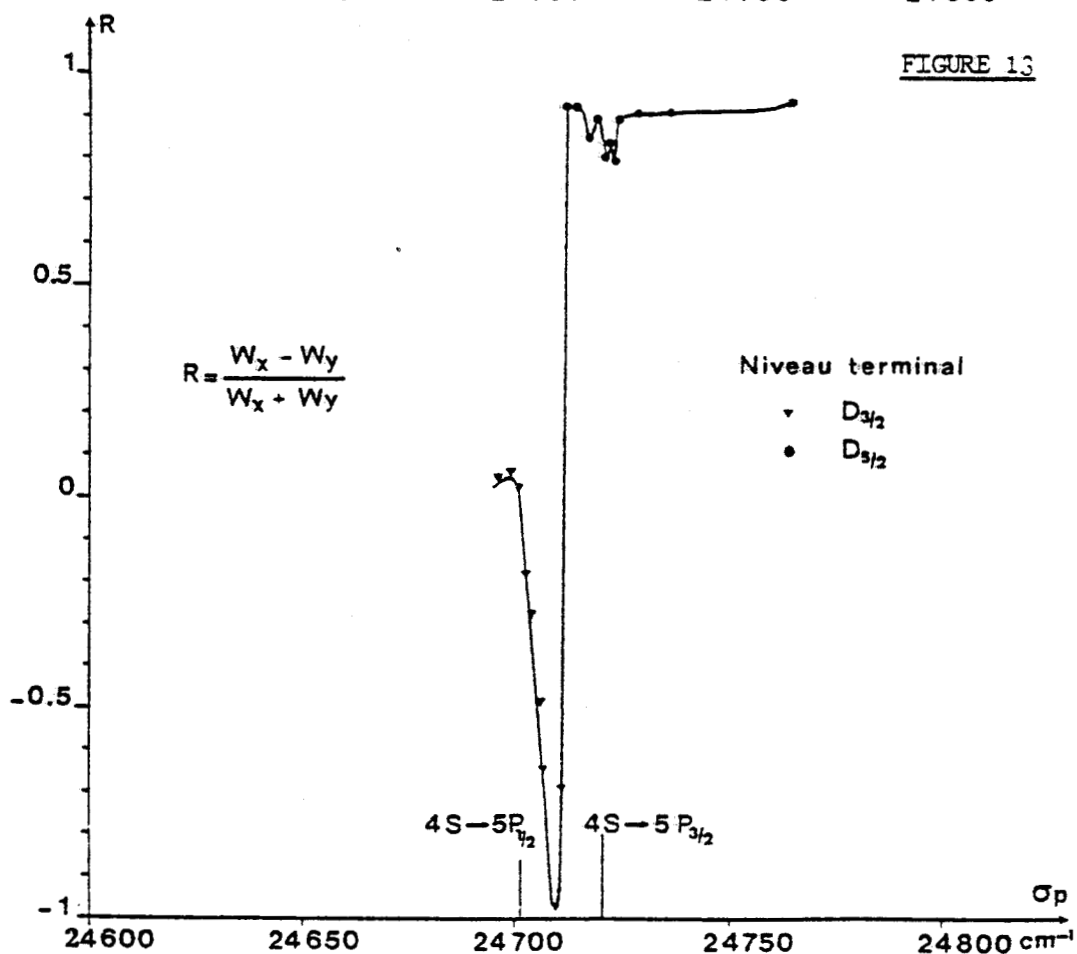
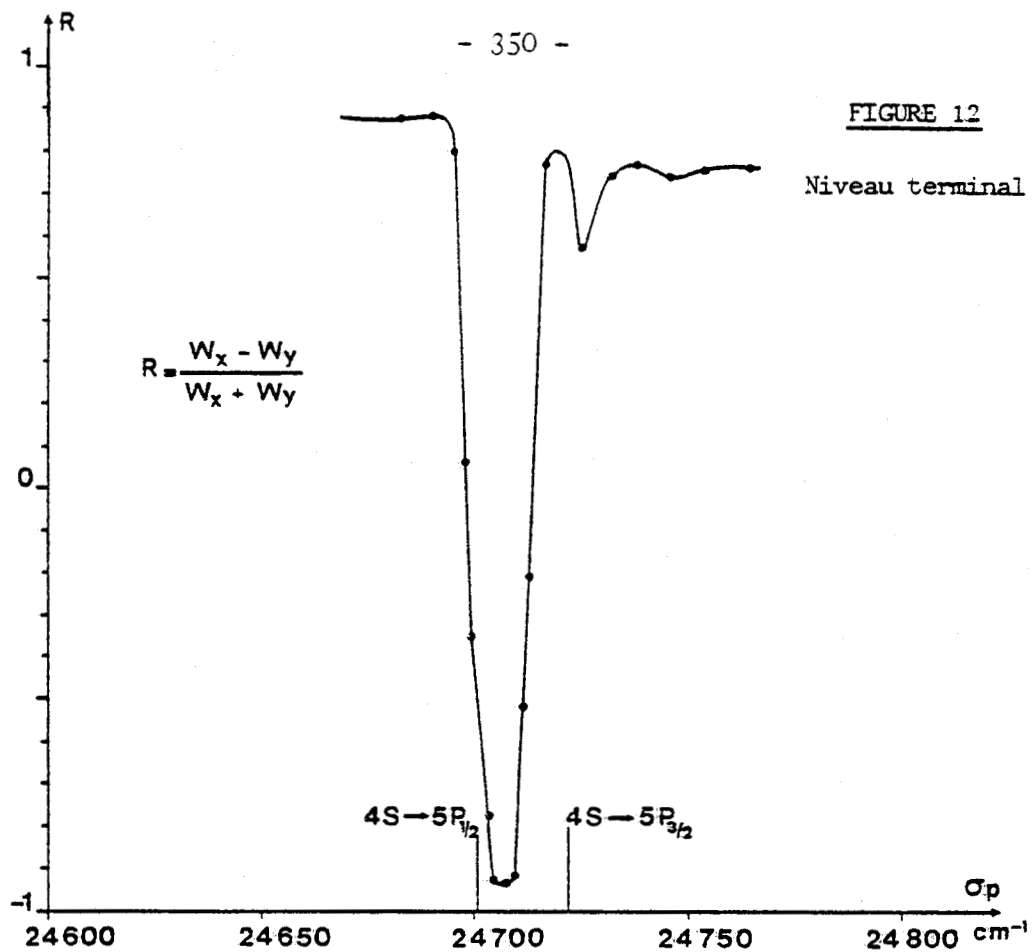
c) Etude expérimentale des taux de polarisation des ondes Raman 4S → 5S et 4S → 3D du potassium.

Il est important de connaître l'état de polarisation des ondes Raman 4S → 5S et 4S → 3D en fonction de la fréquence du laser de pompe (afin d'éviter, par exemple, des pertes par réflexion sur des fenêtres orientées selon l'angle de Brewster). Rappelons, en effet, que puisque la radiation de pompe est polarisée rectilignement (voir chapitre IV) les ondes Raman le sont également [6]. La direction $\vec{Ox}$ représente la direction fixe de polarisation du laser de pompe ; nous désignons par W_x et W_y les énergies infrarouges correspondant respectivement à une direction de polarisation dirigée suivant $\vec{Ox}$ et à une direction dirigée suivant $\vec{Oy}$ ($\vec{Oy}$ est perpendiculaire à $\vec{Ox}$). Le taux de polarisation R de l'onde infrarouge peut se définir par la relation (23)

$$(23) \quad R = \frac{W_x - W_y}{W_x + W_y}$$

Nous avons effectué l'étude expérimentale du taux de polarisation R dans les conditions suivantes : la pression dans le four était fixée à 10 torr ; une onde de pompe polarisée verticalement (direction $\vec{Ox}$) était focalisée dans la colonne de vapeur avec un paramètre de focalisation égal à 2.5 ($E_p \leq 50 \mu J$). La radiation infrarouge (Raman 4S → 5S ou Raman 4S → 3D) était analysée par un polariseur rectiligne placé à la sortie du four, puis elle était séparée des autres émissions à l'aide d'un monochromateur à réseau* avant d'être détectée par un détecteur InSb. Nous avons

* Le taux de polarisation introduit par ce montage a été mesuré avant toute expérience.



FIGURES 12 et 13 : taux de polarisation des émissions Raman du potassium (niveaux finals 5S et 3D) en fonction du nombre d'ondes σ_p du laser de pompe.

représenté le résultat de ces mesures sur les figures 12 et 13.

♦ Effet Raman 4S → 5S (figure 12)

Si, à compter de 24680 cm^{-1} , le nombre d'ondes du laser de pompe augmente continûment, la direction de polarisation de l'émission infrarouge, d'abord sensiblement parallèle à celle du laser visible, tourne de 90° lorsqu'on s'approche de la résonance $4S \rightarrow 5P_{1/2}$, puis à partir d'un nombre d'onde de pompe égal à 24710 cm^{-1} tourne à nouveau de 90° pour redevenir parallèle à $\vec{Ox}$ avant la résonance $4S \rightarrow 5P_{3/2}$. Lors du passage sur la résonance $4S \rightarrow 5P_{3/2}$, il se produit une légère dépolarisation que nous pouvons peut-être attribuer au mélange de la raie $5P_{3/2} \rightarrow 5S$ avec l'émission Raman. La précision de la mesure des fréquences est estimée à environ 1 cm^{-1} .

♦ Effet Raman 4S → 3D (figure 13)

La zone de "balayage" est moins étendue que dans le cas précédent. Lorsque la fréquence du laser de pompe est accordée à quelques cm^{-1} de la résonance $4S \rightarrow 5P_{1/2}$, les énergies W_x et W_y sont égales. Si nous augmentons progressivement la fréquence du laser de pompe à partir de cette résonance, la direction de polarisation de la radiation infrarouge devient perpendiculaire à $\vec{Ox}$, puis tourne à nouveau de 90° lorsque la fréquence du laser de pompe passe à la valeur 24711 cm^{-1} . La direction de polarisation reste ensuite parallèle à $\vec{Ox}$. Comme le montre la figure* 14, la rotation de la direction de polarisation

* La figure 14 montre également que la largeur spectrale infrarouge $\Delta\sigma_{RD}$ est très importante ($\Delta\sigma_{RD} \approx 3 \text{ cm}^{-1}$) (cet enregistrement est obtenu en déplaçant la longueur d'onde d'accord du spectromètre, alors que celle de la radiation de pompe reste fixe). Nous constatons que le profil d'émission de la raie présente parfois de fortes dissymétries qu'il est possible d'attribuer à des absorptions (moléculaires) au sein du milieu amplificateur. Cette hypothèse nécessite, toutefois, d'être vérifiée par de nouvelles expériences.

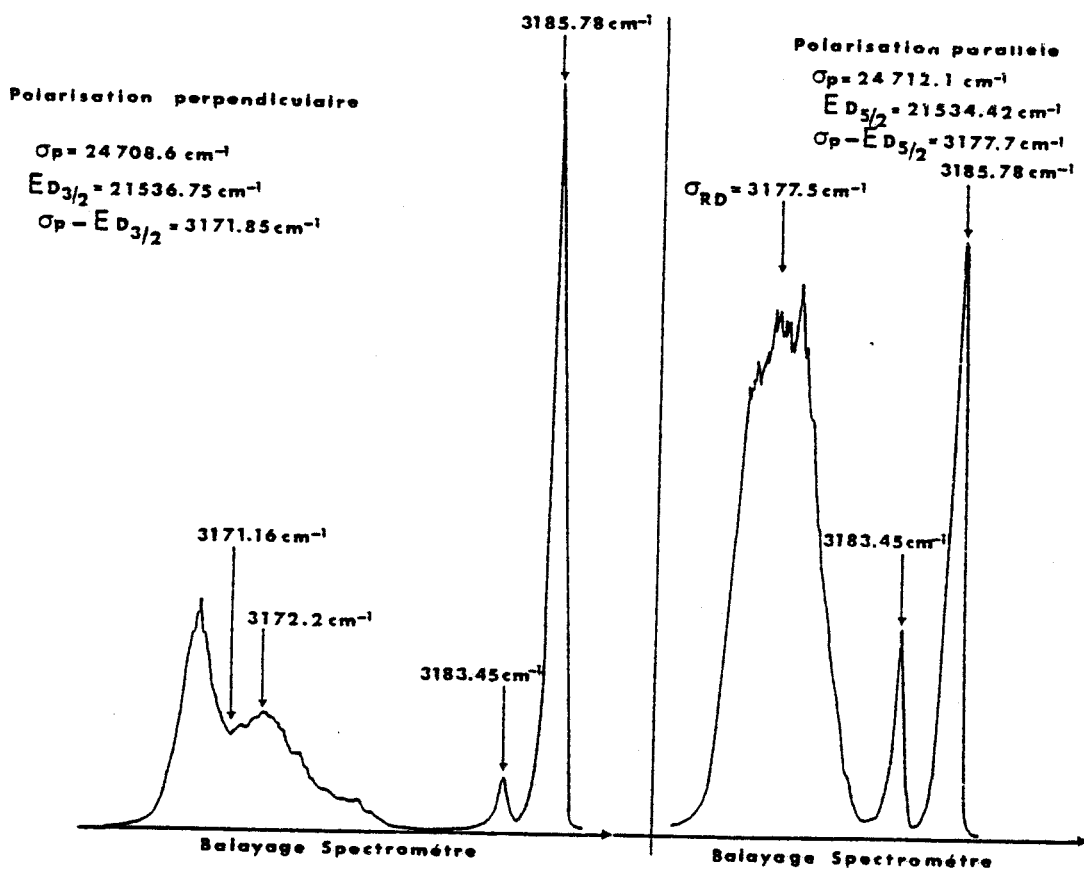


FIGURE 14 : enregistrement du profil d'émission de l'effet Raman $4S \rightarrow 3D$ du potassium pour deux valeurs du nombre d'ondes σ_p de la radiation de pompe ($E_p = 100 \mu\text{J}$, $P = 10 \text{ torr}$, $L/b_p = 2.5$).

Les nombres d'ondes des radiations A.S.E. $5P_{3/2} \rightarrow 3D_{3/2}$ et $5P_{3/2} \rightarrow 3D_{5/2}$ sont respectivement égaux à 3183.45 cm^{-1} et 3185.78 cm^{-1}

à 24711 cm^{-1} s'accompagne d'une interversion du niveau D où aboutit l'effet Raman. La transition s'effectue, suivant le trajet $4S \rightarrow 3D_{3/2}$ lorsque la fréquence de pompe est accordée sur une valeur inférieure à 24711 cm^{-1} , alors qu'elle suit le trajet $4S \rightarrow 3D_{5/2}$ pour les valeurs de σ_p supérieures à 24711 cm^{-1} .

Les différents résultats expérimentaux que nous venons de présenter s'expliquent par l'examen des figures 18 et 20 de l'appendice I. Sur la figure 18, nous avons tracé la variation de la susceptibilité Raman du potassium en fonction de la fréquence σ_p du laser de pompe lorsque le niveau terminal est le niveau 5S. Sur la figure 20, le niveau terminal est le niveau 3D. M.A.YURATICH et D.C.HANNA ont montré qu'en raison du dédoublement spin-orbit des niveaux P, il apparaît dans l'expression de la susceptibilité des termes antisymétriques qui peuvent être prépondérants si la radiation de pompe est accordée entre les raies de résonance [5]. Dans ce cas, l'onde Raman est polarisée selon une direction perpendiculaire à la direction de polarisation du laser de pompe. Dans les autres régions spectrales la direction de polarisation infrarouge est parallèle à celle du laser de pompe.

- Comme le montre la figure 18, le terme antisymétrique $\mathcal{A}/6\hbar^3 \epsilon_0$ (transition Raman $4S \rightarrow 5S$) se révèle supérieur au terme symétrique $\mathcal{S}/6\hbar^3 \epsilon_0$ dans la région spectrale $[24701.4 \text{ cm}^{-1} - 24714 \text{ cm}^{-1}]$. Ce résultat est en accord satisfaisant avec l'expérience (figure 12).

- Le cas de l'effet Raman $4S \rightarrow 3D$ est plus compliqué puisque le niveau terminal D est dédoublé en deux sous-niveaux ($D_{3/2}$ et $D_{5/2}$) : il est donc nécessaire de considérer l'existence simultanée des deux transitions Raman $4S \rightarrow 3D_{3/2}$ et $4S \rightarrow 3D_{5/2}$. La susceptibilité Raman (donc le gain en absence de saturation) correspondant à la transition $4S \rightarrow 3D_{5/2}$ est environ quatre fois plus importante que la susceptibilité $4S \rightarrow 3D_{3/2}$ dans la région spectrale $\{24712 \text{ cm}^{-1} - 24770 \text{ cm}^{-1}\}$; cette différence explique, au moins qualitativement, notre observation expérimentale de la figure 13 (niveau terminal $3D_{5/2}$, polarisation parallèle à la polarisation du champ de pompe). Dans la région spectrale $\{24701 \text{ cm}^{-1} - 24712 \text{ cm}^{-1}\}$ le terme antisymétrique correspondant à la transition $4S \rightarrow 3D_{3/2}$ s'avère supérieur au terme $\mathcal{S}_{5/2}$ et reste prépondérant devant le terme $\mathcal{S}_{3/2}$ (figure 20) ; ce résultat est donc en accord satisfaisant avec l'expérience

Lorsque la fréquence σ_p du laser de pompe est accordée dans la région spectrale $\{24685 \text{ cm}^{-1} - 24701 \text{ cm}^{-1}\}$, le taux de polarisation R est voisin de zéro. Cette observation ne peut s'expliquer par l'examen de la figure 20, puisque le terme symétrique $\mathcal{S}_{3/2}$ est prépondérant dans cette zone d'accord. Remarquons toutefois que la zone spectrale d'observation reste, dans cette expérience, très voisine de la fréquence correspondant à la résonance $4S \rightarrow 5P_{1/2}$. Il ne nous a pas été possible de poursuivre notre mesure en dessous de la fréquence 24685 cm^{-1} en raison de la faiblesse de l'émission infrarouge (cette émission était fortement atténuée par la mauvaise transmission du polariseur de Glan dans la région spectrale 3200 cm^{-1}).

d) Etude expérimentale des largeurs de raie Raman
(niveau terminal $(N+1)S$)

Afin de déterminer la largeur spectrale de l'émission infrarouge, nous avons utilisé trois techniques différentes :

- enregistrement du profil de la raie obtenu en déplaçant la longueur d'onde d'accord d'un monochromateur de pouvoir de résolution 0.5 cm^{-1} , la longueur d'onde infrarouge restant fixée : la figure 15 montre un tel enregistrement effectué avec une pression de vapeur de césium égale à 10 torr ($L = 30 \text{ cm}$). La largeur de raie infrarouge est égale à 1.1 cm^{-1} .

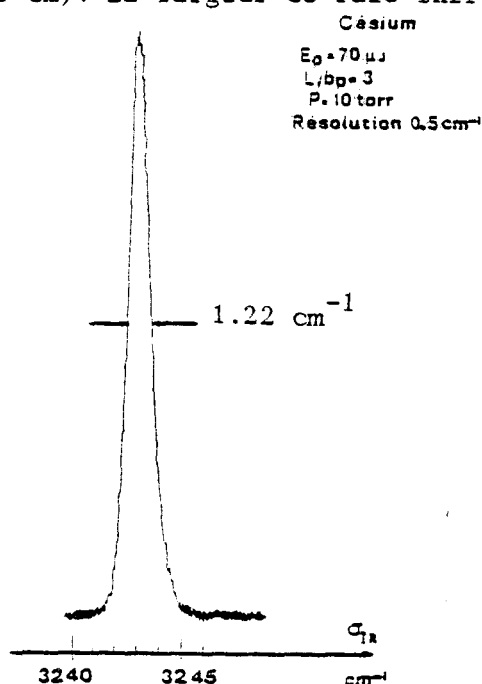


FIGURE 15 : enregistrement de la largeur spectrale de l'émission Raman stimulée du césium ($\lambda_p = 4590 \text{ Å}$, $E_p = 70 \mu\text{J}$, $L/b_p = 3$, $P = 10 \text{ torr}$).

- enregistrement du profil d'émission obtenu à l'aide d'un Fabry-Perot d'épaisseur 1 mm (finesse égale à environ 25). La fréquence de la radiation infrarouge est déplacée continûment en "balayant" la fréquence du laser de pompe.

- enregistrement d'un spectre d'absorption tel que, par exemple, celui de la bande $2\nu_2 + \nu_3$ du gaz carbonique qui se trouve représenté sur la figure 16. Les conditions expérimentales étaient les suivantes : le faisceau visible du laser de pompe était focalisé au milieu de la colonne de vapeur de potassium ($L = 30$ cm) avec un paramètre de focalisation égal à 3. La radiation accordable infrarouge traversait un tube long de 1 m rempli de CO_2 sous une pression de 50 torr, puis était détectée par un détecteur InSb suivi d'un intégrateur à portes. Nous estimons que la largeur de la raie infrarouge est de l'ordre de 1 cm^{-1} sur cet enregistrement (figure 16) puisque la structure du spectre devient moins contrastée à mesure que la fréquence infrarouge se déplace dans la branche R en s'éloignant du centre de bande (l'écart entre les raies R_{28} et R_{30} est égal à 1.23 cm^{-1} alors que l'écart entre les raies P_{16} et P_{18} est égal à 1.76 cm^{-1}).

Ces différentes méthodes de mesure des largeurs spectrales infrarouges ont donc été employées avec les trois métaux alcalins (K, Rb, Cs) et ont conduit à des résultats similaires : alors que l'on aurait pu s'attendre à ce que la largeur spectrale infrarouge $\Delta\sigma_R$ soit sensiblement égale à celle du laser de pompe $\Delta\sigma_p$, l'ordre de grandeur de $\Delta\sigma_R$ (environ 1 cm^{-1}) s'est révélé, dans toutes nos expériences, plus important que $\Delta\sigma_p$ ($\Delta\sigma_p^* \approx 0.4 \text{ cm}^{-1}$). D.COTTER et al [19] [9] ont également observé cet effet : en utilisant des lasers visibles de largeur spectrale inférieure ou égale à 0.1 cm^{-1} , ces auteurs ont mesuré une largeur infrarouge de l'ordre de 0.4 cm^{-1} pour la transition Raman $6S \rightarrow 7S$ du césium alors que cette largeur pouvait atteindre 1 cm^{-1} pour les transitions Raman $6S \rightarrow 8S$ et $6S \rightarrow 9S$. L'effet d'élargissement semble cependant un peu plus important dans notre cas.

* Cette valeur de la largeur spectrale tient compte des fluctuations de fréquence du laser.

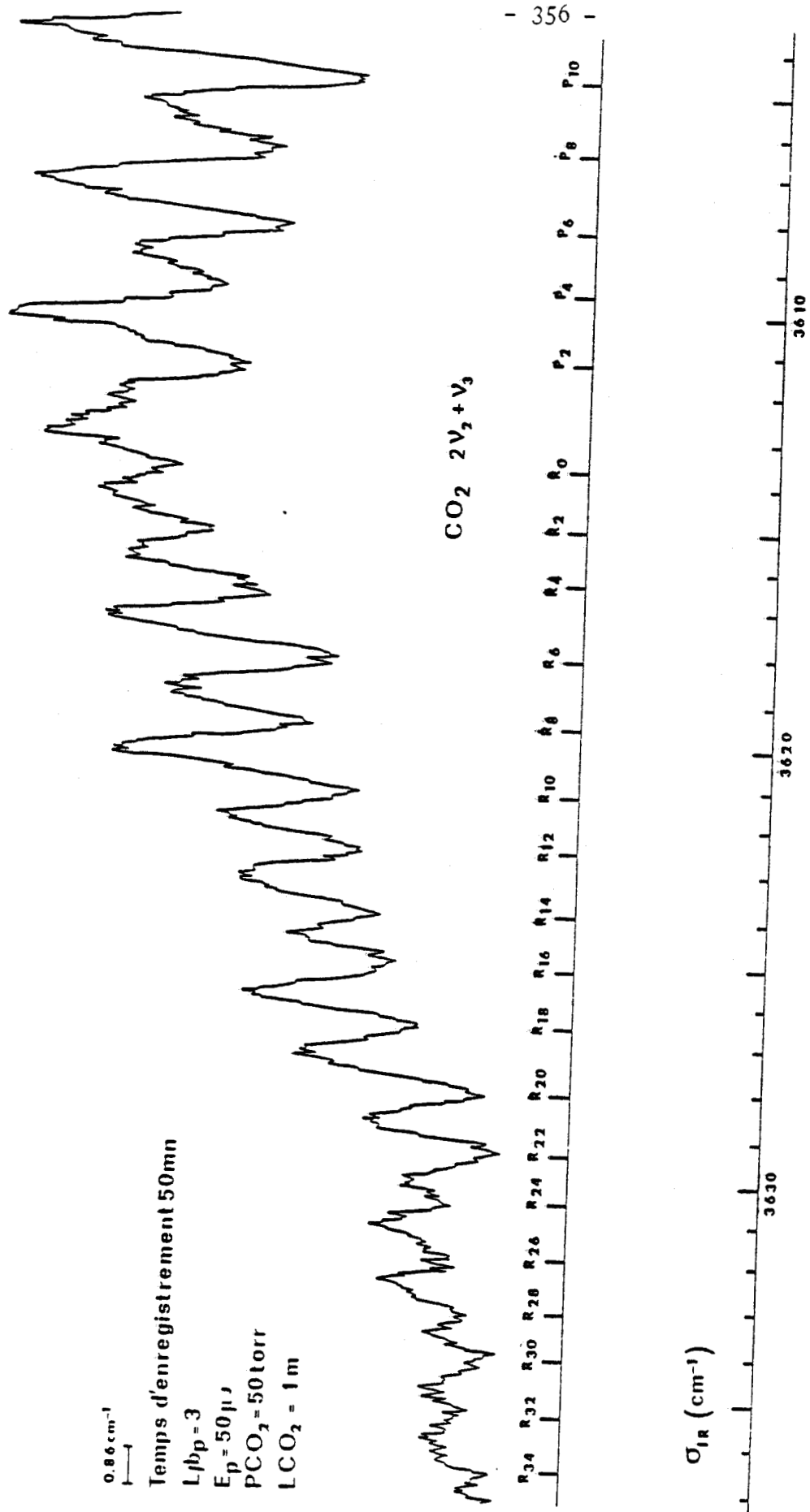


FIGURE 16 : Enregistrement du spectre d'absorption 2ν₂ + ν₃ de CO₂ obtenu avec un laser infrarouge à vapeur de potassium.



Nous avons examiné l'influence sur la largeur spectrale des paramètres {Pression, nombre d'ondes σ_p et énergie E_p du laser de pompe}

♦ La largeur de raie infrarouge dépend relativement peu de la pression des vapeurs alcalines puisque, dans le cas du rubidium, nous avons constaté qu'en abaissant la pression à partir de 100 torr, la largeur spectrale variait de 1.5 cm^{-1} à 0.7 cm^{-1} ($\sigma_R = 3557 \text{ cm}^{-1}$).

♦ La largeur de la raie infrarouge augmente lorsque la fréquence du laser de pompe se déplace vers une fréquence de résonance $NS \rightarrow (N+1)P$. A titre d'exemple, citons le résultat de l'étude que nous avons effectuée, à l'aide du Fabry-Perot, sur le cas du rubidium ; nous avons mesuré une largeur spectrale égale à 1 cm^{-1} lorsque la fréquence σ_p se situait à 100 cm^{-1} de la résonance $5S \rightarrow 6P_{1/2}$ alors que la largeur spectrale devenait égale à 1.5 cm^{-1} lorsque la fréquence σ_p était accordée à 20 cm^{-1} de la résonance ($P = 100 \text{ torr}$).

♦ La largeur de la radiation infrarouge diminue légèrement lorsque l'énergie E_p de la radiation de pompe est atténuée : ainsi dans une expérience avec le potassium ($E_p \leq 100 \text{ } \mu\text{J}$, $P = 10 \text{ torr}$, $L = 60 \text{ cm}$, $L/b_p = 2.5$) nous avons atténué l'énergie E_p d'un facteur 50, en utilisant une série de lames minces ($100 \text{ } \mu$) placées sur le trajet du faisceau visible et nous avons mis en évidence une faible diminution (facteur 1.3) de la largeur spectrale infrarouge.

Nous ne nous expliquons pas, à l'heure actuelle, les causes exactes de l'élargissement spectral observé. Plusieurs hypothèses ont été formulées pour tenter d'en rendre compte qualitativement [3] [20]. Ainsi D.COTTER et al [3] ont-ils suggéré que des absorptions multiphotoniques pourraient être à l'origine d'une ionisation du milieu amplificateur qui entraînerait un élargissement spectral des transitions Raman par effet Stark. Un calcul* de l'ordre de grandeur de la densité d'ions créés

* Ce calcul est effectué en adoptant comme valeur de la probabilité d'ionisation du milieu par (nombre de photons par cm^2)² le chiffre $2.8 \times 10^{-46} \text{ cm}^4 \text{ s}$ qui correspond à un résultat expérimental publié dans la référence [21] (cas du césium).

par l'impulsion du laser de pompe ($P = 10 \text{ KW}$, $W_p = 100 \mu$, $\lambda_p = 4050 \text{ \AA}$) montre qu'en absence de toute recombinaison des ions, deux pour cent environ des atomes peuvent se trouver ionisés (densité d'ions à 10 torr égale à $2.4 \times 10^{15} / \text{cm}^3$ dans les vapeurs de potassium). J.J.WYNNE et al [7] ont montré que, sous de telles densités ioniques, l'élargissement par effet Stark des niveaux atomiques pouvait atteindre quelques cm^{-1} . Si l'hypothèse d'un élargissement spectral de la radiation infrarouge par effet Stark semble donc numériquement plausible, elle ne correspond cependant vraisemblablement pas à la réalité expérimentale puisque nous n'avons pas observé d'élargissement des raies A.S.E. à fréquence fixe (la mesure de leur largeur spectrale est limitée par la résolution instrumentale 0.5 cm^{-1}).

e) Variation de l'énergie infrarouge en fonction de l'énergie du laser visible et stabilité en amplitude de l'émission infrarouge.

Nous avons représenté sur la figure 17 des courbes de variation de l'énergie infrarouge en fonction de l'énergie E_p du laser de pompe (paramètre λ_p). Dans cette expérience, l'émission infrarouge issue du four contenant des vapeurs de potassium était séparée des autres radiations (à fréquence fixe ou variable) par des filtres optiques à couches diélectriques, puis était détectée par un détecteur pyroélectrique. L'énergie E_p du laser de pompe était atténuée progressivement, à l'entrée du four contenant les vapeurs de potassium, par des lames minces placées sur le trajet du faisceau visible ($e = 100 \mu$) ; elle était ensuite mesurée à l'aide d'un détecteur préalablement étalonné.

La figure 17 appelle les commentaires suivants :

- à mesure que la longueur d'onde λ_p est éloignée d'une résonance $4S \rightarrow 5P$ l'énergie infrarouge disponible décroît (lorsque l'énergie visible est fixée) et le seuil énergétique de l'effet Raman augmente. La décroissance de l'énergie infrarouge disponible résulte d'une diminution du gain Raman G_o (G_o est à peu près proportionnel à $1/(\Delta\sigma)^2$ où $\Delta\sigma$ représente l'écart à la résonance) mais aussi d'une réduction du nombre d'atomes de potassium participant au processus Raman [3] (voir section II de ce chapitre).

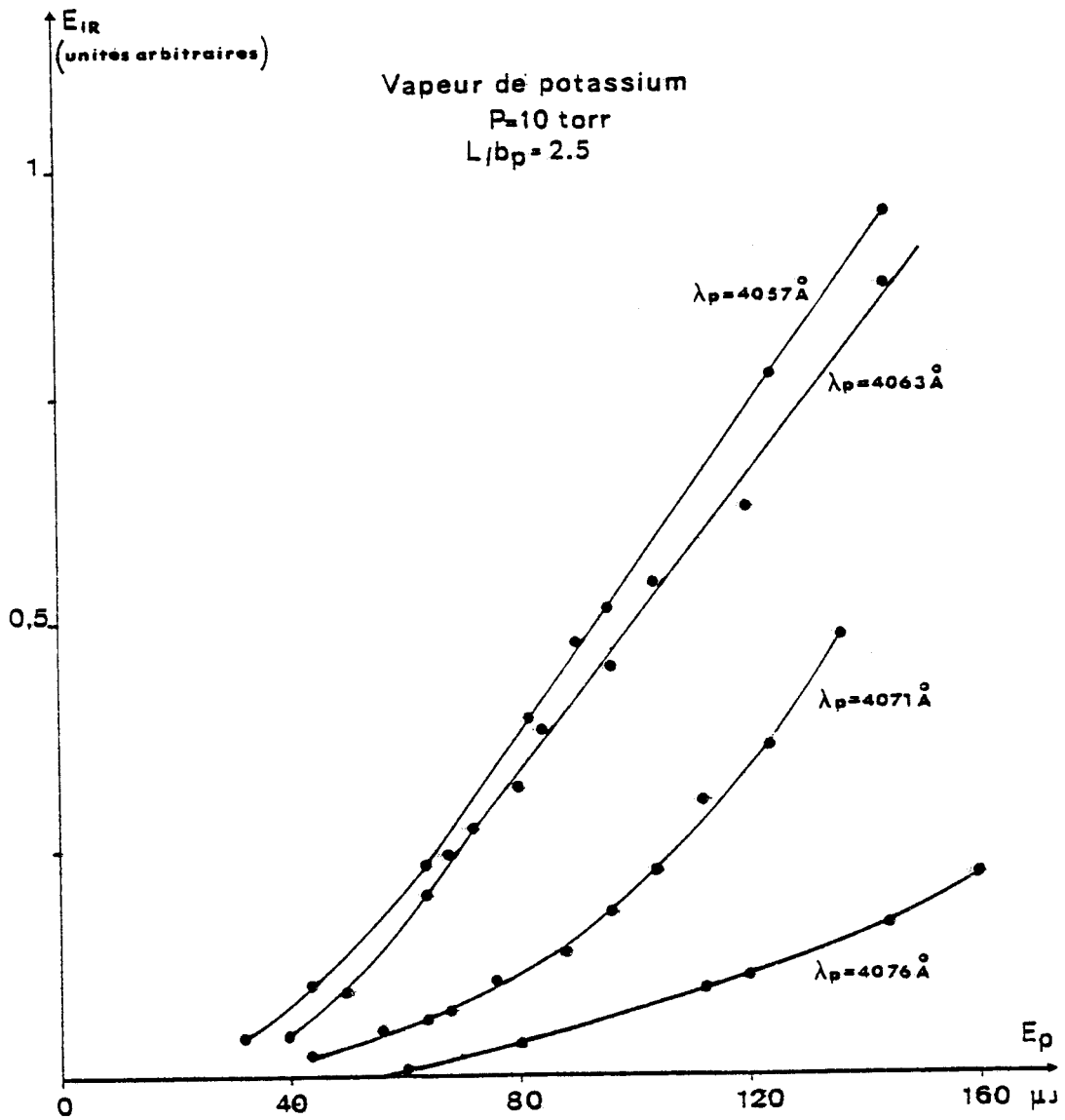


FIGURE 17 : énergie infrarouge en fonction de l'énergie visible ($P = 10$ torr, $L/b_p = 2.5$, vapeur de potassium).



- si la longueur d'onde du laser de pompe est fixée, l'énergie infrarouge suit une loi sensiblement linéaire en fonction de l'énergie E_p visible. Cette observation est en accord avec le résultat publié dans la référence [22] et traduit la présence d'un phénomène de saturation [3] (l'énergie infrarouge ne suit pas la loi de croissance exponentielle qui se déduit de la relation (13)). Le taux de conversion photonique à $\lambda_p = 4057 \text{ \AA}$ atteint 18%).

Nous avons, d'autre part, constaté que la stabilité pic à pic de l'impulsion infrarouge est semblable à celle du laser visible dans tout le domaine spectral à l'exception, toutefois, des régions d'accord très éloignées d'une résonance : dans ces régions, la radiation infrarouge présente une énergie faible et instable (par exemple : facteur 10 de variation pic à pic) ; ce phénomène est significatif d'une croissance exponentielle et d'une absence de saturation.

Au terme de ce paragraphe, nous pouvons avancer la remarque prospective suivante : en raison de la linéarité des courbes de la figure 17, nous pouvons présumer que si, par exemple, nous augmentons l'énergie E_p du laser de pompe d'un facteur deux, l'énergie infrarouge sera, au minimum, multipliée par ce facteur. Dans cette hypothèse, il faudra toutefois vérifier que la largeur spectrale infrarouge ne suit pas une évolution similaire qui traduirait la saturation de la fluence de l'émission infrarouge.

IV. Récapitulatif des principales caractéristiques des lasers infrarouges fonctionnant par effet Raman stimulé et par différence de fréquences.

Nous avons réuni dans le tableau I les principales caractéristiques des émissions infrarouges obtenues par différence de fréquences (cristal de LiNbO_3) et par effet Raman stimulé dans des vapeurs alcalines. Ce tableau montre que les qualités spectrales de ces deux sources accordables construites dans notre laboratoire sont très voisines : puissance crête importante (environ 600 W), durée d'impulsion brève (environ 6 ns), stabilité en amplitude dépendant de celle du laser primaire, géométrie des faisceaux répondant à une forme sensiblement gaussienne. La largeur spectrale des radiations infrarouges (de l'ordre de 1 cm^{-1}) ne nous permet,

TABLEAU I

Comparaison des résultats obtenus par la méthode de
différence de fréquences avec ceux obtenus par Raman stimulé

	Différence de fréquences (cristal LiNbO ₃)	Effet Raman stimulé dans les vapeurs alcalines
<u>Source primaire</u>	Laser à azote	Laser à azote
<u>Sources secondaires</u>	2 Lasers visibles accordables	1 Laser visible accordable
<u>Zone spectrale</u>	(2μ - 3.65μ)	(2.56μ - 3.23μ)
<u>couverte</u>	Variation de l'intensité $\propto \frac{1}{(\lambda_{IR})^2}$	Emission efficace au voisinage des résonances $(N-1)S - (N-1)P$
<u>Energie maximale</u> <u>obtenue</u>	3μJ à 2.2μ ($E_i + E_p \approx 70\mu J$)	3μJ (potassium, $E_p = 100\mu J$)
<u>Durée de l'impulsion</u>	5 à 6 ns	5 à 6 ns
<u>Largeur spectrale</u> <u>- fluctuations</u>	0.8cm ⁻¹	$\approx 1\text{cm}^{-1}$, mais dépend en fait de la pression, de λ_p et de I_p
<u>Stabilité pic à pic</u>	5% à 10%	de 5% à 100% selon λ_p
<u>Stabilité à long terme</u>	50% pendant plusieurs heures	Excellente : identique à celle du laser primaire
<u>polarisation de l'émission</u>	direction fixe	direction parallèle ou perpen- diculaire à la polarisation visi- ble.
<u>divergence du faisceau</u>	$\theta \approx \frac{\lambda_{IR}}{\pi W_0} \times k$ k de 1 à 2 $\approx 10^{-2} \text{r}$ W_0 rayon du spot visible	$\theta \approx \frac{\lambda_{IR}}{\pi W_0} \times k$ k de 1 à 2 $\approx 10^{-2} \text{r}$ W_0 rayon du spot visible
<u>Difficulté expé- rimentale</u>	* coïncidence spatiale et tem- porelle des 2 impulsions. * Nécessité d'un asservissement thermique du four * Optimisation du partage des faisceaux et de la focalisation * possibilité d'induire des dom- mages optiques	* réglage optique peu critique * température du four "auto- régulée" * Optimisation de la pression de vapeur et de la focalisa- tion. * pas d'observation de phéno- mènes d'autofocalisation.
<u>Adaptation des vitesses de phases.</u>	oui : méthode thermique	Non
<u>Emissions parasites</u>	Aucune mais filtrage optique des radiations de "pompe" et idler"	Nombreuses émissions infra- rouges et visibles.
<u>Absorption non linéaire des fais- ceaux de pompe.</u>	Oui	probable.



toutefois, pas d'utiliser ces lasers dans des applications de spectroscopie à haute résolution, mais restreint leur champ d'utilisation à des expériences d'optique non-linéaire (par exemple, pompage optique de molécules dans un état vibrationnel excité). La conversion visible-infrarouge par effet Raman stimulé dans les vapeurs alcalines ne présente pas de grosses difficultés expérimentales et son coût s'avère peu élevé. Pour ces raisons, cette méthode doit être préférée à la différence de fréquences si l'on désire créer une radiation infrarouge accordable dans une région spectrale voisine de celle d'une transition $(N+1)P \rightarrow (N+1)S$ (c'est-à-dire voisine de 3680 cm^{-1} pour le potassium et de 3570 cm^{-1} pour le rubidium). Dans les autres régions spectrales, nous utilisons l'émission infrarouge créée par différence de fréquences.

Les possibilités d'extension de la gamme spectrale* sur laquelle se produit l'émission Raman infrarouge se trouvent, pour l'instant, limitées par le nombre relativement restreint des transitions Raman effectivement observées : ainsi, suivant la suggestion de J.L.CARLSTEN et P.C.DUNN [10], nous avons essayé de faire fonctionner un effet Raman stimulé sur la transition $6^1S_0 \rightarrow$ niveau virtuel voisin de $6^1P_1 \rightarrow 5^1D_2$ du baryum. Cet effet Raman devait permettre d'obtenir une radiation infrarouge accordable autour de 1.5μ . En fait, nous avons observé une radiation infrarouge à fréquence fixe (A.S.E., $\lambda \approx 1.5 \mu$) correspondant à la transition $6^1P_1 \rightarrow 5^1D_2$ et ceci même lorsque le laser de pompe était accordé à une centaine de cm^{-1} de la résonance $6^1S_0 \rightarrow 6^1P_1$ ($\lambda_p = 5535 \text{ \AA}$). Nous n'avons jamais observé l'effet Raman correspondant. J.P.WYNNE et P.P.SOROKIN [7] signalent un résultat similaire observé sur le strontium et suggèrent que le gain Raman pourrait être considérablement atténué par des processus d'ionisation multiphotonique. Ces deux exemples d'échec d'extension de la gamme spectrale montrent donc que de nombreux mécanismes secondaires peuvent venir perturber la création d'effets Raman pourtant

* Nous supposons ici implicitement qu'il s'agit d'une extension de la gamme spectrale obtenue par des effets Raman dans des vapeurs métalliques pompées au moyen de lasers visibles.

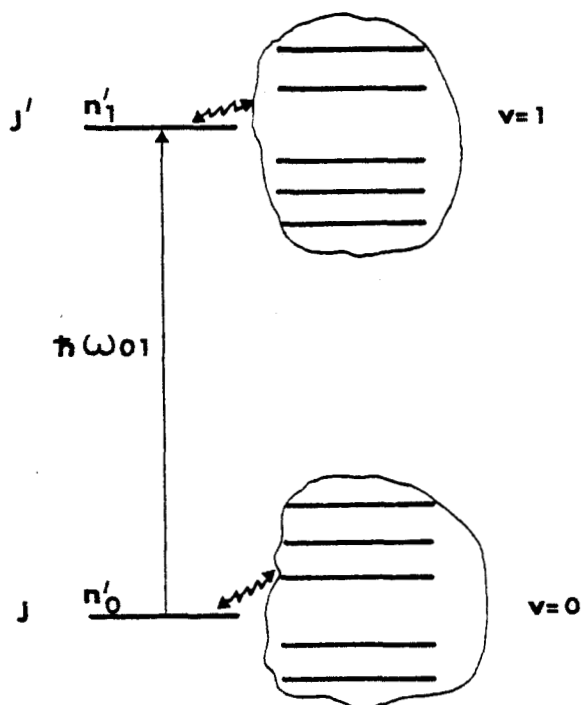
très probables [10] [7] si on limite le modèle physique à un système à trois niveaux.

D'une manière analogue, le nombre relativement restreint de cristaux non-linéaires disponibles commercialement limite, à l'heure actuelle, les possibilités d'étendre vers les basses longueurs d'onde la gamme spectrale sur laquelle émet le laser infrarouge fonctionnant par différence de fréquences entre des lasers visibles à colorant.

V. Etude des possibilités de pompage optique de molécules dans des états excités de vibration.

a) Etude théorique simplifiée du comportement d'un ensemble de molécules diatomiques soumises à un pompage optique vers un état vibrationnel excité

Dans cette section, nous donnons quelques ordres de grandeur des paramètres expérimentaux qui permettront de définir les limites actuelles d'utilisation des lasers que nous avons construits. Nous choisissons, à titre d'exemple, un modèle très simplifié basé sur les équations d'évolution des populations des molécules diatomiques lorsqu'elles sont soumises à un pompage vers un état excité de vibration.



Soient deux niveaux de vibration notés $v = 0$ pour l'état fondamental et $v = 1$ pour l'état excité. Chaque niveau se décompose en sous-niveaux de rotation repérés par le nombre quantique J et caractérisés par un facteur de population $q_v(J)$

$$(23) \quad q_v(J) = \frac{(2J+1) hc B_v}{kT} \times e^{-\frac{J(J+1) B_v hc}{kT}} \quad (v = 0 \text{ ou } 1)$$

La radiation infrarouge de pulsation ω_{01} est accordée sur une transition de vibration-rotation et induit une probabilité de transition W entre les niveaux $\{0, J\}$ et $\{1, J'\}$ [23]

$$(24) \quad W = \frac{\sigma I}{\hbar \omega_{01}}$$

Dans la relation (24), W s'exprime en s^{-1} , σ en cm^2 , I en W/cm^2 et $\hbar \omega_{01}$ en joule. I désigne l'intensité du champ pompe et σ la section efficace d'absorption de la transition $\{0, J\} \rightarrow \{1, J'\}$ que nous supposons élargie par un processus de collision (élargissement homogène) [23]. Nous formulons également l'hypothèse que le temps de relaxation rotationnel τ_{rot} est indépendant de v et qu'il reste très petit devant le temps de relaxation vibrationnel. Ces différentes hypothèses permettent d'écrire sous la forme (25) les équations différentielles couplées décrivant l'évolution de la population n'_{0J} et $n'_{1J'}$ de chaque sous-niveau rovibrationnel [23]

$$(25) \quad \frac{dn'_{0J}}{dt} = -W(n'_{0J} - n'_{1J'}) + \frac{q_0 n_0 - n'_{0J}}{\tau_{rot}}$$

$$\frac{dn'_{1J'}}{dt} = W(n'_{0J} - n'_{1J'}) + \frac{q_1 n_1 - n'_{1J'}}{\tau_{rot}}$$

Dans le système (25), $n_0(t)$ et $n_1(t)$ désignent respectivement la population totale du niveau $v = 0$ et celle du niveau $v = 1$.

V.S.LETOKHOV et A.A.MAKAROV ont montré que la solution générale du système (25) prend une forme particulièrement simple si $q_0(J)$ est petit devant 1 [23]

$$q \approx q_0(J) \approx q_1(J') \ll 1$$

$$(26) \quad n_0(t) = \frac{1}{2} N_0 (1 + e^{-2bt})$$

$$n_1(t) = \frac{1}{2} N_0 (1 - e^{-2bt})$$

Dans (26), b désigne un paramètre caractéristique de pompage et N_0 la population de l'état $v = 0$ à l'instant initial $t = 0$ (on suppose que l'état $v = 1$ n'est pas peuplé à l'instant $t = 0$).

$$(27) \quad b = \frac{qW}{2 \tau_{\text{rot}} (W + \frac{1}{2\tau_{\text{rot}}})} \quad (b \text{ s'exprime en } s^{-1})$$

Deux cas limites peuvent être considérés :

$$(28a) \quad \tau_{\text{rot}} W \ll 1 \quad b \rightarrow qW$$

$$(28b) \quad \tau_{\text{rot}} W \gg 1 \quad b \rightarrow \frac{q}{2\tau_{\text{rot}}}$$

La relation (28b) s'applique au cas d'un pompage très efficace (saturation de l'absorption) et montre que la vitesse d'introduction de l'énergie vibrationnelle sous l'effet du champ laser est limitée fondamentalement par le temps de relaxation τ_{rot} . V.S.LETOKHOV et A.MAKAROV ont désigné cette limitation sous le nom d'"effet du goulot de bouteille" [23]

* Cette affirmation ne correspond, en fait, pas à la réalité expérimentale si l'énergie du faisceau laser de pompe devient très importante [24]

b) Application au cas des molécules HF et HI

Notre situation expérimentale correspond, en fait, à la relation (28a) comme le montrent les deux exemples numériques présentés dans le tableau II. Il s'agit, en s'appuyant sur les performances des lasers décrits dans ce mémoire, de simuler une expérience de pompage dans deux cas particuliers distincts : pompage d'une transition très intense de la bande $1 \leftarrow 0$ de HF ou pompage d'une transition peu intense de la bande $2 \leftarrow 0$ de HI. Le Tableau II montre que le produit $W\tau_{\text{rot}}$ reste, dans les deux cas étudiés, très inférieur à 1 (nous supposons que le laser infrarouge est focalisé sur un spot de rayon 1 mm).

Dans ces conditions, nous avons utilisé les relations (28a) et (26) pour calculer le nombre de molécules pompées dans le volume d'interaction (tableau II). Après excitation de la transition de vibration - rotation par le laser de pompe, les niveaux de rotation des états 0 et 1 se thermalisent très rapidement ($\tau_{\text{rot}} \ll \tau_{\text{vibration}} \approx 1 \mu\text{s}$) et il apparaît une émission spontanée d'un signal de fluorescence correspondant à la transition $1 \rightarrow 0$ dans le cas de HF et aux transitions $2 \rightarrow 1$ et $2 \rightarrow 0$ dans celui de HI. Les émissions sont, en fait, interrompues par les collisions. L'ordre de grandeur de la durée de vie radiative du niveau $v = 1$ de HF est égal à 5×10^{-3} s alors qu'il atteint 16 s pour le niveau $v = 2$ de HI ; l'émission en provenance des molécules HF se produit avec une puissance égale à environ 1.9×10^{-5} Watt ($t \ll \tau_{\text{vib}}$) alors que dans le cas de HI cette puissance d'émission n'est égale qu'à environ 3.5×10^{-12} W. Cette émission spontanée est isotrope et doit être focalisée sur le détecteur par un système optique. Nous admettons que le système de focalisation est sans perte, que son grandissement est égal à 1 et que l'angle de vue du détecteur atteint 20 degrés. Dans ces conditions le détecteur de diamètre 1 mm reçoit une puissance égale à environ 6×10^{-7} Watt si le pompage a été effectué sur les molécules HF alors que la puissance reçue n'est plus qu'environ 1×10^{-13} Watt dans le cas de HI. Si nous admettons qu'un détecteur infrarouge de très bonne qualité associé à un dispositif de traitement numérique du signal peut détecter une puissance minimale de $\{10^{-10} - 10^{-11}$ Watt} avec une bande passante de l'ordre de 10^6 Hz, nous constatons que le signal émis par les molécules HI est trop faible pour être décelé alors que celui qui provient des molécules HF se prête facilement à l'analyse.

Prévision des ordres de grandeur des différents paramètres expérimentaux caractéristiques d'une expérience de pompage réalisée avec les lasers décrits précédemment.

Conditions expérimentales : P = 10 torr.

Paramètre	HF	HI
transition	raie R_0 de la bande $1 \rightarrow 0$	raie R_4 de la bande $2 \rightarrow 0$
Nombre d'ondes de la transition	$\sim 4001 \text{ cm}^{-1}$	$\sim 4433 \text{ cm}^{-1}$
$q_0(J)$	~ 0.1	~ 0.15
σ_0 (section d'absorption au centre de la raie)	$3.8 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$	$9.2 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$
τ_{rot} (temps de relaxation rotationnelle)	0.7 ns	4 ns
Puissance disponible dans la largeur de raie (focalisée sur un spot de rayon 1 mm)	12 Watts	2 Watts
W_{ov} (probabilité de transition)	$3.7 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$	$1.3 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$
$W_{\text{ov}} \times \tau_{\text{rot}}$	$2.6 \times 10^{-3} \ll 1$	$5.2 \times 10^{-6} \ll 1$
Nombre de molécules pompées dans le volume d'interaction (1 mm^3) (temps de pulse 10 ns)	1.2×10^{12}	6.3×10^8
durée de vie radiative	$5 \times 10^{-3} \text{ s}$	16s



Cet exemple numérique simplifié montre que les lasers infrarouges que nous avons construits peuvent être utilisés dans des expériences de pompage optique de niveaux vibrationnels excités à condition d'étudier des molécules dont les moments de transition ne sont pas très faibles (comme c'est le cas par exemple de HI). Il paraît cependant souhaitable de rechercher une amélioration de la puissance crête de ces lasers afin d'étendre leurs possibilités d'utilisation.

VI. Conclusion.

Nous avons décrit, dans ce chapitre, les performances des lasers Raman que nous avons réalisés dans notre laboratoire. L'objectif initial que nous nous étions fixé lorsque nous avons entrepris la construction et l'étude des lasers Raman est atteint : les caractéristiques de ces lasers dans les régions des résonances $(N+1)P \rightarrow (N+1)S$ les rendent très compétitifs par rapport à la méthode de la différence de fréquences et permettent d'utiliser le laser à vapeur de potassium (ou de rubidium) dans la région spectrale $2.7 \mu - 2.8 \mu$ (où, comme il convient de le rappeler, le cristal de LiNbO_3 présente une forte absorption).

Notre travail fait ressortir clairement la nécessité d'approfondir les études théoriques et expérimentales sur le milieu laser proprement dit : les mécanismes de population des niveaux $(N+1)P$ ne sont pas établis avec certitude et l'étude de la transparence des vapeurs dimères (ou trimères) aux radiations infrarouges ($2.5 \mu < \lambda < 3.5 \mu$) n'a jamais, à notre connaissance, été effectuée.

Notre recherche expérimentale a permis de mettre en évidence deux effets Raman qui n'avaient jamais été observés auparavant : les effets Raman $5S \rightarrow 4D$ et $4S \rightarrow 3D$ que nous avons détectés dans des vapeurs respectivement de rubidium et de potassium font l'objet de deux articles. L'un de ces articles est déjà publié [15] et l'autre est en cours de rédaction [26].

A l'heure où nous rédigeons ce mémoire, nous venons de prendre connaissance de deux informations qui se rapportent au thème de ce chapitre.

- R. WYATT et D. COTTER viennent de mettre en évidence un effet Raman $6S \rightarrow 5D$ sur des vapeurs de césium. En utilisant un laser accordable visible présentant une puissance de l'ordre du Mégawatt et une largeur spectrale égale à 0.03 cm^{-1} , ces auteurs obtiennent une radiation infrarouge accordable entre 1.6μ et 3.2μ . Ils ne précisent, toutefois, pas l'ordre de grandeur de la puissance infrarouge détectée en sortie du four.

- P. BERNAGE a entrepris dans notre laboratoire une expérience de pompage direct de la transition R_{20} de la bande $\nu_1 + \nu_3$ de CO_2 [28]. En utilisant le laser à vapeur de potassium décrit dans ce chapitre, P. BERNAGE a détecté un signal de fluorescence infrarouge émis à une longueur d'onde supérieure à 3.8μ avec un rapport signal sur bruit supérieur à 15. Bien que ce résultat préliminaire soit très prometteur, il reste à identifier le détail des mécanismes physiques qui ont conduit à cette observation.

APPENDICE I

(CHAPITRE VI)

Expression analytique des termes de susceptibilité non-linéaire.

La relation (4) de ce chapitre permet de calculer la susceptibilité Raman $\chi^{(3)}$ correspondant à une transition $NS \rightarrow (N+1)S$ ou $NS \rightarrow (N-1)D$ à condition d'exprimer la quantité $|\mathcal{M}_{S.E.R.S.}|^2$ en fonction des éléments de matrice de l'opérateur moment dipolaire Q .

$$(\langle n, \ell, s, J, M | Q | n', \ell', s', J', M' \rangle) .$$

Ce problème analytique compliqué a été résolu par M.A.YURATICH et D.C.HANNA dans le cas général d'une interaction dipolaire électrique [5] : ces auteurs ont, tout d'abord, donné l'expression analytique de la susceptibilité non-linéaire sous forme de produits d'éléments de matrice reliant l'état initial à l'état final par l'intermédiaire d'une suite d'états relais. En utilisant la technique des opérateurs tensoriels irréductibles, M.A.YURATICH et D.C.HANNA [5] ont alors factorisé ces produits en deux parties ; dans la première la relation géométrique qui lie les champs visible et infrarouge est explicitement indiquée, quelle que soit leur polarisation ; dans la seconde les propriétés physiques du système atomique sont prises en compte sous forme de produits d'éléments de matrice réduits et de symboles 6j. En adoptant le modèle de couplage L-S, ils ont calculé les expressions des éléments de matrice réduits en fonction des éléments $\langle n, \ell | e r | \ell', n' \rangle$, ce qui, comme il apparaît dans ce qui suit, permet un calcul simple des quantités $|\mathcal{M}_{S.E.R.S.}|^2$ même si les niveaux atomiques subissent un dédoublement spin-orbite.

Si le niveau fondamental est un niveau NS (atomes alcalins) plusieurs cas se présentent, selon que le niveau Raman final est un niveau $(N+1)S$, $(N-1)D$ ($J_1 = 5/2$) ou $(N-1)D$ ($J_1 = 3/2$).

a) Cas où le niveau Raman final correspond à un niveau (N+1)S

L'expression de $|\mathcal{M}_{S.E.R.S.}|^2$ se met sous la forme (29) [5]

$$(29) \quad |\mathcal{M}_{S.E.R.S.}|^2 = \frac{e^4}{3} \left| \sum_{n_2} \left[\frac{2}{3} \phi(n_2, p, \frac{3}{2}, 0) + \frac{1}{3} \phi(n_2, p, \frac{1}{2}, 0) \right] \right|^2 \theta^{(0)} \\ + \frac{2e^4}{81} \left| \sum_{n_2} \left[\phi(n_2, p, \frac{3}{2}, 1) - \phi(n_2, p, \frac{1}{2}, 1) \right] \right|^2 \theta^{(1)}$$

avec l'équation (30) de définition de la quantité $\phi(n_2, \ell_2, J_2, K)$

$$(30) \quad \phi(n_2, \ell_2, J_2, K) = \langle n_1, \ell_1 | r | n_2, \ell_2 \rangle \langle n_2, \ell_2 | r | n, \ell \rangle *$$

$$\left\{ \frac{1}{\Omega(n_2, \ell_2, J_2, n, \ell, J) - \omega_p} + \frac{(-1)^K}{\Omega(n_2, \ell_2, J_2, n, \ell, J) + \omega_R} \right\}$$

$|n, \ell\rangle$ représente le vecteur d'état du niveau fondamental NS, $|n_1, \ell_1\rangle$ celui du niveau final (N+1)S et $|n_2, \ell_2\rangle$ celui d'un état P intermédiaire.

$\hbar\Omega(n_2, \ell_2, J_2, n, \ell, J)$ caractérise l'énergie (en Joule) entre le sous-niveau $|n_2, p, J_2\rangle$ et le niveau fondamental ; ω_p désigne la pulsation du laser de pompe et ω_R celle de l'effet Raman. $\theta^{(0)}$ et $\theta^{(1)}$ symbolisent des facteurs géométriques qui dépendent de l'état de polarisation du faisceau pompe et du faisceau Raman [5]

$$\theta^{(0)} = \frac{1}{3} |\epsilon_R^* \epsilon_p|^2$$

(31)

$$\theta^{(1)} = \frac{1}{2} |\epsilon_R \wedge \epsilon_p|^2$$

ϵ_R et ϵ_p désignent les vecteurs complexes unitaires représentant l'état de polarisation des ondes Raman et visible. Si l'onde de pompe est polarisée

rectilignement, l'onde Raman* l'est aussi [6], la quantité $\left| \mathcal{M}_{\text{S.E.R.S.}} \right|^2$ se met sous la forme d'une somme de deux termes $\mathcal{S}$ et $\mathcal{A}$.

$$\mathcal{S} = \frac{e^4}{81} \left| \sum_{n_2} \left[2\phi(n_2, p, \frac{3}{2}, 0) + \phi(n_2, p, \frac{1}{2}, 0) \right] \right|^2 \cos^2 \beta_1 \quad (32)$$

$$\mathcal{A} = \frac{e^4}{81} \left| \sum_{n_2} \left[\phi(n_2, p, \frac{3}{2}, 1) - \phi(n_2, p, \frac{1}{2}, 1) \right] \right|^2 \sin^2 \beta_1$$

β_1 désigne l'angle que forme la direction de polarisation du faisceau pompe avec celle de l'onde Raman.

Si le terme $\mathcal{A}(\beta_1 = \frac{\pi}{2})$ est supérieur au terme $\mathcal{S}(\beta_1 = 0)$, l'onde Raman est polarisée perpendiculairement à la direction de polarisation du faisceau pompe ; si par contre $\mathcal{S}$ est supérieur à $\mathcal{A}$, l'onde Raman et l'onde de pompe présentent la même direction de polarisation. La comparaison directe des termes $\mathcal{S}$ et $\mathcal{A}$, lorsque ω_p varie, permet donc de prévoir la direction de polarisation de l'émission infrarouge.

Nous avons ainsi calculé numériquement les termes $\mathcal{S}/6\hbar^3 \epsilon_0$ et $\mathcal{A}/6\hbar^3 \epsilon_0$ pour les trois métaux (césium, rubidium, potassium) en utilisant les valeurs numériques des éléments de matrice $\langle n_1, \ell_1 | r | n_2, \ell_2 \rangle$ publiées par H.EICHER [12] et nous avons représenté leurs évolutions en fonction du nombre d'ondes σ_p sur la figure 18 dans le cas du potassium et sur la figure 19 dans celui du césium. Pour les trois métaux alcalins que nous avons étudiés, le terme $\mathcal{A}$ devient prépondérant dans toute une zone de fréquence située à l'intérieur de la gamme spectrale $\{NS \rightarrow (N+1)P_{1/2} - NS \rightarrow (N+1)P_{3/2}\}$; dans cette région l'onde Raman infrarouge change de direction de polarisation.

* Cette propriété peut se démontrer en calculant le gain correspondant aux différents états de polarisation ; l'émission Raman issue du bruit photonique se produit suivant l'état de polarisation pour lequel le gain est le plus important [6].

Si l'on admet l'absence de compétition entre les effets Raman se terminant sur les niveaux $(N-1)D_{3/2}$ et $(N-1)D_{5/2}$ (pas de couplage entre les niveaux), les deux effets Raman peuvent coexister.

Nous avons représenté sur les figures 20, 21 et 22 la variation des quantités $|M_{S.E.R.S.}^{2/5}|^2$, $|M_{S.E.R.S.}^{2/3}|^2$ calculées pour $\beta_1 = \pi/2$ ($\sigma_{3/2}$) et $|M_{S.E.R.S.}^{2/3}|^2$ calculées pour $\beta_1 = 0$ ($\sigma_{3/2}$), en fonction de σ_p dans le cas des trois métaux alcalins. Nous utilisons ces courbes dans la section III de ce chapitre pour interpréter la variation expérimentale de la direction de polarisation infrarouge en fonction du nombre d'ondes σ_p .

Les courbes représentées sur les figures {18-22} permettent aussi de calculer le gain (en absence de saturation) dans le milieu laser à condition de se fixer les valeurs de la pression (c'est à dire de N), du coefficient Γ , de l'intensité du faisceau pompe I_p et du nombre d'ondes σ_p de la radiation de pompe. A titre d'exemple, calculons l'ordre de grandeur du gain dans le cas de l'effet Raman $5S \rightarrow 4D$ du rubidium pour une pression de 10 torr, une longueur d'amplification de 60 cm, une intensité I_p égale à 10^{10} W/m^2 et une fréquence σ_p égale à 23705 cm^{-1} . Le coefficient d'amortissement phénoménologique Γ est choisi égal à 1 cm^{-1} . Dans ces conditions, le gain atteint la valeur $\exp(41)$. Cette valeur est très supérieure au seuil d'émission stimulée généralement retenu (ce seuil varie entre $\exp(30)$ et $\exp(36)$ selon différents auteurs [6] [7] [25]) ; elle a été cependant calculée sans tenir compte de termes de pertes, si bien qu'elle constitue une limite supérieure du gain.

Notons également que, si le faisceau visible était polarisé circulairement, le gain Raman sur les transitions $NS \rightarrow (N-1)D_{3/2}$ ou $NS \rightarrow (N-1)D_{5/2}$ serait supérieur (d'environ 33% en absence de saturation) à celui qui se déduit des relations (33), (34). Nous n'avons fait aucune vérification expérimentale de ce résultat établi théoriquement dans la référence [5].

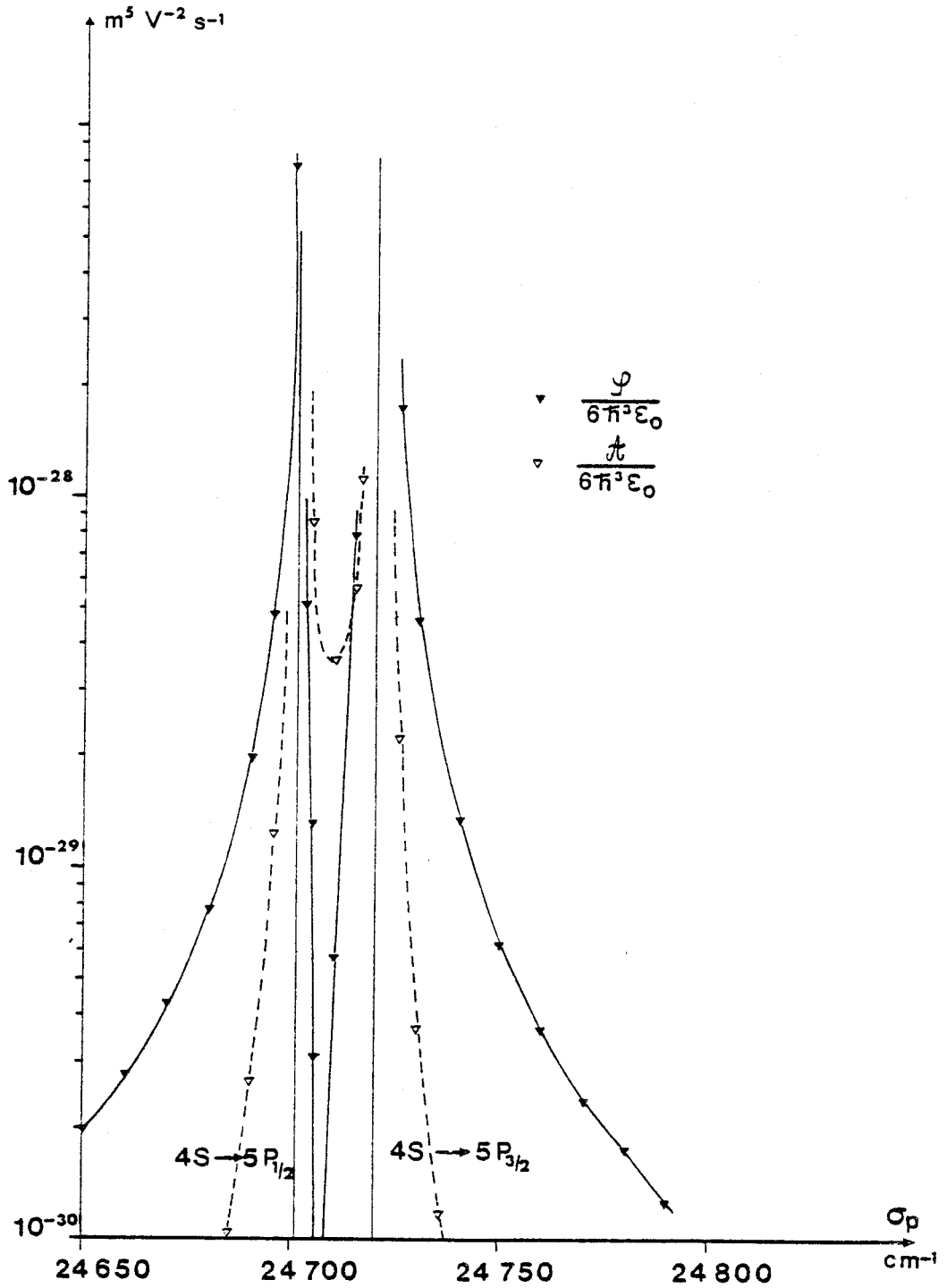


FIGURE 18 : termes symétrique et antisymétrique de la susceptibilité Raman du potassium (niveau terminal 5S) en fonction du nombre d'ondes de la radiation de pompe.

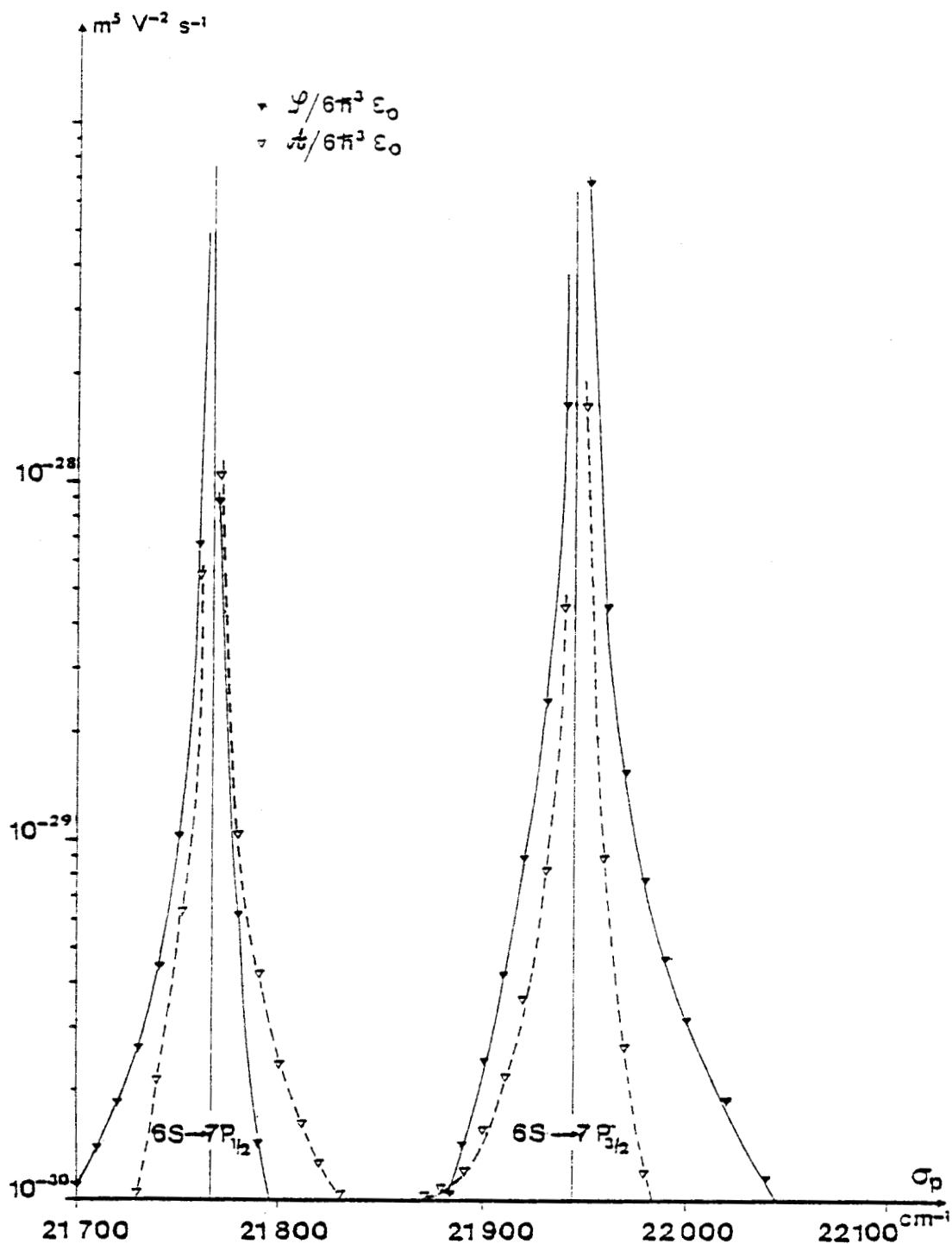


FIGURE 19 : termes symétrique et antisymétrique de la susceptibilité Raman du césium (niveau terminal 7S) en fonction du nombre d'ondes de la radiation de pompe.

b) Cas où le niveau Raman terminal correspond à un niveau (N-1)D ($J_1 = 3/2$ ou $J_1 = 5/2$)

♦ $J_1 = 5/2$

Si le niveau Raman final (N-1)D est caractérisé par un nombre quantique $J_1 = 5/2$, la polarisation de l'onde Raman est parallèle à celle du champ pompe [5] (nous supposons que le faisceau pompe est polarisé rectilignement).

$$(33) \quad \left| \mathcal{M}_{\text{S.E.R.S.}} \right|_{J_1=5/2}^2 = \frac{4e^4}{75} \left| \sum_{n_2} \phi(n_2, p, \frac{3}{2}, 2) \right|^2$$

♦ $J_1 = 3/2$

Si le niveau Raman final est caractérisé par un nombre quantique J égal à $3/2$, l'expression de $\left| \mathcal{M}_{\text{S.E.R.S.}} \right|_{3/2}^2$ se met sous la forme de la somme de deux termes.

$$(34) \quad \left| \mathcal{M}_{\text{S.E.R.S.}} \right|_{3/2}^2 = \frac{2(3+\cos^2 \beta_1) e^4}{225} \left| \sum_{n_2} \left[\frac{1}{6} \phi(n_2, p, \frac{3}{2}, 2) + \frac{5}{6} \phi(n_2, p, \frac{1}{2}, 2) \right] \right|^2$$

$$+ \frac{e^4}{162} \sin^2 \beta_1 \left| \sum_{n_2} \left[\phi(n_2, p, \frac{3}{2}, 1) - \phi(n_2, p, \frac{1}{2}, 1) \right] \right|^2$$

Si le terme $\left| \mathcal{M}_{\text{S.E.R.S.}} \right|_{3/2}^2$ ($\beta_1 = 0$) est supérieur au terme $\left| \mathcal{M}_{\text{S.E.R.S.}} \right|_{3/2}^2$ ($\beta_1 = \pi/2$), l'onde infrarouge est polarisée parallèlement à la direction de polarisation incidente (terme symétrique prépondérant). Si par contre $\left| \mathcal{M}_{\text{S.E.R.S.}} \right|_{3/2}^2$ ($\beta_1 = \pi/2$) devient supérieur à $\left| \mathcal{M}_{\text{S.E.R.S.}} \right|_{3/2}^2$ ($\beta_1 = 0$), la direction de polarisation de l'onde Raman tourne de $\pi/2$ (terme antisymétrique prépondérant).

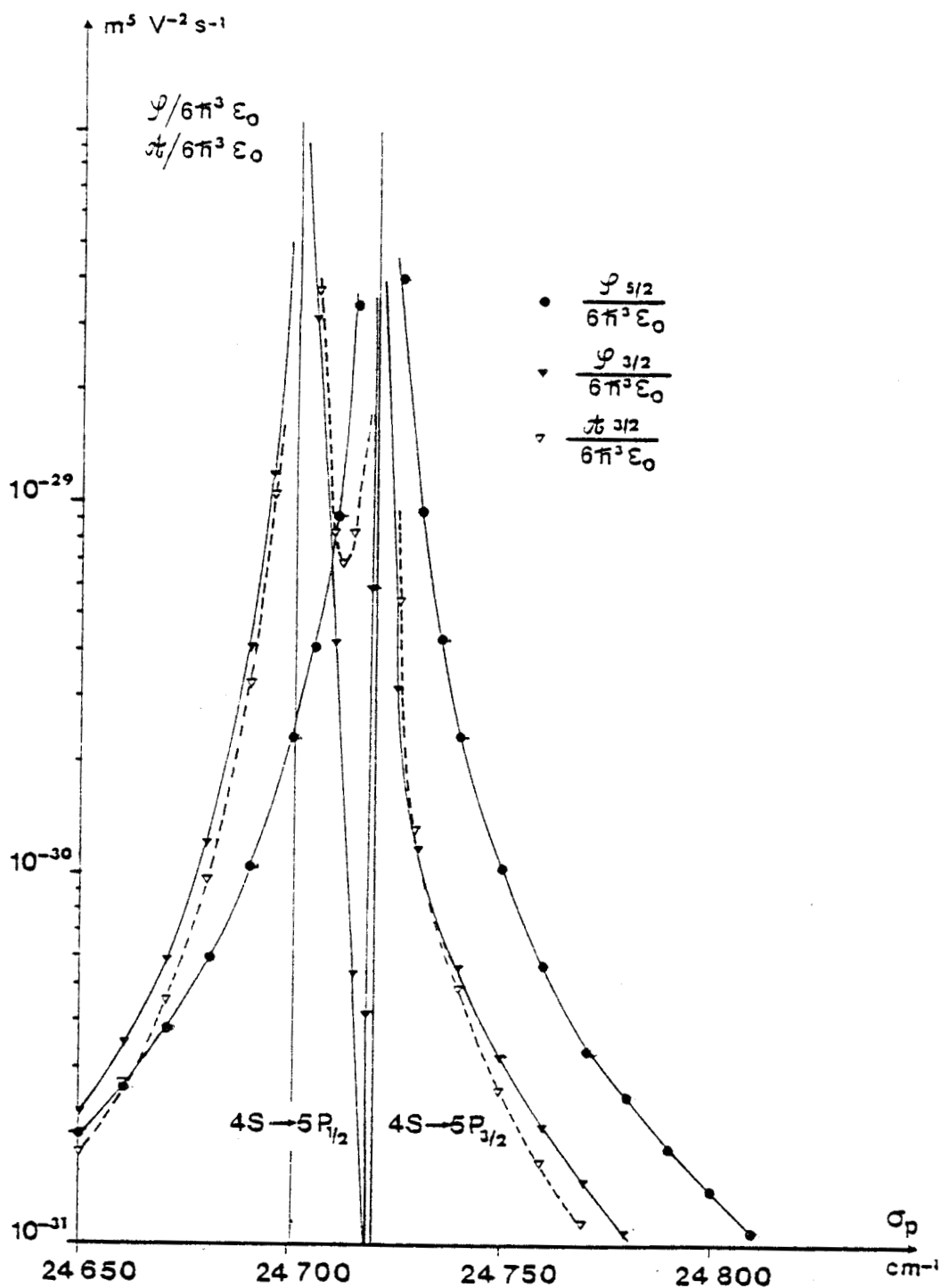


FIGURE 20 : termes de susceptibilité Raman du potassium (niveau final $3D_{5/2}$, niveau final $3D_{3/2}$) en fonction du nombre d'ondes du laser de pompe.

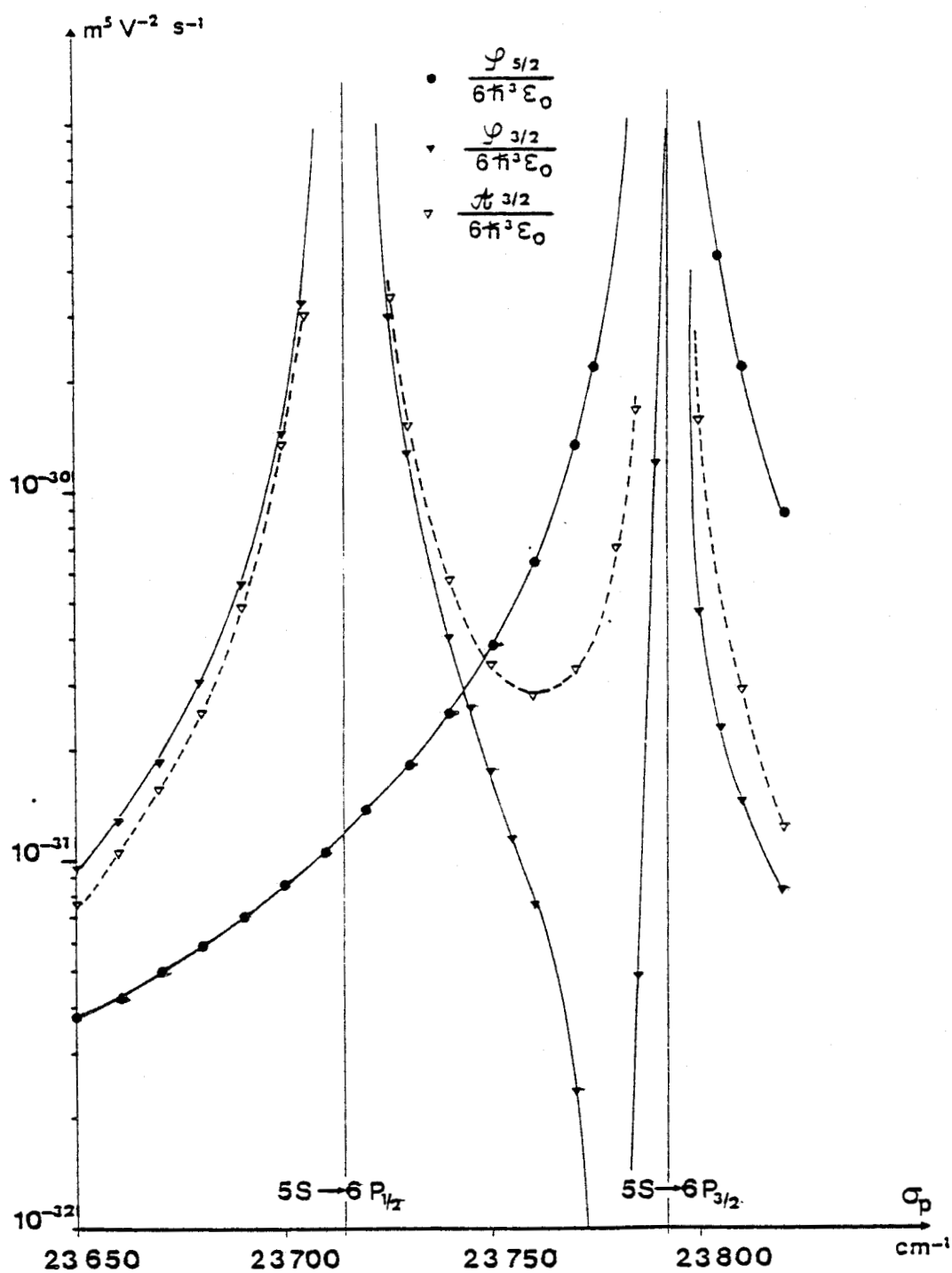


FIGURE 21 : termes de susceptibilité Raman du rubidium (niveau terminal $4D_{5/2}$, niveau terminal $4D_{3/2}$) en fonction du nombre d'ondes du laser de pompe.



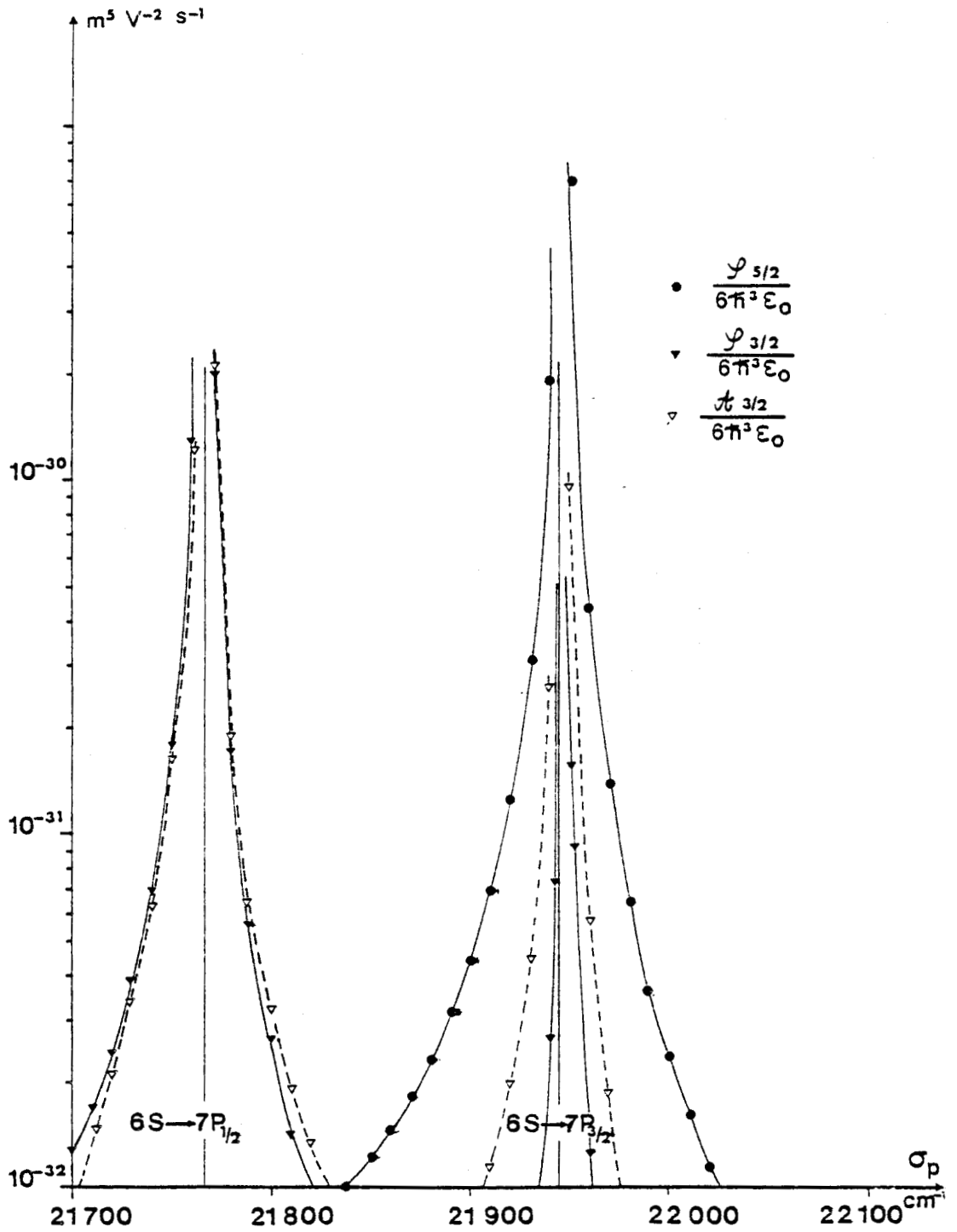


FIGURE 22 : termes de susceptibilité Raman du césium (niveau terminal $5D_{5/2}$, niveau terminal $5D_{3/2}$) en fonction du nombre d'ondes du laser de pompe.

APPENDICE II

(CHAPITRE VI)

Stimulated electronic Raman scattering in rubidium vapour^{*} (opt. Comm. 29, 369, (1979).

* Une erreur typographique s'est glissée sur le schéma de la figure 1 : le nombre d'ondes 19355.45 cm^{-1} correspond au niveau $4D_{3/2}$, tandis que le nombre d'ondes 19355.01 cm^{-1} correspond au niveau $4D_{5/2}$.

STIMULATED ELECTRONIC RAMAN SCATTERING IN RUBIDIUM VAPOUR

P. NIAY, P. BERNAGE and H. BOCQUET

*Laboratoire de Spectroscopie moléculaire E.R.A. 303, Université des Sciences et Techniques de Lille,
B.P. 36, 59650 Villeneuve d'Ascq, France*

Received 22 February 1979

Stimulated electronic Raman scattering using 6S level as final level in rubidium vapour has been used to obtain tunable infrared output near 3620 cm^{-1} . A weaker Raman scattering using 4D level has also been observed near 4400 cm^{-1} . Some properties of these infrared radiations are discussed.

Generation of tunable near infrared radiation by stimulated electronic Raman scattering (SERS) has been recently reported both for potassium and caesium by Cotter et al. [1,2] and for barium by Carlsten and Dunn [3]. By using tunable dye lasers pumped by three different frequency-fixed lasers (nitrogen, or frequency-doubled ruby, or ruby lasers), these authors have obtained tunable near infrared powers in the kilowatt range with tunability depending on the experimental conditions [4]. One major feature of the infrared output energy lies in its strong dependence on the pump frequency. For some applications, it may be therefore useful to obtain SERS on other alkali metal transitions in order to get the best available power in a complete spectral range (near $3\text{ }\mu\text{m}$ for instance) although this spectral range is completely covered by a specific Raman transition. As suggested in [4], we have conducted experiment in rubidium vapour by using the 5S and 6S levels respectively as initial and final Raman levels in order to generate tunable infrared power near 3600 cm^{-1} . In the course of this experiment together with fixed frequency IR outputs, we also have observed a weaker SERS near 4360 cm^{-1} which used the 4D levels as final Raman levels.

The relevant energy levels of rubidium are shown in fig. 1. A pump laser tuned at frequency ν_p near the $5S \rightarrow 6P_{1/2}$ transition, produces two SERS at frequencies ν_{RS} and ν_{RD} together with fixed-frequency amplified spontaneous emissions (ASE) $6S \rightarrow 5P_{1/2}$, $5P_{3/2}$, $6P_{1/2} \rightarrow 4D$, $4D \rightarrow 5P_{1/2}$, $6P_{1/2} \rightarrow 6S$ (Similar resonance

emissions were obtained when the pump was tuned near the $5S \rightarrow 6P_{3/2}$). These radiations were selectively observed by using a 0.5 cm^{-1} resolving power monochromator, the $6P \rightarrow 4D$ transitions being considerably stronger than the $6P \rightarrow 6S$ ones which could only be detected with a very sensitive InSb detector. The 20 cm rubidium vapour length L was contained in a stainless steel heat pipe over [5] with argon buffer gas at a pressure set by the use of a ballast in the 1–100 torr range. The Hänsch design dye laser was pumped by 200 kW of

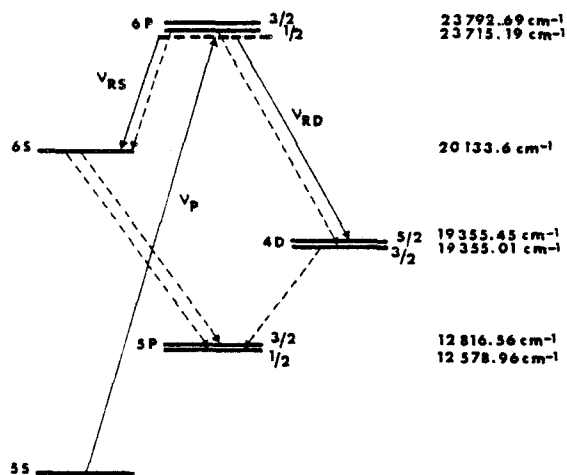


Fig. 1. Simplified energy level diagram of rubidium. Broken lines represent fixed frequency lasing outputs ($6P \rightarrow 6S$, $4D \rightarrow 5P$ outputs were observed as being very weak).

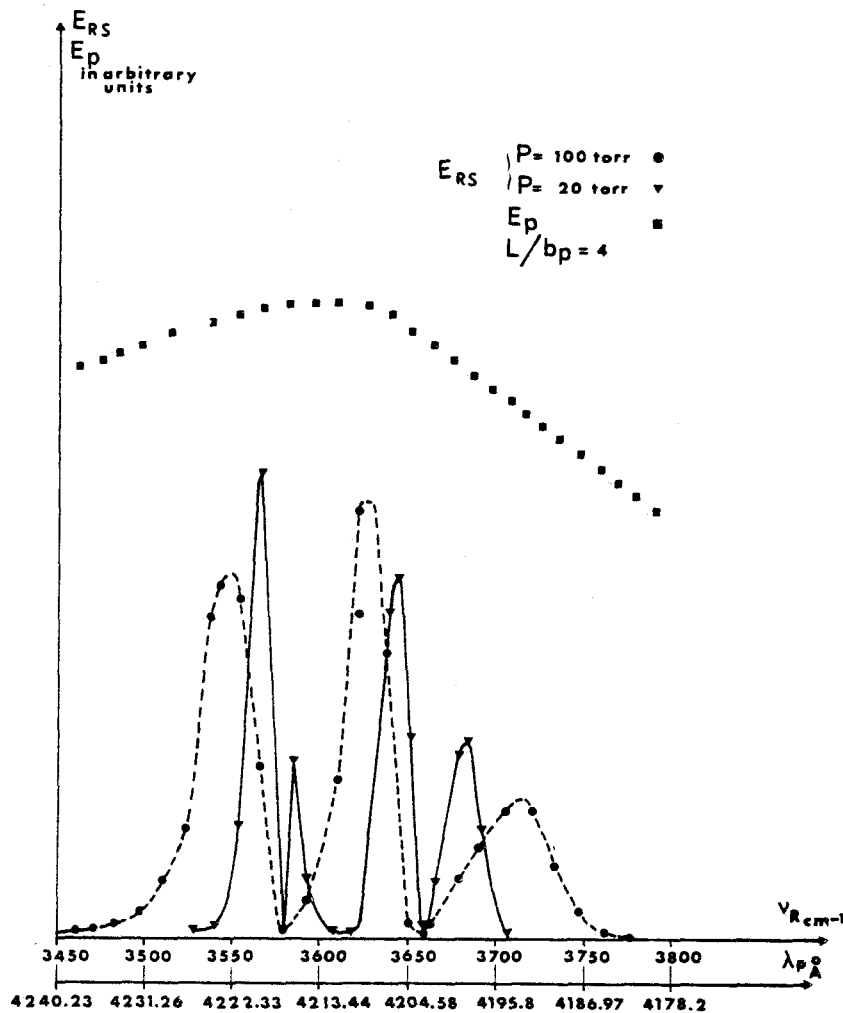


Fig. 2. E_{RS} infrared output energy, E_p available visible pump energy as a function of the dye laser tuning. L/b_p is a focusing parameter where b_p is the confocal parameter of the pump laser and L is the length of the vapour column.

output from a Molelectron UV 300 nitrogen laser [6]. By using a solution of Bis. M.S.B. in p-dioxane, we have measured a dye output energy of typically $60 \mu J$ in a 6 ns duration pulse (10 kW peak power) with a spectral width of roughly 0.2 cm^{-1} and a shot to shot amplitude stability of about 5 percent. The gaussian-type dye laser beam was focussed at the centre of the rubidium cell with a 5 cm confocal parameter b_p . As is shown in [4], a $4L/b_p$ ratio value was not optimum probably since dimer absorption might occur, but on account of the lack of available interval between the rubidium oven

and the dye laser, we were not able to get a better optimisation for this parameter very easily. Forward stimulated Raman scattering at ν_{RS} frequency was then observed by using a fast pyroelectric detector, the other transitions being removed through appropriate dichroic filters or through the monochromator. In fig. 2 the infrared SERS output energy is shown as a function of dye laser tuning, for two different values of the vapour pressure. The highest output energies were $1.2 \mu J$ (12% photon conversion efficiency) as measured with a factory calibrated pyroelectric detector in a 4 ns pulse

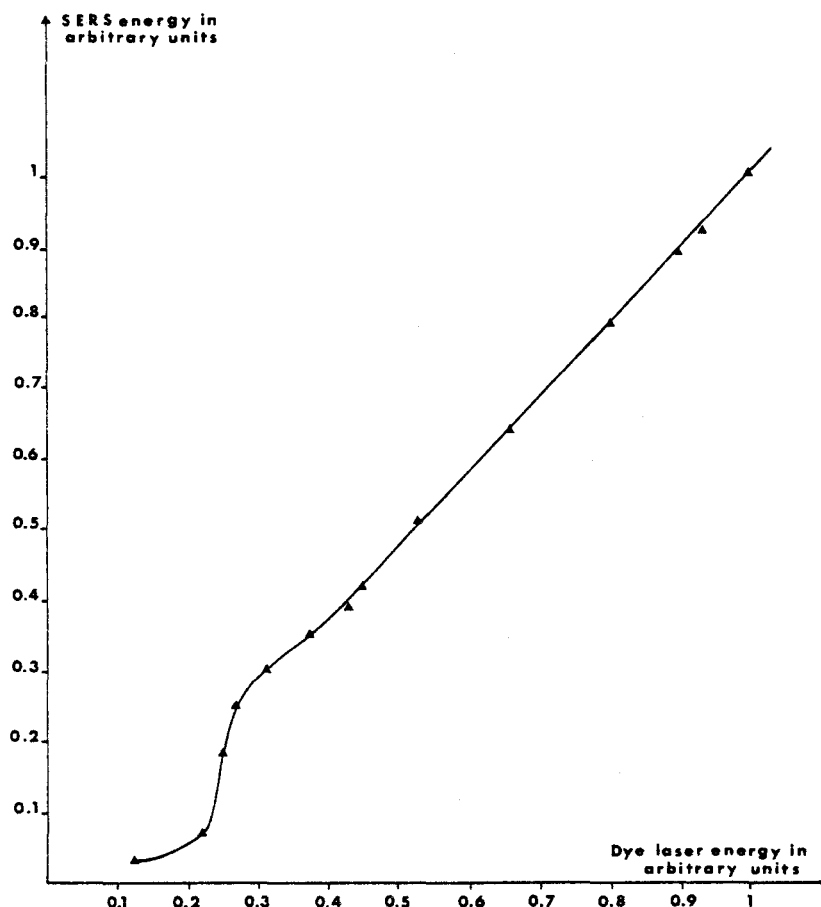


Fig. 3. SERS energy as a function of the incident dye laser energy.

duration (value of the instrumental time resolution). The two minima occurred when the pump laser frequency was tuned near the $5S \rightarrow 6P$ resonances, the dye laser beam being more or less absorbed according to the value of the vapour pressure. As a result of this pump laser absorption an increase of the vapour pressure at a fixed ν_{RS} frequency might involve an infrared SERS output decrease. This effect could prove to be more disastrous since in many spectroscopic applications the output energy is to be divided by the spectral linewidth of the generated Stokes radiation to get its full meaning. Accordingly, at various values of the vapour pressure we have measured the SERS linewidth by using a 1 mm thick Fabry-Perot interferometer (resolving power ≈ 30000) by continuously scanning the pump wavelength. In agreement with the results of [4] the line-

widths were found to grow with the pressure and in the pump wavelength resonance vicinity. However, our values are somewhat greater than those obtained in refs. [4] and [7] for potassium and caesium since near 3557 cm^{-1} Raman wavenumber, we have measured 1.5 cm^{-1} , 1 cm^{-1} and 0.7 cm^{-1} for the linewidth at respectively 100, 30 and 7 torr vapour pressure values. The origin of this spectral "broadening" is not clear at the present time. In fig. 3, the SERS energy at $\nu_{RS} = 3641 \text{ cm}^{-1}$ and for a 100 torr vapour pressure was plotted as a function of the dye laser energy. Above a threshold defined arbitrarily by the sensitiveness ($\approx 2W$) of the detector, the infrared output grows up rapidly until a linear increasing range while the dye laser output is increased. This can be explained by the pump depletion effect [8]. The SERS amplitude sta-



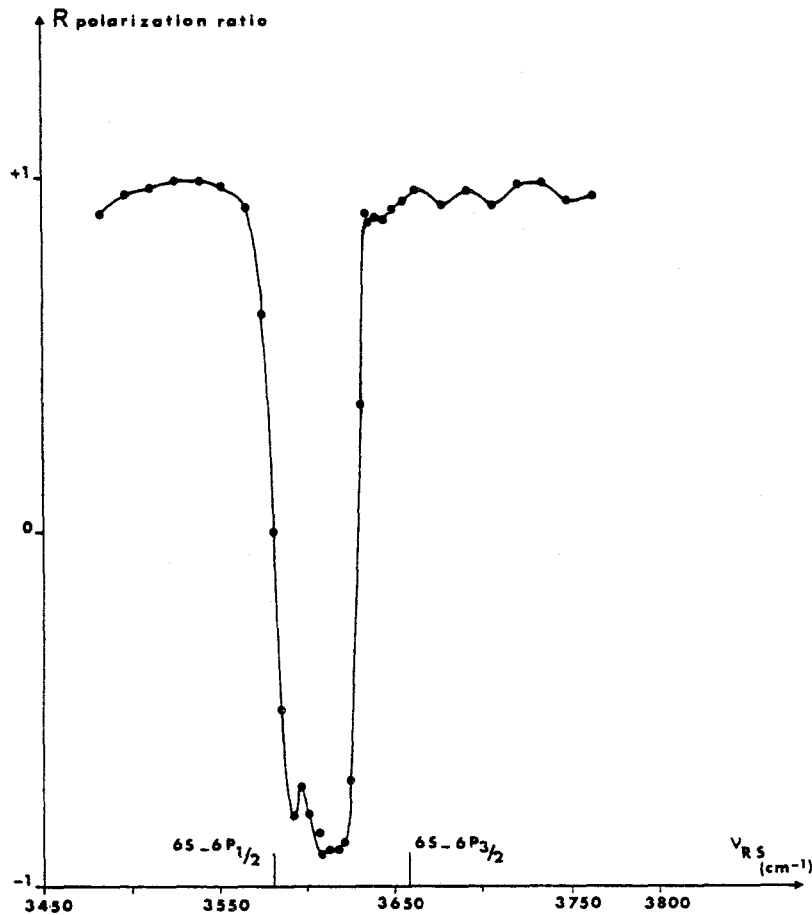


Fig. 4. Measurements of the SERS polarization ratio R ($P = 100$ torr). $R = (W_x - W_y)/(W_x + W_y)$. W_x : detected SERS energy when the infrared polarizer is aligned to transmit the x pump polarization direction. W_y : detected SERS energy when the infrared polarizer is aligned to transmit y polarization direction.

bility was strongly depending on the SERS frequency value and on the dye laser energy. Being roughly equal to 7 percent in the linear gain region at the peaks of the tuning profile, the shot to shot stability decreased down to 100 percent either at the edges of the tuning profile or when the dye laser energy was reduced as far as threshold. These results are in agreement with those obtained by Cotter and Hanna [8].

By using Glan polarizers, we have measured a polarization ratio as defined in ref. [9] and we have plotted it in fig. 4

$$R = (W_x - W_y)/(W_x + W_y) \quad (1)$$

W_x and W_y are the mean detected SERS energies when the pump polarizer is aligned to transmit x and y po-

larization. The SERS output was linearly polarized for almost all frequencies except near the $6S \rightarrow 6P_{1/2}$ resonance and again near $3631 \text{ cm}^{-1} (\pm 2 \text{ cm}^{-1})$ where the polarization vector rotated rapidly through 90° . By using the expressions (49) and (59) of ref. [10], together with the dipole radial-matrix elements of ref. [11], we have calculated the symmetric and antisymmetric parts of the Raman susceptibility in order to take into account the spin-orbit splitting of the P levels. As is shown in fig. 5, the antisymmetric A term was found to be predominant in the range $23715-23766 \text{ cm}^{-1}$ and accordingly the y polarization Raman gain is predominant theoretically when competing with the x one [9]. This result is in agreement with our experiment to within 2 cm^{-1} .



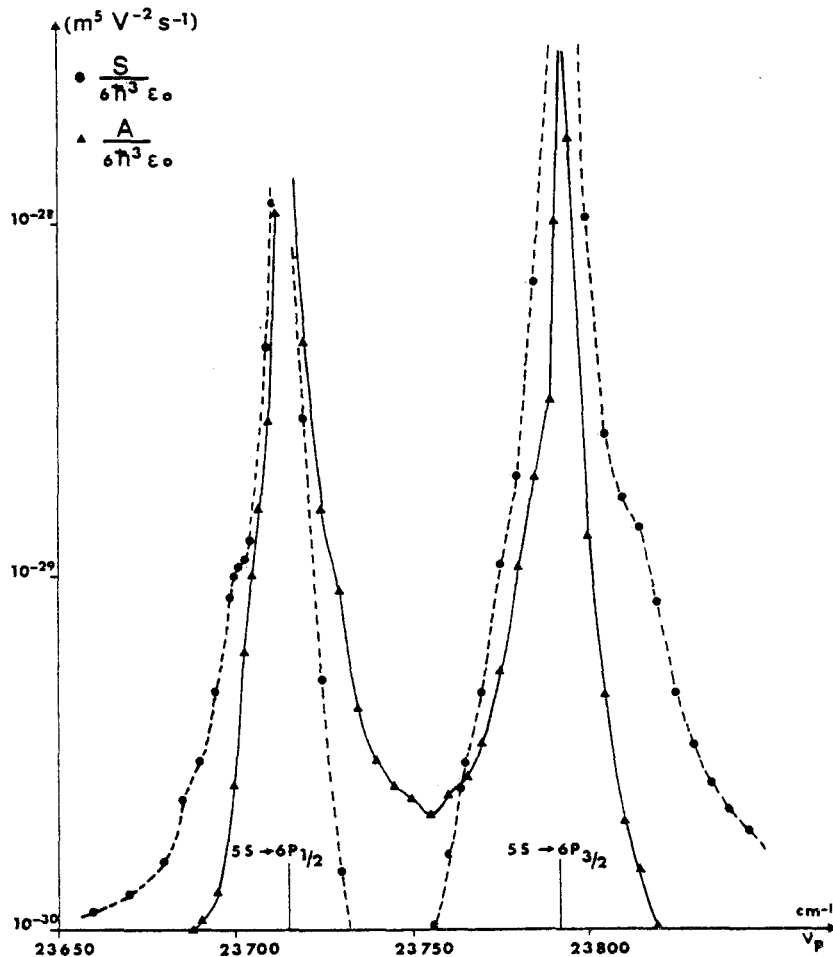


Fig. 5. Calculated values of the symmetric (S) and antisymmetric (A) terms of the SERS susceptibility.

We have also observed a weak 4D final level SERS near 4400 cm^{-1} . Its maximum output energy was forty times weaker than the maximum 6S final level SERS output and five times weaker than the maximum energy of the $6P_{1/2} \rightarrow 4D$ and $6P_{3/2} \rightarrow 4D$ of the fixed-frequency transitions. In fig. 6 this Raman output energy is plotted as a function of the ν_{RD} frequency and shows strong competition with the fixed-frequency $6P_{1/2} \rightarrow 4D$, $6P_{3/2} \rightarrow 4D$ lasing signals. When the pump frequency was tuned at resonance, the Raman and fixed-frequency signal energies showed a sharp dip and when the SERS outputs were maximum, the ASE outputs were decreasing again according to the competition with the Raman gain. At the present time the origin of this

4D Raman final level output is not well understood since its Raman susceptibility was calculated as being of an order of magnitude smaller than the one for the 6S final level. In a near future, we will undertake new experiments in order to investigate this question.

As a conclusion we want to emphasize the experimental simplicity of this output conversion method of the visible to infrared, which was developed by the pioneer's work achieved by Cotter et al. Although the tuning range and the photon conversion efficiency obtained in our experiments are smaller than those obtained with potassium and caesium, rubidium can be a good candidate for the conversion near 3630 cm^{-1} .



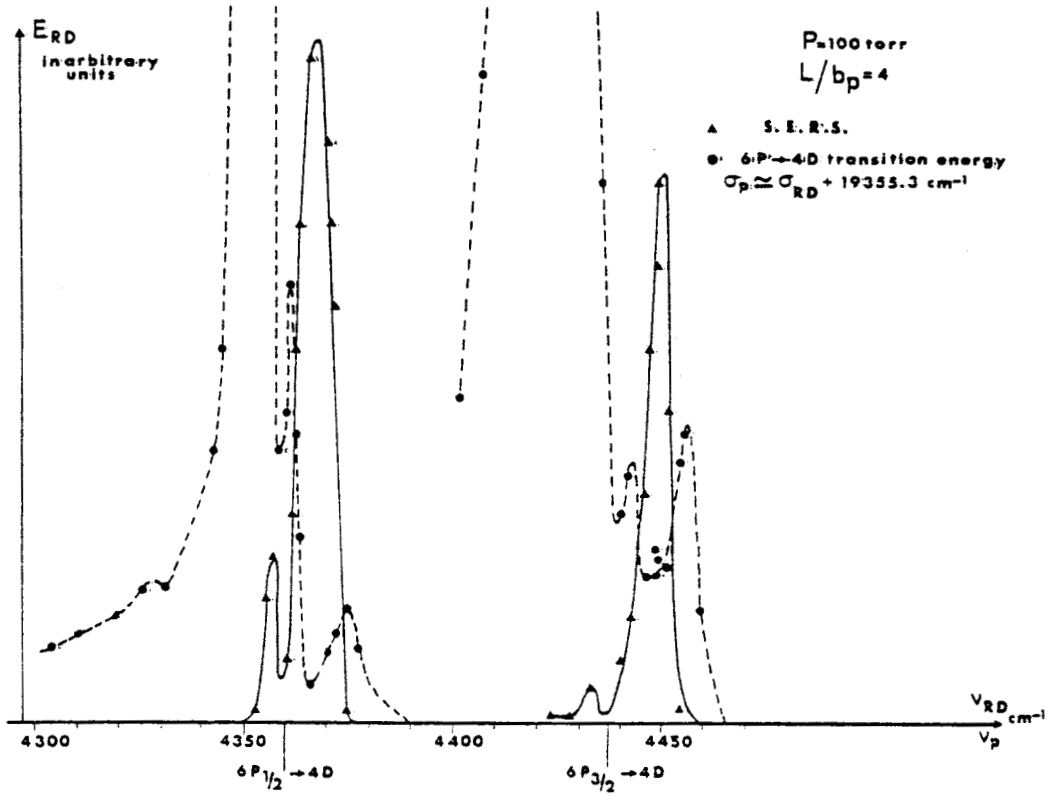


Fig. 6. 4D final Raman level SERS output energy versus ν_{RD} .

References

- [1] D. Cotter, D.C. Hanna, P.A. Kärkainen and R. Wyatt, Optics Comm. 15 (1975) 143.
- [2] D. Cotter, D.C. Hanna and R. Wyatt, Optics Comm. 16 (1976) 256.
- [3] J.L. Carlsen and P.C. Dunn, Optics Comm. 14 (1975) 8.
- [4] D. Cotter and D.C. Hanna, Optics Quantum Electron. 9 (1977) 509.
- [5] C.R. Vidal and J. Cooper, J. Appl. Phys. 40 (1969) 3370.
- [6] T.W. Hänsch, Appl. Opt. 11 (1972) 895.
- [7] R.T.V. Kung and I. Itzkan, IEEE J. Quant. Electron. QE-13 (1977) 73.
- [8] D. Cotter and D.C. Hanna, IEEE J. Quant. Electron. QE-9 (1978) 184.
- [9] D. Cotter and D.C. Hanna, J. Phys. B. 9 (1976) 2165.
- [10] M.A. Yuratich and D.C. Hanna, J. Phys. B. 9 (1976) 729.
- [11] H. Eicher, IEEE J. Quant. Electron. QE-11 (1975) 121.



BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE VI

- [1] N. BLOEMBERGEN, Am. J. of Phys. 35, 989 (1967).
- [2] D. COTTER, D.C. HANNA and R. WYATT, Appl. Phys. 8, 333 (1975).
- [3] D. COTTER and D.C. HANNA, I.E.E.E., J. of Quant. Electron. QE 14, 184 (1978).
- [4] C.E. MOORE, Atomic Energy Levels, Vols. 1 - 3 Washington, D.C., N.B.S, (1958).
- [5] M.A. YURATICH and D.C. HANNA, J. Phys. B9, 729 (1976).
- [6] D. COTTER and D.C. HANNA, J. Phys. B 9 , 2765 (1976).
- [7] J.J. WYNNE and P. SOROKIN, in Non linear Infrared Generation Edited by Y-R. SHEN Springer-Verlag, Heidelberg, New-York (1977).
- [8] H. KOEGLNIK, Appl. Opt. 4, 1562 (1965).
- [9] D. COTTER and D.C. HANNA, Opt. and Quant. Electron 9, 509 (1977).
- [10] J.L. CARLSTEN and P.C. DUNN, Opt. Commun., 14, 8 (1975)
- [11] C.R. VIDAL and J. COOPER, J. Appl. Phys., 40, 3370 (1969).
- [12] H. EICHER, I.E.E.E., J. Quant. Electron. QE 11, 121 (1975).
- [13] V.E. CHERTOPRUD, Teplofizika Vysokikh Temperatur, Vol. 14, N°1, 216, (1976).
- [14] N.D. BHASKAR, E. ZOUBOULIS, T. Mc CLELLAND and W. HARPER, Phys. Rev. Lett. 42, 640 (1979).
- [15] P. NIAY, P. BERNAGE, H. BOCQUET, Opt. Comm. 29, 369 (1979).
- [16] D. COTTER, D.C. HANNA, P.A. KÄRKKÄINEN and R. WYATT, Opt. Comm. 15, 143 (1975).
- [17] P.P. SOROKIN and J.R. LANKARD, J. of Chem. Phys. 54, 2184 (1971).
- [18] P.P. SOROKIN, J.J. WYNNE and J.R. LANKARD, Appl. Phys. Lett., vol. 22, 342 (1973).
- [19] D. COTTER, D.C. HANNA and R. WYATT, Opt. Comm. 16, 256 (1976).
- [20] R.T.V. KUNG and I. ITZKAN, I.E.E.E., QE 13, 73 (1977).
- [21] E.H.A. GRANNEMAN and M.J. VAN DER VIEL, J. Phys. B 8 , 1617 (1975)
- [22] I. TYLER, R.W. ALEXANDER and R.J. BELL, Appl. Phys. Lett. 27, 346 (1975).

- [23] V.S. LETOKHOV and A.A. MAKAROV, J.E.T.P. (Soviet Physics) 36, 1091 (1973).
- [24] A.S. AKHMANOV, V. BARANOV, V.D. PISMENNY, V.N. BAGRATASHVILI, Y.R. KOLOMIISKY, V.S. LETOKHOV and E.A. RYABOV, Opt. Comm. 23, 357 (1977).
- [25] A. DE MARTINO, Thèse 3ème cycle Orsay (1979).
- [26] P. NIAY, P. BERNAGE and R. HOUDART (en préparation).
- [27] R. WYATT and D. COTTER, Appl. Phys. 21, 199 (1980).
- [28] P. BERNAGE, communication privée (1980).

CONCLUSION

Nous avons réuni dans ce mémoire les résultats expéri-

mentaux que nous avons obtenus sur les spectres de vibration -

rotation des molécules HI, DI, HCl et DCl. Le bilan de notre

travail de métrologie d'absorption se traduit par un ensemble

maintenant cohérent de mesures très précises (incertitude estimée à une valeur située entre $1 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ et $30 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$

selon les transitions étudiées) effectuées sur les spectres d'ab-

sorption infrarouge des molécules HX et DX. En raison de l'ab-

sence presque totale de recouvrement de leurs raies, ces spectres

peuvent être utilisés comme "étalon secondaire" dans la région

spectrale $[0.7\mu - 5\mu]$

A partir de la totalité des mesures effectuées dans

le domaine infrarouge et hertzien, nous avons déterminé, de la

façon la plus précise possible, un grand nombre de paramètres

moléculaires pour chaque variété isotopique HX et DX.

A cet effet, nous avons mis au point et utilisé plusieurs

méthodes de calcul. Nous avons montré que la précision absolue

des constantes est limitée principalement par le choix (pourtant

consacré par l'usage) d'une représentation polynômiale des niveaux

d'énergie moléculaire. La multiplicité et la grande précision des

mesures permet cependant d'obtenir une précision absolue sur les

constantes moléculaires d'ordre peu élevé, suffisante pour mettre

en évidence des écarts à l'approximation Born - Oppenheimer.

Nous avons tenu compte de ces écarts pour calculer les paramètres

des molécules "IX et nous avons "prédit" les spectres des variétés

tritiques avec une précision supérieure à celle qu'il est possible

d'atteindre dans le modèle classique.

Nous avons mis au point une méthode itérative originale

de calcul des éléments de matrice $\langle v, J | x^2 | v', J' \rangle$ d'une molécule

diatomique dans un état électronique $^1\Sigma$. Ce travail, que nous

avons limité au cadre de l'approximation Born-Oppenheimer, a été

appliqué dans le cas particulier d'un potentiel développé jusqu'au sixième ordre pour les termes de vibration (terme a_6 du potentiel de Dunham) et jusqu'au cinquième ordre pour les termes d'interaction entre la vibration et la rotation. Nous avons ainsi déterminé les valeurs numériques des éléments $\langle v, 0 | x^k | v', 0 \rangle$ des molécules HX ($X = F, Cl, Br, I$) et nous les avons utilisées avec les mesures d'intensité effectuées sur les bandes $v \leftarrow 0$ pour calculer les coefficients M_1 du développement polynomial du moment dipolaire de ces quatre molécules. Les valeurs numériques des coefficients M_1 dépendent de façon très sensible de faibles variations des éléments de matrice ; ces éléments ont donc été déterminés à l'ordre six dans la théorie des perturbations, c'est-à-dire avec la plus grande précision qu'il est possible d'atteindre à l'heure présente par une méthode analytique.

Nous avons montré que les différentes méthodes analytiques de calcul d'éléments de matrice développées dans d'autres laboratoires conduisent à des résultats identiques à ceux présentés dans ce mémoire si elles sont utilisées au même ordre dans la théorie des perturbations. Nous avons également comparé les résultats obtenus par les méthodes analytiques à ceux qui se déduisent de la méthode numérique R.K.R. et nous avons constaté que l'accord reste excellent si l'étude est limitée à des niveaux de vibration peu excités ($v \leq 5$). Pour des niveaux plus excités, il apparaît une divergence significative qui peut être attribuée à la lenteur de la convergence du potentiel analytique de Dunham. Il reste cependant à résoudre le problème de la précision absolue des éléments de matrice analytiques ou numériques. De notre travail, ressort également la nécessité de mettre au point des méthodes analytiques de calcul d'éléments de matrice dans lesquelles interviennent des potentiels plus élaborés que celui de Dunham. Il faudra alors tester la rapidité de la convergence obtenue par ces méthodes. L'interprétation des mécanismes d'interaction entre états très excités de vibration - rotation ne pourra être réalisée qu'à ce prix.

Nous avons, ensuite, décrit les propriétés des deux sources cohérentes accordables dans le proche infrarouge réalisées au laboratoire : en dépit d'une puissance primaire visible relativement faible (de l'ordre de 15 KW) ces deux sources conduisent à des puissances infrarouges d'environ 600 W pendant des durées d'impulsion de 5 à 6 ns. Ces puissances paraissent, dès à présent, suffisantes pour nous permettre d'entreprendre les mesures de durée de vie d'un niveau vibrationnel excité, après avoir effectué un pompage optique direct de ce niveau. Une expérience préliminaire réalisée sur la molécule CO_2 confirme ce résultat. A l'évidence, les molécules d'hydracides (à l'exception toutefois des molécules HI et DI dont les transitions présentent un coefficient d'absorption particulièrement faible) pourront faire l'objet des prochaines expériences.

Au cours de la présentation de notre travail expérimental, nous avons souligné les avantages et les inconvénients de chacune des deux méthodes de production d'une radiation infrarouge.

- La méthode de la différence de fréquences, réalisée entre deux sources accordables visibles dans un cristal de LiNbO_3 , nécessite que l'asservissement de la température du cristal soit réalisé avec soin. La transmission non linéaire du cristal qui apparaît si la longueur d'onde du laser de pompe est choisie à une valeur inférieure à $5000 \text{ \AA}$, ainsi que la présence d'un seuil de fracture optique relativement bas imposent un choix strict des conditions expérimentales pour rendre optimum la puissance infrarouge. Bien que ce choix puisse être facilité par l'étude théorique de la production d'une émission infrarouge en régime de saturation de la pompe, la réalisation pratique de l'expérience s'avère donc relativement délicate. En contrepartie, l'impulsion infrarouge peut être produite dans toute la gamme $[2\mu - 3.7\mu]$ (il ne paraît toutefois pas souhaitable de faire fonctionner ce laser vers 2.8μ en raison de l'accroissement de l'absorption du cristal dans cette région spectrale).

- La création d'une radiation infrarouge par effet Raman stimulé dans les vapeurs alcalines présente, à priori, moins de

difficultés expérimentales : la technique de production de ces vapeurs très corrosives est en effet bien maîtrisée depuis la mise au point des fours du type "Heat pipe oven" ; il suffit donc de soumettre les vapeurs à des impulsions lumineuses en provenance d'un laser visible accordable pour réaliser la conversion visible - infrarouge par une transition Raman $NS \rightarrow (N-1)S$. Cependant l'onde Raman s'accompagne de nombreuses autres émissions : nous avons ainsi mis en évidence dans le milieu amplificateur plusieurs émissions paramétriques à quatre ondes, des effets Raman sur les transitions $NS \rightarrow (N-1)D$ ainsi que de nombreuses émissions à fréquence fixe. Nous n'avons toutefois pas étudié le rôle que peuvent jouer les molécules dimères et excimères dans les mécanismes de création des émissions qui accompagnent l'effet Raman $NS \rightarrow (N+1)S$ que nous cherchons à créer. La nécessité s'impose donc d'entreprendre de nouvelles expériences afin de mieux comprendre le mécanisme de ces émissions.

D'un point de vue pratique, la conversion Raman n'est efficace que si la radiation de pompe est accordée au voisinage des transitions de résonance $NS \rightarrow (N+1)P$. Cette technique ne peut donc prétendre se substituer complètement à la méthode de la différence de fréquences et les deux procédés de conversion visible - infrarouge apparaissent complémentaires.

TABLE DES MATIERES

	<u>pages</u>
<u>INTRODUCTION GÉNÉRALE</u>	1
 <u>CHAPITRE I. Etude à haute résolution des spectres rovibrationnels</u> <u>des molécules HCl, DCl, HI et DI.</u>	
I. Introduction	5
II. Spectres des variétés isotopiques HI et DI de l'acide iodhydrique gazeux et des variétés $H^{35}Cl, H^{37}Cl, D^{35}Cl$ et $D^{37}Cl$ de l'acide chlorhydrique gazeux	8
III. Discussion sur le calcul des constantes moléculaires des hydracides	73
IV. Application au choix d'une courbe de potentiel analy- tique	80
V. Mesure des intensités des bandes d'absorption de l'aci- de iodhydrique gazeux	85
VI. Perspective expérimentale	98
 <u>BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE I</u>	 99
 <u>APPENDICE DU CHAPITRE I : détermination directe des coefficients du</u> <u>potentiel de Dunham par une méthode de moindres carrés non-linéaire</u> <u>appliquée aux nombres d'ondes des raies. Application au cas de la</u> <u>molécule HBr</u>	
	102
 <u>CHAPITRE II. Calcul des éléments de matrice de vibration - rotation</u> <u>pour un oscillateur anharmonique : cas particulier du</u> <u>potentiel de Dunham.</u>	
I. Introduction	108
II. Méthodes de calcul analytique des éléments de matrice	110
III. Application à la détermination de la fonction moment dipolaire des hydracides	141
IV. Discussion	148

<u>BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE II</u> , ...	154
<u>APPENDICE I DU CHAPITRE II</u> : coefficients C et D de la relation de récurrence.	157
<u>APPENDICE II DU CHAPITRE II</u> : expression analytique des sept premières règles de somme	172
<u>APPENDICE III DU CHAPITRE II</u> : expression analytique des coefficients $iX(l-k)$	176
<u>CHAPITRE III</u> : <u>Présentation des différentes sources accordables dans l'infrarouge proche</u> .	
I. Sources accordables dans l'infrarouge proche et choix des techniques développées dans le laboratoire	183
II. Principales expériences réalisées par différence de fréquences dans la région spectrale $2\mu - 4\mu$	195
III. Conclusion	197
<u>BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE III</u>	198
<u>CHAPITRE IV</u> . <u>Caractéristiques des lasers visibles</u>	
I. Introduction	200
II. Description de la double cavité	200
III. Performances obtenues avec la cavité de type HÄNSCH	204
IV. Essai d'un autre type de cavité	208
V. Propriétés spectrales et statistiques des impulsions visibles	211
<u>APPENDICE I DU CHAPITRE IV</u> : disposition des images dans la cavité laser dans l'hypothèse où les faisceaux visibles ont une structure gaussienne	214
<u>APPENDICE II DU CHAPITRE IV</u> : mise en évidence expérimentale de modes longitudinaux dans la cavité de type HÄNSCH	217

<u>BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE IV :</u>	219

CHAPITRE V , réalisation et étude d'un laser infrarouge accordable
fonctionnant par différence de fréquences entre deux lasers accordables
visibles.

I. Introduction	220
II. Interaction de trois ondes planes monochromatiques dans un milieu non-linéaire et non-absorbant (conditions de gain paramétrique faible).	224
III. Choix du cristal.	233
IV. Choix de la méthode d'adaptation des vitesses de phase	235
V. Propriétés spectrales et temporelles de l'impulsion infra- rouge obtenue par différence de fréquences entre deux im- pulsions visibles	245
VI. Interaction paramétrique de trois ondes planes quasi-mono- chromatiques en régime d'atténuation de la pompe : appli- cation à l'optimalisation des conditions expérimentales.	253
VII. Effet de la focalisation des faisceaux à structure gaussienne pompe et "idler"	271
VIII. Etude expérimentale	275

<u>APPENDICE I DU CHAPITRE V : calibration des courbes d'adaptation des vitesses de phase par une méthode de fluorescence paramétrique spon- tanée</u>	299

<u>APPENDICE II DU CHAPITRE V : transmission non-linéaire du cristal de LiNbO_3,</u>	301

<u>APPENDICE III DU CHAPITRE V : méthode de repérage et de stabilisation de la température par un procédé optique basé sur la variation de biréfrin- gence du cristal avec la température</u>	304

<u>BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE V :</u>	309

CHAPITRE VI , Création d'une radiation cohérente infrarouge par conver-
sion Raman de fréquence dans des vapeurs métalliques alcalines.

	<u>pages</u>
I. Introduction.	312
II. Influence de la structure gaussienne de l'onde de pompe et description des principaux phénomènes de saturation.	319
III. Résultats expérimentaux.	327
IV. Récapitulatif des principales caractéristiques des lasers infrarouges fonctionnant par effet Raman stimulé et par différence de fréquences.	360
V. Etude des possibilités de pompage optique des molécules dans des états excités de vibration	363
VI. Conclusion	368
 <u>APPENDICE I DU CHAPITRE VI</u> : expression analytique des termes de sus- ceptibilité non-linéaire.	 370
 <u>APPENDICE II DU CHAPITRE VI</u> : stimulated electronic Raman scattering in rubidium vapour.	 380
 <u>BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE VI</u> :	 387
 <u>CONCLUSION GÉNÉRALE</u> :	 389

