

50376

1985

191

N° d'ordre : 661

50376

1985

191

THÈSE

présentée à

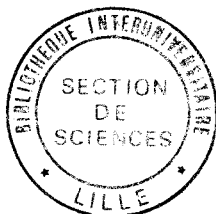
L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

François HERLEMONT



CONTRIBUTION A DES ETUDES DE SPECTROSCOPIE HAUTE RESOLUTION PAR LASER A CO₂ GUIDE D'ONDE

Soutenue le 25 Juin 1985 devant la Commission d'Examen

M.	MACKE	Professeur à l'Université de Lille I	Président
M.	FAYT	Professeur à l'Université de Louvain-la-Neuve (Belgique)	Rapporteur
M.	LEMAIRE	Professeur à l'Université de Lille I	Rapporteur
M.	MORET-BAILLY	Professeur à l'Université de Dijon	Rapporteur
M.	PATTERSON	Professeur à l'Université de Californie (LANL) U.S.A.	Rapporteur
M.	CONSTANT	Professeur à l'Université de Lille I	Examineur
M.	WERTHEIMER	Professeur à l'Université de Lille I	Examineur

U.E.R. DE PHYSIQUE FONDAMENTALE

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
<u>CHAPITRE I : SPECTROMETRE INTRACAVITE DEVELOPPE</u>	<u>7</u>
I-1 : Laser à CO ₂ guide d'onde	9
I-1-1 : Propagation guidée et pertes par couplage	9
I-1-2 : Milieu amplificateur	14
I-1-3 : Gamme d'accord et puissance	18
I-1-3-1 : Gamme d'accord	18
I-1-3-2 : Puissance	20
I-1-4 : Réalisations expérimentales	21
I-1-4-1 : Laser guide d'onde en Pyrex	21
I-1-4-2 : Laser guide d'onde en BeO	22
I-2 : Utilisation du laser guide d'onde en spectroscopie	23
I-2-1 : Montages expérimentaux	23
I-2-2 : Cellule d'absorption intracavité - Géométrie des faisceaux	25
I-2-3 : Mesure de la fréquence d'émission	26
I-2-4 : Méthodes de modulation et de détection des spectres	28
I-2-4-1 : Modulation par Effet Stark	29
I-2-4-2 : Modulation de fréquence de la source	31
I-2-5 : Difficultés expérimentales	33
<u>CHAPITRE II : DISPOSITION INTRACAVITE DE L'ABSORBANT :</u>	
<u>PARTICULARITES EN SPECTROSCOPIE</u>	<u>35</u>
II-1 : Phénomènes caractéristiques dus à l'absorbant intracavité : aspects expérimentaux	38
II-1-1 : Molécules présentant des transitions d'absorption faibles	38
II-1-2 : Molécules présentant des transitions d'absorption intenses	43
a) Transitions non totalement résolues en spectroscopie Doppler	43
1) Présence de bistabilité	43
2) Recherche de régime impulsionnel	45
b) Transitions résolues en spectroscopie Doppler	50
II-2 : Phénomènes exploités pour la spectroscopie intracavité	50
II-2-1 : Conséquences de la présence de la cavité optique	50
II-2-1-1 : Densité de puissance importante dans la cavité optique	50
II-2-1-2 : Longueur équivalente d'absorption	53
II-2-2 : Sensibilité associée à la proximité d'une instabilité ...	55
II-2-2-1 : Au seuil d'émission	55
II-2-2-2 : Au seuil de Q-switch	57
II-2-2-3 : Au seuil de bistabilité	58

<u>CHAPITRE III : SPECTROSCOPIE LINEAIRE, DE SATURATION ET A DEUX PHOTONS</u>	65
III-1 : Spectroscopie linéaire	69
III-1-1 : Par laser à CO ₂ guide d'onde	69
III-1-2 : Par diode laser	74
III-2 : Spectroscopie de saturation	76
III-2-1 : Résonances de saturation	78
III-2-2 : Spectroscopie de saturation intracavité	80
III-2-2-1 : Résolution du spectromètre	81
III-2-2-2 : Asymétrie des résonances de saturation	85
III-2-3 : Résultats spectroscopiques par saturation	90
III-2-3-1 : Disposition intracavité	90
III-2-3-2 : Disposition extracavité	94
III-3 : Spectroscopie à deux photons à effet Doppler compensé	100
III-3-1 : Rappels théoriques	100
III-3-1-1 : Principe	100
III-3-1-2 : Probabilité de transition	102
III-3-1-3 : Profil d'absorption	103
III-3-2 : Etudes antérieures en infrarouge	106
III-3-3 : Spectroscopie à deux photons en cavité laser	110
III-3-3-1 : Généralités	110
III-3-3-2 : Résultats expérimentaux	117
<u>CHAPITRE IV : ORIENTATIONS ACTUELLES ET EXTENSIONS ENVISAGEES</u>	125
IV-1 : Utilisation d'une cavité passive	127
IV-2 : Adaptation du spectromètre	132
CONCLUSION	137
BIBLIOGRAPHIE	143
 <u>ARTICLES PRESENTES</u>	
1. Sur la gamme d'accord d'un laser à CO ₂ guide d'onde en pyrex excité par une double décharge continue (On the tuning range of a cw double discharge Pyrex waveguide CO ₂ laser, J. Phys. E. (1977) 10, 1110-1112).	155
2. Un laser à CO ₂ guide d'onde fonctionnant en mode Gaussien : Analyse expérimentale (A waveguide CO ₂ laser operating in a Gaussian mode : Experimental analysis, Opt. Commun. (1981) 36, 327-330).	161
3. Spectroscopie infrarouge de OCS, SO ₂ et O ₃ à l'aide d'un laser guide d'onde (Infrared Spectroscopy of OCS, SO ₂ , O ₃ with a CO ₂ waveguide laser, J. Mol. Spectrosc. (1979) 77, 69-75).	167
4. Spectroscopie de l'éthylène à l'aide de lasers guide d'onde à CO ₂ et N ₂ O (Laser spectroscopy of Ethylene with waveguide CO ₂ and N ₂ O lasers, J. Mol. Spectrosc. (1979) 74, 400-408).	177
5. Absorption saturée de C ₂ H ₄ à l'aide d'un laser à CO ₂ guide d'onde (Saturated absorption of C ₂ H ₄ with a CO ₂ waveguide laser, J. Mol. Spectrosc. (1982) 94, 309-315).	189
6. Spectroscopie laser de la bande ν_3 du fluorure de méthyle (Laser spectroscopy of the ν_3 band of the Methyl Fluoride, Z. Naturforsch. (1981) 36a, 944-947).	199

7. Etude de la relaxation rotationnelle de CH_3Br par double résonance infrarouge microonde (Study of rotational relaxation in CH_3Br by infrared-microwave double resonance, Chem. Phys. Lett. (1976) 41, 466-469). ... 205
8. Détermination du centre de la bande perpendiculaire ν_6 du CH_3Br , C.R. Acad. Sc. Paris (1976) 282B, 511-513). 211
9. Détermination du signe d'une constante de dédoublement de type l par double résonance infrarouge microonde (Determination of the sign of an l-type doubling constant by infrared-microwave double resonance, J. Mol. Spectrosc. (1976) 61, 138-140). 217
10. Spectroscopie subDoppler d'une transition infrarouge du CH_3Br avec un jet moléculaire, rapport interne LSH (1980). 223
11. Observation de résonances de saturation par détection de fluorescence infrarouge dans D_2CO (Observation of Lamb-dips by infrared fluorescence detection in D_2CO , Opt. Commun. (1981) 37, 403-407). 229
12. Spectroscopie de saturation à l'aide d'un laser à CO_2 guide d'onde : Analyse de la bande ν_6 du $\text{CH}_3^{79}\text{Br}$ et du $\text{CH}_3^{81}\text{Br}$ (Saturation spectroscopy with a CO_2 waveguide laser : Analysis of the ν_6 bands of $\text{CH}_3^{79}\text{Br}$ and $\text{CH}_3^{81}\text{Br}$, J. Chem. Phys. (1982) 76, 4705-4714). 237
13. Spectroscopie à deux photons à effet Doppler compensé de la bande $2\nu_3$ de SF_6 (Doppler-free two-photon spectroscopy of the $2\nu_3$ band of SF_6 , Appl. Phys. (1981) B24, 369-374). 249
14. Spectres microondes du chlorure de méthyle, du bromure de méthyle et de l'iodure de méthyle dans l'état vibrationnel excité $\nu_6=1$ (Microwave spectra of methyl chloride, methyl bromide and methyl iodide in the $\nu_6=1$ excited vibrational state, J. Mol. Spectrosc. (1981) 88, 394-401). 257
15. Calibration absolue de la fréquence de diode laser utilisant le mélange de type varactor avec un laser à CO_2 stabilisé : spectre de l'ozone près de l'émission 9R6 du laser à CO_2 (Absolute diode-laser frequency calibration using varactor mixing with a stabilized CO_2 laser : Ozone spectrum near the 9R6 CO_2 frequency, Opt. Commun. (1981) 37, 53-55). 267
16. Détection de l'éthylène par absorption différentielle avec un laser à CO_2 guide d'onde (Ethylene monitoring by differential absorption with a CO_2 waveguide laser, Appl. Phys. (1982) B29, 1-7). 273
17. Spectroscopie d'absorption et de dispersion à deux photons à effet Doppler compensé à l'aide d'une cellule Pérot-Fabry (Doppler-free two-photon infrared absorption and dispersion spectroscopy with a Fabry-Perot cell, Opt. Commun. (1984) 49, 329-334). 283
18. Spectroscopie à deux photons à effet Doppler compensé de la bande $2\nu_3$ de SF_6 (Two-photon Doppler free spectroscopy of the $2\nu_3$ band of SF_6 , J. Mol. Spectrosc. (1984) 108, 31-41). 291

INTRODUCTION

L'exploitation, depuis plus de dix ans, du laser à CO_2 en spectroscopie moléculaire a donné lieu au développement de techniques variées dans de nombreux laboratoires. Son champ d'application actuel se trouve être défini par les méthodes d'utilisation qui ont été établies en fonction des caractéristiques de ces sources. De nouvelles méthodes de spectroscopie sont nées et ont évolué parallèlement à l'amélioration de ces caractéristiques. Citons par exemple la double résonance infrarouge-microonde, la spectroscopie par effet Stark, par double résonance infrarouge-radiofréquence intracavité.

Plus particulièrement, le développement de lasers à CO_2 à onde guidée possédant des caractéristiques assez différentes des lasers à CO_2 à onde libre nous a permis de développer de nouvelles méthodes spectroscopiques spécifiques à ce type de laser en exploitant ses caractéristiques.

Nous présentons ici des publications relatives aux différents travaux que nous avons effectués. Nous avons choisi de détailler ceux relatifs à l'utilisation du laser à CO_2 à onde guidée et qui concernent principalement la spectroscopie subDoppler.

Les premières expériences auxquelles nous avons contribué reprenaient le principe d'études antérieures de double résonance microonde microonde. Grâce à l'arrivée du laser à CO_2 , nous avons pu utiliser comme rayonnement de pompe un rayonnement de forte puissance du domaine infrarouge. Compte tenu à la fois de la fréquence élevée et de la puissance d'émission de ce type de source, il est possible de créer un fort déséquilibre au sein du gaz.

Cependant, les coïncidences entre les fréquences d'émission du laser à CO_2 qui sont discrètes et les fréquences d'absorption des molécules sont rares et ce type d'étude n'a pu être mené à bien que pour quelques cas particuliers.

Pour pallier à ce manque de coïncidences, la spectroscopie par effet Stark a été développée. Elle consiste à accorder les fréquences d'absorption en soumettant le gaz à un champ électrique statique. Dans de nombreux cas, il est alors possible d'étudier de façon détaillée les spectres et d'analyser la bande de vibration.

Une autre voie consiste à augmenter la gamme d'accord du laser à CO_2 en utilisant, pour l'amplificateur infrarouge, une configuration de type guide d'onde. Un gain d'un facteur 10 peut être obtenu sur la gamme d'accord au détriment d'un facteur du même ordre de grandeur sur le niveau de puissance disponible à l'extérieur de la cavité laser. Par contre, l'intensité de l'onde infrarouge à l'intérieur de guide d'onde est environ 100 fois supérieure à celle que l'on trouve généralement dans les lasers à onde libre. Ces nouvelles caractéristiques pouvaient être de nature à fournir de nouvelles possibilités en spectroscopie haute résolution en particulier, si l'absorbant est placé à l'intérieur de la cavité laser. Nous avons donc cherché à tirer parti de ces spécificités en spectroscopie subDoppler et à étudier, d'un point de vue phénoménologique, le comportement du laser contenant un absorbant intracavité.

Certaines parties du travail sont relatées dans les différentes publications auxquelles elles ont donné lieu. Plutôt que d'en détailler le contenu, il nous a semblé préférable de situer ces publications dans un contexte dont le but principal est de faire ressortir les particularités des techniques développées.

Le premier chapitre concerne le laser guide d'onde. L'onde se propage dans le milieu amplificateur limité par un guide diélectrique dont nous rappelons les modes de propagation et les pertes par couplage. Après avoir précisé les propriétés du milieu amplificateur, nous examinons les caractéristiques du laser guide d'onde servant de base au spectromètre intracavité. Nous terminerons ce premier chapitre par la description des spectromètres réalisés à partir de ce type d'amplificateur.

Les aspects spécifiques de la configuration intracavité de l'absorbant sont abordés dans le second chapitre. Dans une première partie, nous

décrivons les divers comportements du laser ainsi perturbé. Ensuite, nous examinons la manière d'exploiter, en spectroscopie, les instabilités associées à cette configuration.

Le troisième chapitre est relatif aux applications spectroscopiques. Après quelques remarques justifiant le choix des molécules étudiées, nous exposons quelques uns des résultats obtenus avec le spectromètre intracavité soit par spectroscopie de saturation, soit par spectroscopie d'absorption à deux photons à effet Doppler compensé.

Dans le quatrième chapitre, nous abordons les orientations actuelles et les extensions envisagées. En particulier, nous présentons les premiers résultats relatifs à l'utilisation d'une cavité optique passive en spectroscopie à deux photons à effet Doppler compensé.

CHAPITRE 1.

Spectromètre Intra-

cavité Développé

I - 1 : LASER A CO₂ GUIDE D'ONDE

I - 1 - 1 : PROPAGATION GUIDEE ET PERTES PAR COUPLAGE

L'une des principales limites d'utilisation du laser à CO₂ en spectroscopie moléculaire réside dans sa faible gamme d'accord ; typiquement 50 MHz pour chaque raie d'émission ce qui correspond environ à la largeur Doppler de la transition rovibrationnelle d'émission dont la fréquence se situe vers 30 THz. Il est possible d'augmenter la largeur de cette raie en augmentant la pression du mélange gazeux constituant le milieu amplificateur. L'un des problèmes qui se pose alors est de conserver un gain suffisant pour compenser les pertes de la cavité optique. Cela a conduit de nombreux auteurs à adopter une disposition guidée de l'onde infrarouge (1-20). Cette méthode consiste à contenir le mélange gazeux dans un conduit creux de faible section qui permet de préserver le gain du laser car il assure un refroidissement efficace du milieu amplificateur. Par ailleurs, les pertes optiques peuvent être rendues faibles par la présence de ce même conduit qui réalise un guidage de l'onde se propageant dans le milieu amplificateur (20,21). Les caractéristiques physiques des lasers guide d'onde peuvent alors différer fortement des lasers à CO₂ à ondes libres (dits classiques ou conventionnels).

L'excitation du mélange gazeux est en général réalisée par une ou plusieurs décharges électriques haute tension ; outre ses propriétés de guidage, le conduit creux assure également un confinement des décharges électriques. Le résonateur optique est constitué à la fois de ce conduit et de miroirs extérieurs à ce conduit et situés à chacune de ses extrémités. En l'absence de sélecteur de modes longitudinaux de cette cavité, la gamme d'accord sur chaque raie d'émission est au mieux égale à l'intervalle spectral de cette cavité. Il importe donc de ne pas trop restreindre cet intervalle spectral, c'est pourquoi les miroirs sont en général placés à proximité des extrémités du conduit.

La majeure partie des études que nous reportons ici a été réalisée avec des guides d'ondes diélectriques creux cylindriques. Les modes de propagation de ce type de guide sont illustrés par la figure I-1 (21). La polarisation rectiligne de l'onde est souvent imposée par un élément optique tel que le réseau ou une lame transparente placée à une incidence

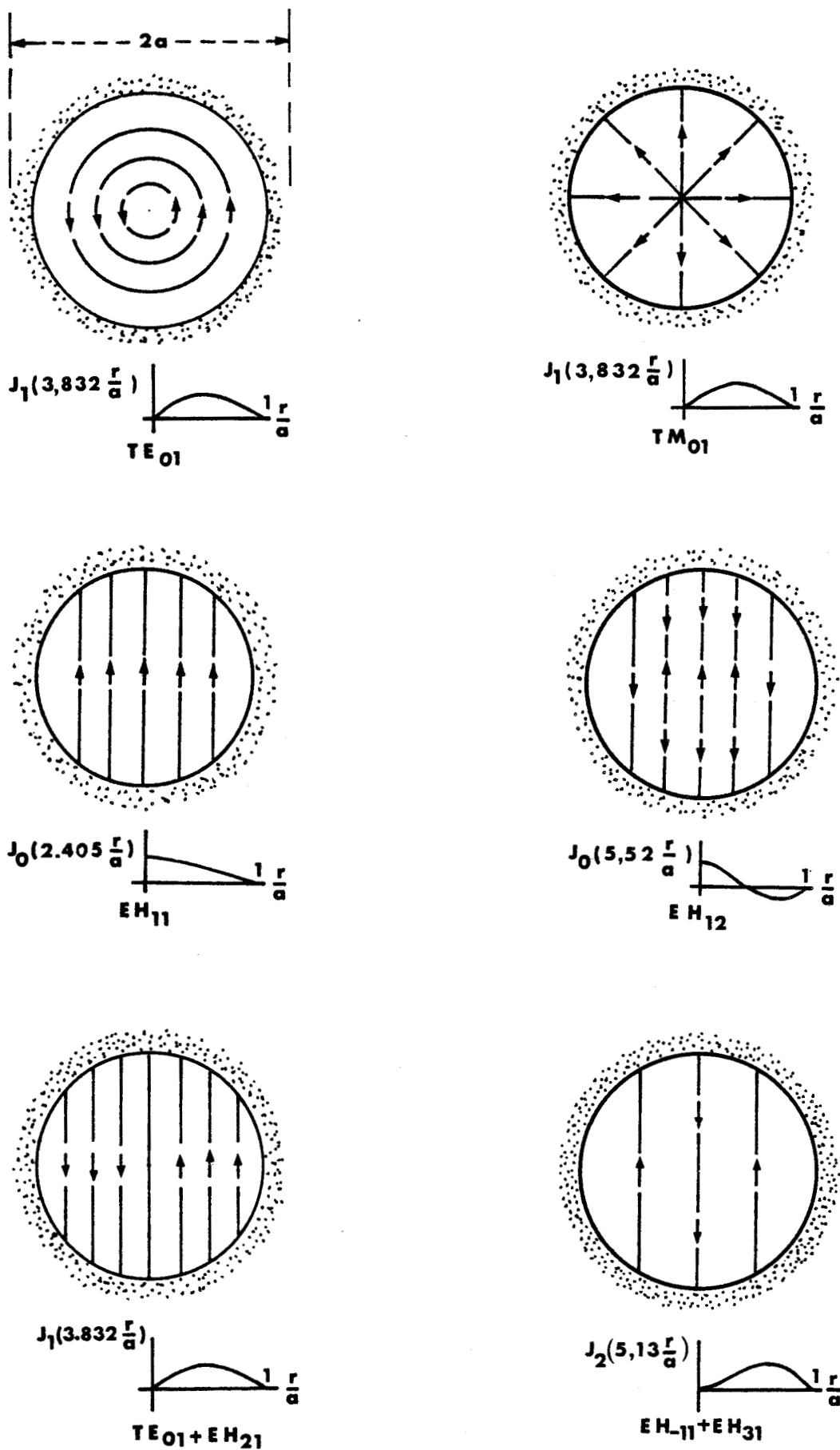


FIGURE I-1 : Quelques modes du guide cylindrique creux diélectrique (21) ;
 $2a$: diamètre du guide ; r : distance du point considéré au centre du guide.

proche de celle de Brewster. Trois classes de modes polarisés rectilignement sont à distinguer :

- Les modes EH_{1m} dont le premier EH_{11} possède l'atténuation la plus faible de tous les modes du guide diélectrique.

- Les modes composites $EH_{|n|,m} + EH_{|n|+2,m}$ dont les deux composantes ont même constante de propagation.

- Les modes composites $TE_{0m} + EH_{2m}$. Compte tenu de la valeur de l'indice des guides utilisés, les deux composantes ont des constantes de propagation différentes.

Il est rare que l'onde soit guidée sur toute la longueur du résonateur. Le schéma typique de la configuration du résonateur est représenté sur la figure I-2

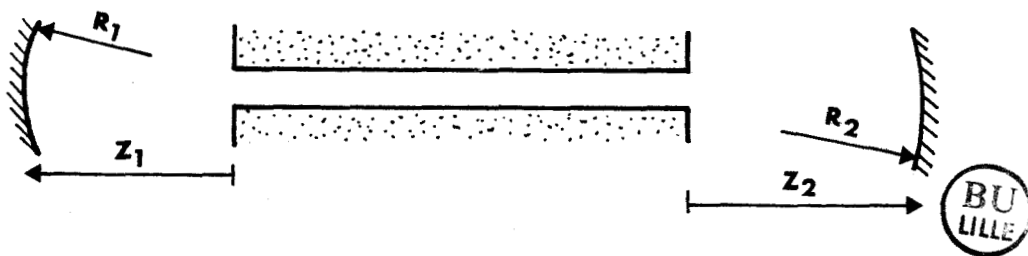


FIGURE I-2 : Configuration typique du résonateur.

L'onde se trouve guidée dans la partie centrale de la cavité et se propage librement entre les miroirs. La structure des modes de résonateur est donc fonction à la fois du guide, des courbures des miroirs et de leur position.

Un cas limite simple consiste à utiliser des miroirs plans que l'on place contre les extrémités du guide. On supprime alors la partie où l'onde se propage librement et seuls les modes propres du guide sont à considérer. Il faut noter que, pour un guide d'onde donné, cette configuration rend maximal l'intervalle spectral libre de la cavité et donc la gamme d'accord possible du laser.

Les configurations intéressantes sont en général celles qui présentent, pour un intervalle spectral donné, les pertes les plus faibles. Afin d'évaluer ces pertes par couplage à chaque extrémité du guide, on se limitera à l'utilisation du mode EH_{11} qui est celui présentant l'atténuation la plus faible dans le guide.

La figure I-3 (22) représente l'efficacité du couplage (1-pertes) du mode EH_{11} sur lui-même par un miroir de rayon de courbure R placé à la distance z de l'extrémité du guide de rayon a en fonction du paramètre $\alpha = \frac{ka^2}{R}$ où k est la constante de propagation : $k = 2\pi/\lambda$. Sur cette figure, on distingue très nettement trois types de couplage à faible perte apparaissant pour trois valeurs différentes du rapport $\beta = z/R$.

1°) $\beta = 0$ ($z = 0$ ou $R = \infty$)

le miroir est placé à proximité de l'extrémité du guide (position A sur la figure I-3).

2°) $\beta = 1$ ($z = R$)

le centre de courbure du miroir est placé au centre de l'extrémité du guide (position B sur la figure I-3)

3°) $\beta = 0.5$ ($z = R/2$)

le foyer du miroir sphérique est situé au centre de l'extrémité du guide. Pour que les pertes restent faibles, il faut respecter la condition

$\alpha = \frac{ka^2}{R} \approx 2.415$ qui relie les valeurs de rayon de guide et de rayon de courbure (position C sur la figure I-3).

La figure I-4 illustre les pertes par couplage obtenues en décomposant le mode EH_{11} sur les modes Gaussiens (23,32). On retrouve les trois cas de couplage à faibles pertes exposés précédemment. La courbe de la figure I-4 suppose que le rayon de courbure est adapté à celui de l'onde Gaussienne pour chaque valeur de z .

Nous avons entrepris la vérification expérimentale de l'évolution de l'efficacité de couplage du mode EH_{11} en fonction de $\beta = \frac{z}{R}$ pour des miroirs de rayons de courbure différents (20) (Article 2). Pour cela, nous avons mesuré la puissance émise en fonctionnement monoraie en fonction de $\beta = z/R$. La puissance émise doit refléter l'efficacité du couplage. La confrontation des relevés expérimentaux (figure 2 de l'article n°2) et

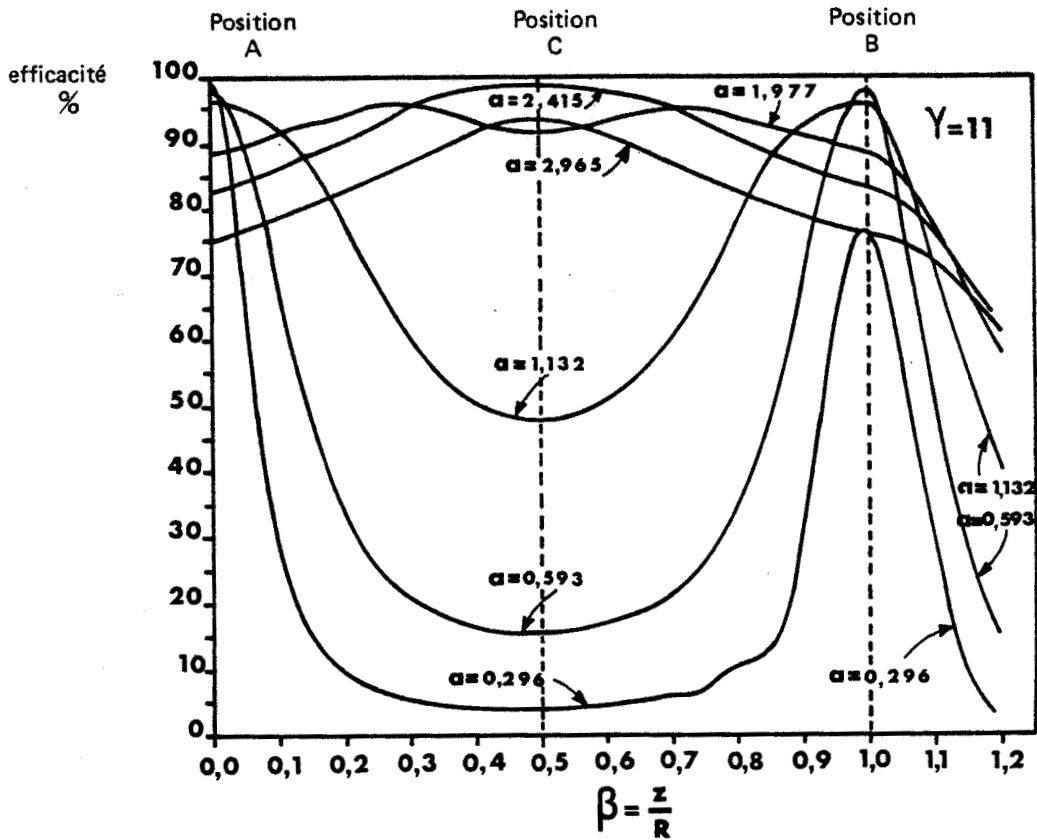


FIGURE I-3 : Efficacité du couplage du mode EH_{11} en fonction du paramètre $\alpha = \frac{k a^2}{R}$ (d'après (22)).

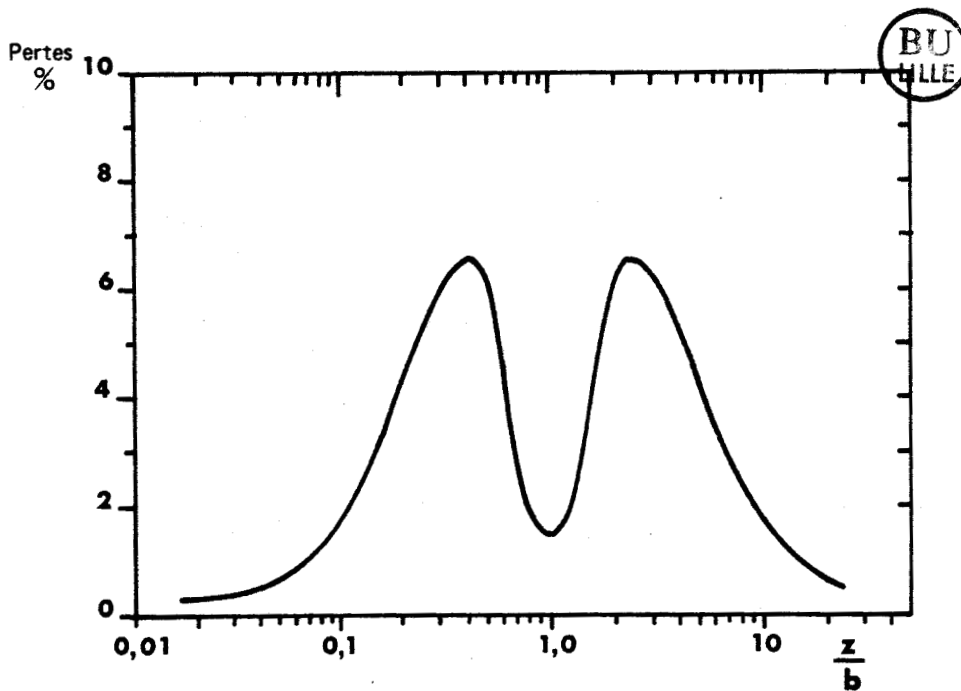


FIGURE I-4 : Pertes par couplage du mode EH_{11} ; $b = \frac{\pi \omega^2}{\lambda}$ d'après (23). Le rayon de courbure du miroir R_c situé à une distance z de l'extrémité du guide est supposé adapté à l'onde Gaussienne.

des prédictions théoriques (figure I-3) confirme la présence des trois types de couplage à faible perte. De plus, elle met en évidence de nouvelles possibilités d'abaisser les pertes de couplage lorsque l'on superpose au mode fondamental de propagation EH_{11} du guide, des modes d'ordre supérieur ; en particulier le mode EH_{12} . Cette superposition cohérente n'est obtenue que lorsque l'écart de phase entre les modes qui se superposent est multiple de 2π pour un aller et retour dans la cavité.

I - 1 - 2 : MILIEU AMPLIFICATEUR

La bonne connaissance des propriétés du milieu amplificateur est essentielle. Elle conditionne les dimensions de l'amplificateur et le choix des matériaux qui le composent.

Tout comme pour les lasers à onde libre, le milieu amplificateur est un mélange de gaz carbonique, d'azote et d'hélium qui est excité par une décharge électrique. Nous nous sommes limité à l'utilisation d'excitations continues. Les principaux paramètres sont le diamètre et la température du tube, la pression du mélange gazeux et les proportions de ses constituants, l'intensité du courant d'excitation et les longueurs de décharge. Ces paramètres conditionnent les propriétés de l'amplificateur qui sont principalement : le gain, le paramètre de saturation, la forme et la largeur de raie.

Un modèle simplifié s'appuyant sur les transferts vibrationnels (24) permet de rendre compte de la dépendance du gain et donc de la largeur d'amplificateur en fonction de la pression du milieu amplificateur et de la température du mélange gazeux en régime statique. L'utilisation des résultats de la théorie semi-classique du laser (25,26) permet d'étudier l'évolution du profil de gain en fonction des paramètres du milieu amplificateur et des pertes optiques de la cavité car elle fournit la loi de saturation du gain en milieu homogène et celle de dispersion au voisinage de la transition.

Le diagramme familier des niveaux vibrationnels de CO_2 et de N_2 est reporté sur la figure I-5. L'approche théorique faite par Cohen (24) consiste à ne considérer que les mécanismes de transfert suivants :

- L'émission laser s'effectue entre les niveaux de vibration $00^{\circ}1$ et $02^{\circ}0-10^{\circ}0$ du CO_2 .

- A cause de la dégénérescence énergétique, l'azote effectue un peuplement sélectif du mode ν_3 de vibration du CO_2 .

- Le rôle de l'hélium dans le mélange amplificateur est double :

Il procure une forte conductibilité thermique

Il assure un dépeuplement rapide des niveaux inférieurs de la transition laser $02^{\circ}0-10^{\circ}0$.

- Le mode ν_3 de vibration du CO_2 est caractérisé par une distribution de Boltzmann à la température T_3 ; l'ensemble des autres niveaux du CO_2 (ν_1 et ν_2) est caractérisé également par une distribution de Boltzmann, mais à la température T_2 .

- Cohen tient compte aussi de la desexcitation des molécules de CO_2 dans les niveaux ν_1 et ν_2 par diffusion vers les parois du tube.

En utilisant ce modèle, l'évolution du coefficient d'amplification non saturé (small signal gain) au centre d'une raie d'émission peut être calculé en fonction de la pression pour des mélanges gazeux de compositions

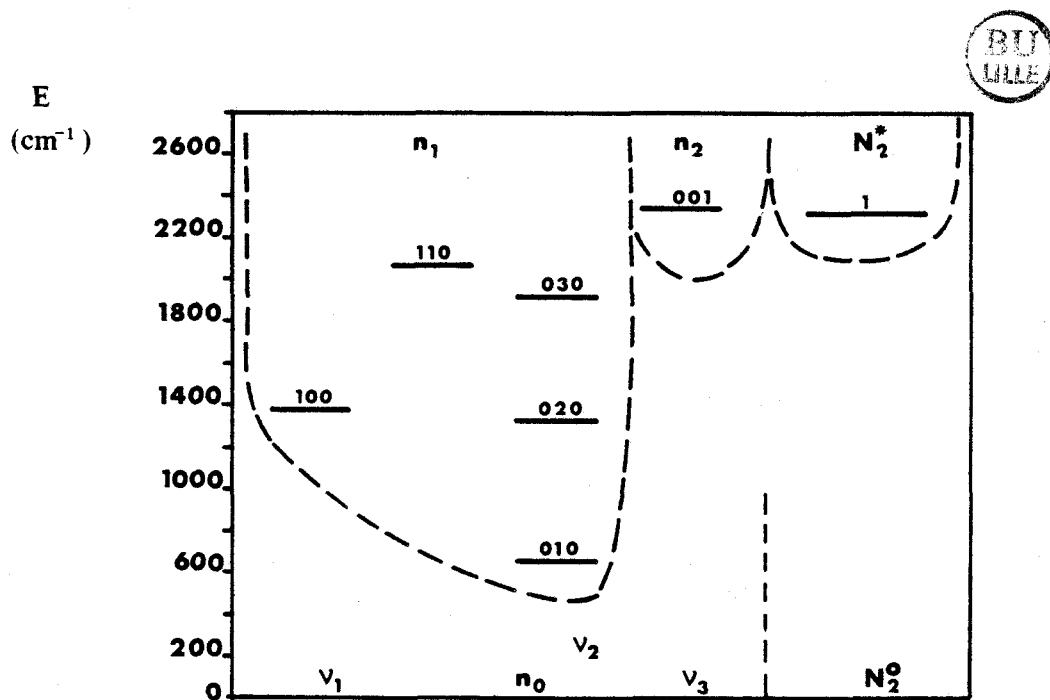


FIGURE I-5 : Niveaux d'énergie de vibration du CO_2 et du N_2 d'après (24).

différentes (figure I-6) et en fonction du diamètre du guide creux pour différentes pressions de mélange gazeux et différentes intensités de courant d'excitation (figure I-7).

Ces courbes rendent compte des principaux faits observés expérimentalement :

- Pour un diamètre donné de tube, une élévation de pression du mélange amplificateur cause une diminution du gain pour les mélanges pauvres en hélium. Par contre, le maximum de gain des mélanges riches en hélium est fortement déplacé vers les hautes pressions. Cet effet est d'autant plus accentué que la section du guide est petite.

- L'évolution du gain en fonction du diamètre de capillaire fait apparaître que le maximum de gain se déplace vers les diamètres de tube plus petits lorsque la pression augmente.

En élargissement homogène prépondérant, le coefficient d'amplification à la fréquence ν peut se mettre sous la forme (26)

$$\alpha(\nu) = \frac{\alpha_0}{1 + \frac{I}{I_S} + \left(\frac{\nu - \nu_0}{\Delta\nu_c/2}\right)^2}$$

où I_S est le paramètre de saturation du milieu amplificateur au centre de la transition, ν_0 est la fréquence centrale de la raie d'émission, $\Delta\nu_c/2$ sa demi-largeur à mi hauteur ; α_0 le coefficient d'amplification non saturé au centre de la raie et I l'intensité de l'onde se propageant dans le guide.

Pour un amplificateur de type guide d'onde, la pression de fonctionnement relativement forte (entre 50 et 200 Torr) nécessaire pour l'obtention d'un élargissement collisionnel important (500 MHz) (24) conduit à des valeurs très élevées du paramètre de saturation (1 à 10 kW/cm²) (27,28,29).

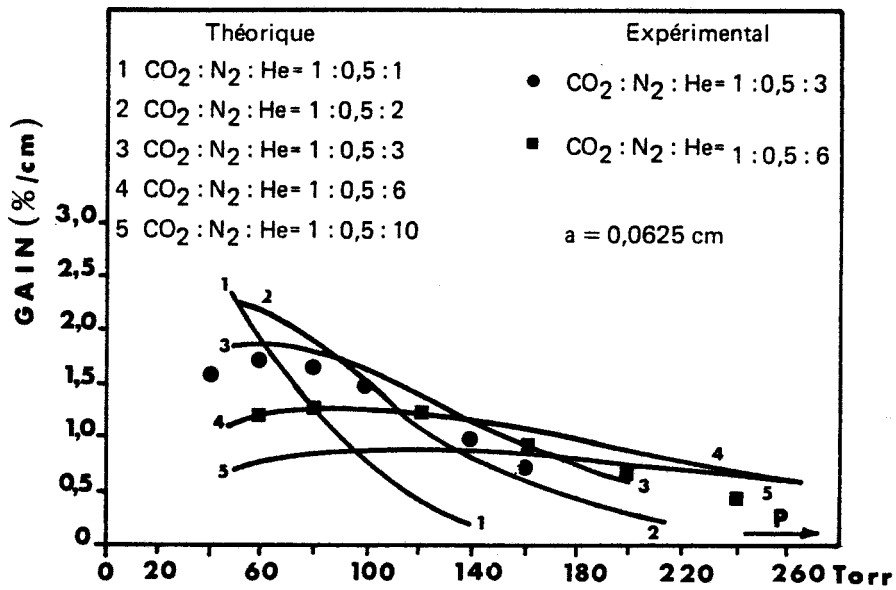


FIGURE I-6 : Evolution du gain en fonction de la pression (24).

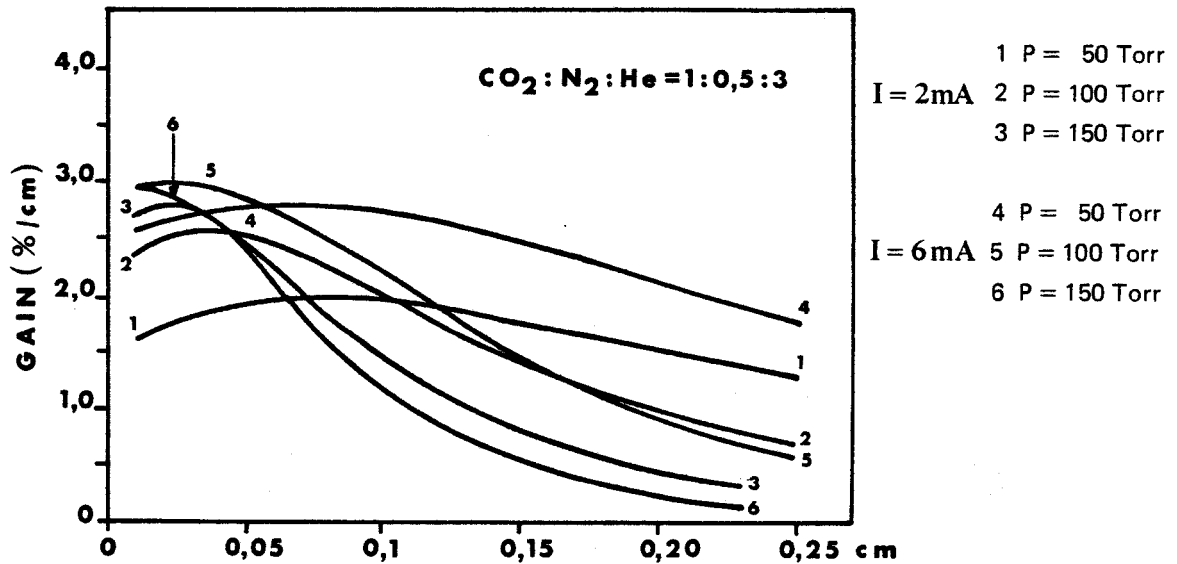
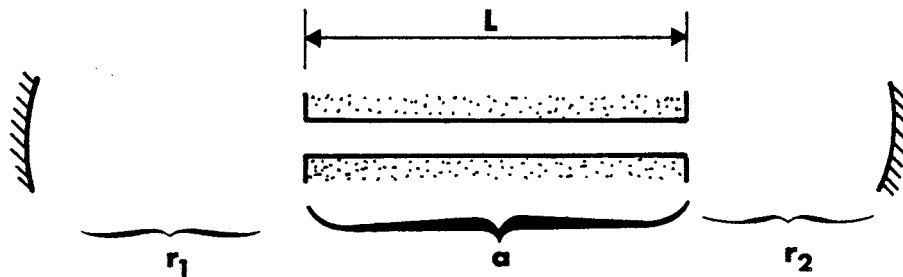


FIGURE I-7 : Evolution du gain en fonction du diamètre du capillaire (24).

I - 1 - 3 : GAMME D'ACCORD ET PUISSANCE

I - 1 - 3 - 1 : Gamme d'accord

La gamme d'accord s'obtient à partir de l'expression du gain donnée précédemment lorsque l'on introduit les caractéristiques de la cavité optique. Celles-ci sont précisées sur la figure suivante :



r_1 et r_2 sont les pertes effectives des miroirs 1 et 2 tenant compte du coefficient de réflexion et des couplages onde guidée - onde libre et onde libre - onde guidée ; L est la longueur du guide, a est le coefficient de pertes optiques par guidage supposées réparties uniformément le long du guide.

Lorsqu'on établit le bilan du gain et des pertes sur un trajet aller-retour à l'intérieur de la cavité dans le cadre de l'approximation du champ moyen, on obtient la relation suivante :

$$r_1 r_2 \exp \{ 2[\alpha(\nu, I) - a]L \} = 1$$

Les fréquences extrêmes du profil de gain peuvent être déduites de cette expression en explicitant la dépendance du coefficient d'amplification α en fonction de la fréquence et en posant $I = 0$ puisque les fréquences extrêmes correspondent au seuil d'oscillation. On en déduit aisément l'écart maximal de fréquence $|\nu - \nu_0|$ pour lequel le gain est supérieur ou égal aux pertes

$$|\nu - \nu_0| = \frac{\Delta \nu_c}{2} \sqrt{\frac{\alpha_0}{a + \frac{1}{L} \operatorname{Log} \frac{1}{\sqrt{r_1 r_2}}} - 1}$$

Puisque les points extrêmes du profil de gain correspondent à une intensité I nulle, la largeur totale d'oscillation $2|v-v_0|$ est indépendante du paramètre de saturation I_S .

L'évolution de la largeur d'oscillation peut être calculée, à partir de l'expression donnée précédemment, en fonction de la pression du milieu amplificateur pour différentes valeurs de pertes (24). Les courbes correspondantes sont reportées sur la figure I-8

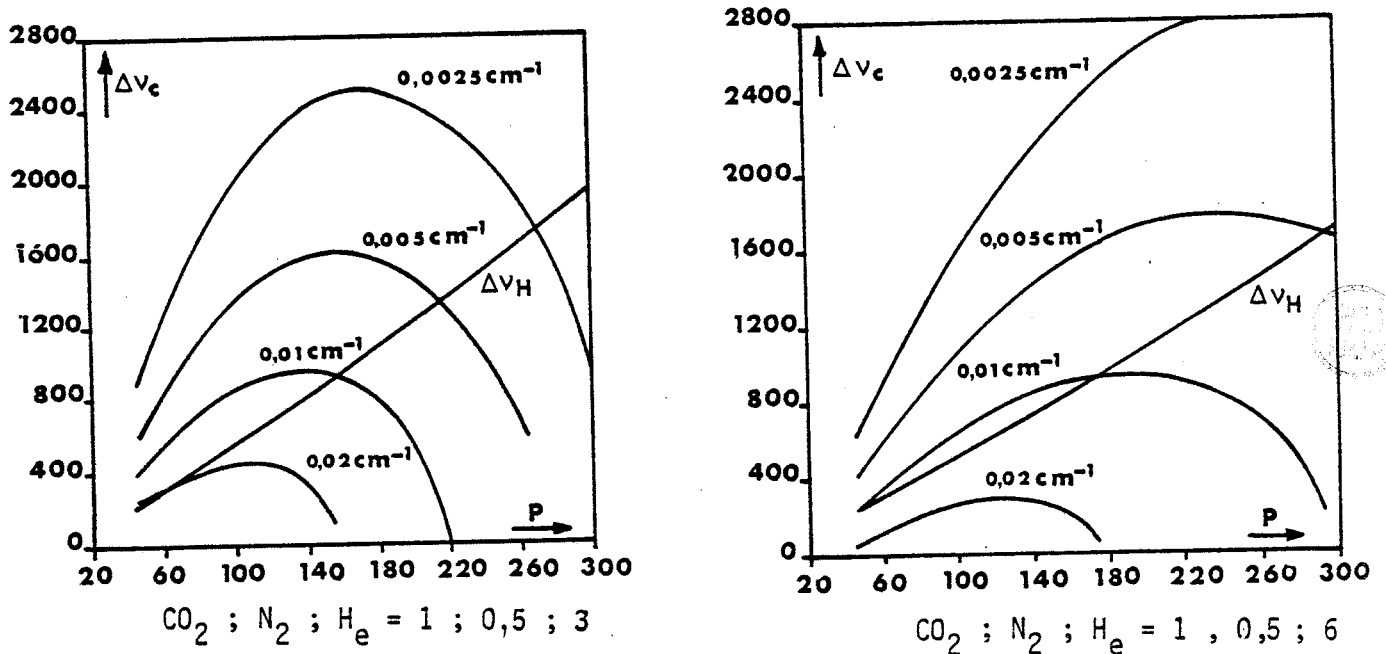


FIGURE I-8 : Largeur totale d'oscillation en fonction de la pression pour

différentes valeurs de pertes $\left(\frac{1}{L} \text{Log} \frac{1}{\sqrt{\kappa_1 \kappa_2}} \right)$

diamètre du guide : 1,3 mm (d'après S.C. COHEN (24)).

On peut noter, en observant ces courbes quelques caractéristiques essentielles du laser guide d'onde.

- La largeur totale d'oscillation dépend fortement des pertes optiques.
- Pour des milieux à faibles pertes, le maximum de largeur de profil est obtenu avec des mélanges riches en hélium.

- Le maximum de largeur de profil est obtenu pour des pressions plus élevées que celles donnant le gain maximal. Par exemple, pour des pertes de $0,005 \text{ cm}^{-1}$ et un mélange $\text{CO}_2\text{-N}_2\text{-He}$ dans les proportions 1 ; 0,5 ; 3, le maximum de la largeur du profil de gain est obtenu pour une pression de 150 Torr alors que, d'après la figure I-6, le maximum de gain se situe vers 60 Torr.

La nature homogène de l'élargissement de la courbe de gain rend impossible un fonctionnement multimode longitudinal. La gamme d'accord est donc parfois limitée par l'intervalle de fréquence qui sépare deux résonances de la cavité ($\Delta\nu = \frac{c}{2l}$). De plus l'effet de dispersion sur la transition d'émission conduit à une réduction de l'intervalle spectral libre de la cavité optique vide. Cette réduction de gamme d'accord du laser est importante dans certains lasers (lasers He-Xe) (30) mais n'est que de quelques pour cent pour les lasers à CO₂ que nous utilisons (20).

I - 1 - 3 - 2 : Puissance

L'intensité de l'onde au centre du profil d'émission est fournie par la relation :

$$r_1 r_2 \exp\{2[\alpha(\nu, I) - a] L\} = 1$$

donnée précédemment dans laquelle on explicite la valeur de $\alpha(\nu, I)$ pour $\nu = \nu_0$

$$\text{soit } I = I_S \left[\frac{\alpha_0}{\frac{1}{L} \text{Log} \frac{1}{\sqrt{r_1 r_2}} + a} - 1 \right]$$



La gamme d'accord du laser dépend fortement des pertes optiques de la cavité (voir figure I-8). Aussi, lorsque ces lasers sont développés en vue d'applications spectroscopiques, il est nécessaire de limiter les pertes optiques occasionnées par le couplage de sortie du laser. Les valeurs typiques des couplages utilisés, de l'ordre du pour cent, fournissent des puissances disponibles à l'extérieur du laser de l'ordre de la centaine de milliwatt qui sont très inférieures aux puissances dont on dispose dans la cavité. Dans ces conditions, le laser guide d'onde utilisé en spectroscopie fonctionne dans un régime fortement saturé et l'intensité de l'onde à l'intérieur de la cavité est comparable voire supérieure au paramètre de saturation du milieu amplificateur I_S dont les valeurs typiques sont comprises entre 1 et 10 kW/cm².

I - 1 - 4 : REALISATIONS EXPERIMENTALES

L'analyse des différentes études théoriques et des publications relatives aux montages expérimentaux nous a fourni les éléments nécessaires à la conception et à la mise au point des lasers à CO₂ guide d'onde. Les premiers amplificateurs furent réalisés avec des capillaires de Pyrex, matière facile à mettre en oeuvre. Cette matière, bien qu'assez mauvaise conductrice thermique, permet d'obtenir de bonnes caractéristiques amplificatrices du milieu actif lorsqu'on réalise une circulation très rapide du mélange gazeux.

Si les résultats relevés avec ce type d'amplificateur sont très satisfaisants, en ce qui concerne la gamme d'accord, le fonctionnement bruyant et peu stable résultant du renouvellement rapide du gaz nous a plutôt orienté vers l'utilisation de guides d'onde en BeO, céramique possédant une excellente conductibilité thermique (4).

Nous avons choisi de relater les performances de deux lasers réalisés à partir d'un guide d'onde de chaque type.

I - 1 - 4 - 1 : Laser guide d'onde en Pyrex

L'article n°1 détaille les caractéristiques et performances d'un de ces lasers. Le guide a un diamètre intérieur de 1,65 mm et 20 cm de longueur. Le couplage de la puissance vers l'extérieur est obtenu par réflexion sur une lame transparente placée sous une incidence proche de l'incidence de Brewster. Dans un premier temps, la cavité optique formée du réseau de diffraction plan (150 traits par mm) et d'un miroir sphérique nous a fourni un intervalle spectral libre de 570 MHz.

Pour dix sept des raies d'émission, la gamme d'accord était limitée à cette valeur de fréquence. Une plage d'accord d'environ 200 MHz fut relevée sur l'émission P4 à 9,6 µm.

Dans un second temps, afin d'augmenter la gamme d'accord sur les raies les plus intenses, nous avons remplacé le miroir sphérique par un miroir plan ce qui a porté à 700 MHz la valeur de l'intervalle spectral.

Une différence de comportement très nette entre ces deux montages fut constatée. La configuration plan-plan de la cavité optique n'offre pas une bonne discrimination de modes. De nombreux sauts de mode ont lieu lorsque la cavité optique est accordée sur un intervalle spectral. Il est cependant possible d'obtenir un profil d'émission non tronqué par l'apparition d'autres raies en modifiant légèrement la longueur du laser (de quelques millimètres).

I - 1 - 4 - 2 : Laser guide d'onde en BeO

L'amplificateur réalisé à partir d'un tube en Oxyde de Beryllium a servi de base à de nombreux montages ayant conduit aux articles (2, 4, 5, 6, 11, 12, 13, 18).

Le guide d'onde est un tube en BeO de 1,5 mm de diamètre intérieur et de 150 mm de longueur. L'excitation du milieu amplificateur se fait au moyen de deux décharges électriques continues haute tension de longueur totale 100 mm. Les conditions typiques de travail sont un courant de décharge compris entre 2 et 4 mA et une pression moyenne dans le conduit de 150 Torr.

Le couplage de sortie est obtenu par réflexion sur une lame transparente (NaCl ou ZnSe) proche du réseau et placée sous un angle voisin de l'angle de Brewster. Suivant la valeur de cet angle, les couplages réalisés varient entre 0,2% et 1,2% pour les deux dioptries. La largeur maximale d'émission obtenue est d'environ 940 MHz, valeur limitée par l'intervalle spectral libre de la cavité. Lorsque le couplage de sortie est de $2 \times 0,6\%$, la puissance de sortie sur l'émission 10P20 est de 2×125 mW. Dans les meilleures conditions expérimentales, le profil est apparu tronqué à mi-hauteur ; ceci fournit, en extrapolant, une largeur totale du profil de gain de 1200 MHz. Trente sept émissions peuvent être obtenues avec ce laser sur la bande à 10,6 μm et trente sur la bande à 9.6 μm (31).

I - 2 : UTILISATION DU LASER GUIDE D'ONDE EN SPECTROSCOPIE

Dans cette partie, nous nous limiterons à un aspect descriptif de la configuration intracavité et des techniques développées en vue de réaliser des études spectroscopiques à partir du laser guide d'onde. Les principes sur lesquels reposent l'exploitation de la configuration intracavité font l'objet du second chapitre. Les résultats spectroscopiques que nous avons obtenu à l'aide de ces dispositifs seront discutés dans le troisième chapitre.

I - 2 - 1 : MONTAGES EXPERIMENTAUX

Nous donnons sur la figure I-9, les différents montages réalisés à partir des amplificateurs de type guide d'onde que nous avons développés. Pour chaque montage expérimental, nous précisons le rayon de courbure R_C du miroir utilisé ainsi que sa distance z par rapport à l'extrémité du guide, le type de couplage de puissance de sortie retenu, la nature et la section du guide, le type d'étude effectué et le ou les articles auquel le montage a donné lieu.

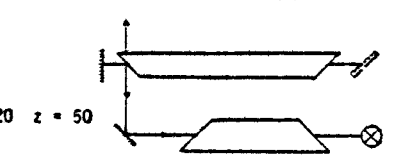
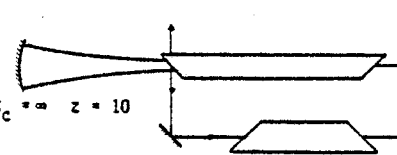
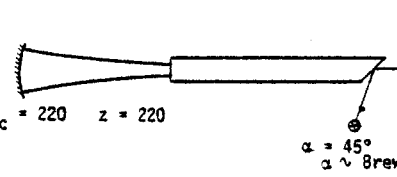
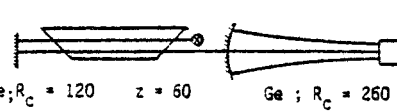
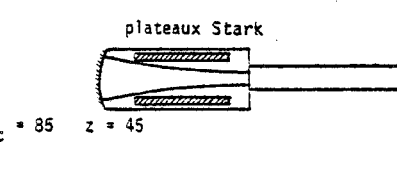
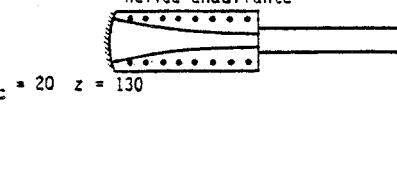
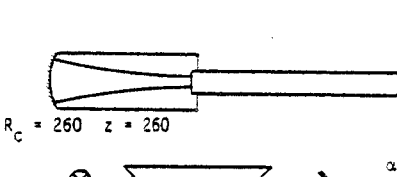
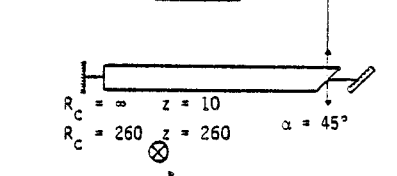
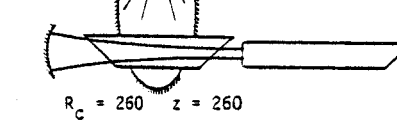
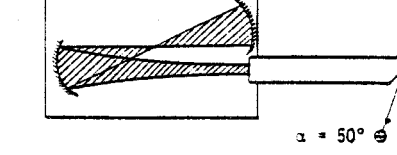
Avec la configuration intracavité, l'effet non linéaire sur lequel repose la spectroscopie subdoppler est induit à l'intérieur de la cavité laser. La puissance extraite de la cavité n'a pour but que de permettre un contrôle de la puissance et de la fréquence de l'onde se propageant dans la cavité du laser.

Ces opérations sont réalisées par l'intermédiaire de détecteurs HgCdTe photovoltaïques très sensibles et peu bruyants (Détektivité D^* de l'ordre de quelques $10^{10} \text{ W}^{-1} \text{ cm Hz}^{1/2}$).

Dans le cas où les fluctuations de puissance du laser sont négligeables, une puissance de quelques dizaines de microwatt est suffisante pour que le bruit de photon délivré par le détecteur soit prédominant devant les autres causes de bruit.

Un coefficient de couplage de l'ordre du pour cent est donc suffisant pour effectuer la détection des signaux spectroscopiques même lorsque le laser fonctionne à très faible puissance près du seuil d'émission.

FIGURE I-9 : Configuration des montages effectués à partir de guides d'onde
 R_c : rayon de courbure du miroir d'extrémité (en mm). z : distance de ce miroir à l'extrémité du guide d'onde (en mm). D.F.T.P.S. : Spectroscopie à deux photons à effet Doppler compensé.

	Nature du matériau	section du conduit	étude effectuée	références
 <p>$R_c = 120$ $z = 50$</p>	Pyrex	ϕ 1.65	spectrosc. lin.	article 1
 <p>$R_c = \infty$ $z = 10$</p>	pyrex	ϕ 1.65	spectrosc. lin.	article 1,3
 <p>$R_c = 220$ $z = 220$ $\alpha = 45^\circ$ $\alpha \sim$ Brewster</p>	BeO	ϕ 1.3	détection. C_2H_4	article 16
 <p>Ge; $R_c = 120$ $z = 60$ Ge; $R_c = 260$ $z = 20$</p>	BeO	ϕ 1.5	saturation extracavité	article 5
 <p>plateaux Stark $R_c = 85$ $z = 45$ $\alpha = 45^\circ$ $\alpha = 50^\circ$ $\alpha \sim$ Brewster</p>	BeO	ϕ 1.5	saturation intracavité	article 6
 <p>hélice chauffante $R_c = 20$ $z = 130$ $\alpha = 45^\circ$ $\alpha = 50^\circ$ $\alpha \sim$ Brewster</p>	BeO	ϕ 1.5	saturation intracavité	non publié
 <p>$R_c = 260$ $z = 260$ $\alpha \sim$ Brewster</p>	BeO	ϕ 1.5	saturation intracavité D.F.T.P.S.	article 12 article 19
 <p>$R_c = \infty$ $z = 10$ $R_c = 260$ $z = 260$ $\alpha = 45^\circ$</p>	BeO	ϕ 1.5	Spectrosc. lin.	article 4
 <p>$R_c = 260$ $z = 260$</p>	BeO	ϕ 1.5	saturation fluorescence	article 11
 <p>$\alpha = 50^\circ$ $\alpha \sim$ Brewster</p>	BeO	ϕ 1.5	D.F.T.P.S. avec focalisation intracavité	non publié

BU LILLE

Cette faible valeur de couplage présente deux avantages :

- elle minimise les pertes apportées à la cavité optique. Ceci est particulièrement important en spectroscopie intracavité comme nous le verrons au chapitre II (§ II-2-1).

- elle préserve la possibilité d'utiliser des raies d'émission ayant un gain faible.

Les couplages résiduels obtenus par réflexion sur une lame transparente à incidence proche de Brewster sont suffisants. Ils présentent cependant un inconvénient car les deux dioptries qui forment la lame de couplage font généralement un petit angle. De ce fait, le faisceau de sortie est composé de plusieurs ondes qui peuvent interférer, conduisant ainsi à des inhomogénéités de front d'onde. Ce type de couplage ne convient donc pas lorsque l'utilisation du laser nécessite une bonne géométrie du faisceau. Pour effectuer la spectroscopie de saturation à l'extérieur de la cavité laser (article 5), nous avons utilisé une lame sphérique semi-réfléchissante située dans l'axe du guide d'onde.

I - 2 - 2 : CELLULE D'ABSORPTION INTRACAVITE. GEOMETRIE DES FAISCEAUX

Dans la cavité optique du laser, on exploite l'onde stationnaire, donc la présence de deux ondes se propageant en sens opposé, pour obtenir une résolution subdoppler par spectroscopie de saturation ou par spectroscopie à deux photons à effet Doppler compensé. En l'absence d'absorbant, la superposition géométrique des deux ondes est a priori parfaitement réalisée, à la fois en ce qui concerne la superposition des directions de ces ondes et l'adaptation en chaque point des fronts d'onde. En présence d'absorbant dans la cellule intracavité, cette superposition est encore réalisée dans la limite où l'absorption et la dispersion du milieu absorbant ont un effet négligeable sur la géométrie du faisceau.

La cavité optique est limitée d'un côté par le réseau placé au voisinage immédiat de l'extrémité du guide et de l'autre côté par un miroir. La solution la plus simple pour disposer la cellule d'absorption consiste à utiliser l'espace disponible entre ce miroir et l'extrémité du guide. L'onde issue du guide est divergente. Cette géométrie fournit une courbure des surfaces d'onde et une variation du diamètre de faisceau dans la cellule d'absorption.

La longueur de la cellule la plus utilisée (~ 260 mm) est nettement supérieure au demi-paramètre confocal du faisceau (65 mm pour le guide circulaire de 1,5 mm de diamètre). Un rayon de courbure minimal de 130 mm est obtenu à 65 mm de l'extrémité du guide et le diamètre du faisceau varie d'un facteur 4 dans la cellule d'absorption.

I - 2 - 3 : MESURE DE LA FREQUENCE D'EMISSION

La mesure de la fréquence du laser guide d'onde s'effectue par comparaison avec la fréquence d'un laser à CO_2 de référence utilisé en tant qu'étalon secondaire de fréquence. Ce laser est stabilisé sur une résonance de saturation du CO_2 observée par fluorescence suivant la méthode développée par Freed et Javan (33). Le principe de cette méthode est rappelé sur la figure I-10. La cellule qui permet de collecter et de détecter le signal de fluorescence est située dans la cavité du laser étalon. Les molécules de CO_2 que contient cette cellule sont soumises à l'onde stationnaire du laser. L'émission spontanée de ces molécules fournit un contrôle de la population du niveau vibrationnel ν_3 , niveau supérieur de la transition pompée. Il reflète donc l'efficacité de l'interaction de l'onde stationnaire avec ces molécules. Il est de cette manière possible de détecter les résonances de saturation puis d'utiliser le signal correspondant pour asservir la fréquence du laser sur ces résonances.

La fréquence d'émission est ainsi définie de manière absolue avec une précision de quelques dizaines de kilohertz (34). Etant donné la gamme d'accord du laser guide d'onde, l'écart de fréquence maximal entre les deux lasers accordés sur une même transition reste toujours inférieur à 500 MHz. Le battement entre les émissions des deux lasers est fourni par un détecteur photovoltaïque HgCdTe rapide (200 ou 400 MHz de bande passante à 3dB) généralement polarisé en inverse pour la mesure des fréquences les plus élevées.

Afin d'effectuer des mesures de fréquences d'absorption, la fréquence du laser guide d'onde est asservie sur la transition à mesurer et la fréquence du battement des deux lasers asservis est ainsi comptée. Le résultat fournit directement l'écart entre la fréquence de l'absorption et celle de la raie du CO_2 .

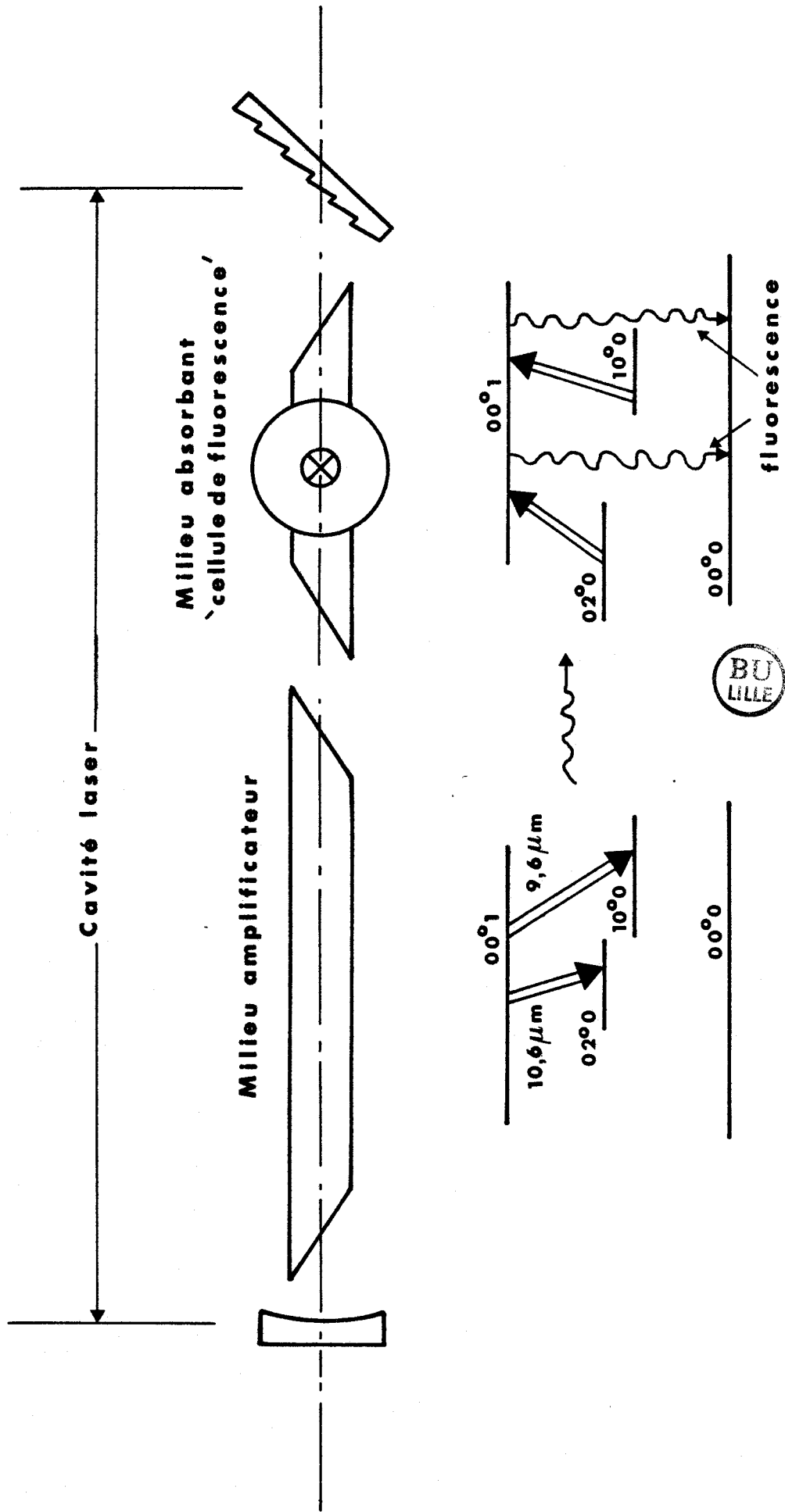


FIGURE I-10 : Schéma illustrant l'utilisation de la fluorescence du CO₂ pour la stabilisation du laser étalon.

L'asservissement en fréquence des lasers nécessite de moduler leur fréquence. Dans un premier temps, ces modulations étaient indépendantes. Maintenant le temps de comptage est toujours un multiple entier de la période modulation.

Une autre méthode rapide est parfois utilisée pour la mesure des fréquences de signaux spectralement larges, de raies asymétriques ou encore de signaux faibles pour lesquels l'asservissement en fréquence s'avère délicat. Elle consiste à mélanger le signal de battement des deux lasers avec un signal issu d'un générateur RF (0 - 250 MHz) (voir l'article 4). Lorsque l'écart de fréquence entre ces deux lasers est égal à la fréquence d'accord de ce générateur ou à son harmonique 2, on obtient un battement de fréquence nulle qui, amplifié par un amplificateur basse fréquence, fournit un marqueur. En variant la fréquence du générateur RF, ce marqueur est ajusté sur chacun des signaux à mesurer. La fréquence du générateur RF fournit directement l'écart de fréquence recherché.

I - 2 - 4 : METHODES DE MODULATION ET DE DETECTION DES SPECTRES

Les spectres moléculaires sont obtenus par détection des variations de puissance lors du balayage de la fréquence du laser. Afin de disposer d'une bonne sensibilité, il est nécessaire d'introduire une modulation soit sur la fréquence de la source, soit sur l'absorption elle-même. La technique de modulation de l'absorption offre une très grande sensibilité de détection puisque seules ces absorptions sont modulées. Ce gain en sensibilité permet donc :

- soit de travailler avec de faibles longueurs d'absorbant. On bénéficie alors d'une gamme d'accord importante puisque l'intervalle spectral libre est limité par la longueur de la cellule.

- soit d'accroître la résolution en travaillant à plus faible pression d'absorbant lorsque l'élargissement collisionnel est prédominant ou à plus faible puissance si l'élargissement résulte principalement de l'effet de saturation.

I - 2 - 4 - 1 : Modulation par effet Stark

La modulation d'absorption la plus simple à mettre en oeuvre expérimentalement est la modulation par effet Stark. L'absorption étant localisée dans un faible volume, l'application d'un champ électrique sur le volume traversé par le faisceau laser dans la cellule d'absorption est relativement facile à réaliser. On détecte alors les variations de puissance synchrones à cette modulation. L'exploitation de cette technique n'est cependant pas toujours aisée. Les principales difficultés rencontrées furent les suivantes :

- L'amplitude de l'effet Stark et donc du déplacement en fréquence dépend fortement à la fois de la molécule étudiée et de la transition observée
- Les composantes en présence de champ ne sont pas toujours réparties symétriquement par rapport à la fréquence de la transition sans champ (présence d'effet Stark du second ordre, de transitions ayant des structures quadripolaires résolues).
- Dans le cas d'effets Stark importants, la présence simultanée des composantes Stark et de l'absorption sans champ rend difficile l'analyse de transitions regroupées sur une faible plage de fréquence.

Pour illustrer ces difficultés, nous avons reporté sur la figure I-11 le spectre de saturation de la transition R_{Q_3} de la bande ν_6 du $\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$ en l'absence de champ (trace du bas) et en présence de champs Stark différents (traces supérieures). La structure quadripolaire de cette transition sur la trace inférieure est presque résolue. Lorsque l'on applique un champ Stark suffisant pour moduler ces transitions, le nombre de composantes augmente fortement. La structure qui apparaît alors évolue fortement avec la valeur du champ électrique appliqué. Elle devient complexe et difficilement exploitable.

On peut envisager d'appliquer un champ Stark suffisant pour éloigner les composantes au delà de la structure sans champ, mais, dans ce cas, ce déplacement n'est plus négligeable devant la largeur du profil Doppler et la modulation de ce profil apparaît. La ligne de base qui dépend de l'amplitude de la modulation présente alors de grandes variations (encore accentuées lorsque l'on travaille près du seuil d'émission du laser : voir chapitre II). Pour estomper les structures des composantes Stark proches de la structure sans champ, et ne garder parfaitement résolue que la structure sans champ, il suffit d'appliquer un champ électrique inhomogène de faible

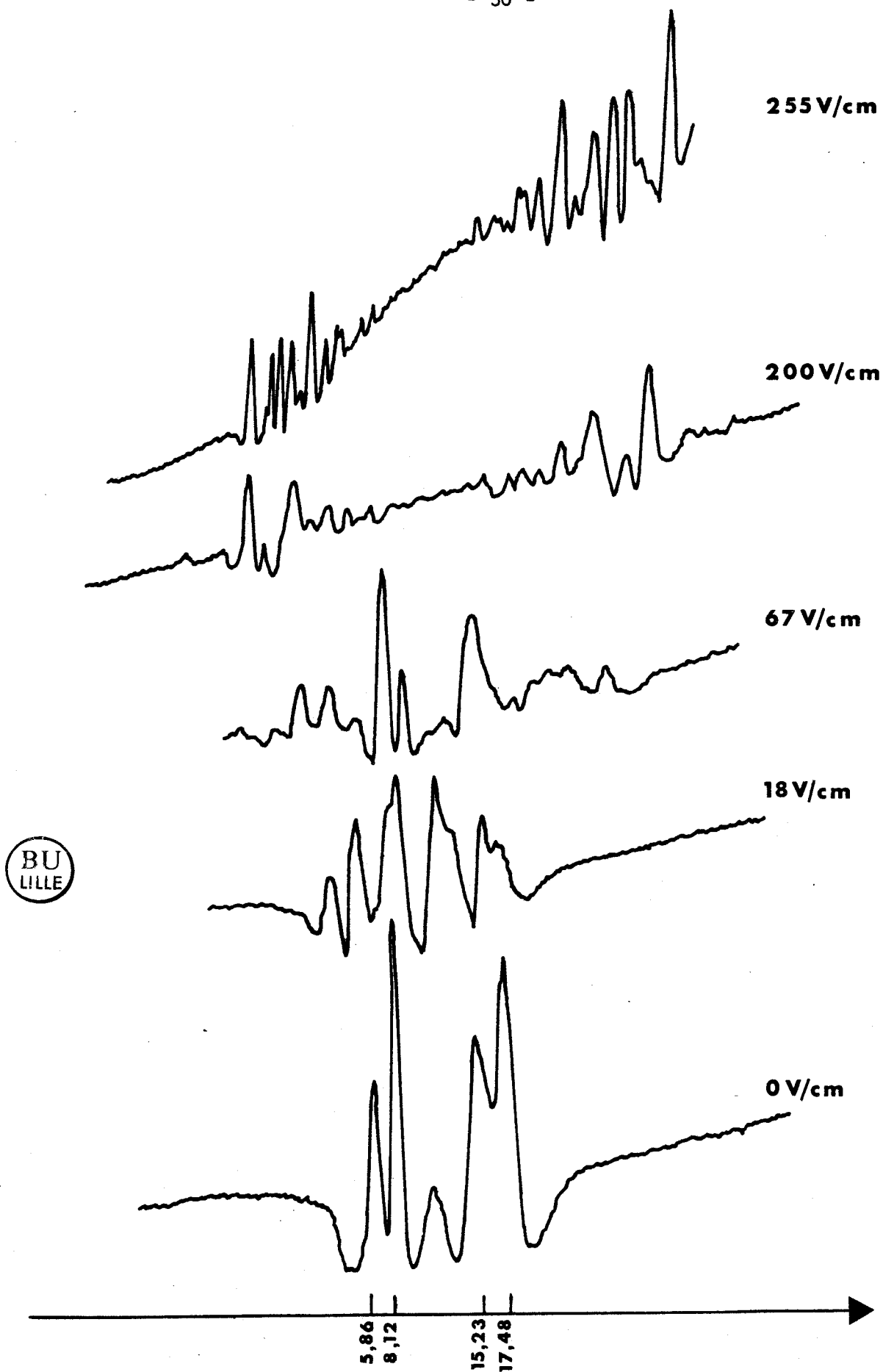


FIGURE I-11 : Spectre de saturation de la transition $R_0(6)$ de la bande ν_6 de $\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$ observée avec l'émission $9P26^{-3}$ du laser en présence de champs Stark différents.

amplitude. La figure I-12 montre le spectre de la transition $P_Q(12,2)$ du $\text{CH}_3^{81}\text{Br}$ observé de cette manière avec l'émission P22 de la bande à 10,6 μm . Une inhomogénéité temporelle du champ a été utilisée : la détection (moyennage du signal) est effectuée sur un temps pendant lequel le champ Stark varie. De ce fait, la structure des composantes en présence de champ disparaît. Sinon nous avons pu effectivement constater l'avantage de la technique de modulation par effet Stark au niveau de la sensibilité dans quelques cas particuliers, cette méthode n'est cependant pas applicable à toutes les molécules. Lorsqu'elle peut s'appliquer, elle présente de nombreux inconvénients essentiellement liés à la différence de comportement des diverses transitions observées, aussi, nous avons évité son emploi pour les relevés de spectre.

I - 2 - 4 - 2 : Modulation de fréquence de la source

La méthode de détection largement utilisée en spectroscopie haute résolution par laser consiste à moduler la fréquence du laser et à effectuer une détection des variations de puissance à une fréquence multiple de la fréquence de modulation. Cette technique présente certaines caractéristiques qui la rendent bien adaptée à la spectroscopie haute résolution.

La détection du signal à la fréquence double ou triple de la fréquence de modulation fournit un signal dont l'amplitude décroît avec la largeur de la raie (35). Les variations lentes de puissance en fonction de la fréquence résultant du profil d'émission du laser ou des profils Doppler d'absorption sont alors estompées. On obtient ainsi un contraste important entre les résonances étroites et les variations de ligne de base.

L'utilisation de la détection à la fréquence double ou triple de la fréquence de modulation de source nous a permis dans la majorité des cas d'isoler lors de l'enregistrement, le spectre dont les raies sont les plus étroites.

Notons pour clore ce paragraphe que l'utilisation d'une détection au triple de la fréquence de modulation est appropriée à l'asservissement en fréquence du laser sur les transitions d'absorption car elle fournit des signaux asymétriques dont la partie centrale, au voisinage de zéro, constitue un discriminateur de fréquence simple à exploiter.

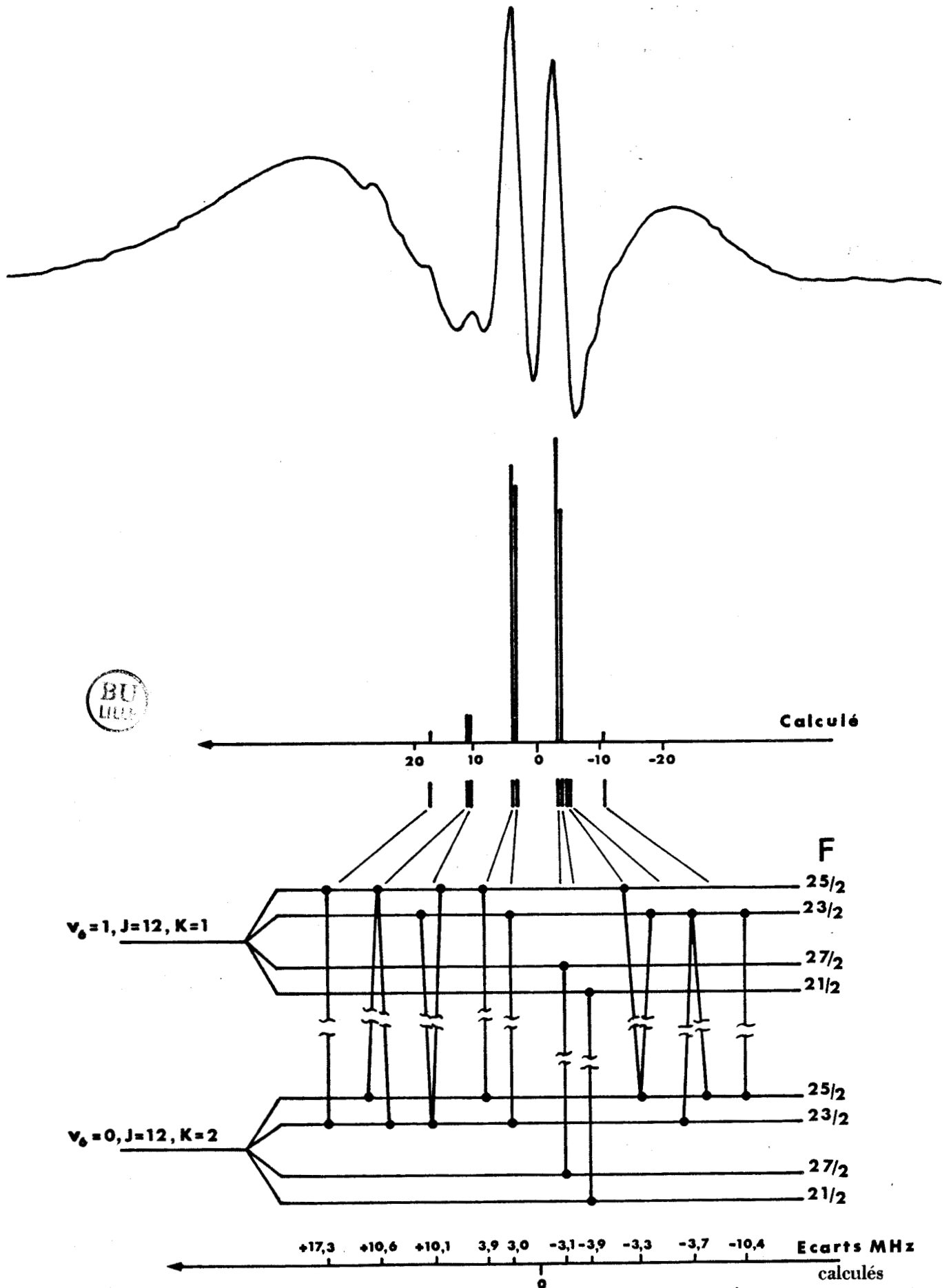


FIGURE I-12 : Spectre de saturation de la transition $P_{\Omega_2}(12)$ de la bande v_6 de $\text{CH}_3^{81}\text{Br}$ observé avec l'émission 10P22 du laser en modulant l'absorption à l'aide d'un champ Stark temporellement inhomogène d'amplitude 180 V/cm.

I - 2 - 5 : DIFFICULTES EXPERIMENTALES

Dès que l'on désire accéder à une résolution subdoppler, il est indispensable de prendre certaines précautions qui visent essentiellement à fournir une stabilité et une pureté spectrale compatible avec la résolution recherchée et à optimiser le rapport signal sur bruit à la sortie de la chaîne de détection.

En ce qui concerne le premier point, les méthodes désormais classiques de stabilisation passive ont été utilisées telles que l'utilisation

- d'une structure rigide de faible coefficient de dilatation pour les lasers
- d'une suspension pneumatique permettant d'isoler la table d'expérience des vibrations transmises par le sol
- d'un isolement phonique au niveau des éléments optiques placés dans la cavité des lasers. A titre d'exemple, il fut nécessaire de rechercher l'origine des diverses résonances mécaniques du montage et de les amortir en modifiant les mécanismes de fixation
- d'un cloisonnement des volumes d'air traversés par les faisceaux en cavité, cloisonnement destiné à réduire les turbulences qui créent des variations de l'indice de l'air dans la cavité
- d'une alimentation de la céramique piezo-électrique commandant la longueur du laser de qualité suffisante pour ne pas introduire de bruit de fréquence.

Malgré les précautions prises, l'environnement de l'expérience doit être contrôlé si l'on veut obtenir des spectres de qualité et il reste vivement déconseillé de se déplacer dans la salle d'expérience pendant l'enregistrement de spectres haute résolution tels que ceux représentés sur la figure III-20.

L'optimisation du rapport signal sur bruit de sortie de la chaîne de détection constitue le second point sur lequel nous avons dû porter nos efforts. Cette démarche doit être effectuée pour toute installation expérimentale que l'on met au point, d'autant plus que la configuration intracavité présente une forte sensibilité aux perturbations. Pour ne citer qu'un exemple, le bruit de décharge qui se manifeste dans l'excitation électrique du milieu amplificateur conduit à un bruit d'amplitude résiduel sur la

puissance émise par le laser par l'intermédiaire des fluctuations du gain. Pour réduire ce bruit, nous sommes conduits à de fréquents démontages et nettoyages des électrodes et du guide en contact avec les décharges.

Compte-tenu de la densité de puissance élevée dans la cavité laser, les éléments optiques sont soumis à de fortes contraintes qui modifient leur caractéristiques et accélèrent leur vieillissement. Nous avons pu observer, par interférométrie à l'aide d'un laser He-Ne, des déformations des fenêtres en ZnSe dépendant de la puissance du laser. De même, le décollement des couches métalliques déposées sur le réseau et sur le miroir d'extrémité se produit dans certains cas. Le fonctionnement du laser devient alors fortement instable.

Les contrôles, nettoyages ou changements fréquents des éléments optiques s'avèrent donc nécessaires.

Par ailleurs de nombreux montages expérimentaux ont été réalisés. Pour chacun d'eux, il a été nécessaire de soigner l'alignement des composants optiques ; ceci principalement pour deux raisons :

- Les dimensions des détecteurs infrarouges (de l'ordre de 100 μm) correspondent sensiblement aux diamètres des taches des faisceaux à la focalisation. Une légère modification de l'alignement fournit alors un bruit d'amplitude résiduel.

- Afin d'obtenir un fonctionnement stable du laser, il faut éviter les réflexions partielles qui renvoient le faisceau sur le laser et perturbent son fonctionnement. L'effet de ces réflexions résiduelles est minimisé par une légère inclinaison des éléments optiques traversés par le faisceau. Malgré ces précautions, le signal de battement entre le laser guide d'onde et le laser étalon peut parfois être détecté sur le signal issu du laser guide d'onde (figure 1, article n°5).

CHAPITRE 2.

Disposition intracavité de
l'absorbant : particularités
en spectroscopie

Dans ce second chapitre, nous abordons les phénomènes mis en jeu et exploités en spectroscopie intracavité.

La possibilité de placer un absorbant saturable à l'intérieur d'un laser ouvre la voie à l'apparition d'effets variés. Le système "amplificateur + absorbant + cavité optique" est relativement complexe car une ou plusieurs ondes couplent les deux milieux. Il peut conduire à l'apparition de phénomènes spécifiques.

Les observations expérimentales que nous avons faites montrent essentiellement deux types de comportement du laser avec absorbant intracavité qui sont caractéristiques d'un laser contenant un absorbant se saturant plus facilement que le milieu amplificateur :

- Le Q-switch passif

C'est une automodulation de la puissance émise par le laser. Elle traduit un échange périodique d'énergie qui a lieu entre le milieu amplificateur, le milieu absorbant et l'onde qui les couple.

- La bistabilité

Le laser avec absorbant saturable intracavité peut présenter plusieurs régimes d'émission pour un même jeu de paramètres le caractérisant :

- à faible intensité de l'onde, l'absorbant n'est pas saturé et inflige de fortes pertes au laser, l'empêchant ainsi d'atteindre le seuil d'oscillation.

- à forte intensité de l'onde, l'absorbant est fortement saturé et, de ce fait, transparent ; l'intensité de l'onde est alors indépendante de la présence de l'absorbant. Il en résulte une discontinuité de la puissance émise par le laser lorsque l'absorbant change d'état consécutivement à une variation de la valeur d'un des paramètres du système. A cette discontinuité de puissance est associé un effet d'hystérésis.

Dans une première partie de ce chapitre, nous décrivons les comportements typiques du laser que nous avons observé en introduisant différents gaz absorbants dans la cavité optique. Les conditions dans lesquelles s'effectue la spectroscopie intracavité par laser à CO_2 guide d'onde seront ainsi précisées.

Dans une seconde partie, nous abordons les effets dont on peut tirer parti. En particulier, nous illustrerons, dans leur principe, la façon d'exploiter en spectroscopie, les comportements typiques que nous avons observés.

II - 1 : PHENOMENES CARACTERISTIQUES DUS A L'ABSORBANT INTRACAVITE :

ASPECTS EXPERIMENTAUX

Les observations expérimentales relatives au comportement du laser avec absorbant intracavité peuvent être réparties en deux groupes. Cette répartition dépend essentiellement de l'intensité des bandes d'absorption

- Absorbants dont la bande d'absorption est d'intensité faible*
Pour ce qui concerne nos études, les transitions de vibration-rotation sont généralement résolues : exemples : CH_3Br , CH_3Cl , CH_3I , OCS ...

- Absorbants dont la bande d'absorption est intense
 - a) Transitions de vibration-rotation non totalement résolues en spectroscopie Doppler.

Exemples types : SF_6 , CF_2Cl_2 , S_2F_{10} , $(\text{H}_2\text{CO})_3$, SiF_4 , ...

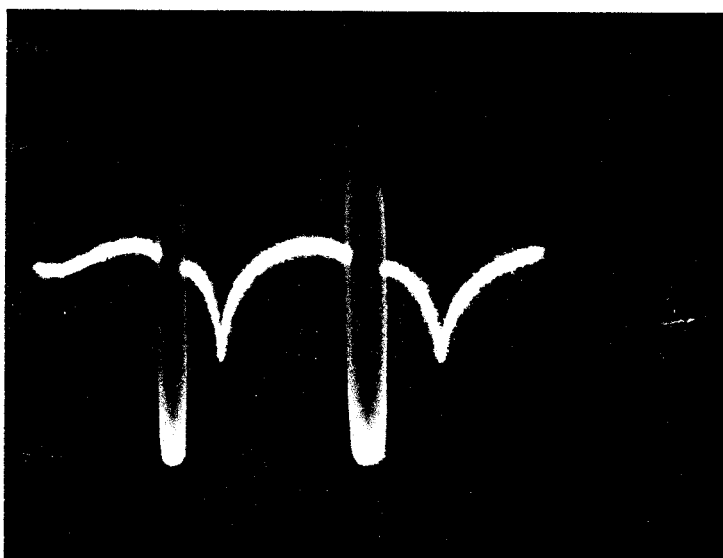
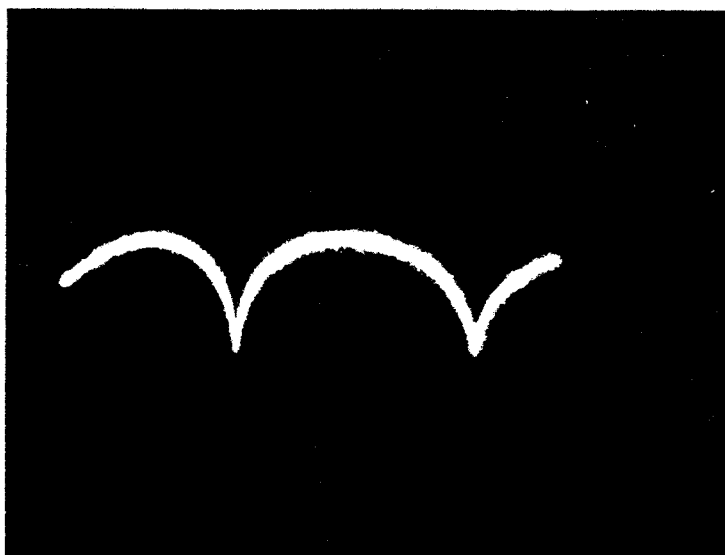
- b) Transitions de vibration-rotation résolues en spectroscopie Doppler.

Exemples types : D_2CO , SiH_4 , ...

II - 1 - 1 : MOLECULES PRESENTANT DES TRANSITIONS D'ABSORPTION FAIBLES

La figure II-1 représente les profils laser observés en fonction de la pression de gaz absorbant. La transition d'absorption $R_{P(20,0)}$ de la bande ν_6 du $\text{CH}_3^{81}\text{Br}$ est utilisée pour cette observation faite avec l'émission

* Le tableau III-1 fournit la liste des molécules que nous avons utilisées ainsi que l'intensité de certaines bandes de vibration situées dans le domaine d'émission du laser à CO_2 .



BU
LILLE



FIGURE II-1 : Profils d'émission laser observés pour différentes pressions de CH_3Br dans la cavité laser; émission laser : 10P20 la pression d'absorbant croît vers le bas.

10P(20) du laser. On peut noter la présence d'une modulation d'amplitude du laser (phénomène de Q-switch) sur la photo centrale. Le schéma représenté sur la figure II-2 montre comment ce comportement évolue avec la puissance du laser et permet d'analyser ce comportement à la fois en fonction de la pression d'absorbant et de la puissance du laser.

- Pour une puissance laser donnée, le fonctionnement en régime de Q-switch apparaît lorsqu'on augmente la pression de gaz absorbant.

- a) A faible pression, le Q-switch a lieu pour des valeurs intermédiaires de puissance. Il existe donc deux limites de fonctionnement en régime de Q-switch, l'une à forte puissance, l'autre à faible puissance.

- b) A forte pression, il n'est plus possible d'obtenir une émission continue pour la puissance maximale. Si la puissance est diminuée, l'amplitude de la modulation croît. A faible puissance, le Q-switch n'apparaît éventuellement que sur les bords du profil d'absorption. La puissance est nulle sur la partie centrale de ce profil d'absorption.

Le phénomène de Q-switch traduit une relaxation de la puissance. L'automodulation qui en résulte peut présenter des aspects variés allant de la très légère modulation d'amplitude jusqu'à une modulation à 100 % de la puissance du laser avec émission d'impulsions récurrentes.

La figure II-3 montre quelques formes de modulation que l'on peut obtenir dans différentes conditions expérimentales.

Le passage de l'émission continue au régime de Q-switch s'effectue progressivement, qu'il soit obtenu par variation de puissance, de pression d'absorbant ou encore par accord de fréquence. D'abord une modulation sinusoïdale de faible amplitude apparaît (figure II-3-a) ; l'amplitude de cette modulation croît et sa forme devient anharmonique (figure II-3-b), prenant ensuite la forme d'impulsions récurrentes (figure II-3-c).

Le passage du régime de Q-switch au régime éteint, constaté à forte pression d'absorbant et à faible puissance laser (figure II-2) est également progressif. Dans ce cas, ce n'est pas l'amplitude qui décroît, mais c'est la durée séparant deux impulsions successives qui croît et qui devient infinie lorsque le laser est éteint.

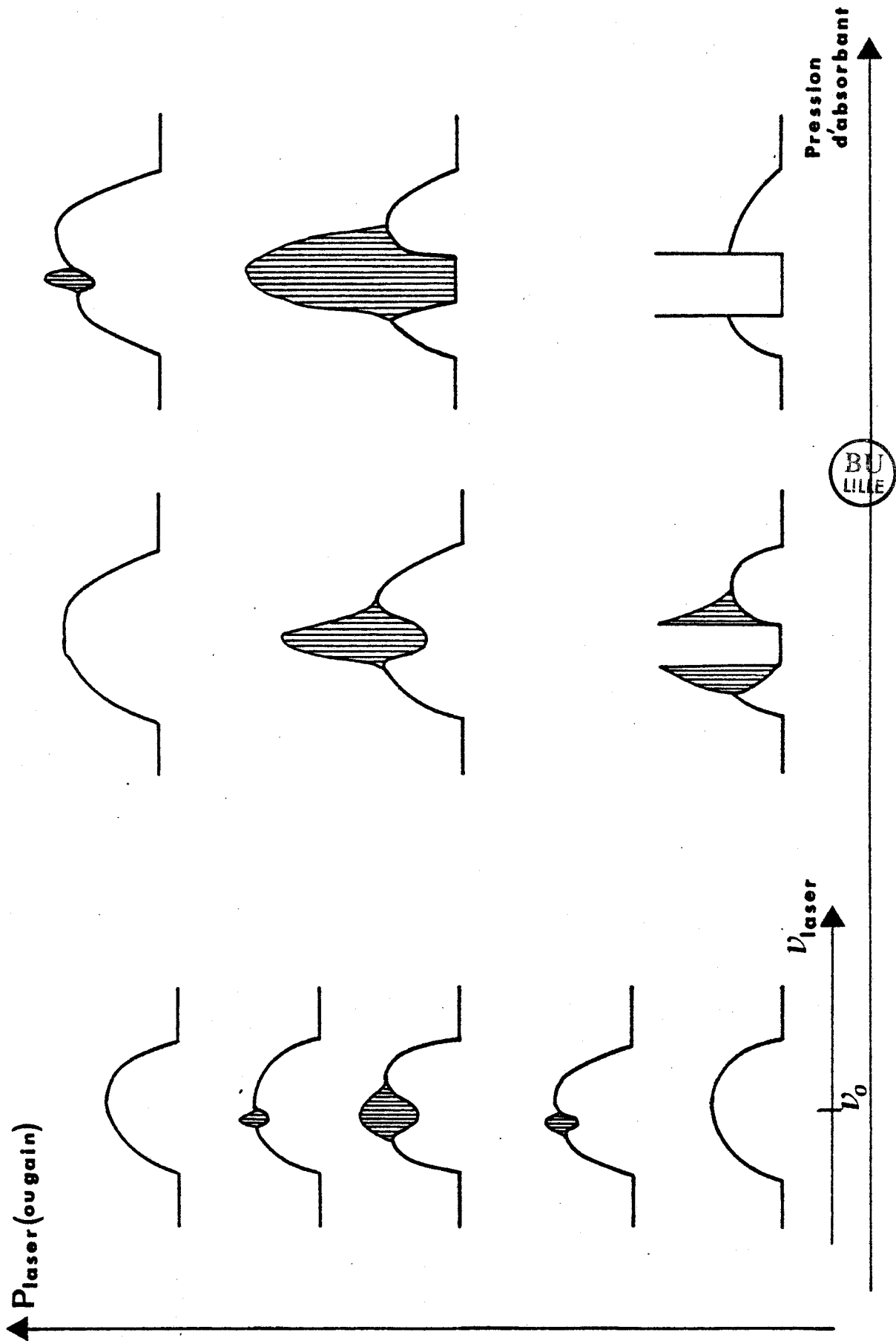


FIGURE II-2 : Aspects des profils laser en présence de Q-switch et évolution des zones de Q-switch avec le gain du laser et la pression absorbant absorbant : CH_3Br émission laser 10P10 transition d'absorption : $k_{P_0}(7), \nu_6$.

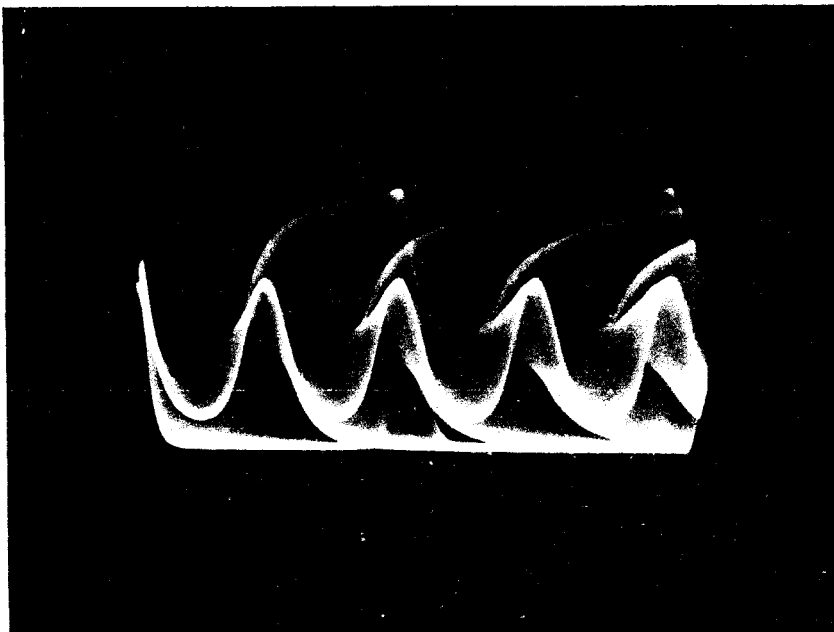
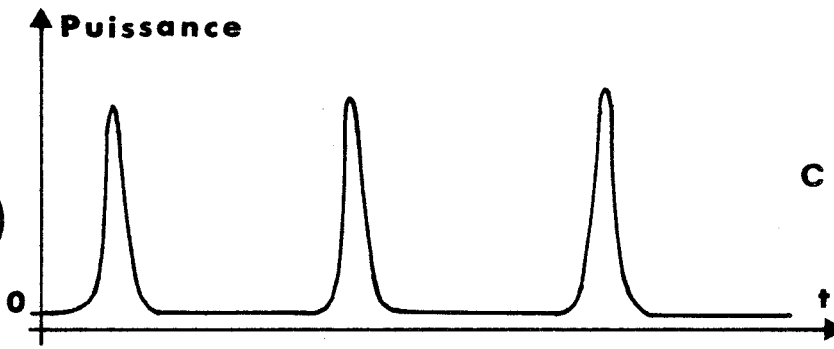
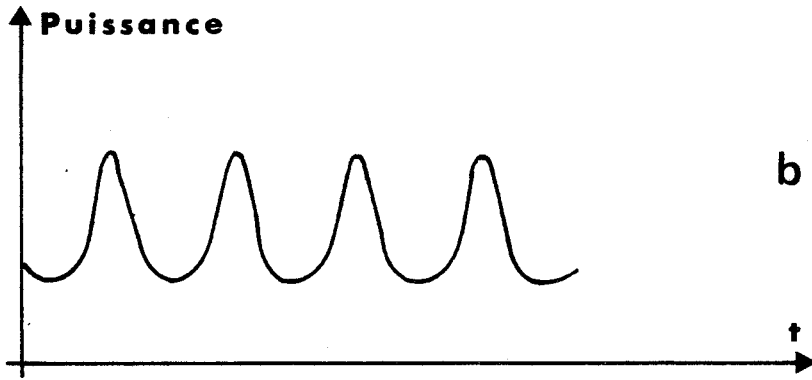
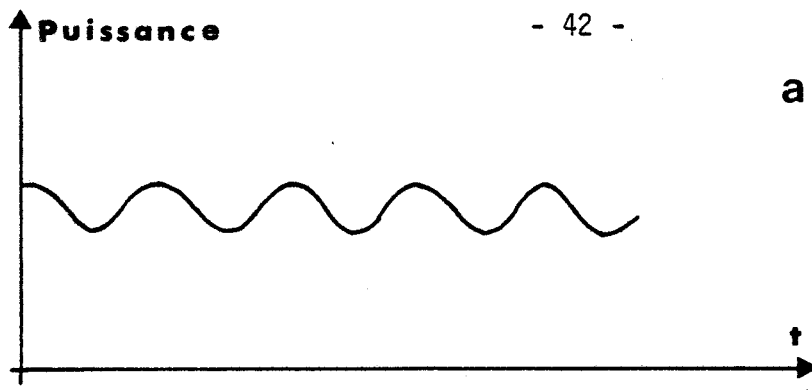


FIGURE II-3 : Exemples d'évolutions temporelles de la puissance émise par le laser en régime de Q-switch (partie a, b et c). Passage progressif de la forme a à la forme c obtenu par accord de fréquence du laser.

La spectroscopie de saturation intracavité est bien adaptée à l'observation de spectres des absorbants faibles (voir chapitre III). Or, c'est avec ce type d'absorbant que le régime de Q-switch se manifeste. Bien qu'il soit encore possible de détecter les résonances de saturation en régime de Q-switch en utilisant la puissance moyenne émise par le laser, nous avons évité ces conditions de travail car il est alors très difficile de contrôler le fonctionnement du laser lorsque sa fréquence est balayée. En effet, l'amplitude de l'automodulation ainsi que sa fréquence évoluent parfois fortement lors du balayage au voisinage de la fréquence d'une résonance de saturation. Le régime de Q-switch constitue donc pour nous une limite des conditions d'utilisation du spectromètre. Par contre, la présence de Q-switch localisée sur les transitions d'absorption est une aide précieuse dans la localisation de transitions d'absorption lors d'un premier relevé expérimental.

II - 1 - 2 : MOLECULES PRESENTANT DES TRANSITIONS D'ABSORPTION INTENSES

a) Transitions non totalement résolues en spectroscopie Doppler

1) Présence de bistabilité

La figure II-4-a représente le profil d'émission du laser à CO₂ guide d'onde obtenu sur la transition 10P16.

Rappelons que la pression du milieu amplificateur est relativement élevée (de l'ordre de 100 Torr). La transition sur laquelle s'effectue l'émission est élargie de manière homogène ; le laser fonctionne donc sur une émission et sur un mode longitudinal unique.

L'introduction de quelques millitorrs de SF₆ dans la cavité du laser supprime l'émission sur les bords de profil, là où le gain du laser est le plus faible (figure II-4-b). L'augmentation de la pression (10 mTorr) accentue ce phénomène et ne laisse subsister qu'une portion du profil d'accord restreinte à la partie centrale de ce profil (figure II-4-c). Une augmentation supplémentaire de la pression de SF₆ conduit alors à une extinction complète de l'émission du laser sur cette raie.

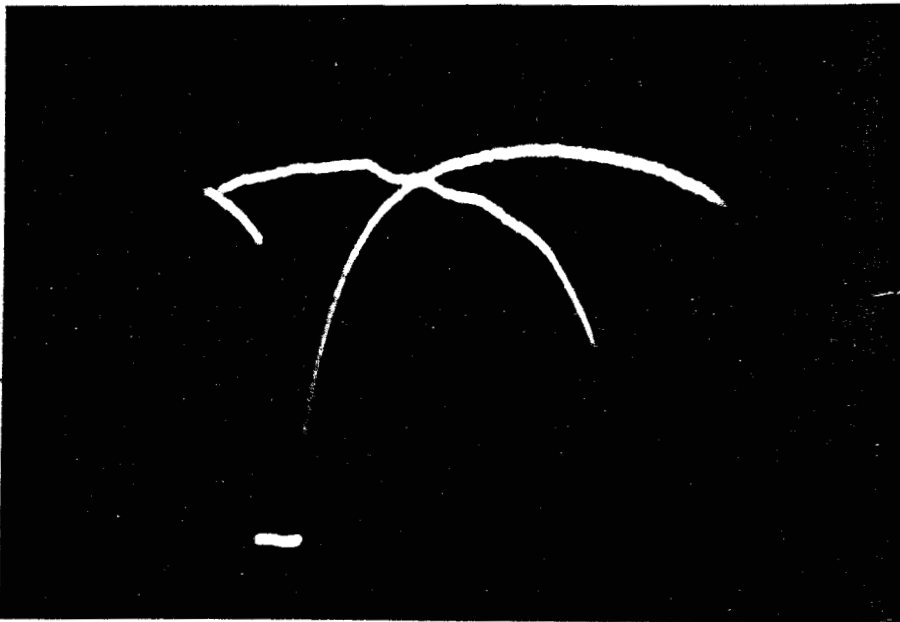


FIGURE II-4 :

Profils d'émission laser
pour différentes pressions
de gaz absorbant,
émission laser : 10P16
gaz absorbant : SF₆.

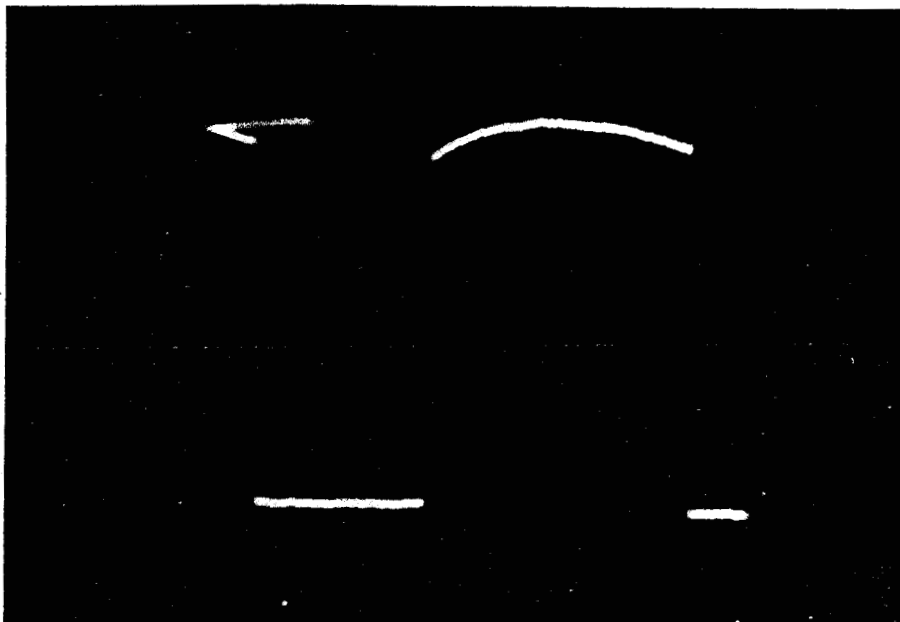
(a)

$p = 0 \text{ mTorr}$



(b)

$p = 5 \text{ mTorr}$



(c)

$p = 20 \text{ mTorr}$

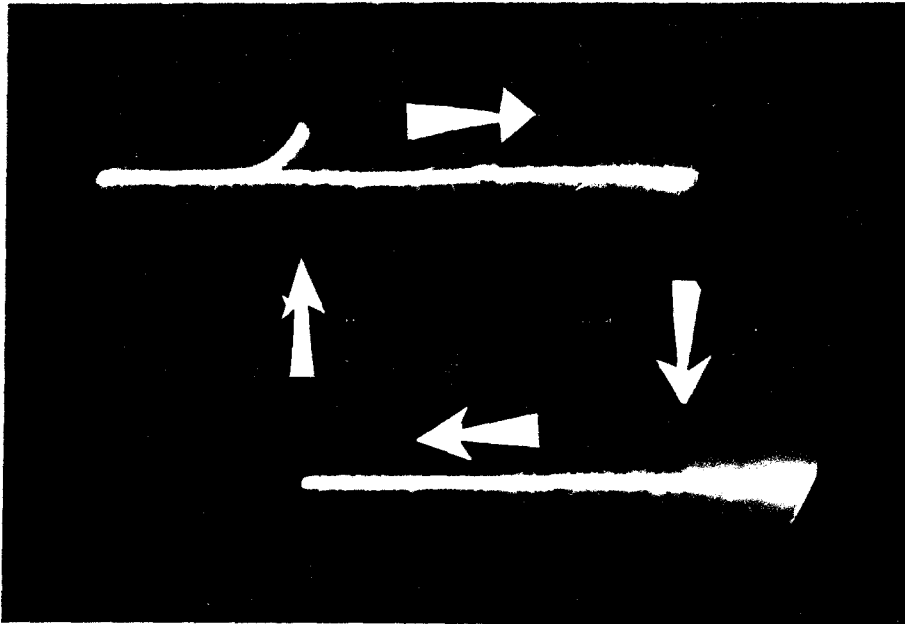
A pression d'absorbant intermédiaire (de l'ordre de 10 mTorr), le même phénomène peut être observé soit lorsque le gain du milieu amplificateur est diminué ou soit lorsque les pertes optiques sont augmentées : les limites d'oscillation et d'extinction du laser se rapprochent de la fréquence centrale. Ces deux facteurs conduisent à une diminution de la gamme d'accord du laser similaire à celle constatée avec l'accroissement de pression d'absorbant.

L'extinction et la mise en route du laser sur les bords du profil d'émission s'accompagnent d'un effet d'hystérésis. Cette hystérésis est associée à la discontinuité du profil d'émission. Expérimentalement, la spectroscopie avec le laser s'effectue par balayage de sa fréquence et c'est essentiellement en jouant sur la fréquence d'émission que l'on observe cet effet. La figure II-5 montre le cycle d'hystérésis obtenu lorsque la longueur optique de la cavité est modifiée pour passer du régime d'émission au régime de puissance nulle et inversement. Il faut noter que l'hystérésis observée par balayage de fréquence laser doit être légèrement diminuée de l'effet d'hystérésis dû à la céramique piezoélectrique qui permet cet accord de fréquence.

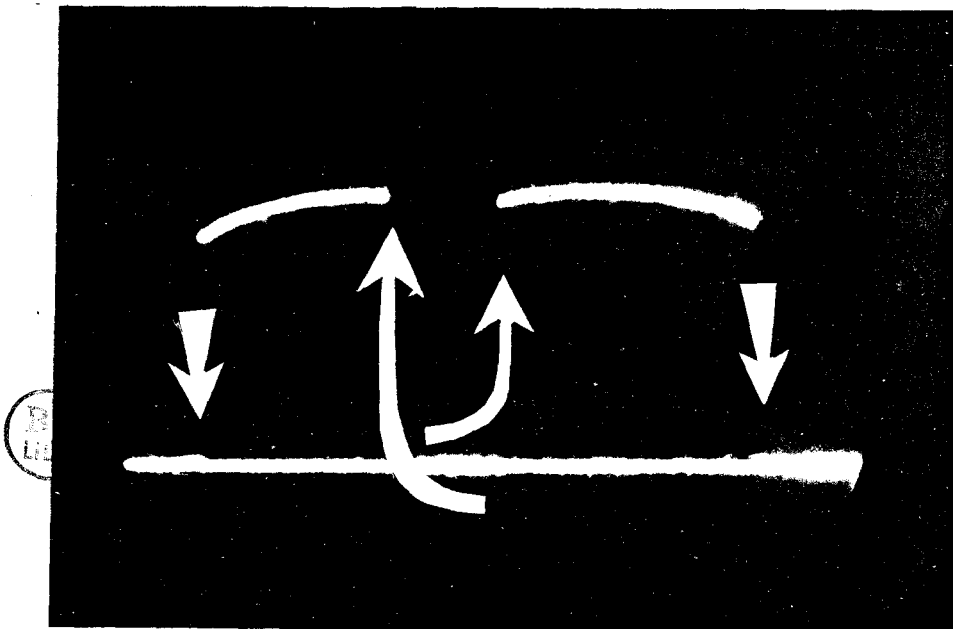
Les seuils de mise en route et d'extinction du laser ont lieu pour des valeurs de fréquences sensiblement symétriques par rapport à la fréquence centrale de l'émission laser. Ces positions de seuil traduisent essentiellement la dépendance du gain du milieu amplificateur (et du paramètre de saturation) avec la fréquence d'émission. Elles laissent supposer que l'absorbant présente un quasi-continuum d'absorption, tout au moins sur la gamme d'accord du laser guide d'onde (voir § II-2-2-3)

2) Recherche de régime impulsionnel

Les molécules avec lesquelles nous avons effectué la spectroscopie à deux photons à effet Doppler compensé sont celles qui permettent d'observer l'effet de bistabilité que nous venons de décrire. La puissance absorbée par les molécules qui effectuent une transition à deux photons varie comme le carré de l'intensité de l'onde. Le fonctionnement impulsionnel (observé avec les absorbants faibles) permet d'accroître de façon notable (facteur 10 à 100) la densité de puissance à laquelle sont soumises les molécules dans la cavité laser. Nous avons cherché à obtenir un régime impulsionnel



(a)



(b)

FIGURE II-5 : Discontinuité de la puissance émise par le laser et hystérésis associée ; émission laser : 10P16 ; absorbant : SF_6 . La trace a représente la puissance émise par le laser lorsque la fréquence est balayée (axe horizontal) de part et d'autre des seuils d'allumage et d'extinction du laser. La trace b représente la la puissance émise par le laser lorsque la fréquence est balayée sur la totalité du profil d'émission. A cause de l'hystérésis du laser et la céramique piézoélectrique, les profils d'émission à l'aller et au retour ne se superposent pas. Les flèches indiquent comment les figures sont décrites.

analogue au régime de Q-switch avec SF_6 dans la cavité laser. La dilution SF_6 dans un gaz tampon (He) nous a permis d'obtenir ce type de fonctionnement. Le profil d'émission laser dans ces conditions est représenté sur la figure II-6. Le fonctionnement impulsionnel apparaît sur les bords du profil. L'analyse temporelle du régime impulsionnel révèle des formes d'impulsion complexes essentiellement composées d'une impulsion initiale rapide suivie d'une oscillation plus faible de la puissance mais dont l'amplitude croît avec le temps. L'extinction du laser a lieu lorsqu'au cours de l'oscillation, la puissance devient inférieure à une valeur minimale. Les caractéristiques de la forme de l'impulsion émise dépendent de la fréquence d'émission du laser. Cette dépendance apparaît sur le profil d'émission représenté sur la figure II-6.

L'observation détaillée du comportement du laser dans lequel est introduit SF_6 dilué dans un gaz tampon (He) nous a permis de mettre en évidence récemment une faible modulation de la puissance du laser (Q-switch) localisée sur une transition à deux photons. Cet effet est illustré sur la figure II-7. La trace du haut représente la puissance émise par le laser en fonction de sa fréquence. La fréquence de la modulation qui apparaît est d'environ 100 kHz ; l'amplitude relative de cette modulation est de quelques pour cent. La trace du bas, enregistrée simultanément, montre la transition à deux photons $R(46)A_2(1)$ de la bande $2\nu_3$, $\ell = 2$ observée par modulation de fréquence du laser et détection du signal à la fréquence triple. Cette observation effectuée avec l'émission 10P16 du laser montre que la plage de fréquence sur laquelle apparaît l'automodulation a une largeur comparable à celle de la transition à deux photons à effet Doppler compensé (environ 200 kHz sur la figure II-7).

En conclusion, un régime impulsionnel a été obtenu avec SF_6 , permettant ainsi d'accroître la densité de puissance à laquelle est soumise ce gaz. Malheureusement, la forme complexe des impulsions que nous obtenons rend difficile l'exploitation de cet effet en spectroscopie haute résolution. Par contre, la présence d'une automodulation (Q-switch) de faible amplitude observée récemment serait de nature à permettre une détection des absorptions à deux photons car les observations faites montrent qu'elle n'est localisée que sur le signal d'absorption libre d'effet Doppler.

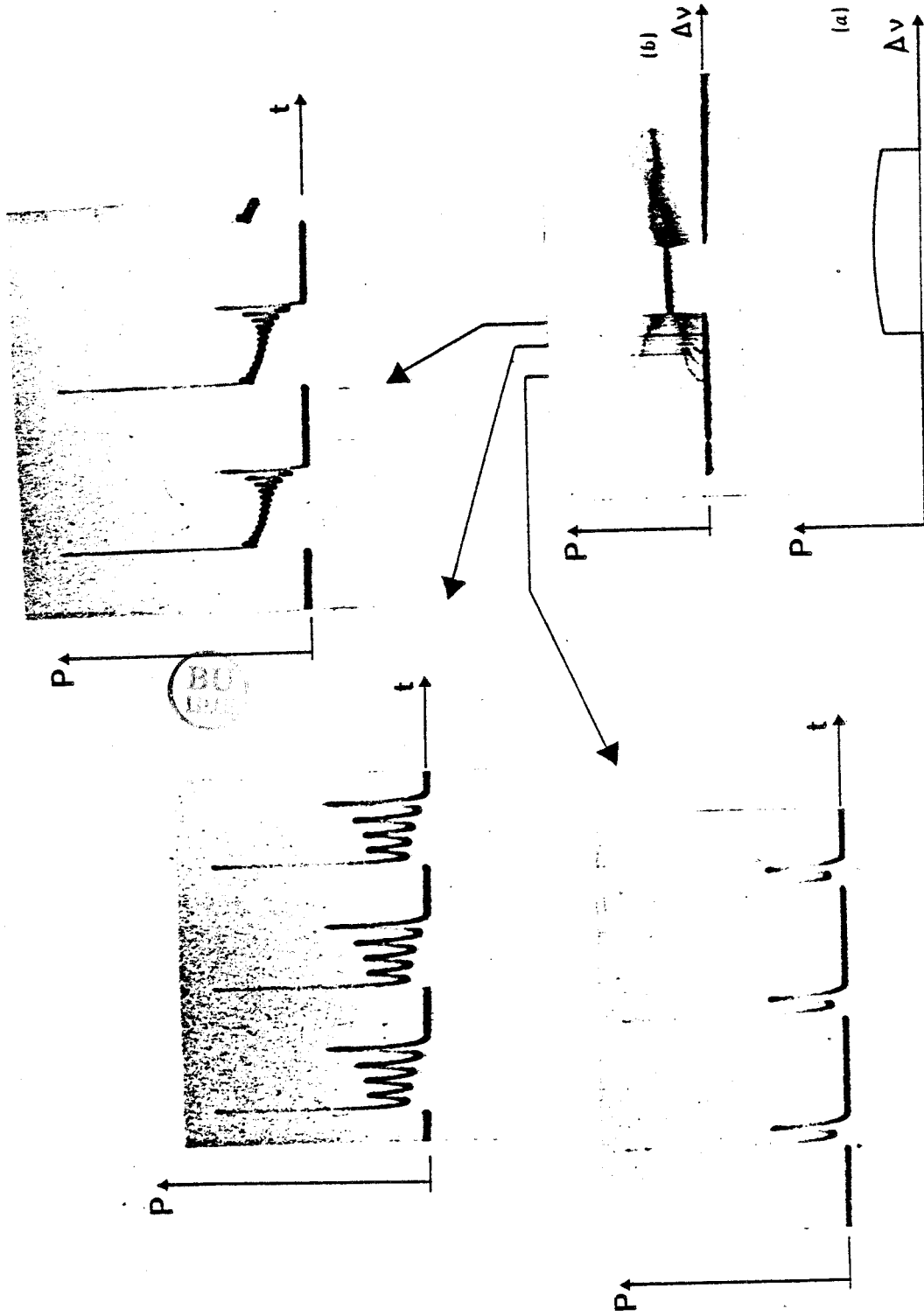


FIGURE II-6 : Profils d'émission laser observés avec l'émission laser 10P16. Trace a : SF₆ pur ; Trace b : SF₆ dilué dans un gaz tampon (He). Analyse temporelle de la puissance émise pour différentes valeurs de la fréquence d'émission du laser.

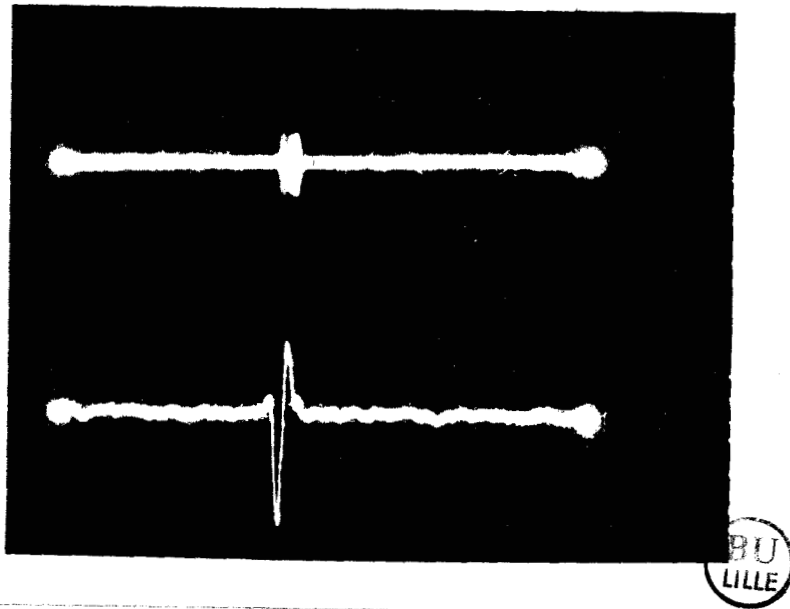


FIGURE II-7 : Observation d'une automodulation de puissance localisée sur une transition à deux photons à effet Doppler compensé de SF_6 . Le gaz absorbant (SF_6) est dilué dans un gaz tampon (He). La transition à deux photons R(46) $A_2(1)$ de la bande $2\nu_3$, $l = 2$ est observée avec l'émission laser 10P16.

La trace supérieure représente la puissance émise par le laser en fonction de sa fréquence. La trace inférieure, enregistrée simultanément, montre le signal d'absorption à deux photons observé après détection à la fréquence triple de la fréquence de modulation de source.

b) Transitions résolues en spectroscopie Döppler

L'effet d'extinction du laser que nous observons avec des absorbants purs présentant des "quasicontinuum" d'absorption apparaît également avec des gaz présentant des transitions d'absorption assez intenses isolées sur le profil d'émission du laser. L'extinction du laser est alors localisée en fréquence sur une largeur comparable à la largeur Döppler de la transition d'absorption. L'illustration de cet effet est donnée par la figure II-8 obtenue avec l'émission $10P_{28}$ et D_2CO en tant qu'absorbant. Comme sur le bord des profils d'émission observés avec un absorbant présentant un quasicontinuum d'absorption, il n'y a pas passage par un régime impulsionnel récurrent intermédiaire entre le régime d'émission continue et le régime éteint.

II - 2 : PHENOMENES EXPLOITES POUR LA SPECTROSCOPIE INTRACAVITE

La spectroscopie dans la cavité d'un laser se différencie de la spectroscopie extracavité par de nombreux aspects. Pour choisir le mode de détection du signal, il est généralement nécessaire de tenir compte de la réponse du laser à la perturbation provoquée par l'absorbant. Cette réponse prend en compte globalement des effets ayant des origines variées. Il est cependant possible d'isoler certains de ces effets et d'en exploiter leur particularité.

Dans cette seconde partie du chapitre, nous abordons, au niveau des principes, quelques aspects spécifiques de la disposition intracavité de l'absorbant. Ceux-ci jouent un rôle essentiel à la fois dans les caractéristiques du spectromètre (gamme d'accord, sensibilité, ...) et dans les méthodes de travail (enregistrement des spectres, gamme de pression ...)

II - 2 - 1 : CONSEQUENCES DE LA PRESENCE DE LA CAVITE OPTIQUE

II - 2 - 1 - 1 : Densité de puissance importante dans la cavité optique

Nous avons vu précédemment que la gamme d'accord du laser guide d'onde dépendait fortement des pertes de la cavité optique. Le faible couplage de puissance (1 à 5 %) permet à la fois de disposer d'une gamme d'accord

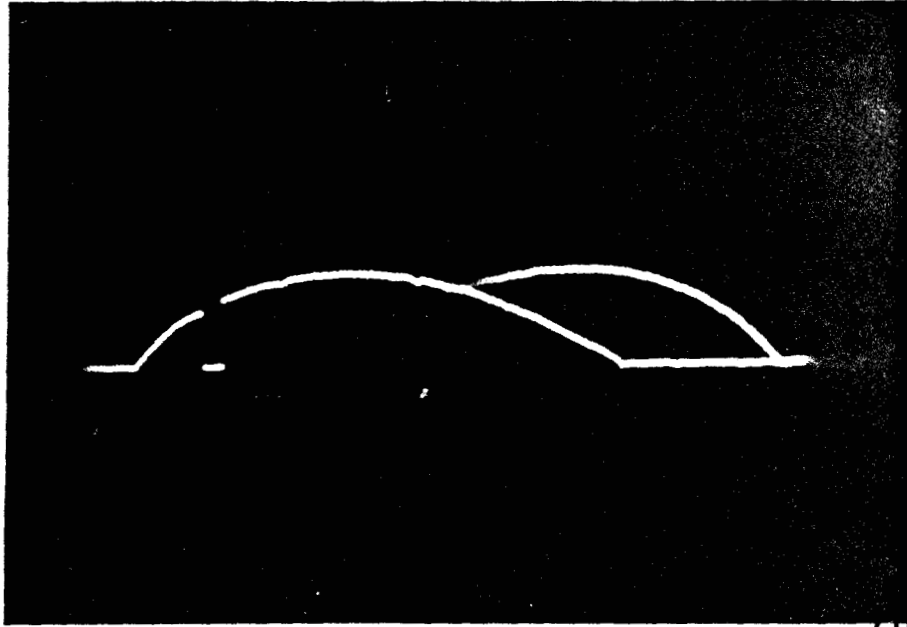


FIGURE II-8 : Effet d'extinction localisé sur une transition d'absorption.
La photographie représente le profil d'émission du laser avec D_2CO en cavité. Raie d'émission 10P28. On peut noter, sur la gauche de la photo, que l'émission du laser est supprimée sur une plage de fréquence correspondant à une transition d'absorption de ce gaz.

importante et d'une puissance à l'intérieur de la cavité 20 à 100 fois plus grande qu'à l'extérieur de cette cavité.

Cette forte puissance peut être mise à profit dans différentes expériences comme, par exemple, pour :

- la saturation d'absorption de molécules ayant un faible moment dipolaire de transition
- l'observation de spectres multiphotoniques
- la détection d'absorptions faibles.

Deux exemples typiques où nous avons tiré parti de cette forte puissance font appel à une détection fournissant un signal proportionnel à la puissance absorbée par le gaz.

• Cette puissance absorbée est transmise aux mouvements moléculaires essentiellement par les relaxations vibration-rotation-translation (V-T/R) qui tendent à rétablir un équilibre thermodynamique. Cette énergie initialement absorbée par les molécules peut donc être détectée par la mesure de l'élévation de pression qu'elle engendre au sein de la cellule. Une détection de ce type (détection optoacoustique) est purement linéaire et tire parti du niveau de puissance élevé disponible dans la cavité laser. Le montage correspondant, que nous avons réalisé, a fourni des résultats encourageants sur les possibilités de détection de traces d'éthylène par laser à CO_2 (36).

Lorsqu'on utilise une telle détection optoacoustique, il est souhaitable que les transferts V-T/R soient nombreux et prépondérants dans la relaxation du gaz. De ce fait, cette méthode devient fort peu sensible à basse pression de gaz (typiquement, en-dessous de 100 mTorr). Bien que la détection de résonances de saturation et de transitions à deux photons ait été démontrée de cette manière (37), cette méthode n'est pas adaptée à la spectroscopie haute résolution.

• Une autre possibilité de détection consiste à observer la fluorescence du gaz sous l'effet du pompage optique réalisé par le rayonnement laser. Comme la précédente, cette méthode de détection de l'excitation du gaz ne fournit aucun signal en l'absence d'absorption et présente donc l'avantage de ne pas être sensible aux bruits d'amplitude ou de fréquence du laser en l'absence d'absorption (détection sur fond noir).

Avec le laser à CO_2 , cette méthode de détection des absorptions par l'intermédiaire du signal de fluorescence est essentiellement limitée par la probabilité d'émission spontanée beaucoup moins favorable que dans le domaine visible. Le cas du CO_2 comme absorbant est particulier. En effet l'état vibrationnel supérieur de la transition est métastable ; ce fait favorise la probabilité d'émission spontanée à partir de ce niveau (33). C'est cette longue durée de vie qui permet de réaliser l'inversion de population dans le milieu amplificateur (figure II-9). Cette figure montre le signal de fluorescence du CO_2 utilisé en tant qu'absorbant dans la cavité du laser à CO_2 guide d'onde (trace du bas). La trace du haut reflète la puissance émise par le laser. On peut noter l'absence de signal de fluorescence hors de la largeur Doppler de la transition d'absorption et la présence de la résonance de saturation (Lamb-dip) au centre de la transition pompée. La figure illustre assez bien par ailleurs les largeurs en fréquence relatives à la gamme d'accord du laser, la largeur Doppler de la transition infrarouge pompée et la largeur homogène de la résonance de saturation.

Nous avons démontré qu'il était possible d'étendre cette méthode de détection des résonances de saturation à des molécules autres que le CO_2 (article 11). Cependant, le nombre de molécules auxquelles cette méthode peut s'appliquer semble restreint ; cette étude n'a donc pas été poursuivie.

II - 2 - 1 - 2 : Longueur équivalente d'absorption

La longueur équivalente d'absorption peut être définie comme la longueur de cellule en onde progressive qui permettrait d'obtenir une variation relative d'intensité identique à celle que fournit la cavité. Si l'on suppose que le terme d'absorption est faible et non saturable, la longueur équivalente d'absorption peut être mise sous la forme (102) :

$$l_{\text{eq}} = \frac{\lambda Q}{2\pi}$$

où λ est la longueur d'onde et où Q , facteur de qualité de la cavité, est défini par $Q = 2\pi \nu \frac{W}{P_d}$ avec W : énergie emmagasinée dans la cavité et P_d la puissance dissipée.

En appelant p , le coefficient de pertes optiques de cette cavité (supposé grand devant le terme d'absorption) nous pouvons exprimer simplement la longueur équivalente d'absorption :

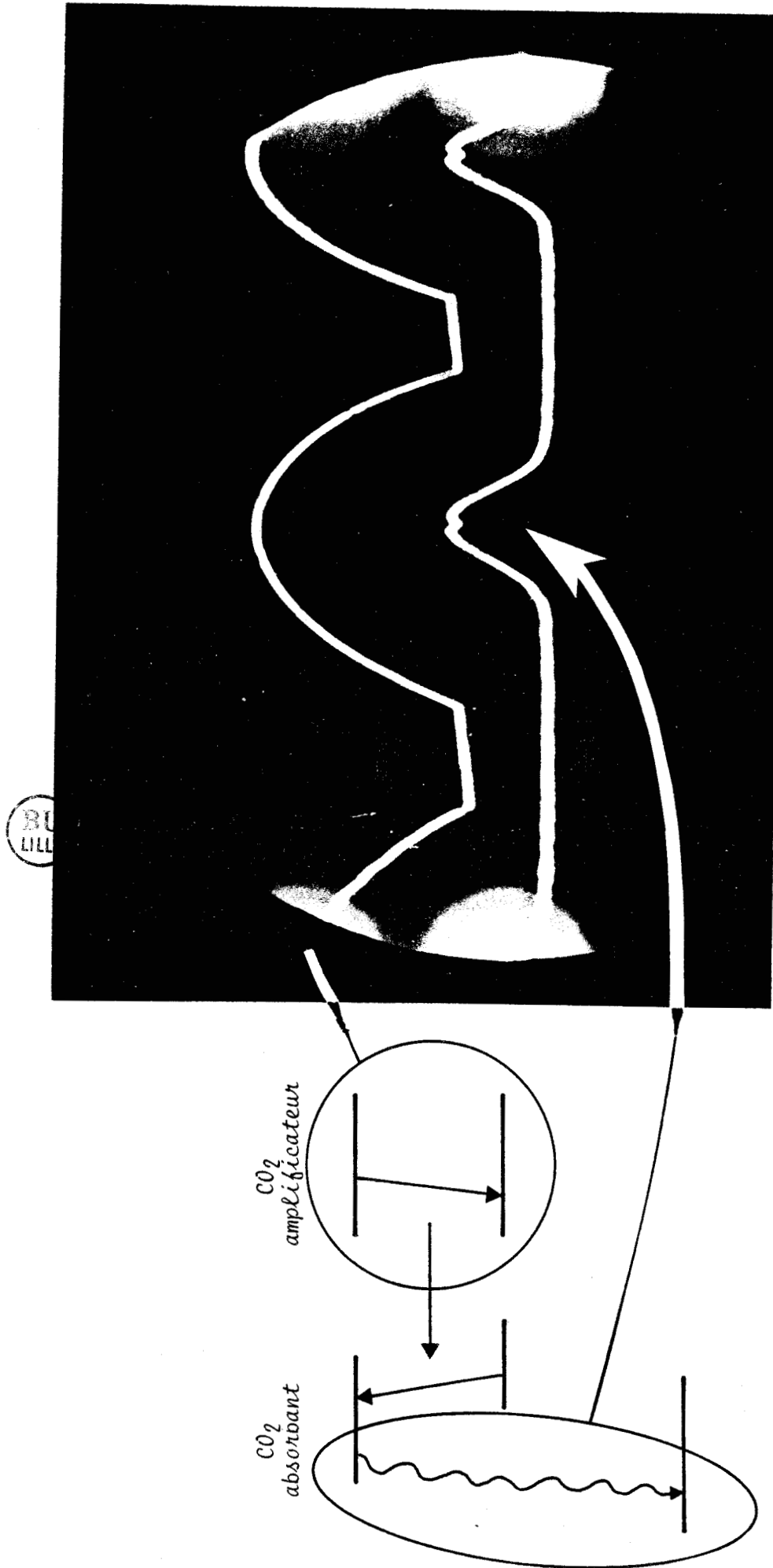


FIGURE II-9 : Signal de fluorescence du CO₂ utilisé en tant qu'absorbant dans la cavité du laser guide d'onde (trace du haut) et le diagramme d'émission du laser en fonction de sa fréquence. Le diagramme d'énergie relatif est représenté sur la partie gauche de la figure.

$$l_{eq} = \frac{1}{p}$$

où l est la longueur de la cellule située dans la cavité optique.

Expérimentalement, on peut raisonnablement estimer que la totalité des pertes optiques du laser est comprise entre 5 et 10 pour cent. Dans la mesure où les approximations faites sont justifiées, (absorption faible et non saturable), on peut ainsi espérer bénéficier d'un facteur 10 à 20 sur la longueur de la cellule. Remarquons que ces considérations s'appliquent aussi à une cavité optique passive. Elles font ressortir l'intérêt d'utiliser une telle cavité pour laquelle les pertes optiques peuvent être limitées à celles occasionnées par les miroirs d'extrémité et peuvent donc être minimisées plus facilement (jusqu'à une valeur de l'ordre du pour cent).

II - 2 - 2 : SENSIBILITE ASSOCIEE A LA PROXIMITE D'UNE INSTABILITE

La méthode habituelle en spectroscopie intracavité, dans le domaine infrarouge, consiste à observer le signal par l'intermédiaire de la variation de puissance émise par le laser. Cette variation de puissance qui reflète la perturbation que provoque l'absorbant dépend très fortement des conditions expérimentales. Dans certains cas, les réactions du système "laser + absorbant" peuvent conduire à des sensibilités de détection très élevées. Ces conditions sont obtenues près des zones d'instabilité que peut présenter le système "laser + absorbant". Dans cette partie, nous décrivons trois exemples typiques relatifs chacun à un type d'instabilité.

II - 2 - 2 - 1 : Au seuil d'émission

Le gain en sensibilité de détection dont on peut bénéficier lorsque le laser fonctionne très près de son seuil d'émission a été étudié tant sur le plan théorique qu'expérimental (38 - 44). Il peut être mis en évidence à l'aide d'un modèle simple (38).

Pour un élargissement homogène prépondérant du milieu amplificateur, la dépendance du gain saturé avec l'intensité I de l'onde se met sous la forme :

$$\alpha = \frac{\alpha_0}{1 + I/I_s}$$

où I_s est le paramètre de saturation du milieu amplificateur.

En utilisant le coefficient de pertes optiques p supposées uniformément réparties sur toute la longueur de la cavité, le régime stationnaire se traduit par $\alpha = p$.

L'intensité de l'onde dans la cavité vaut donc $I = I_s \left(\frac{\alpha_0}{p} - 1 \right)$.

La variation d'intensité dI consécutive à une faible perte supplémentaire dp due à la présence de l'absorbant se calcule facilement :

$$dI = - I_s \frac{\alpha_0}{p^2} dp$$

On en déduit la variation relative d'intensité :

$$\frac{dI}{I} = - dp \left[\frac{n}{p(n-1)} \right] \quad \text{avec } n = \frac{\alpha_0}{p}$$

Cette valeur de la variation relative d'intensité est à comparer avec la variation relative d'intensité après traversée de la même cellule mais située à l'extérieur de la cavité ; dans ce cas $\left(\frac{dI}{I} \right)_{\text{ext}} = - dp$.

Le gain en signal relatif η s'exprime donc par

$$\eta = (dI/I) / \left(\frac{dI}{I} \right)_{\text{ext}} = (dI/I) / - dp = \frac{n}{p(n-1)}$$

Ce rapport est d'autant plus élevé que le fonctionnement du laser est proche du seuil d'émission ($\eta = \frac{\alpha_0}{p} = 1$)

Pour rendre compte correctement, dans son principe, du fonctionnement du laser lorsqu'on s'approche du seuil, il est nécessaire de tenir compte de l'émission spontanée. La prise en compte de cet effet limite la valeur du rapport η à une valeur maximale finie pour une valeur de n proche de 1 (38).

Sur le plan expérimental, il est également nécessaire de tenir compte de perturbations aléatoires auxquelles le laser est sensible et qui

rendent bruyant le fonctionnement près du seuil d'émission. Ces perturbations ont des origines diverses : bruit de décharge dans le milieu amplificateur, microphonie du montage mécanique, variations aléatoires d'indice le long des trajets optiques à l'air libre, dérives lentes des conditions expérimentales ... Ce sont elles qui limitent en pratique le gain en sensibilité résultant de la proximité du seuil d'émission.

La très forte sensibilité obtenue près de ce seuil d'émission résulte, dans son principe, de l'exploitation d'une instabilité du système "laser + absorbant". En fait, cette instabilité ne nécessite pas la présence d'un absorbant pour se manifester. Par contre, d'autres instabilités du laser peuvent être occasionnées par la présence de l'absorbant intracavité, spécialement lorsque cet absorbant est saturable. En ce qui nous concerne, nous ne considérerons, dans la suite, que celles relatives à la présence de Q-switch et à la présence de bistabilité d'absorption dont les aspects expérimentaux ont été décrits précédemment (§ II-1).

II - 2 - 2 - 2 : Au seuil de Q-switch

Nous avons déjà vu (§ II-1-1) que la présence d'un absorbant saturable dans la cavité du laser peut provoquer spontanément une automodulation périodique de la puissance. Ce phénomène a fait l'objet de nombreuses publications (45 - 55).

L'analyse de ce régime de fonctionnement a montré (46, 53) que le laser avec absorbant saturable possède une fréquence de modulation propre et que le passage du régime d'émission continue au régime de Q-switch correspond à une annulation de l'amortissement que présente le système à cette fréquence. La faible valeur de cet amortissement, lorsqu'on s'approche du régime de Q-switch, peut être exploitée en vue de fournir une sensibilité de détection importante. Pour cela, il suffit d'exciter de manière résonante le système, par exemple en modulant le terme d'absorption que l'on veut détecter. L'excitation résonante du système conduit alors directement à une modulation importante de l'émission sur le profil de la raie d'absorption. Cet effet a été exploité principalement lors d'expériences de double-résonance infrarouge-radiofréquence à l'intérieur de la cavité d'un laser à onde libre (43).

L'exploitation de cette instabilité en vue d'obtenir une forte

sensibilité de détection n'est pas aussi facile dans nos expériences car, l'accord de fréquence est réalisé sur l'émission laser ; ce qui n'est pas le cas dans les expériences de double résonance infrarouge-radiofréquence où la fréquence du laser est fixée. Comme nous l'avons vu au paragraphe II-1, le régime de Q-switch est localisé en fréquence au voisinage de la transition d'absorption. La proximité du seuil de Q-switch et l'accord en fréquence de la source sont donc très fortement liés. Le gain en sensibilité de cette technique de modulation résonante varie beaucoup trop lors de l'accord de fréquence du laser pour que nous ayons pu exploiter cette technique en spectroscopie.

II - 2 - 2 - 3 : Au seuil de bistabilité

Depuis la première publication sur l'origine de l'effet de bistabilité (56), de nombreuses études (57 - 67) ont porté sur des aspects divers de ce phénomène. En ce qui nous concerne, nous ne considérerons ici que les aspects nécessaires pour rendre compte, dans le principe, de la façon d'exploiter cet effet en spectroscopie intracavité. Nous nous limiterons donc à une approche en régime statique négligeant ainsi l'aspect temporel (temps de réponse (63, 68), fluctuations (58, 61, 64)).

Avant d'aborder l'exploitation de cette instabilité, rappelons comment cette instabilité apparaît.

La condition d'oscillation du laser sans absorbant intracavité est obtenue lorsque le coefficient d'amplification $\alpha(I) = \frac{\alpha_0}{1+I/I_S}$ est égal au coefficient d'atténuation de la cavité dû aux pertes optiques. Le point de fonctionnement est représenté sur la figure II-10 par l'intersection de la courbe $\alpha(I)$ (courbe 1) avec la droite d'ordonnée p qui caractérise les pertes de la cavité (point E). Notons que le point H, pour lequel l'intensité est nulle, est aussi solution du problème car l'équation d'origine $(\alpha(I) - p) I = 0$ contient toujours cette solution mais ce point de fonctionnement est instable dès que $\alpha(I=0) > p$.

Pour tenir compte des pertes saturables dues à l'absorption intracavité, nous exprimerons le coefficient d'absorption en fonction de l'intensité de l'onde sous la forme :

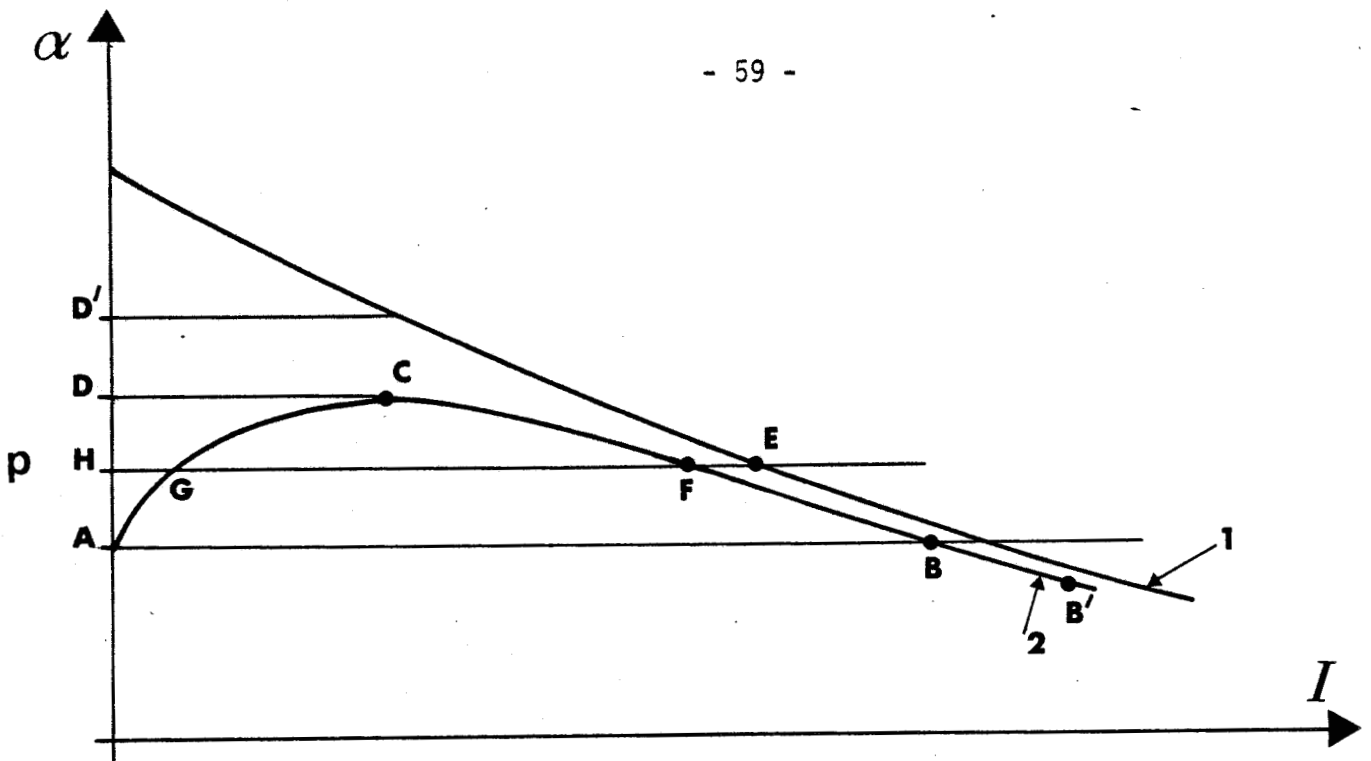


FIGURE II-10 : Courbe 1 : Dépendance du gain du laser avec l'intensité de l'onde. Courbe 2 : Dépendance du gain effectif du laser avec l'intensité de l'onde lorsqu'un absorbant saturable est introduit dans la cavité du laser.

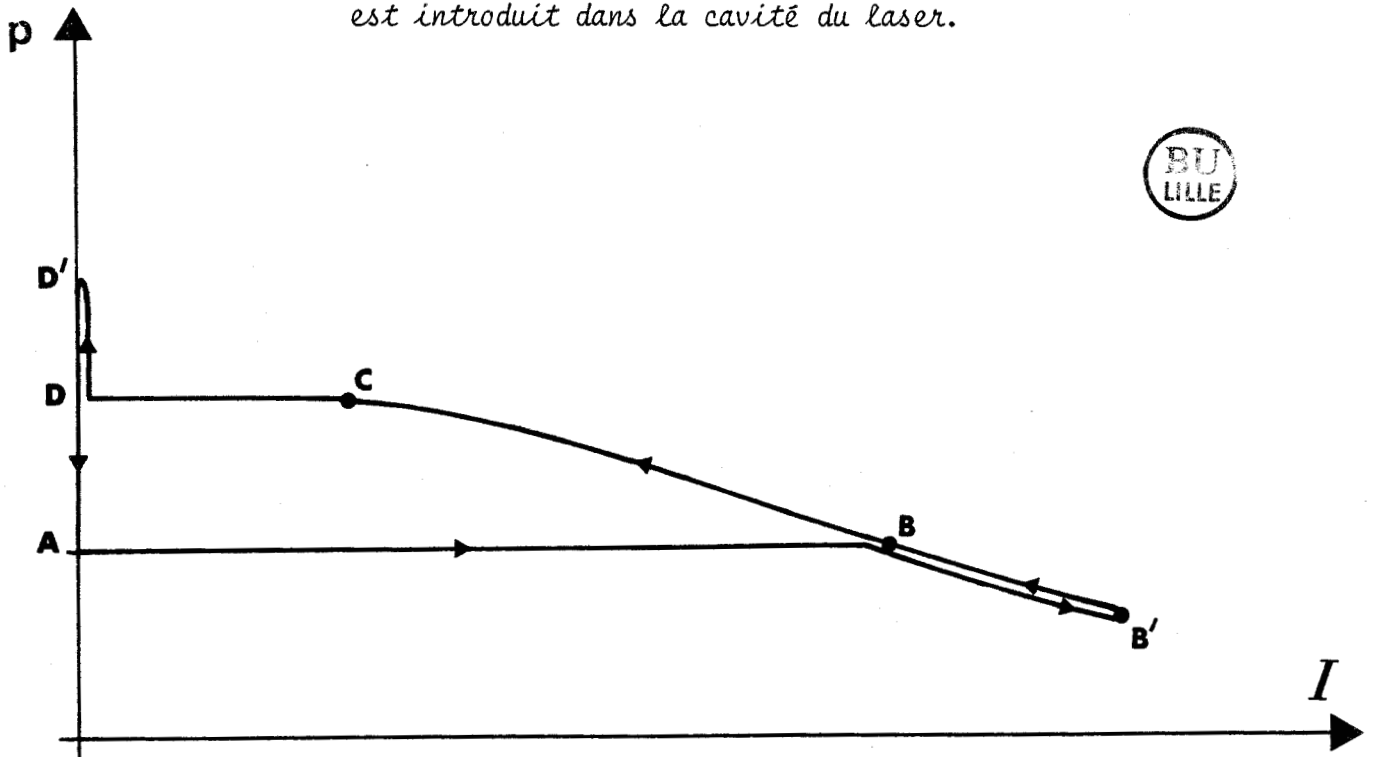


FIGURE II-11 : Cycle d'hysérésis décrit par l'intensité de l'onde laser résultant d'une variation des pertes linéaires au voisinage du seuil de bistabilité.

$$\beta(I) = \frac{\beta_0}{(1 + I/I_s^-)^n}$$

où β_0 est le coefficient d'absorption en absence de saturation, I_s^- le paramètre de saturation du milieu absorbant est n un nombre valant 1 ou 1/2 suivant que le milieu absorbant est homogène ou inhomogène.

La condition d'oscillation devient alors

$$\alpha_{\text{eff}}(I) = \alpha(I) - \beta(I) = p$$

où $\alpha_{\text{eff}}(I)$ sera appelé gain effectif du laser.

Lorsque le milieu absorbant se sature plus facilement que le milieu amplificateur (condition nécessaire pour être en présence de bistabilité), la fonction $\alpha_{\text{eff}}(I) = \alpha(I) - p(I)$ illustrée par la courbe 2 sur la figure II-10 peut ne plus être monotone ; il suffit pour cela que

$$\left(\frac{d\alpha_{\text{eff}}(I)}{dI}\right)_{I=0} > 0$$

Cette dépendance non monotone du gain effectif avec l'intensité est à l'origine du phénomène de bistabilité d'absorption.

Deux points de fonctionnement sont donnés par la relation $\alpha_{\text{eff}}(I) = p$ (points F et G). On peut vérifier que seul le point F est stable puisque pour ce point $\frac{d\alpha_{\text{eff}}(I)}{dI}$ est négatif.

Le point H qui correspond à $I = 0$ fournit toujours une solution possible du système.

Supposons que le laser soit initialement éteint ($I = 0$). Pour atteindre le seuil d'allumage, nous pouvons diminuer les pertes optiques (en diminuant l'ordonnée de la droite). La condition d'oscillation $\alpha_{\text{eff}}(I) = p$ pour $I = 0$ est réalisée au point A. Dès l'allumage, le point de fonctionnement se déplace du point A qui est instable $\left(\left(\frac{d\alpha_{\text{eff}}(I)}{dI}\right)_A > 0\right)$ au point B qui est stable. Si les pertes sont encore diminuées, le point de fonctionnement se déplace sur la courbe 2 au delà du point B vers le point B'.

Pour atteindre le seuil d'extinction C, supposons que l'on augmente les pertes optiques. A partir du point B', le point de fonctionnement se déplace

alors sur la courbe 2 vers le point C. Au delà du point C, les pertes deviennent supérieures au gain du laser : la condition d'oscillation n'est plus vérifiée et le laser s'éteint brutalement (passage du point C au point D). Le cycle, qui est décrit dans le sens ABCD, est représenté sur la figure II-11. Il rend compte de la discontinuité de la puissance émise par le laser et de l'hystérésis qui y est associée lorsque l'on se trouve en présence de bistabilité.

Ce comportement est effectivement observé avec notre installation expérimentale, mais ce cycle est obtenu en fonction de l'accord de fréquence (II-1.2). Dans ce cas, les pertes optiques sont laissées constantes et c'est le gain du laser qui est modifié par l'intermédiaire de cet accord de fréquence.

Nous avons tracé sur la figure II-12 les courbes

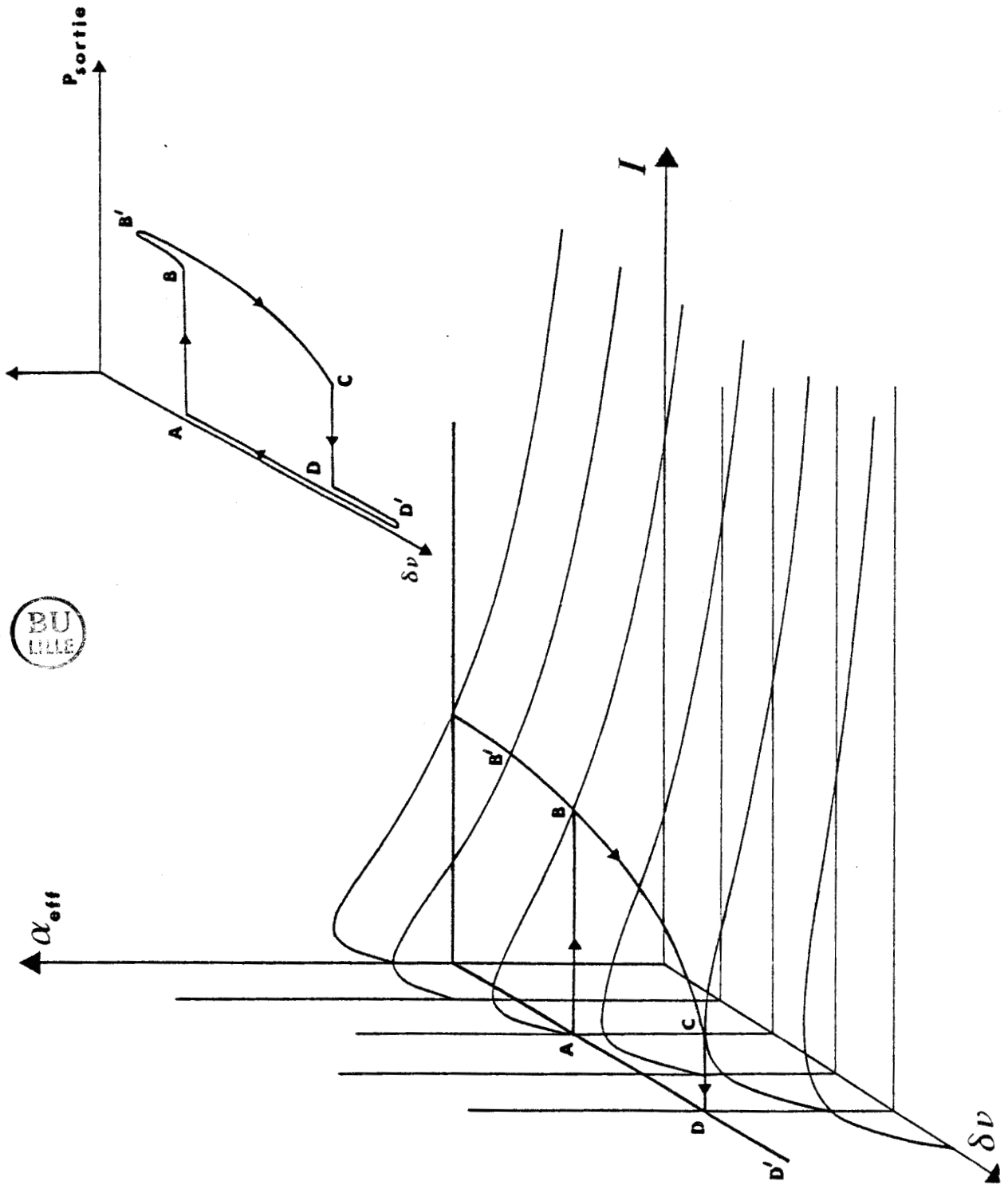
$$\alpha_{\text{eff}}(I, \delta\nu) = \frac{\alpha_0}{1 + \frac{I}{I_s} + \left(\frac{\delta\nu}{\Delta\nu_c}\right)^2} - \frac{\beta_0}{1 + \frac{I}{I_s}}$$

en fonction de I pour différentes valeurs de désaccord de fréquence $\delta\nu$ du laser en admettant que l'on se trouve dans le cas d'un continuum d'absorption. En fait, pour tenir compte plus fidèlement de la saturation de l'absorption, une expression plus complexe serait nécessaire (103) ; nous nous limiterons cependant à l'expression approchée donnée ci-dessus.

Les courbes $\alpha_{\text{eff}}(I)$ représentées dans l'espace en fonction de I et de $\delta\nu$ permettent de rendre compte de l'effet de bistabilité lorsqu'on accorde le laser. Le lieu des points de pertes optiques constantes est un plan horizontal d'ordonnée p . Les points de fonctionnement possibles du laser sont les intersections des surfaces $\alpha_{\text{eff}} = f(\delta\nu, I)$ avec ce plan. Un raisonnement identique à celui tenu précédemment en faisant varier les pertes optiques peut être à nouveau tenu en faisant varier l'accord de fréquence. Nous avons noté la position des points A, B, C et D analogues à ceux de la figure II-11 qui permettent de rendre compte du cycle d'hystérésis lorsque la fréquence du laser est balayée.

Nous observons ce comportement du laser avec des gaz présentant des absorptions intenses (§ II-1-2). Ces gaz sont ceux pour lesquels le spectromètre nous permet d'effectuer la spectroscopie à deux photons sans effet Doppler. L'optimisation du rapport signal sur bruit de ces spectres nous

FIGURE II-12 : Dépendance du gain effectif avec l'intensité I et l'accord de fréquence $\delta\nu$ du laser. Cycle d'hystérésis décrit par l'intensité I résultant de l'accord de fréquence du laser.



conduit à choisir les paramètres expérimentaux tels que le laser soit proche du seuil d'extinction pour la fréquence de travail considérée. Il est en effet facile de montrer que le fonctionnement bistable peut fournir une forte sensibilité de détection (57, 68, 69). Pour cela, supposons qu'une petite raie d'absorption d'intensité Δp que nous supposerons non saturable soit localisée sur une faible plage de fréquence sur laquelle les autres paramètres seront supposés constants. Nous avons reporté, sur la figure II-13, la courbe $\alpha_{\text{eff}}(I)$ au voisinage de l'absorption à détecter et la courbe $\alpha_{\text{eff}}(I) - \Delta p$ à la fréquence de l'absorption.

Le signal utile ΔI résultant de cette absorption est fourni par la différence d'abscisse des deux points de fonctionnement A et B de même ordonnée p .

Dans la limite d'une absorption Δp faible, la variation d'intensité ΔI est proportionnelle à Δp et à l'inverse de la pente de la courbe $\alpha_{\text{eff}}(I)$

$$\Delta I = \frac{-\Delta p}{\left(\frac{\partial \alpha_{\text{eff}}}{\partial I}\right)_A}$$

On peut exprimer la sensibilité du montage par le rapport $\frac{\Delta I}{\Delta p}$; ce rapport, lorsque Δp tend vers zéro, présente une asymptote verticale pour $I = I_c$ qui montre clairement que la sensibilité au voisinage du seuil d'extinction du laser peut être importante.

Cet effet s'est révélé être très utile pour relever les spectres de SF_6 qui sont peu intenses avec l'émission 10P20. Ces spectres reportés dans le chapitre III (figure III-19) sont alors obtenus par balayage sur de faibles gammes de fréquence (quelques dizaines de Mégahertz). A titre d'exemple le spectre reporté sur la figure III-20 dont la résolution est d'environ 50 kHz (FWHM) a été obtenu en exploitant cette importante sensibilité près du seuil d'extinction.

Il faut noter que, dans la recherche d'une sensibilité optimale, le fonctionnement du laser devient très bruyant à l'approche du point d'extinction. Les perturbations aléatoires au niveau du milieu amplificateur ou de la cavité se traduisent par une variation du gain ou des pertes qui est aussi amplifiée lorsque le point de fonctionnement approche le seuil d'extinction. Ces phénomènes limitent ainsi le rapport signal sur bruit à l'approche de ce seuil.

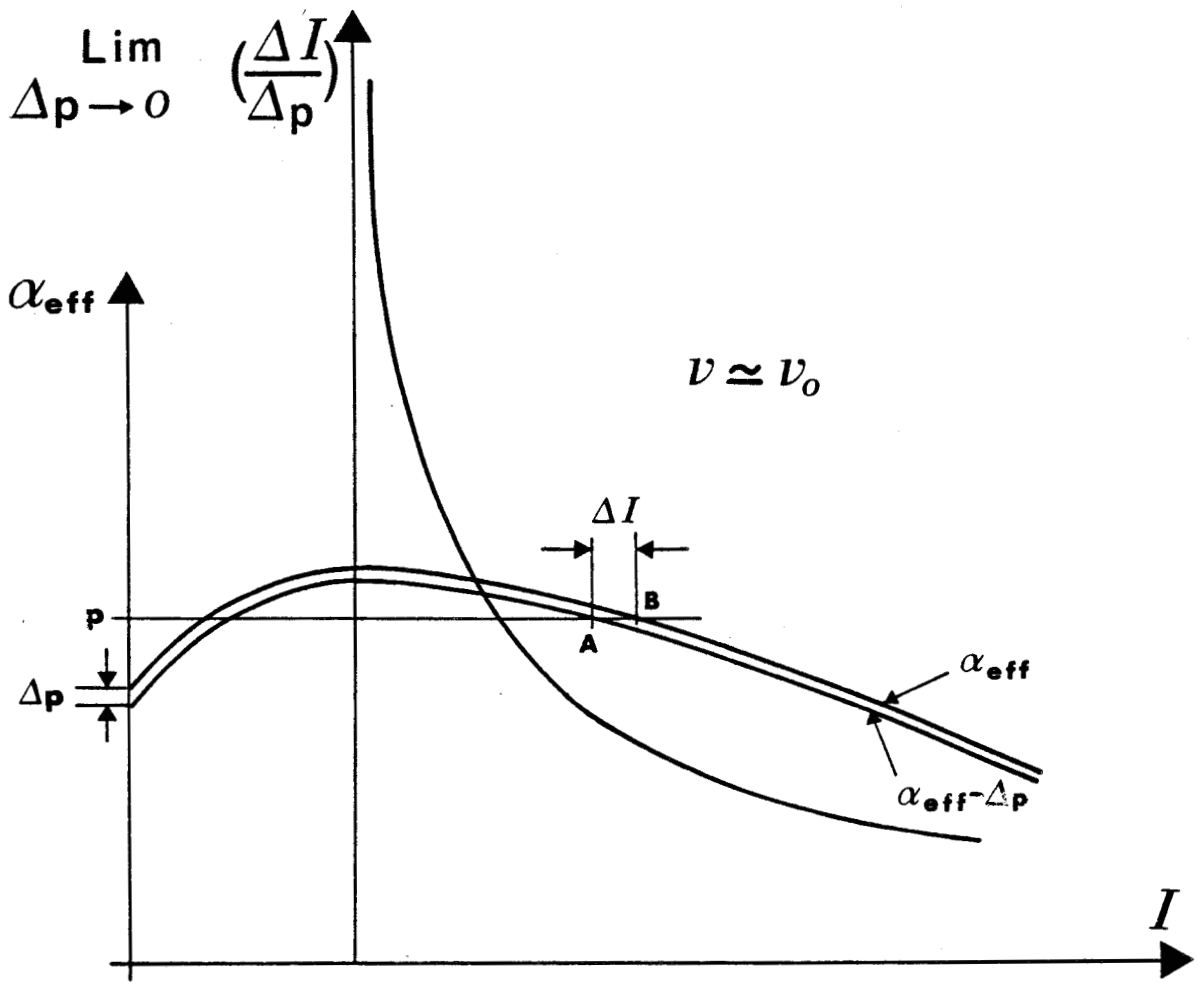


FIGURE II-13 : Dépendance du gain effectif du laser avec l'intensité de l'onde lorsque l'absorbant saturable est introduit dans la cavité du laser. La sensibilité du système $\left(\frac{\Delta I}{\Delta p} \right)$ pour de petites valeurs de Δp .

CHAPITRE 3.

Spectroscopie Linéaire,
de Saturation et à deux
Photons

Dans le cadre de travaux sur le bromure de méthyle, nous souhaitons aborder, par spectroscopie de saturation, l'étude de la bande de vibration ν_6 . Nous avons alors envisagé d'introduire ce gaz dans la cavité du laser car on dispose à la fois des deux ondes aller et retour, d'une densité de puissance suffisante, d'un alignement facile et d'un gain en sensibilité résultant de la réaction du laser.

L'originalité de ce dispositif expérimental nous a aussitôt conduit à exploiter les possibilités qu'il offrait pour l'étude d'autres molécules, notamment en ce qui concerne la spectroscopie multiphonique.

De façon générale, le nombre de molécules susceptibles d'être étudiées par spectroscopie infrarouge au moyen d'un laser à CO_2 est vaste et un choix a dû être fait. Il fut principalement motivé par :

- La technique de spectroscopie : chaque technique n'est en général bien adaptée qu'à un type de molécule donné.

- La quantité et la qualité des informations susceptibles d'être recueillies sur cette molécule ; la préférence est bien entendu accordée aux molécules pour lesquelles une étude assez complète de la bande de vibration est envisageable.

- Le souci de tester l'apport d'un nouveau dispositif expérimental sur des molécules présentant des spectres d'aspects fort diversifiés.

- La volonté d'accroître nos connaissances sur des molécules offrant des applications telles que : contrôle de pollution, pompage pour l'obtention d'émissions submillimétriques, excitation multiphotonique par laser à CO_2

Le laser à CO_2 guide d'onde ne permet pas de couvrir un domaine spectral important car la gamme d'accord sur chaque raie ne représente qu'une faible portion de l'écart de fréquence entre deux raies d'émission successives (environ 1/30 dans le meilleur des cas). Un échantillonnage plus ou moins dense de raies est ainsi obtenu pour chaque bande d'absorption. La qualité de cet échantillonnage dépend essentiellement de la quantité et de la variété des raies que l'on peut observer. Certaines molécules présentent un nombre de transitions accessibles important, d'autres un nombre beaucoup plus faible. Ceci est lié en partie au caractère quasi-aléatoire des coïncidences de

fréquence, mais aussi à la qualité du chevauchement des bandes d'absorption avec les zones de fréquence où la gamme d'accord du laser est importante. La position et la largeur de la bande d'absorption sont donc les principaux facteurs qui conditionnent les possibilités de spectroscopie par laser à CO_2 .

Afin de faire ressortir les propriétés générales de ces bandes de vibration, les molécules peuvent être classées en fonction du groupe de symétrie auquel elles appartiennent et en fonction des atomes qui les constituent.

Notre propos n'est pas ici d'effectuer un classement exhaustif des molécules absorbant dans le domaine infrarouge mais quelques remarques permettent de justifier aisément le choix des molécules qui ont été étudiées.

Pour l'observation à très basse résolution du spectre d'une bande de vibration, trois paramètres sont essentiels : la fréquence centrale, la largeur spectrale de la bande et son intensité intégrée.

La fréquence centrale de la bande dépend principalement du type de vibration en jeu et de la nature des atomes qui y participent. Certains groupements d'atomes donnent des fréquences centrales typiques de bande d'absorption. On peut citer (71) vers 1000 cm^{-1} la vibration de torsion du groupement méthyle CH_3 , vers 1100 cm^{-1} la vibration de torsion du groupement éthylénique CH_2 ,

L'intensité d'une bande de vibration dépend du type de vibration et de la nature des atomes qui y contribuent. Une forte électronégativité d'un atome se déplaçant au cours de la vibration est en général un gage de forte intensité de la bande de vibration (72). A titre d'exemple, les molécules possédant des atomes de fluor (atome fortement électronégatif) contribuant à la vibration présentent des moments dipolaires de transition importants. Lorsqu'elles ont des bandes d'absorption localisées sur les bandes d'émission du laser à CO_2 , elles peuvent généralement être dissociées par excitation multiphotonique à l'aide de ces lasers (73). Il est donc important d'étudier leurs spectres d'absorption à deux photons. En effet, les niveaux d'énergie auxquels on a alors accès conditionnent l'efficacité (et la sélectivité) de l'excitation.

Pour la spectroscopie de saturation intracavité, le choix de la

molécule peut aussi se faire sur la base de l'analyse globale de ses bandes de vibration. Les halogénures de méthyle sont des toupies symétriques possédant des bandes de vibration proches du domaine d'émission laser. Parmi ces bandes, les mieux centrées (celles de CH_3Cl et CH_3Br) ont des intensités faibles ; la spectroscopie de saturation est bien adaptée dans ce cas. Ces bandes de vibration sont spectralement très étendues (de l'ordre de 100 cm^{-1}) car les constantes de rotation sont élevées (masse faible des atomes d'hydrogène). Il est alors important, pour réaliser un échantillonnage varié de la bande de vibration, que celle-ci soit centrée dans le domaine d'émission du laser.

L'intérêt résultant de faible valeur de constante de rotation est bien illustré par les travaux effectués sur la molécule de SF_6 . La bande de vibration ν_3 accessible avec le laser à CO_2 est assez étroite. Cinq à six raies d'émission permettent d'obtenir un échantillonnage varié des transitions des différentes branches par spectroscopie de saturation (74) ; cette remarque s'étend à la spectroscopie à deux photons de la bande $\nu_3 = 0 \rightarrow \nu_3 = 2$ (article 18).

Nous avons regroupé, dans le tableau III-1, les caractéristiques principales des bandes de vibration de molécules susceptibles d'études par laser à CO_2 et nous y avons mentionné les études prospectives que nous avons effectuées.

III - 1 : SPECTROSCOPIE LINEAIRE

III - 1 - 1 : PAR LASER A CO_2 GUIDE D'ONDE

Une première approche des spectres accessibles consiste à observer les raies en spectroscopie linéaire à l'aide d'un laser à CO_2 . Les premières observations concernent les molécules d'OCS et de $(\text{H}_2\text{CO})_3$ (article 1), d'OCS, SO_2 et O_3 (article 3), de CH_3Br , CH_3Cl et SiH_4 (20).

Les figures III-1, III-2 et III-3 montrent quelques résultats obtenus avec $(\text{H}_2\text{CO})_3$, CH_3Br et SiH_4 respectivement. Les renseignements fournis par cette spectroscopie linéaire, relativement simple à mettre en oeuvre, sont limités car le nombre d'informations que l'on peut recueillir sur chaque raie

TABLEAU III-1 : Molécules ayant fait l'objet d'observations infrarouges dans notre groupe. Le tableau précise le type de vibration, la fréquence (130), l'intensité intégrée (72) de la bande de vibration et le type d'observation effectuée.

Molécule	vibration		diode laser		laser à CO ₂		
		Fréquence cm ⁻¹	Intensité Atm ⁻¹ cm ⁻²	linéaire	non linéaire		deux photons IR-IR
					saturation	doublé résonance IR-MW	
OCS	2ν ₂	1047		A1,A3	(75)		
SO ₂	ν ₃	1152		A3			
O ₃	ν ₃	1042	S 455	A3			
	ν ₁	1103	VW				
HCOOH	ν ₈	1033	W				
	ν ₆	1105	S				
H ₂ CO	ν ₆	1164	S				
D ₂ CO	ν ₆	938	S				
	ν ₅	990	S				
CH ₃ OH	ν ₈	1033	VS				
	ν ₇	949	VS				
C ₂ H ₄	ν ₁₀	995	m 300	A4,A16	A5		
	ν ₈	915	VS 1249				
CF ₂ Cl ₂	ν ₁	1095	S 1210				
	ν _{6a}	1152	S 810				
NH ₃	ν ₂	968	S 719	N.P. 128		(127) (129)	N.P.
	ν ₃	1049	S 440				
CH ₃ Cl	ν ₆	1017	M 17	(20) A10			
	ν ₆	955	M 24				
CH ₃ Br	ν ₆	882	M 35				
	ν ₄	920	S				
CH ₃ CN	ν ₇	1041	M	N.P.			
	ν ₁	1085	VS 1883				
CF ₃ Br	ν ₂	951					
	ν ₅	1049					
CD ₃ I	ν ₄	943					
	ν ₄	914					
(H ₂ CO) ₃	ν ₂	975		A1			
	ν ₃	1032	S 2400	(20)			
SiH ₄	ν ₃	932	VVS3830				
SiF ₄							
SF ₆							N.P. A13,A17,A18

Ai : Article présenté n° i ; N.P. : Travaux non publiés

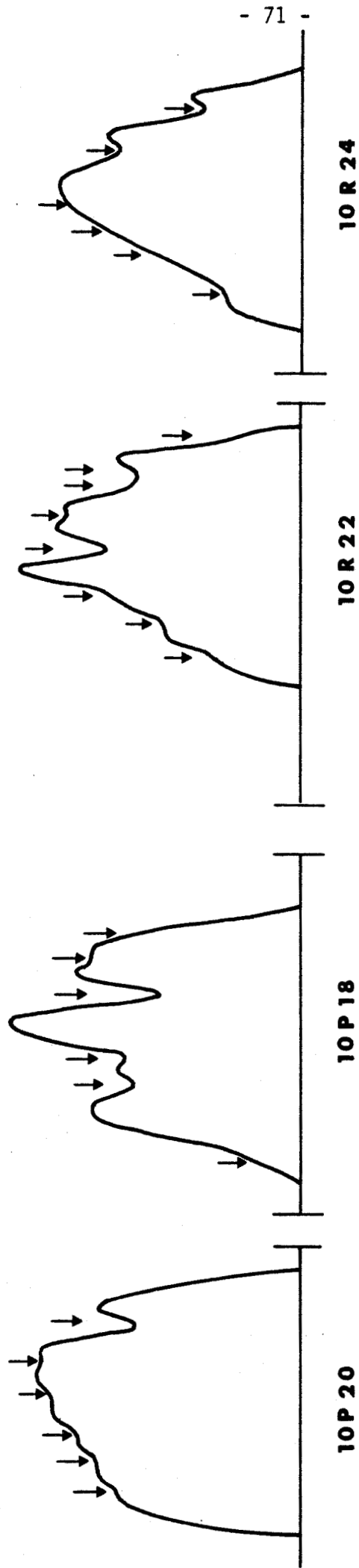


FIGURE III-1 : Observations de transitions de absorption du trioxane (H_2CO)₃ en spectroscopie linéaire à l'aide d'un laser guide d'onde.

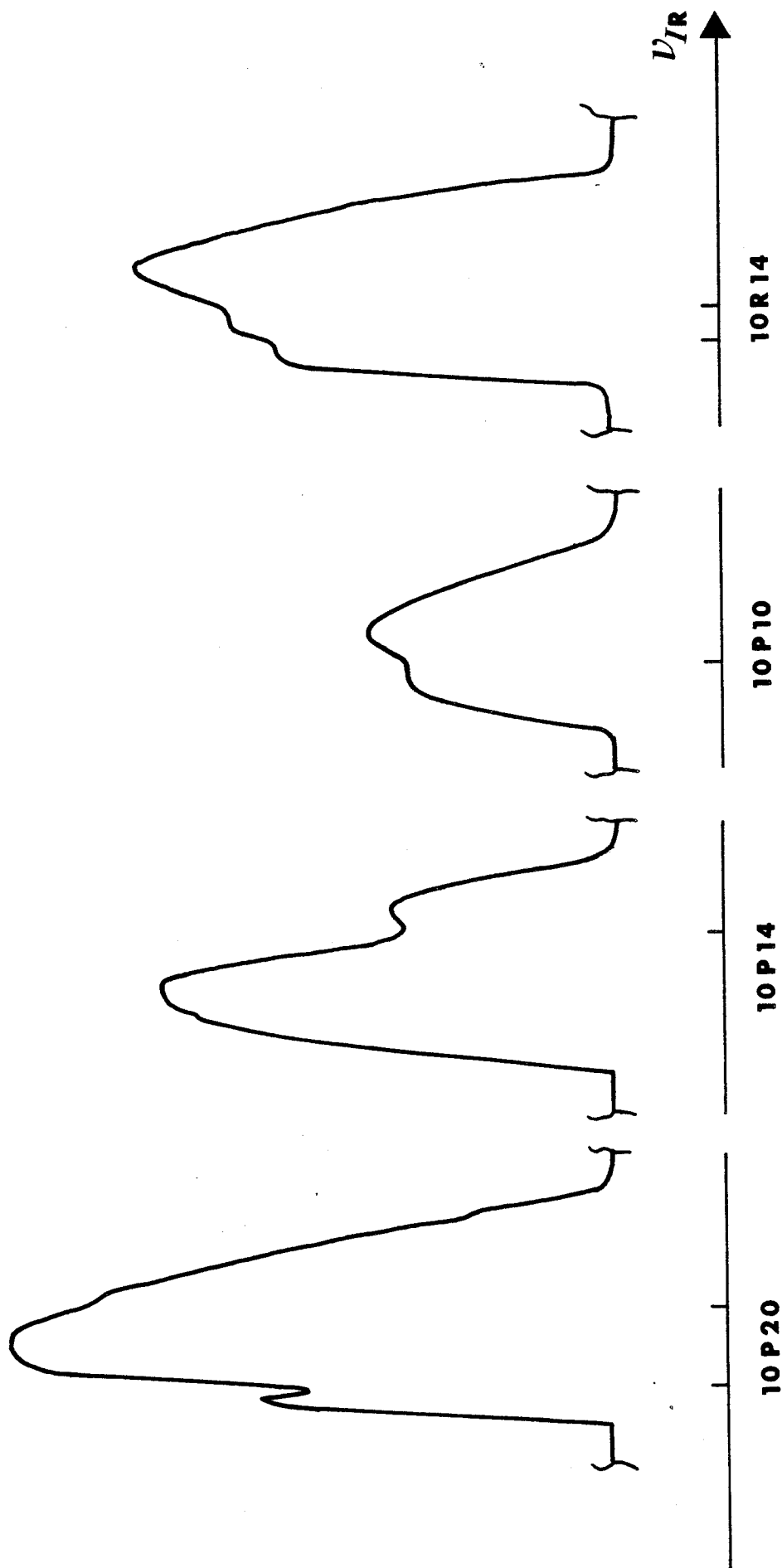


FIGURE III-2 : Observations de transitions d'absorption du bromure de méthyle (CH_3Br) en spectroscopie linéaire à l'aide d'un laser guide d'onde.

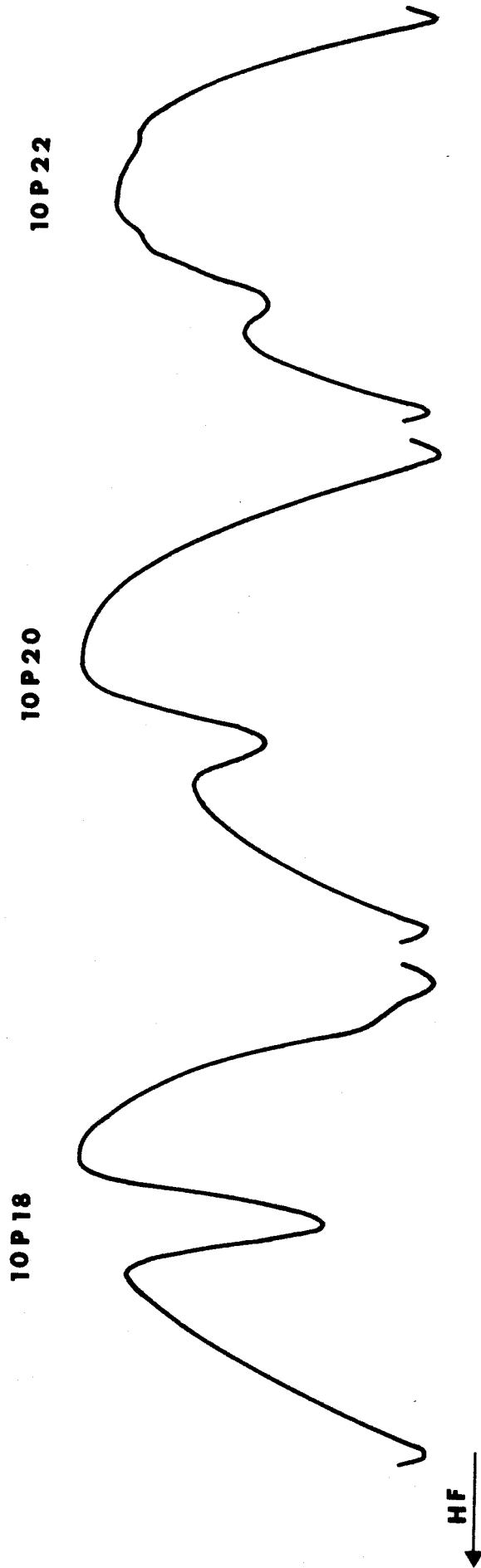


FIGURE III-3 : Observations de transitions d'absorption du silane (SiH_4) par spectroscopie linéaire à l'aide d'un laser guide d'onde. Largeur en fréquence d'émission : 680 MHz.

d'émission est restreint. D'autre part, les transitions d'absorption apparaissent sur un profil d'émission présentant de fortes variations de puissance avec l'accord de fréquence, ce qui limite la précision de mesure de la fréquence centrale.

L'estimation du nombre de transitions observables présente cependant un intérêt certain ; ainsi, le choix de CH_3Br pour évaluer les possibilités en spectroscopie de saturation (article 12) résulte en partie de ces premières observations.

Le spectre d'éthylène a été également étudié par spectroscopie linéaire à l'aide de laser guide d'onde à CO_2 et N_2O . Le spectre assez dense que nous avons observé a été mesuré par battement avec un laser de référence stabilisé sur son Lamb dip d'émission (article 4) (figure III-4). Nous avons pu ainsi préciser le degré de coïncidence entre les absorptions et les émissions laser utilisées pour des expériences de pompage optique ou de détection de cette molécule (article 16), ce qui est difficile à effectuer sur la base de spectres à plus basse résolution.

Pour s'affranchir de l'élargissement Doppler lié à l'agitation moléculaire, nous avons envisagé d'utiliser un jet moléculaire dont la direction des molécules est perpendiculaire à celle de propagation du rayonnement. L'effet Doppler résiduel ne dépend alors que de la divergence du jet.

Dès les premières réalisations du laser guide d'onde, nous avons essayé cette expérience avec un dispositif à jets multiples existant au laboratoire. Quelques transitions de CH_3Br ont été observées avec une résolution d'environ 1 MHz (article 10). Compte tenu du stade de développement du laser utilisé au moment de ces observations et, en particulier, de son manque de stabilité, nous nous sommes limités à un test de faisabilité de cette méthode de spectroscopie à effet Doppler réduit.

III - 1 - 2 : PAR DIODE LASER

Les diodes laser sont des sources infrarouges de faible puissance (typiquement inférieure au milliwatt), largement accordables (plusieurs

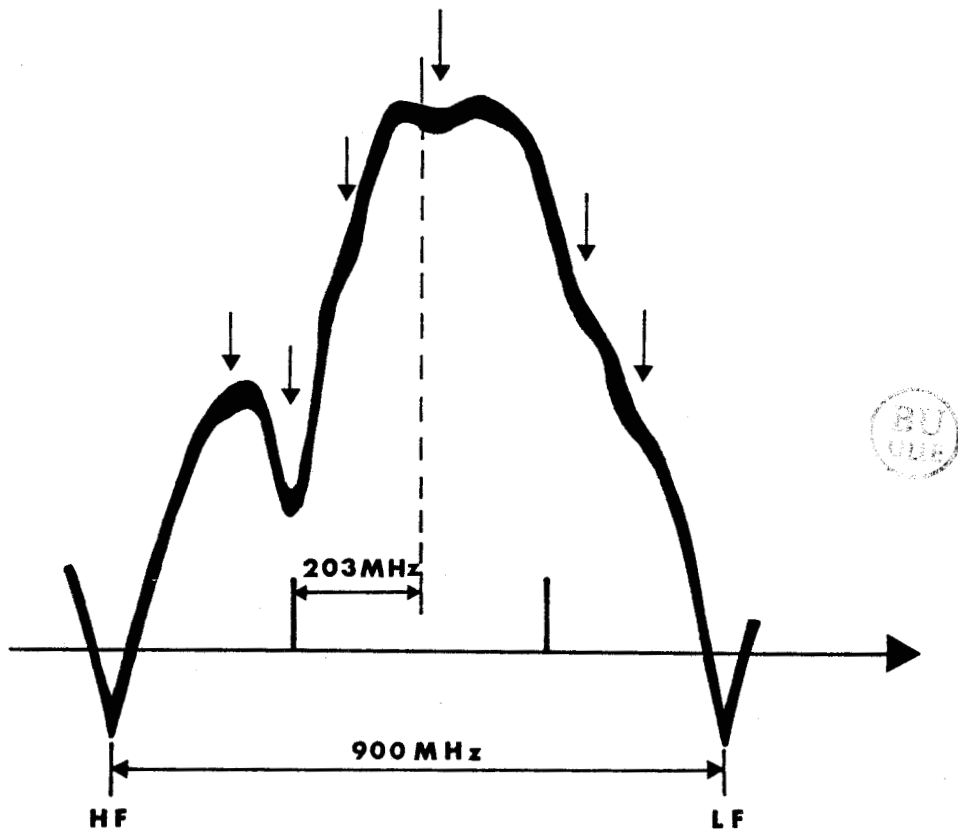


FIGURE III-4 : Observation de transitions d'absorption de l'éthylène (C_2H_4) en spectroscopie linéaire à l'aide d'un laser guide d'onde (article 4).

dizaines de cm^{-1} par diode). Nous avons contribué à la mise au point d'une méthode de mesure précise de leur fréquence d'émission (article 15). Elle repose sur la mesure de l'écart de fréquence avec une émission d'un laser à CO_2 de référence. Le mélange de type varactor de ces deux émissions avec un signal microonde ou radiofréquence est réalisé par un détecteur photovoltaïque HgCdTe rapide. Cette méthode permet une mesure absolue de la fréquence d'émission de la diode laser pour toute valeur de cette fréquence située entre deux émissions du laser à CO_2 et peut autoriser un asservissement de sa fréquence d'émission.

Cette technique a été appliquée à la mesure de la fréquence de transitions de CH_3F (article 6) et de OCS (75). Pour ces deux molécules, l'analyse des résultats (article 6) (75) repose sur l'exploitation de données d'origines variées : mesures infrarouges effectuées par diode laser, par spectroscopie à effet Stark, par spectroscopie de rotation, etc La figure III-5 montre la structure fine de la transition Q(12) de la bande ν_3 de CH_3F observée par diode laser au cours de l'étude reportée dans l'article 6.

III - 2 : SPECTROSCOPIE DE SATURATION

La spectroscopie linéaire nous a permis de définir les améliorations à apporter aux lasers pour que ceux-ci soient adaptés à la spectroscopie (sélection aisée des raies d'émission, stabilité en amplitude et en fréquence, mesure de la fréquence d'émission, etc...). A la suite de ces travaux, nous nous sommes orientés vers la spectroscopie de saturation afin d'obtenir une résolution subdoppler.

Deux voies différentes ont été abordées :

- L'utilisation d'une cellule d'absorption extérieure à la cavité laser.

Cette méthode est généralement utilisée en spectroscopie de saturation. Elle permet de découpler l'émetteur de l'absorbant et, de ce fait, d'optimiser aisément les conditions expérimentales (géométrie des faisceaux, puissance, polarisation).

Elle conduit donc à une très haute résolution potentielle (74). Nous rappellerons les résultats que nous avons obtenus par cette technique dans le paragraphe III-2-3-2.

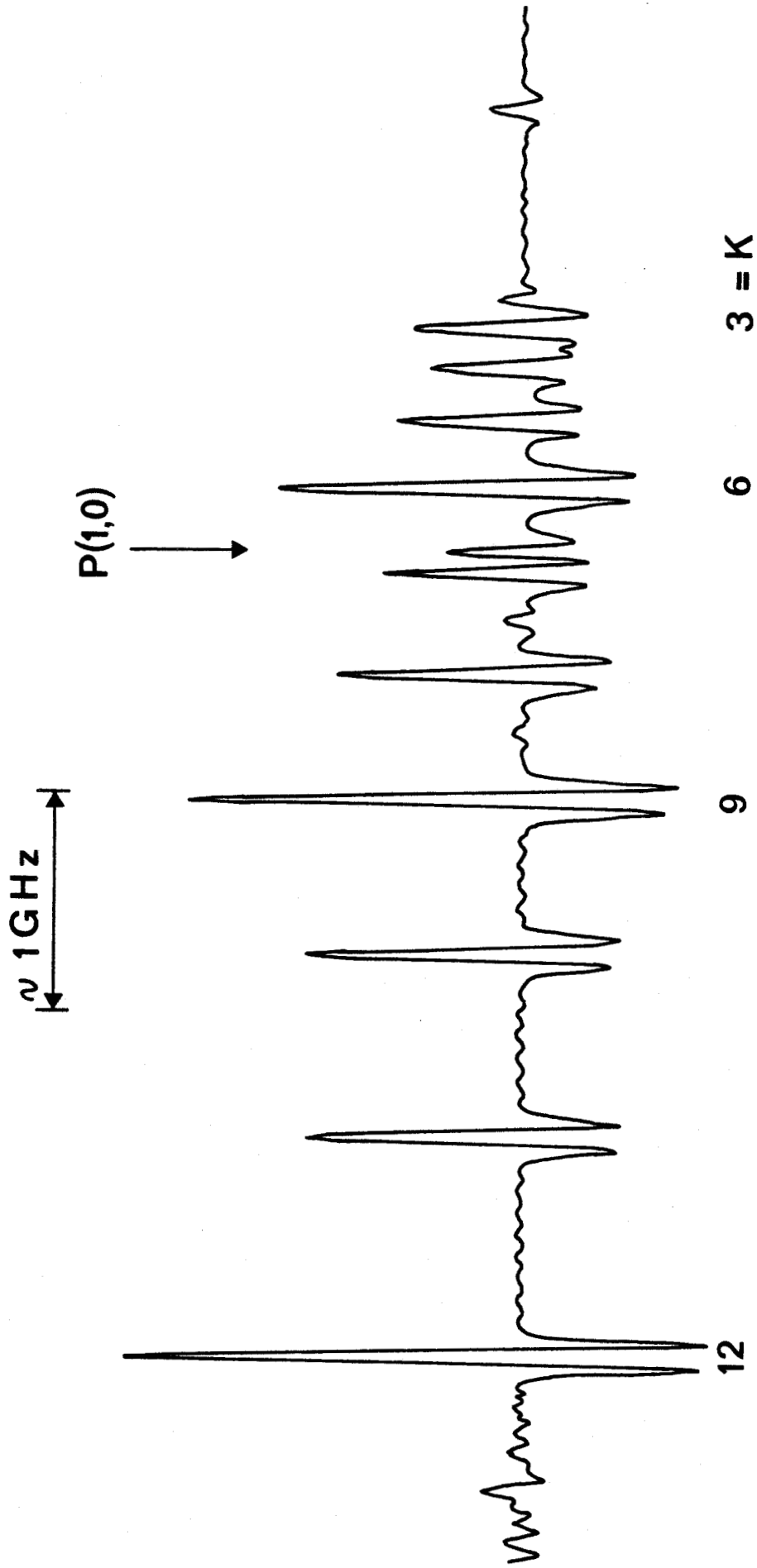


FIGURE III-5 : Partie du spectre de CH_3F observé à l'aide de diodes laser. Structure fine de la transition $Q(12)$ de la bande ν_3 .



- L'utilisation d'une cellule d'absorption à l'intérieur de la cavité laser.

Cette technique exploite l'onde stationnaire disponible dans la cavité du laser. Souvent utilisée pour réaliser des étalons secondaires de fréquence, elle est également utilisée en tant qu'outil spectroscopique (76, 78, 125). Elle présente l'avantage d'un montage expérimental simple, mais est tributaire des phénomènes liés à l'effet conjoint des milieux amplificateur et absorbant couplés par une onde commune.

Dans ce paragraphe, nous rappellerons le principe sur lequel repose la spectroscopie de saturation puis nous analyserons les différentes causes d'élargissement des résonances de saturation pour la géométrie la plus utilisée. Nous caractériserons ainsi les possibilités de résolution qu'offre le spectromètre. Ensuite nous aborderons les problèmes liés à l'asymétrie de ces raies ; en particulier, nous préciserons les conditions dans lesquelles cet effet peut être observé. Nous terminerons ce paragraphe par une présentation des résultats fournis par cette méthode.

III - 2 - 1 : RESONANCES DE SATURATION

L'existence des résonances de saturation est liée à la non-linéarité de l'interaction dipolaire électrique d'un milieu inhomogène avec deux ondes se propageant en sens inverse. Les effets non-linéaires sont importants lorsque le champ électrique E est tel que $\frac{\mu E}{\hbar} \geq \frac{1}{\tau}$, où E est l'amplitude du champ infrarouge, μ l'élément de matrice du moment dipolaire de la transition infrarouge considérée, τ le temps de relaxation des niveaux d'énergie et \hbar la constante de Planck.

Ces résonances de saturation peuvent être observées sur un milieu amplificateur (Lamb-dip) (79) ou sur un milieu absorbant (Lamb-dip d'absorption ou inverse) (80). Elles apparaissent respectivement comme des diminutions du coefficient d'amplification ou du coefficient d'absorption, et sont centrées sur la transition.

Le développement de la théorie des perturbations au troisième ordre en champ électrique permet de rendre compte de l'apparition des effets non-linéaires dans l'interaction d'un milieu inhomogène avec une onde plane

stationnaire. Ce traitement a été réalisé par Lamb dans le cadre de l'émission des lasers à gaz (79) mais s'étend également au cas d'un milieu absorbant. Cet auteur considère le milieu comme un ensemble de systèmes quantiques à deux niveaux animés de vitesses différentes et soumis à l'action d'une onde plane stationnaire. En utilisant le formalisme de la matrice densité, le développement de la théorie des perturbations à l'ordre trois en champ électrique donne pour la partie imaginaire de la susceptibilité :

$$x'' = x_1'' \left[1 - \frac{\tau X^2}{2\gamma} \left(1 + \frac{\gamma^2}{(\omega - \omega_0)^2 + \gamma^2} \right) \right]$$

x_1'' : partie imaginaire de la susceptibilité du milieu à l'ordre 1 de la théorie des perturbations (approximation linéaire).

$x = \frac{\mu E}{\hbar}$: pulsation de Rabi

$\tau = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\gamma_1} + \frac{1}{\gamma_2} \right)$: temps de relaxation longitudinal

γ_1 : taux de désexcitation du niveau (1)

γ_2 : taux de désexcitation du niveau (2)

γ : taux de relaxation transverse $\gamma = (\gamma_1 + \gamma_2) / 2$

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

Par rapport à l'approximation linéaire (x_1''), la relation précédente met en évidence autour du centre de la raie ($\omega \approx \omega_0$) une diminution d'absorption de forme Lorentzienne et de demi-largeur à mi-hauteur γ .

C'est cette diminution d'absorption autour du centre du profil Doppler qui est couramment appelée "Lamb dip". Depuis cette approche de Lamb de nombreuses extensions ont été faites :

- en allant jusqu'au cinquième ordre en champ électrique (81) ;
- en incluant les effets liés à la géométrie Gaussienne des faisceaux laser utilisés (82) (répartition transverse de champ, courbure de fronts d'onde) ;
- en tenant compte des collisions élastiques d'angle faible (83) ;
- en considérant la polarisation des faisceaux et la dégénérescence des niveaux d'énergie (84) ;
- en incluant l'effet de recul (85).

La méthode de perturbation n'est pas suffisante pour rendre compte correctement du phénomène de saturation en champ fort. Dans ce cas, la résolution des équations de la matrice densité peut être effectuée soit par la méthode des fractions continues pour des valeurs de champ arbitrairement grandes (86), soit dans le cadre de l'approximation des équations cinétiques (Rate Equation Approximation (REA)) pour des valeurs de champ modérées (86). Dans ce dernier cas, il est possible d'obtenir le signal d'absorption saturée sous une forme analytique, cependant relativement complexe (104).

Certains auteurs donnent les formes approchées suivantes pour l'amplitude A et la demi-largeur L de ce signal de saturation (89, p. 101).

$$A(G) = \frac{1}{\sqrt{1+G}} - \frac{1}{\sqrt{1+2G}} \quad \text{et} \quad L(G) = \sqrt{1+G}$$

où G est un paramètre caractérisant le degré de saturation : $G = \frac{\tau}{\gamma} x^2$. L'amplitude $A(G)$ correspond à la variation relative d'absorption résultant de la résonance de saturation et présente un maximum pour une valeur de G voisine de 1,4. L'expression de $L(G)$ nous permettra d'estimer l'influence de la saturation sur la largeur de raie.

III - 2 - 2 : SPECTROSCOPIE DE SATURATION INTRACAVITE

La saturation de l'absorbant intracavité donne naissance à des raies étroites détectées sur les profils d'émission du laser. Ces raies, qui correspondent à une diminution d'absorption, apparaissent donc comme une augmentation de la puissance émise par le laser.

La théorie du laser à gaz avec absorbant intracavité a été développée par une approche semi-classique dans le cadre de l'approximation REA. L'étude faite par Greenstein (60) relative au cas où les milieux absorbant et amplificateur sont inhomogènes met en évidence le rôle clef joué par le paramètre qui mesure la saturabilité relative de l'absorption par rapport au gain du laser. Les conditions optimales de détection de la résonance de saturation sont obtenues lorsque les deux milieux seaturent à des taux comparables. Le cas d'un milieu amplificateur homogène associé à un milieu absorbant inhomogène a été traité de manière similaire par Holt (40). L'étude des conditions optimales de détection de résonances de saturation est étendue au fonctionnement près du seuil d'émission du laser. Il apparaît alors qu'il est

intéressant d'optimiser le degré de saturation de l'absorbant ($G \sim 1,4$) pour une intensité de l'onde proche du seuil d'émission car, dans ce cas, on peut exploiter la sensibilité correspondante. L'intensité de l'onde est alors nettement inférieure à l'intensité de saturation du milieu amplificateur.

Ceci correspond à nos conditions expérimentales. En effet, par exemple, pour une pression typique de CH_3Br (10 mTorr), la condition $G \sim 1,4$ est réalisée avec une densité de puissance de l'ordre de 10 W/cm^2 . Cette valeur est environ cent fois plus faible que le paramètre de saturation I_S du milieu amplificateur ; elle est donc obtenue pour une valeur de gain très légèrement supérieure aux pertes p ($n = \frac{\alpha_0}{p} \sim 1,01$). La condition $n \sim 1$ qui permet de tirer parti de la proximité du seuil est donc remplie (§ II-2-2-1).

III - 2 - 2 - 1 : Résolution du spectromètre

La caractéristique essentielle du spectromètre est la résolution qu'il permet d'atteindre. Cette résolution dépend à la fois de la sensibilité et des effets secondaires qui viennent modifier la forme et la largeur de raie.

Dans notre cas, les principaux facteurs qui contribuent à la largeur des résonances sont la saturation, la pression, la modulation et les effets géométriques (diamètre fini du faisceau et courbure des fronts d'onde).

En ajustant la pression, la puissance et l'amplitude de modulation, il nous est possible de réduire la largeur des signaux, mais au détriment du rapport signal sur bruit. Cependant, les effets géométriques imposent une limite. En se fixant un rapport signal sur bruit minimal, nous pouvons comparer la résolution du spectromètre à la valeur limite imposée par les effets géométriques. Pour cela nous estimerons la contribution de ces effets.

La durée finie du temps d'interaction des molécules avec l'onde due à la dimension transverse du faisceau conduit à un élargissement des résonances de saturation. Cet effet peut être pris en compte, dans le calcul du terme d'absorption, en introduisant une modulation de l'amplitude de l'onde au cours de l'interaction. Dans le cas extrême où l'interaction onde - molécule est limitée par le temps de transit à travers le faisceau (régime de vol libre), nous pouvons écrire la demi-largeur homogène résultante sous

la forme suivante (87) :

$$\Delta \nu_{1/2} = \frac{1}{8} \frac{u}{w}$$

où u est la vitesse moléculaire la plus probable : $u = \sqrt{\frac{2kT}{M}}$ et w est le rayon du faisceau Gaussien à $1/e$ en champ.

Lorsque les surfaces d'onde ne sont pas planes, il est nécessaire d'introduire, dans le calcul du signal d'absorption, un terme prenant en compte la modulation de phase vue par la molécule traversant cette onde. Il apparaît alors une asymétrie de la résonance de saturation si les ondes aller et retour, bien qu'ayant des fronts d'onde confondus, ont des intensités différentes (82, 88). Par contre, lorsque les deux ondes aller et retour ont même intensité, l'effet de la courbure des fronts d'onde est équivalent à un effet Doppler résiduel (82) qui élargit la résonance de saturation. Il peut être pris en compte en introduisant, dans l'expression de la demi-largeur donnée précédemment, un rayon de faisceau effectif w_{eff} tel que (89, p. 15) :

$$w_{eff} = (w^{-2} + w_R^{-2})^{-1/2} \quad \text{avec } w_R = \frac{R\lambda}{\pi w}$$

où R est le rayon de courbure de l'onde.

Pour des études en très haute résolution, d'autres effets doivent être pris en considération tels que l'effet de recul et l'effet Doppler du second ordre, mais compte-tenu de la géométrie de l'onde, dans notre cas leur contribution est négligeable.

Les tableaux III-2 et III-3 regroupent les estimations des élargissements causés par effet géométrique (III-2) et par saturation (III-3). Les valeurs sont calculées en différents points situés le long du faisceau dans la cellule d'absorption la plus utilisée (articles 12, 13, 18).

Les résultats donnés dans le tableau III-2 concernent la molécule CH_3Br que nous avons étudiée par spectroscopie de saturation et la molécule de SF_6 . Les valeurs relatives à cette dernière molécule seront exploitées dans le paragraphe III-3-3.

L'amplitude moyenne du champ électrique infrarouge donnée dans le

Z en mm	0	b/2 = 65	2b = 260	Remarques
w en mm	w ₀ = 0.45	w ₀ √2 = 0.64	4w ₀ = 1.8	Supposant $\frac{w_0}{a} = 0,6$ où a est le rayon du guide d'onde
w _R en mm	∞	0.45	0.45	
Demi largeur à mi-hauteur en kHz	CH ₃ Br Transit	45	16	$\Delta\nu_{1/2} = \frac{1}{8} \frac{u}{w_0}$ (87) u(CH ₃ Br) = 229 m/s
	SF ₆	36	13	u(SF ₆) = 185 m/s
CH ₃ Br Courbure	0	45	45	$\Delta\nu_{1/2} = \frac{1}{8} \frac{u}{w_R}$ (89)
	CH ₃ Br Transit et Courbure	64	48	$\Delta\nu_{1/2} = \frac{1}{8} \frac{u}{\sqrt{w^2 + w_R^2}}$

TABLEAU III-2 : Contribution à l'élargissement des résonances par effet géométrique (temps de transit et courbure de fronts d'onde) en différents points de la cellule d'absorption repérés par leur abscisse Z dont l'origine est l'extrémité du guide d'onde.



Z(mm)	0	$b/2 = 65$	$2b = 260$
w(mm)	$w_0 = 0,45$	$w_0\sqrt{2} = 0,64$	$4w_0 = 1,8$
E(kV/m)	11	7,7	5,4
ν_R (MHz)	0,18	0,13	0,09



TABLEAU III-3 : Amplitude moyenne du champ électrique infrarouge E, en trois points particuliers le long de l'axe de la cellule pour une puissance de 0,1 watt. Fréquences de Rabi correspondant à ces champs pour un moment dipolaire de transition de 0,003 Debye (estimation faite pour le CH_3Br (98)). Ces fréquences représentent la contribution de l'effet de saturation à la demi largeur de raie exprimée en Megahertz.

tableau III-3 correspond au champ d'une onde plane dont la puissance à travers un disque de rayon w serait identique à celle du faisceau laser. Cette valeur est calculée en trois points le long de l'axe de la cellule et pour une puissance de 100 mW. Les fréquences de Rabi correspondantes sont déduites pour la molécule CH_3Br .

Compte tenu de la valeur du coefficient d'élargissement par pression du CH_3Br (26 MHz/Torr) (90), la contribution des collisions moléculaires à 10 mTorr est de 130 kHz pour la demi-largeur à mi-hauteur de la raie.

La molécule de CH_3Br a été étudiée en détail par spectroscopie de saturation intracavité (99). La plus faible demi-largeur de raie observée est de 175 kHz. A ce niveau de résolution, la contribution des effets géométriques (Tableau III-2) n'est pas prépondérante.

La résolution que nous obtenons est donc essentiellement limitée par l'élargissement par saturation, par pression et par modulation. Ces contributions à la largeur de raie ne peuvent être réduites sans entraîner une réduction du rapport signal sur bruit.

La largeur de raie imposée par effet géométrique n'est pas atteinte mais la plus faible largeur observée n'est que trois fois supérieure à cette limite.

III - 2 - 2 - 2 : Asymétrie des résonances de saturation

Différents effets peuvent donner lieu à l'observation d'une asymétrie du signal de saturation.

- Comme nous l'avons vu (§ III-2-2-1), la courbure des fronts d'onde conduit à l'observation de signaux non totalement symétriques lorsque les ondes aller et retour ont des intensités différentes (82, 88).

- Le terme de dispersion non linéaire de l'absorbant dépend de l'intensité locale de l'onde et présente une symétrie radiale qui conduit à un effet de focalisation ou de défocalisation de l'onde lorsqu'elle se propage dans le milieu absorbant. Cet effet de lentille occasionne des pertes optiques

dépendant de la fréquence et affecte de façon non symétrique la forme du signal de saturation (91-94). Ce terme de dispersion non linéaire modifie par ailleurs le taux d'accord de la cavité laser.

- En général, les transitions d'absorption ne sont pas centrées sur le profil d'émission. Le gain dépend alors de la fréquence, d'autant plus que l'on s'éloigne du centre de la raie d'émission et que l'on travaille près du seuil d'émission. Au cours d'un balayage de fréquence, la puissance et la proximité du seuil ne sont pas constantes. Ces effets sont de nature à induire une asymétrie sur le signal de saturation.

Les asymétries que nous observons présentent un caractère différent suivant que l'on est en présence d'une absorption faible ou forte.

- absorptions faibles (faible $\langle ||\mu|| \rangle$)

La molécule de CH_3Br remplit cette condition (voir tableau III-1). Les résonances de saturation observées sur cette molécule sont symétriques exceptées lorsqu'elles sont détectées très près du seuil d'émission du laser. Les enregistrements représentés sur les figures III-6 et III-7 montrent l'asymétrie occasionnée par la proximité du seuil d'émission sur les transitions $^{\text{P}}\text{P}(9,2)$ et $^{\text{P}}\text{Q}(45,3)$ du $\text{CH}_3^{79}\text{Br}$ observées respectivement avec les émissions 10P28 et 10P32. Ces deux raies sont situées respectivement en haute et basse fréquence par rapport au centre de la raie d'émission. Nous pouvons constater que le sens de l'asymétrie dépend du côté où se trouve le seuil d'émission. Cette asymétrie résulte donc probablement de l'effet direct de la variation de puissance en fonction de la fréquence d'émission. Cette variation modifie l'amplitude et la largeur de la raie, mais aussi la sensibilité avec laquelle cette raie est détectée.

- absorptions fortes (fort $\langle ||\mu|| \rangle$)

L'étude de molécule présentant des absorptions fortes est relative à la spectroscopie à deux photons à effet Doppler compensé ; néanmoins, les résonances de saturation de ces molécules sont aisément observables avec notre spectromètre. La figure III-8 montre une partie du spectre de SiF_4 obtenue avec l'émission 9P32. Compte tenu de la détection du signal faite à la fréquence triple de la fréquence de modulation, les résonances de saturation ont essentiellement des formes dispersives (totalement asymétriques). Pour ces molécules, le sens de l'asymétrie est le même quelles que soient les transitions.

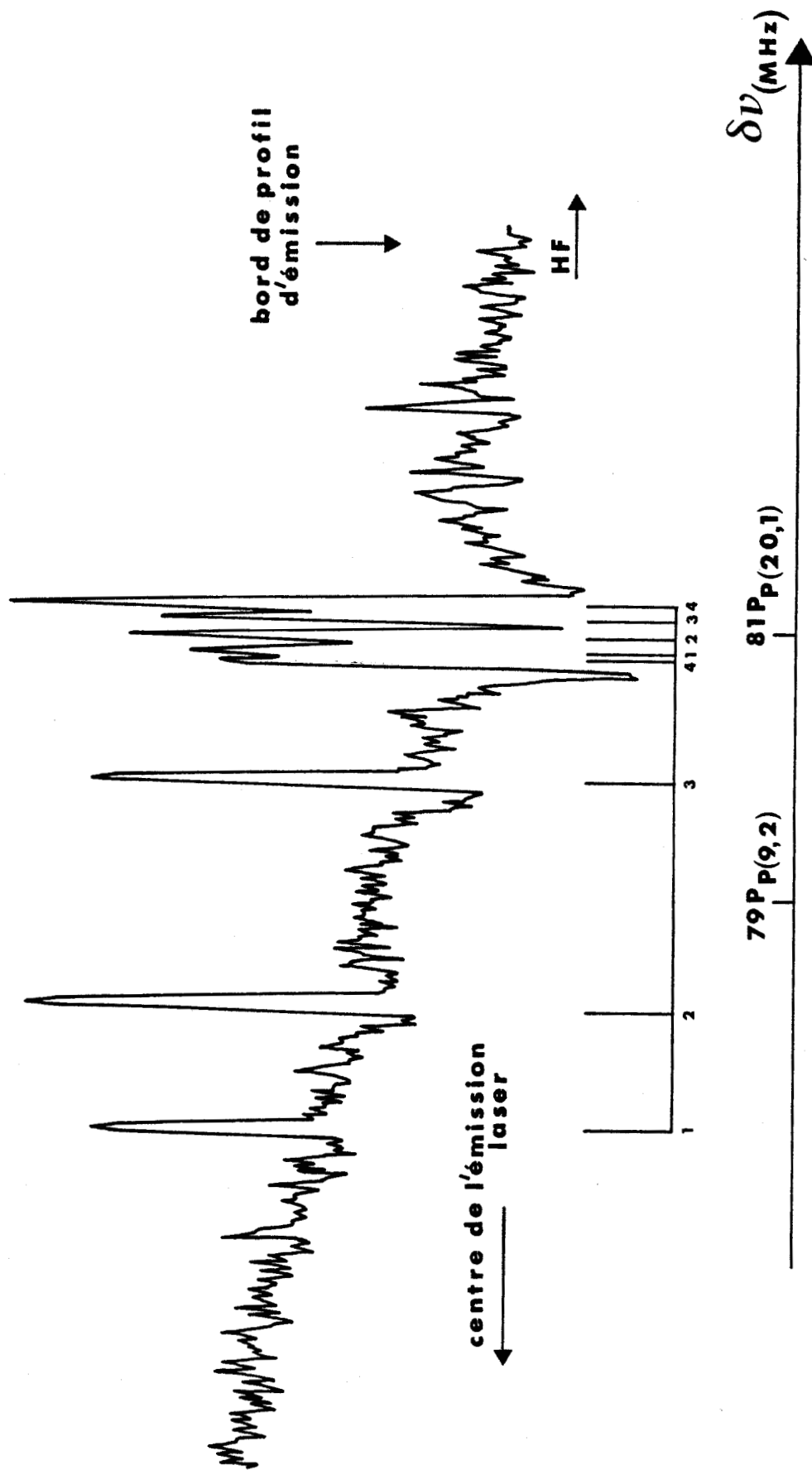


FIGURE III-6 : Spectre de saturation des transitions $P(9,2)$ du $CH_3^{79}Br$ et $P(20,1)$ du $CH_3^{81}Br$ observés près du seuil d'émission laser.

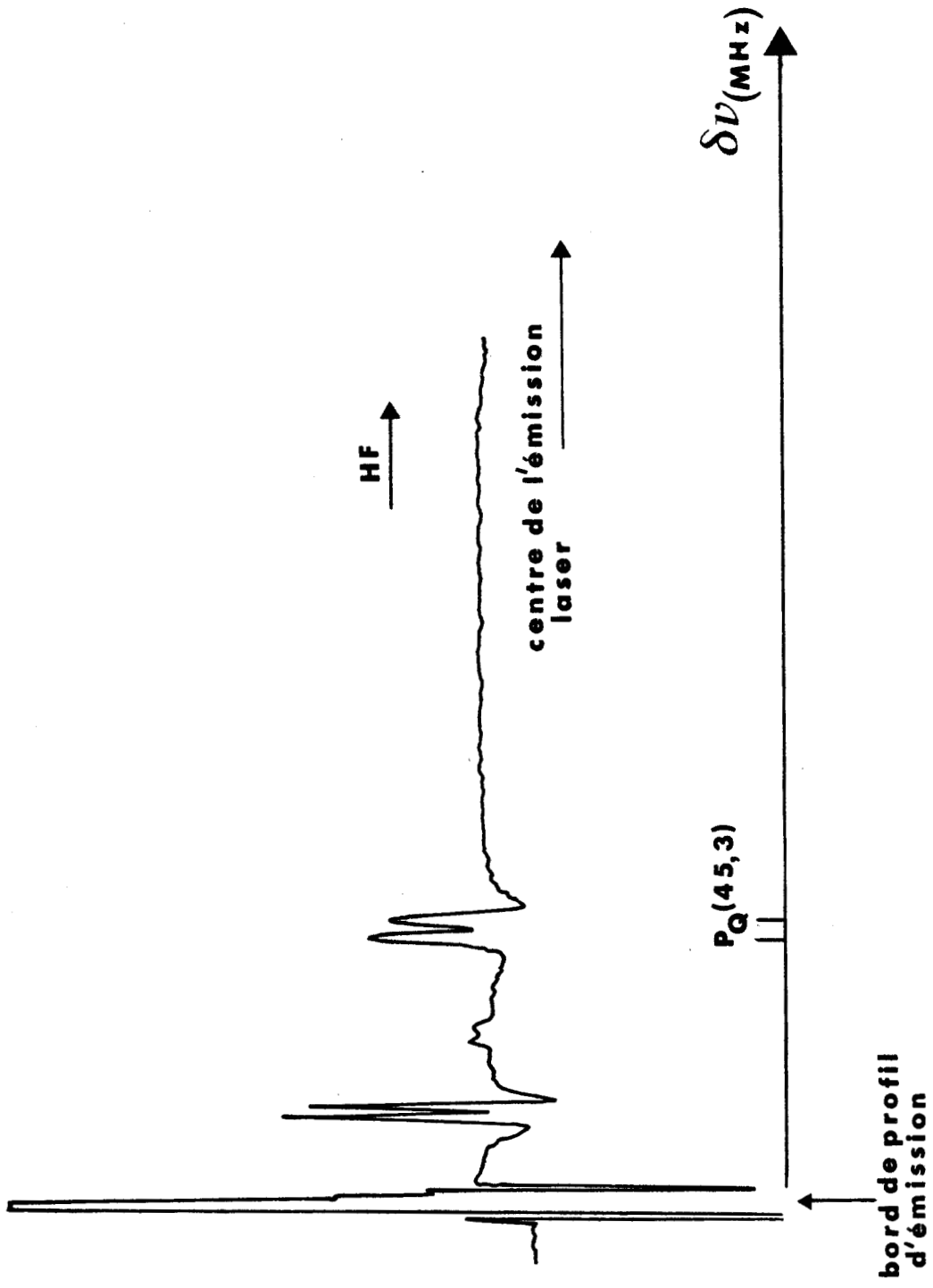


FIGURE III-7 : Spectre de saturation de la transition $P_Q(45,3)$ du $\text{CH}_3^{19}\text{Br}$ observé près du seuil d'émission laser.

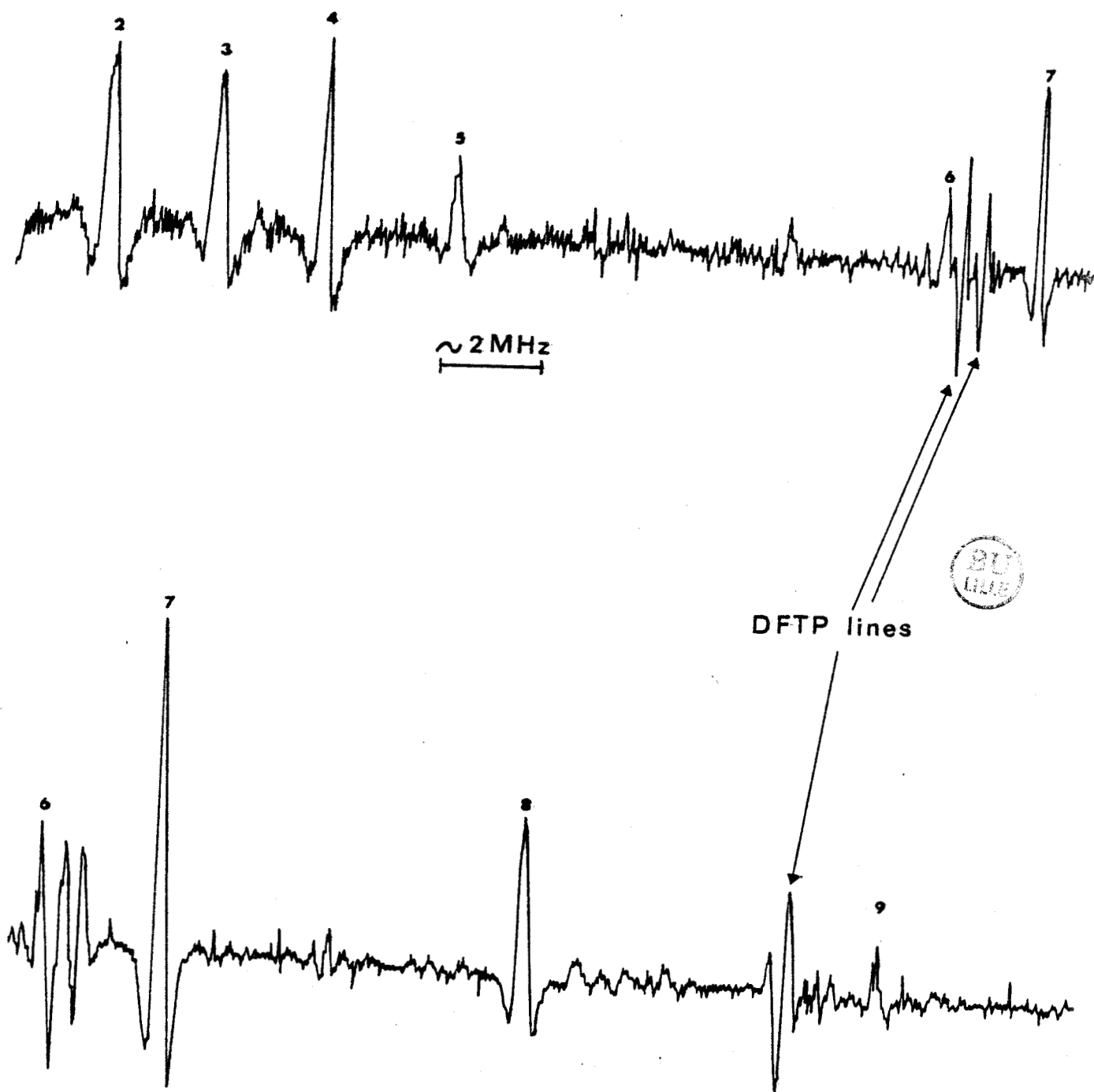


FIGURE III-8 : Spectre intracavité de SiF_4 obtenu avec l'émission 9P32 du laser à CO_2 . Les résonances de saturation sont numérotées. Compte tenu de la détection faite sur l'harmonique trois de la fréquence de modulation, leur forme est dispersive.

Contrairement au cas précédent, ce sens ne dépend pas de la position relative de la résonance par rapport à la fréquence centrale d'émission. Par contre, en modifiant le réglage du miroir situé à l'extrémité de la cellule, nous avons pu mettre en évidence le changement du sens de l'asymétrie des signaux. La figure III-9 montre une partie du spectre de saturation de SF₆ observée avec l'émission 10P12 du laser. Les enregistrements A et B correspondent à deux réglages optiques différents du miroir situé à l'extrémité de la cellule pour lesquels les résonances de saturation sont observées avec une forme dispersive de sens opposé.

Cette asymétrie a donc probablement pour origine la modification de la géométrie de l'onde dans la cavité, modification équivalente à une focalisation ou une défocalisation. Cet effet de lentille résulte de la dépendance radiale du terme de dispersion non linéaire. Il modifie l'efficacité du couplage onde libre - onde guidée qui fait maintenant intervenir à la fois la position du miroir d'extrémité et l'effet de l'absorbant dans la cellule.

On peut noter, sur la figure III-9, que la forme des transitions à deux photons sans effet Doppler (numérotées 3 et 4 sur les enregistrements) est indépendante du réglage optique. Dans les deux cas, cette forme correspond à un terme d'absorption.

III - 2 - 3 : RESULTATS SPECTROSCOPIQUES PAR SATURATION

III - 2 - 3 - 1 : Spectroscopie de saturation intracavité

Comme nous l'avons vu, les halogénures de méthyle présentent des bandes d'absorption peu intenses dans le domaine d'émission du laser à CO₂. Parmi ces molécules, le bromure de méthyle a la bande de vibration la mieux centrée sur les émissions intenses du laser à CO₂ (10P20). Nous avons pu observer, en spectroscopie linéaire, de nombreuses transitions grâce à la gamme d'accord du laser à CO₂ guide d'onde. Par contre, aucune étude par spectroscopie de saturation n'avait été entreprise auparavant sur la bande de vibration ν_6 de cette molécule.

Les études de double résonance infrarouge - microonde nous ont fourni pour cette molécule (98) :

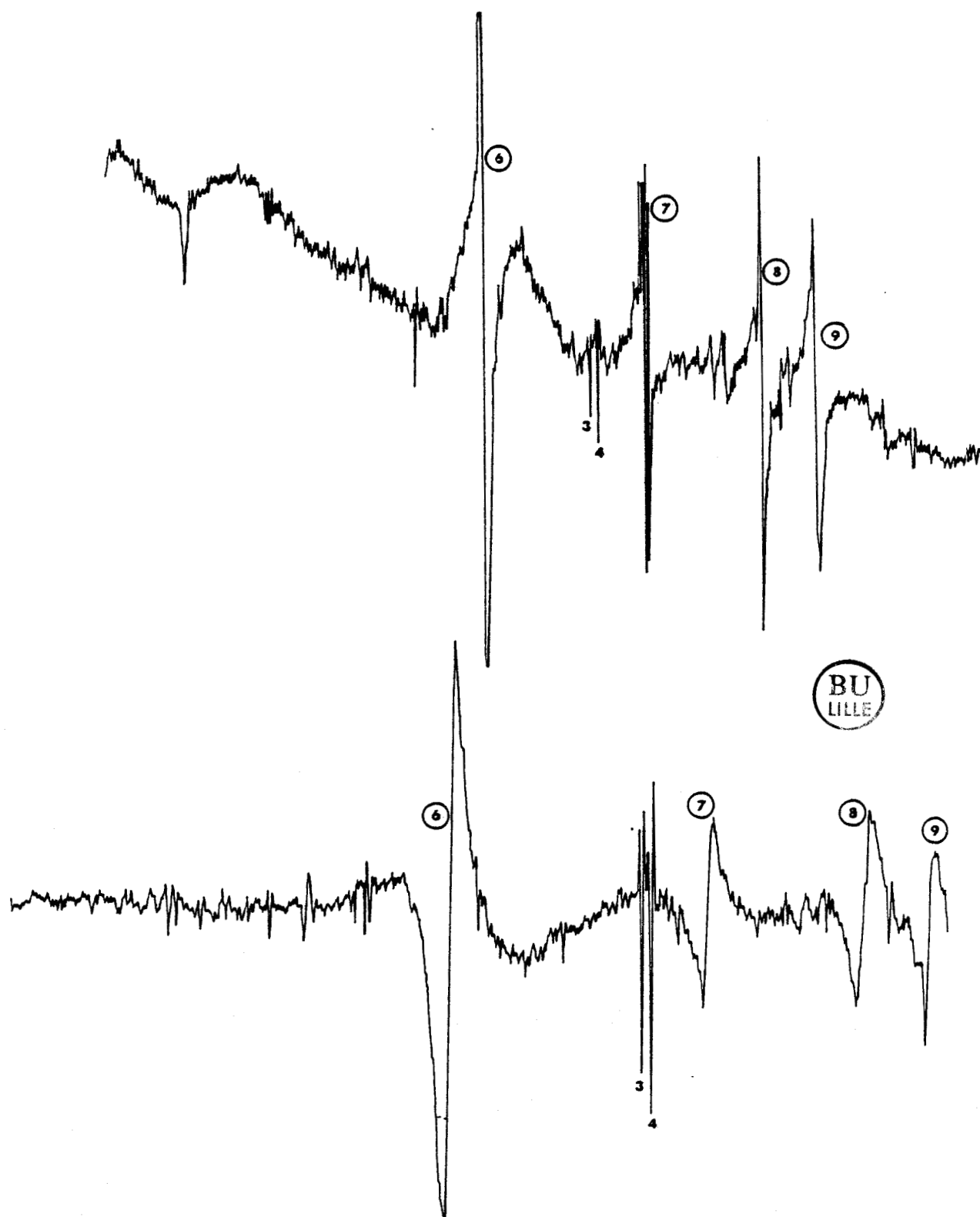


FIGURE III-9 : Spectres intracavité de SF_6 obtenu avec l'émission 10P12 pour deux réglages différents du miroir situé à l'extrémité de la cellule d'absorption. La détection est effectuée à une fréquence double de la modulation. Les résonances de saturation sont repérées par des chiffres cerclés et ont des formes dispersives dont le sens dépend du réglage optique de la cavité du laser.

Les résonances repérées par les chiffres 3 et 4 sont des transitions à deux photons à effet Doppler compensé.

- des résultats relatifs à la relaxation rotationnelle (article 7) ;
- des informations sur le spectre infrarouge (article 8) ;
- des analyses de spectres hyperfréquences (article 14) ;
- une détermination originale du signe de la constante de dédoublement de type 1 (article 9) ;
- la mise en évidence d'inversions de population lors du pompage par laser à CO_2 (98).

L'étude du spectre de cette molécule par spectroscopie de saturation constituait un complément très intéressant. Les résultats relatifs à cette molécule en spectroscopie de saturation sont détaillés dans l'article 12 et dans la référence (99).

Nous rappellerons seulement ici qu'une centaine de transitions ont été observées, et leurs fréquences mesurées. La résolution du spectromètre nous a permis, dans de nombreux cas, d'observer la structure hyperfine des transitions de rotation-vibration résultant de l'interaction quadripolaire du spin de l'atome de Brome avec le gradient de champ électrique. Cette structure constitue un élément d'identification des transitions puisqu'elle peut être calculée précisément grâce aux résultats obtenus par double résonance infrarouge-radiofréquence (100).

Pour l'analyse de ce spectre, nous avons inclu des informations provenant de domaines spectraux variés (microondes, millimétriques). Grâce à la diversité de ces données, il a été possible de déduire un ensemble très complet de paramètres moléculaires pour la bande de vibration ν_6 de chaque espèce isotopique. La principale conséquence de la résolution subdoppler et de la connaissance précise de la fréquence des émissions laser est la précision avec laquelle sont déterminés les paramètres accessibles uniquement par spectroscopie infrarouge (amélioration d'un facteur 10 à 100). Les autres paramètres moléculaires ayant un caractère essentiellement rotationnel avaient été déterminés précédemment par spectroscopie microonde (article 14) mais la présente analyse permet d'abaisser de manière significative les coefficients de corrélation entre ces paramètres.

Le spectre de saturation de CH_3Cl a également été observé et mesuré par la technique de spectroscopie de saturation intracavité. L'essentiel des résultats est regroupé dans le tableau III-4. Il apparaît facilement à l'examen de ce tableau, que le nombre d'informations infrarouges accessibles avec

Emission Laser	Ecart de fréquence en MHz par rapport à l'émission CO ₂	Fréquence absolue de la transition en MHz	Espèce Isotopique	Attribution
9P38	-65.92	30 861 831.58	37	R _P (13,3)
	-63.66	30 861 833.84		
9P30	112.70	31 101 604.88	35	R _Q (6,3)*
9P26	17.48	31 216 778.78		
	15.23	31 216 776.53		
	5.86	31 216 767.16		
	8.12	31 216 769.42		
9R12	-37.00	32 176 042.49	35	R _R (11,6)
	-34.65	32 176 044.84		
9R14	55.80	32 217 147.07	37	R _R (41,3)
9R16	91.72	32 257 395.06	35	R _Q (30,8)
9R38	-5	32 615 874	37	R _R (41,5)
10R14	103.53	29 137 839.64	35	P _Q (24,7)
	104.84	29 137 840.95		
10R18	-29.00	29 218 401.68	37	P _P (34,2)
10R24	97.57	29 333 958.72	37	P _P (30,2)

TABLEAU III-4 : Fréquences et attributions des transitions de CH₃³⁵Cl et CH₃³⁷Cl observées avec le spectromètre de saturation intracavité.

* Transition observée par d'autres auteurs avec un laser à onde libre (105).



le laser à CO_2 guide d'onde n'est pas suffisant pour entreprendre l'analyse de ce spectre. Ces mesures constituent une première approche et sont à l'origine d'une étude récente plus complète par spectroscopie de saturation où l'accord de fréquence est obtenu par effet Stark (101, 107).

L'étude infrarouge subdoppler de CH_3I par laser à CO_2 a été réalisée par Arimondo et Glorieux (77). L'accord de fréquence était obtenu par l'absorption simultanée d'un photon infrarouge et d'un photon radiofréquence. Nous n'avons donc pas repris cette étude ; néanmoins, de nombreuses transitions de la bande ν_6 ont été observées. A titre d'exemple, la figure III-10 représente la structure hyperfine de la transition $R(15,5)$ de la bande ν_6 observée avec l'émission 10P32 du laser.

Nous avons récemment entrepris l'étude par spectroscopie de saturation intracavité du dérivé complètement deutéré de l'iodure de méthyle (CD_3I). Cette molécule possède trois niveaux de vibrations proches (ν_2 : 951 cm^{-1} ; ν_5 : 1049 cm^{-1} et $2\nu_3$: $2 \times 501 \text{ cm}^{-1}$) qui sont en résonance. Les bandes infrarouges correspondantes sont accessibles avec le laser à CO_2 . Les premières observations révèlent des spectres de saturation assez denses comme en témoigne la figure III-11. Celle-ci représente une partie du spectre fourni par l'émission 10P16 du laser.

III - 2 - 3 - 2 : Spectroscopie de saturation extracavité

Après les études en spectroscopie linéaire de l'éthylène (article 14), il s'est avéré souhaitable d'augmenter la résolution des spectres et d'accroître la précision des mesures. Nous avons alors eu recours à la spectroscopie de saturation à l'extérieur de la cavité du laser (article 5) car les bandes d'absorption concernées sont relativement intenses. Indépendamment de l'intérêt direct de ces spectres pour l'analyse des bandes de vibration concernées, les mesures de fréquence des transitions de l'éthylène ont permis d'améliorer l'étalonnage des spectres par transformée de Fourier obtenus par L. Henry avant la mise sous vide de cet appareil (95).

La mise au point du spectromètre de saturation a été faite avec la molécule de SF_6 . Elle avait essentiellement pour but d'optimiser les réglages optiques et de contrôler la qualité des mesures de fréquence en les comparant

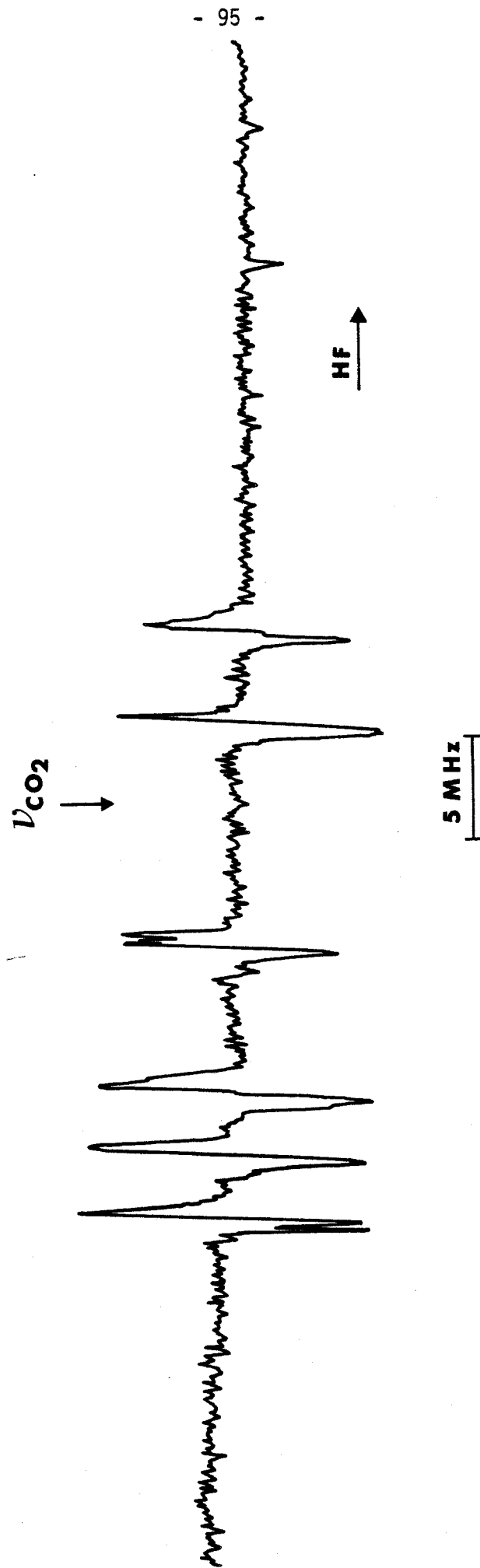


FIGURE III-10 : Spectre de saturation de la transition $R(15,5)$ de la bande ν_6 de CH_3I observé avec l'émission 10P32 du laser à CO_2 .



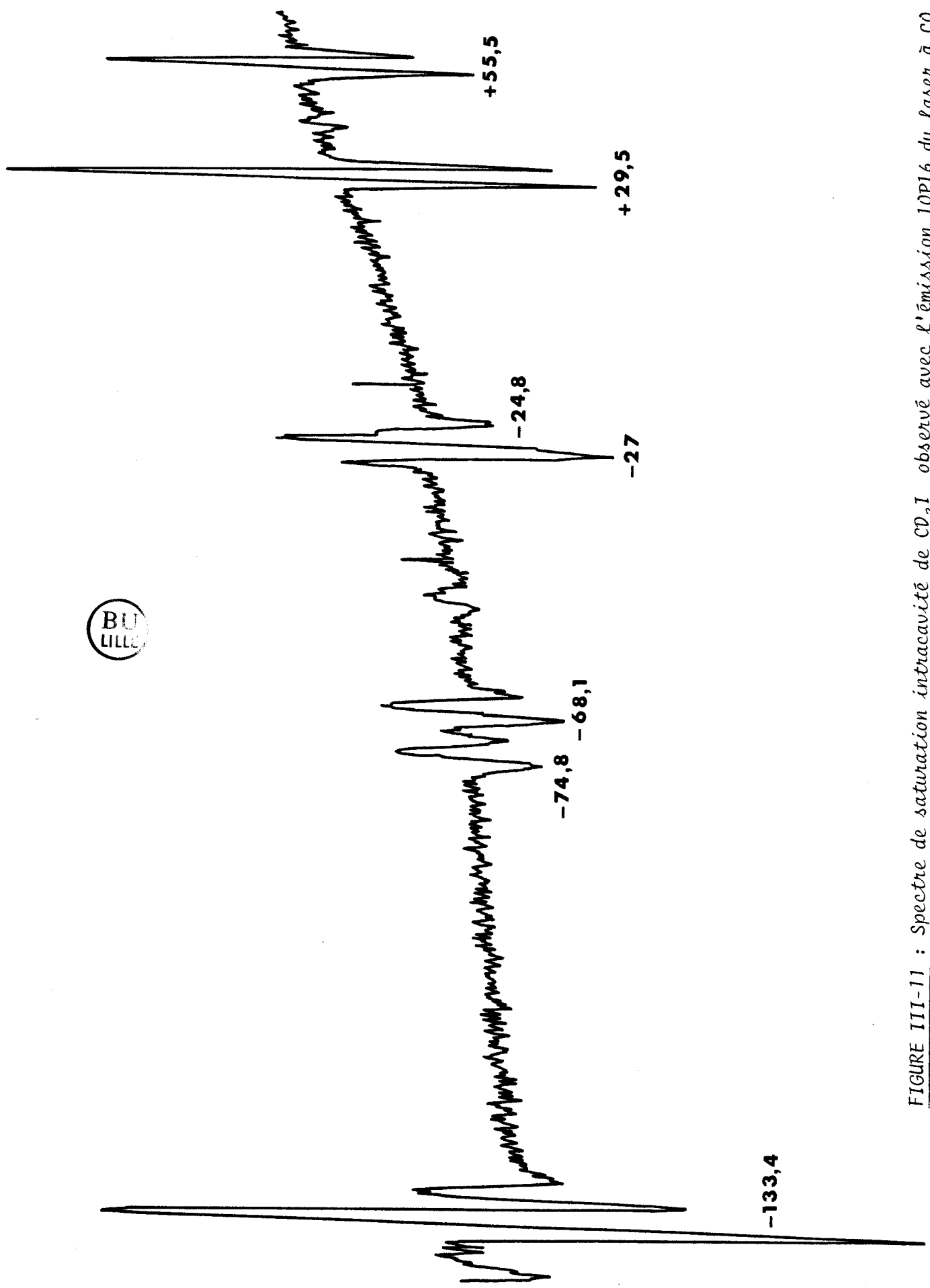


FIGURE III-11 : Spectre de saturation intracavité de CD_3I observé avec l'émission $10P_{16}$ du laser à CO_2 .

avec des mesures de fréquence très précises (96). La figure III-12 montre le spectre de saturation de SF_6 obtenu avec l'émission 10P16 du laser à CO_2 au moyen du spectromètre.

Pour clore ce paragraphe relatif à la spectroscopie extracavité et pour illustrer les possibilités de résolution dans le cas de spectres denses la figure III-13 montre le spectre du trioxane (H_2CO)₃ observé avec l'émission 10R20. La forte densité de ce spectre permet de mieux comprendre les possibilités d'obtention d'émissions submillimétriques nombreuses lors du pompage par laser à CO_2 guide d'onde (97).

Écarts de fréquence donnés en MHz par rapport à la transition ν_3 , Q(38)E° située à - 7,25 MHz par rapport à la fréquence centrale d'émission du CO₂ (96).

BU
LILLE

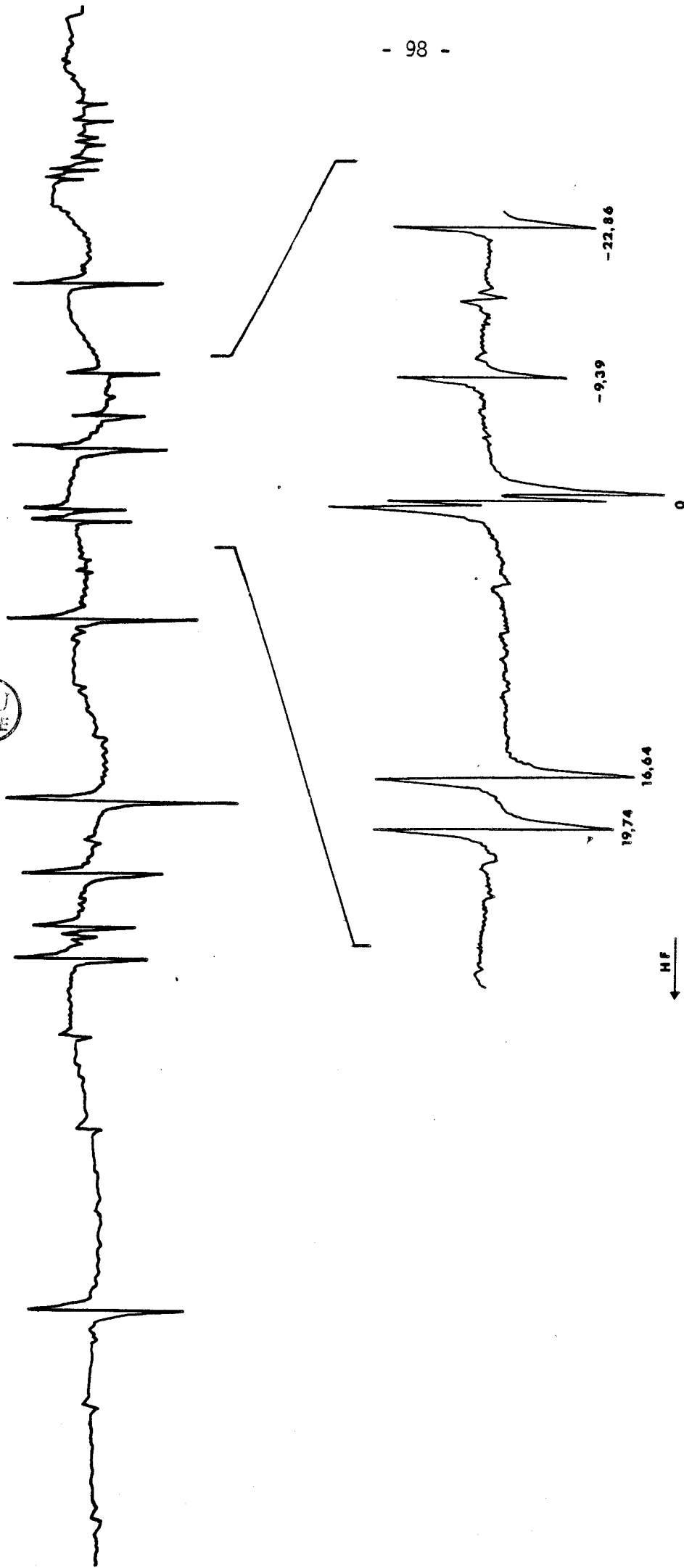


FIGURE III-12-: Spectre de saturation de SF₆ obtenu à l'extérieur de la cavité laser avec l'émission 10P16 du laser à CO₂ guide d'onde.

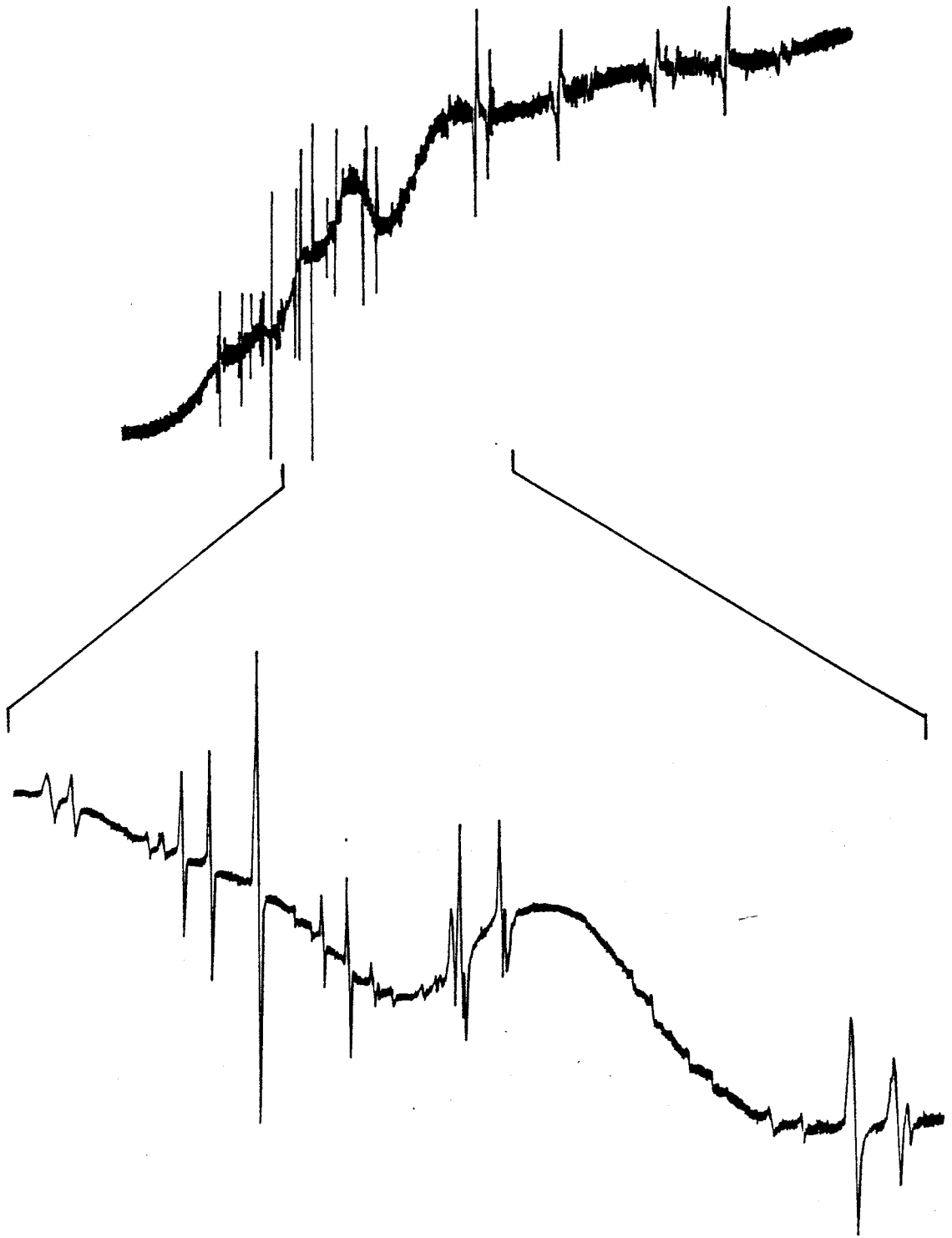


FIGURE III-13 : Spectre de saturation du trioxane (H_2CO_3) obtenu à l'extérieur de la cavité laser avec l'émission 10R20 du laser à CO_2 guide d'onde.

III - 3 : SPECTROSCOPIE A DEUX PHOTONS SANS EFFET DOPPLER

III - 3 - 1 : RAPPELS THEORIQUES

III - 3 - 1 - 1 : Principe

La disposition des niveaux d'énergie f et e entre lesquels s'effectue une transition à deux photons est représentée sur la figure III-14. Les deux photons sont absorbés simultanément et peuvent appartenir à deux ondes différentes caractérisées par leur fréquence angulaire ω_1 et ω_2 et leur vecteur d'onde \vec{k}_1 et \vec{k}_2 . Pour que la transition entre les deux niveaux f et e ait lieu, il est nécessaire que la somme des fréquences des deux ondes vues par la molécule soit égal à l'écart d'énergie entre ces niveaux. En négligeant l'effet Doppler du second ordre, cette condition de résonance peut s'écrire :

$$(\omega_1 + \vec{k}_1 \vec{v}) + (\omega_2 + \vec{k}_2 \vec{v}) = \omega_{fe}$$

où \vec{v} est la vitesse de la molécule.

Cette relation mise sous la forme :

$$(\omega_1 + \omega_2) + (\vec{k}_1 + \vec{k}_2) \vec{v} = \omega_{fe}$$

montre que la condition de résonance peut être satisfaite quelque soit la vitesse de la molécule à condition que l'égalité $\vec{k}_1 = -\vec{k}_2$ soit vérifiée. Pour cela, les deux ondes doivent se propager dans une même direction, mais en sens opposé et avoir même fréquence.

Si les deux ondes ont des fréquences différentes mais des directions de propagation parfaitement opposées, il subsiste un effet Doppler résiduel. La relation de résonance :

$$\omega_1 + \omega_2 \pm \Delta k V_x = \omega_{fe}$$

où $\Delta k = |\vec{k}_1 - \vec{k}_2| = \frac{\omega_1 - \omega_2}{c}$ et où V_x est la projection de la vitesse sur la direction commune de propagation montre que l'effet Doppler est multiplié par un facteur $\frac{\omega_1 - \omega_2}{\omega_1 + \omega_2}$.

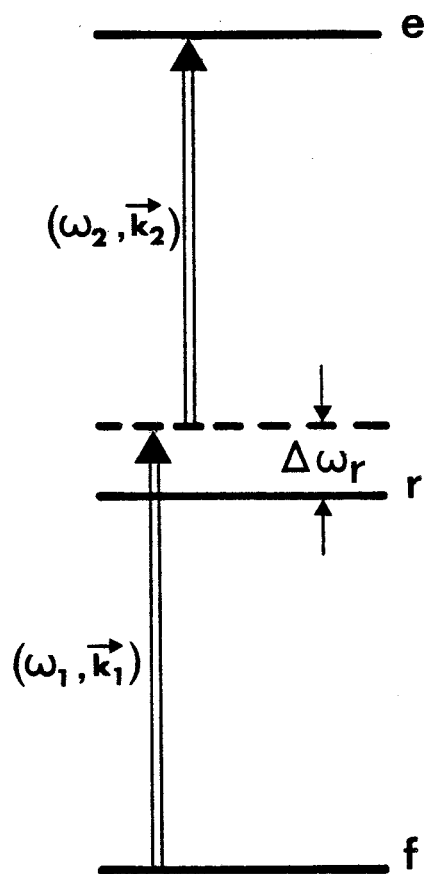


FIGURE III-14 : Disposition des niveaux d'énergie intervenant dans une absorption à deux photons appartenant à deux ondes de fréquence angulaire ω_1 et ω_2 .

De même, si les deux ondes ont même fréquence mais si leurs directions de propagation font un angle θ qui n'est plus égal à π , l'effet Doppler n'est que quasi compensé ; il est alors multiplié par le facteur $\sqrt{\frac{1}{2}(1+\cos\theta)}$.

III - 3 - 1 - 2 : Probabilité de transition

Dans un processus d'absorption à deux photons, trois probabilités de transition par unité de temps doivent être distinguées (108). Pour les expliciter, nous considérerons la molécule comme un système à trois niveaux d'énergie (figure III-14) et nous admettrons les hypothèses suivantes :

- les deux ondes aller et retour ont même fréquence, même intensité et même polarisation ;
- l'écart à la résonance $\Delta\omega_r = |\omega - \omega_{fr}|$ est très grand devant la largeur Doppler kV_x ;
- on ne tient compte ni de l'effet Doppler du second ordre, ni de la dégénérescence des niveaux ;
- l'écart de fréquence à la résonance exacte $\delta\omega = 2\omega - \omega_{fe}$ reste petit et peut s'annuler.

L'application de la théorie des perturbations dépendant du temps au second ordre permet d'obtenir la probabilité de transition de l'état f vers l'état e sous la forme (108, 109) :

$$P_{f \rightarrow e} = \frac{(P/S)^2}{2\hbar^4 \epsilon_0^2 c^2} \left| \sum_r \frac{\langle e | \vec{\mu} \cdot \vec{e} | r \rangle \langle e | \vec{\mu} \cdot \vec{e} | f \rangle}{\Delta\omega_r} \right|^2 \left[\frac{4\Gamma}{(\delta\omega)^2 + \Gamma^2} + \frac{\Gamma}{(\delta\omega - 2kV_x)^2 + \Gamma^2} + \frac{\Gamma}{(\delta\omega + 2kV_x)^2 + \Gamma^2} \right]$$

avec

- $\vec{\mu}$: opérateur vectoriel moment dipolaire de la molécule
- \vec{e} : vecteur unitaire de polarisation commun aux deux ondes
- P/S : densité de puissance par unité de surface de l'onde
- $\delta\omega$: écart de fréquence à la résonance exacte ($\delta\omega = 2\omega - \omega_{fe}$)
- Γ : taux de relaxation supposé identique pour les niveaux f et e .

Le premier terme de cette expression est indépendant de la vitesse de la molécule. Il représente la probabilité de transition lorsque l'effet Doppler est compensé par absorption d'un photon de chaque onde. C'est une fonction Lorentzienne dont la demi-largeur à mi-hauteur est la largeur homogène. Les deuxième et troisième termes dépendent de la vitesse moléculaire. Il correspondent à l'absorption de deux photons d'une même onde.

On retrouve dans l'expression de la probabilité de transition à deux photons deux caractéristiques essentielles de ce type de transition :

- L'observation de transitions à deux photons est favorisée par l'utilisation de sources de forte puissance car la densité de puissance intervient au carré dans l'expression de la probabilité de transition.

- Compte tenu du terme $(\Delta\omega_r)^2$ au dénominateur de l'expression $P_{f \rightarrow e}$, l'existence d'au moins un niveau relais r à mi-distance entre l'état fondamental f et excité e favorise notablement la probabilité de transition. Ce niveau doit être accessible par des transitions respectant les règles de sélection de type dipolaire à partir des niveaux e et f .

III - 3 - 1 - 3 : Profil d'absorption

Le profil d'absorption $\mathcal{P}(\delta\omega)$ s'obtient en intégrant sur les vitesses moléculaires la probabilité $P_{f \rightarrow e}$, soit :

$$\mathcal{P}(\delta\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} dv_x P_{f \rightarrow e}(v_x) f(v_x)$$

où $f(v_x)$ représente la distribution Maxwellienne de vitesse

$$f(v_x) = \frac{1}{u\sqrt{\pi}} \exp(-v_x^2/u^2) \quad \text{avec} \quad u^2 = \frac{2kT}{M}$$

En supposant que la largeur Doppler est grande devant la largeur homogène ($ku > \Gamma$), le profil d'absorption se met sous la forme (108) :

$$\mathcal{P}_{(\delta\omega)} = \frac{(P/S)^2}{h^4 \epsilon_0^2 c^2} \left| \sum_r \frac{\langle e | \vec{\mu} \vec{e} | r \rangle \langle r | \vec{\mu} \vec{e} | f \rangle}{\Delta\omega_r} \right|^2 \times \left[\frac{2\Gamma}{(\delta\omega)^2 + \Gamma^2} + \frac{\sqrt{\pi}}{2ku} e^{-\left(\frac{\delta\omega}{2ku}\right)^2} \right]$$

Ce profil est représenté sur la figure III-15. C'est la superposition d'un profil Lorentzien central dont la demi largeur à mi-hauteur est égale à Γ et d'un profil Gaussien de faible amplitude dont la largeur à mi-hauteur est égale à la largeur Doppler.

Pour tenir compte de la géométrie des ondes (dont les fronts seront supposés confondus) sur la forme du profil d'absorption, il faut introduire la variation de l'amplitude et de la phase du champ infrarouge vu par la molécule au cours de son vol à travers le faisceau (109, 111) En effectuant la moyenne du signal sur la distribution des trajectoires, on obtient le profil d'absorption sous la forme (109, 110).

$$\mathcal{P}_{(\omega)} \sim \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\Gamma}{(\Omega - \omega_{fe})^2 + \Gamma^2} \exp \left\{ -\frac{|\Omega - 2\omega|}{\delta} \right\} d\Omega$$

où $\delta = u/w$ avec w rayon à $1/e$ en champ du faisceau supposé Gaussien.

Ce profil est la convolution d'une fonction Lorentzienne de largeur 2Γ qui caractérise l'élargissement par collision moléculaire avec une fonction exponentielle de largeur $2\delta \ln 2$ qui caractérise la durée d'interaction de la molécule traversant le faisceau. Ce profil est symétrique et évolue avec le rapport Γ/δ entre la forme de Lorentz en régime collisionnel prédominant ($\Gamma \gg \delta$) et la forme exponentielle en régime de vol libre ($\delta \gg \Gamma$). La demi-largeur à mi-hauteur de ce profil varie alors de 2Γ à $2\delta \ln 2$.

Lorsque les surfaces d'onde des deux rayonnements sont parfaitement adaptées, ce qui supposé ici, la courbure de ces surfaces ne conduit pas à un élargissement de la résonance, contrairement à ce qui se passe en spectroscopie

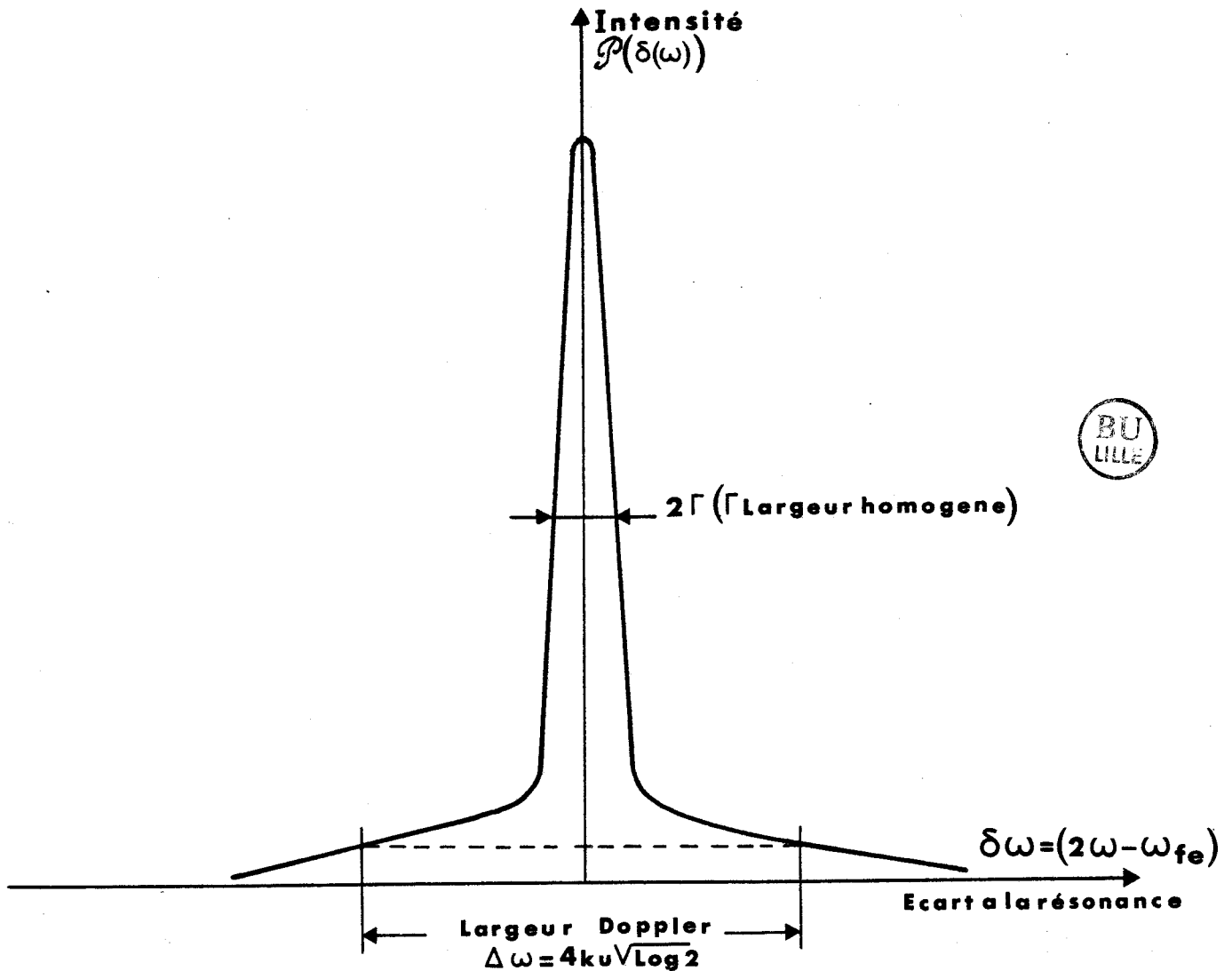


FIGURE III-15 : Profil d'absorption d'une transition à deux photons appartenant à deux ondes progressives de même fréquence se propageant en sens contraire.

de saturation. En effet l'absorption des deux photons est simultanée puisque le niveau relais r est hors résonance ($\Delta\omega_r \gg \Gamma$) (89, p. 47).

La résolution limite théorique lorsque les molécules sont en régime de vol libre à travers le faisceau est estimée dans le tableau III-2 pour différents points le long du parcours d'absorption. Les valeurs portées dans ce tableau sont relatives au spectre à la fréquence 2ω .

Le déplacement des niveaux d'énergie causé par le champ laser (effet Stark dynamique (power shift)) est un effet qui intervient en spectroscopie à plusieurs photons. Il résulte du caractère non résonant du champ avec des transitions connectant ces niveaux (figure III-14) (108, 126). Dans le cadre d'expériences de double résonance infrarouge-microonde sur NH_3 , nous avons contribué à la mise en évidence de cet effet dans le domaine infrarouge (129).

En spectroscopie à deux photons, si l'on suppose que le niveau r est le seul qui contribue à cet effet, le déplacement d'énergie des niveaux f et e de la transition peut être écrit sous la forme :

$$\delta E_f = \frac{P}{\epsilon_0 \hbar^2 S c} \frac{|\langle f | \vec{u} \vec{e} | r \rangle|^2}{\Delta\omega_r}$$

$$\delta E_e = \frac{P}{\epsilon_0 \hbar^2 S c} \frac{|\langle e | \vec{u} \vec{e} | r \rangle|^2}{\Delta\omega_r}$$

Ce déplacement lève la dégénérescence M et la transition se sépare alors en plusieurs composantes connectant ces différents sous-niveaux M . A cause de la différence d'intensité et de la fréquence de ces composantes, de façon générale, la transition est élargie et devient asymétrique.

III - 3 - 2 : ETUDES ANTERIEURES EN INFRAROUGE

La spectroscopie à deux photons à effet Doppler compensé a surtout été développée dans le domaine visible car c'est dans ce domaine que l'on dispose à la fois de sources de forte puissance et largement accordables dont la pureté spectrale est compatible avec la résolution subdoppler recherchée. L'extension au domaine infrarouge (112) de cette méthode de spectroscopie

a cependant été effectuée peu après la première mise en évidence expérimentale dans le domaine visible (113, 114). Cette extension de la spectroscopie à deux photons vers le domaine infrarouge n'est pas sans poser de problèmes. Les principales difficultés sont les suivantes :

- Le processus à deux photons n'est généralement pas détectable en fluorescence car, en spectroscopie infrarouge, la relaxation collisionnelle l'emporte largement sur la relaxation radiative.

- Il n'existe pas, dans ce domaine, de sources qui soient à la fois de forte puissance et largement accordables. Les diodes lasers émettent une puissance faible et les lasers à CO_2 à onde libre n'offrent qu'une gamme d'accord très réduite. Ce compromis puissance-gamme d'accord est partiellement résolu grâce à l'utilisation des lasers à CO_2 guide d'onde, notamment lorsque l'absorption s'effectue à l'intérieur de la cavité laser.

- Les données spectroscopiques concernant les niveaux vibrationnels excités sont insuffisantes. C'est une conséquence de la faible intensité des bandes chaudes dont l'étude permet de connaître ces niveaux. Cependant, si la prédiction des spectres à deux photons s'avère délicate par ce manque de données, l'intérêt de l'étude de ces spectres n'en est que plus grand.

- Les moments dipolaires des transitions infrarouges sont relativement faibles. Il faut donc se limiter aux molécules possédant de fortes valeurs de forces d'oscillateur et pouvant offrir de faibles écarts d'énergie à la résonance $\hbar\Delta\omega_r$ avec le niveau relais.

Les premières observations de transitions à deux photons à effet Doppler quasi-compensé ont été faites dans le domaine infrarouge par Bichel et coll (112) à l'aide de deux lasers à CO_2 à onde libre sur les molécules de CH_3F et NH_3 . Dans ce cas, l'accord en fréquence entre la somme des fréquences des deux lasers et la transition à deux photons est obtenu par effet Stark. Afin de minimiser l'écart d'énergie $\hbar\Delta\omega_r$ avec le niveau relais, deux émissions laser différentes sont utilisées. Ceci permet d'accroître la probabilité de transition, mais interdit une compensation totale de l'effet Doppler. Cette expérience a fourni de nombreuses informations sur l'identification des niveaux concernés, sur les valeurs des moments dipolaires de transition et aussi sur le coefficient d'élargissement et le décalage de fréquence par pression. Elle n'a cependant pu être entreprise que sur un nombre restreint de transitions

et la meilleure résolution obtenue était de l'ordre de 1 MHz.

La molécule d'ammoniac a été l'objet d'autres études par spectroscopie à deux photons. Une de ces études reprend le schéma expérimental précédent, mais la détection du signal est obtenue par effet optoacoustique dans la cellule Stark (115). Six transitions peuvent être observées mais avec une résolution assez moyenne (que l'on peut estimer à une valeur comprise entre 5 et 10 MHz).

Une approche différente fut faite par Guccione-Gush et coll. (116). Elle consiste à remplacer un des deux lasers CO_2 à onde libre par une diode laser. L'accord de fréquence réalisé précédemment par effet Stark est maintenant fourni par cette diode. Dans cette expérience, l'effet Doppler n'est pas totalement compensé car l'accord de fréquence n'est réalisé que sur un seul des deux rayonnements ($\omega_1 \neq \omega_2$) et les deux faisceaux aller et retour sont légèrement désalignés.

Le tableau III-5 résume les expériences que nous venons de citer. Il précise pour chacune d'elles la molécule étudiée, le nombre de transitions observées, la résolution spectrale, et la manière de réaliser l'accord de fréquence. De ces études antérieures, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

- Le nombre de transitions qui ont été observées est restreint. En aucun cas, il ne permet d'entreprendre une étude de la bande de vibration.

- La résolution spectrale paraît limitée si on la compare à celle que peut fournir la spectroscopie de saturation.

- L'utilisation de deux sources de fréquences différentes permet de minimiser l'écart à la résonance avec le niveau relais mais interdit une parfaite compensation de l'effet Doppler. Si le désalignement des deux faisceaux se propageant dans la cellule d'absorption fournit un découplage aisé entre les deux sources laser, il contribue par contre à limiter la résolution.

Afin de permettre une comparaison aisée avec nos résultats expérimentaux, nous avons également reporté ceux-ci dans le tableau III-5 ; la description de ces résultats fait l'objet du paragraphe suivant.

Molécule	Nombre de transitions observées	Résolution spectrale	Accord de fréquence	Ecart à la résonance maximal (GHz)	Référence
CH ₃ F	7	1 MHz	deux lasers classiques à CO ₂ , plus effet Stark	7,5	112
NH ₃	1	"	" "	5	
	4	10 MHz	une diode laser et un laser à CO ₂	1	116
	6	~ 5 MHz	un laser à CO ₂ et un laser guide d'onde plus effet Stark	5	115
SF ₆	300 (les plus intenses)	50 kHz	un seul laser à CO ₂ guide d'onde	40	articles 13 et 18
SiF ₄	30	~ 200 kHz	" "		§ III-3-3-2
CF ₂ Cl ₂	10	~ 500 kHz	" "		
CD ₃ I	1	~ 200 kHz	" "		

TABLEAU III-5 : Récapitulation des molécules étudiées dans le domaine infrarouge par spectroscopie à deux photons à effet Doppler compensé.



III - 3 - 3 : SPECTROSCOPIE A DEUX PHOTONS DANS LA CAVITE DU LASER
GUIDE D'ONDE

La méthode que nous avons développée est différente des méthodes antérieures décrites dans le paragraphe précédent. Nous exploitons l'onde stationnaire disponible dans la cavité laser. L'effet Doppler est donc parfaitement compensé car les deux ondes progressives se propageant en sens opposé ont alors même fréquence et même courbure en tout point. Par opposition au cas où deux lasers à CO_2 sont utilisés, l'écart à la résonance avec le niveau intermédiaire (niveau relais) peut ne pas être faible (tableau III-5). Cet inconvénient est en partie compensé par la forte intensité de l'onde et par la haute sensibilité de détection caractéristique de cette disposition intracavité.

III - 3 - 3 - 1 : Molécule SF₆

La molécule prototype pour les expériences d'excitation multiphotonique est l'hexafluorure de soufre. Le spectre de la bande ν_3 (940 cm^{-1}) a fait l'objet de nombreuses études dont certaines à très haute résolution (15, 117). La bande $3 \nu_3$ a été étudiée récemment avec une résolution limitée à la largeur Doppler (118). L'étude de la bande $2 \nu_3$, interdite pour les transitions dipolaires directes, a été abordée de manière indirecte par double résonance infrarouge-infrarouge (119).

L'article 13 relate la première mise en évidence de spectres à deux photons à effet Doppler compensé de SF_6 . Le spectre obtenu avec l'émission 10P16 du laser est représenté sur la figure III-16. Pour effectuer cet enregistrement, le signal a été détecté à la fréquence triple de la fréquence de modulation. La zone de fréquence balayée est d'environ 350 MHz ($\approx 10,6 \mu\text{m}$), ce qui correspond à 700 MHz pour les transitions à deux photons autour de $\lambda = 5,3 \mu\text{m}$. L'utilisation d'une faible amplitude de modulation nous permet de différencier les raies étroites des raies larges ou des variations lentes de puissance avec la fréquence. C'est ainsi que sur cet enregistrement (figure III-16), seules les transitions à deux photons apparaissent (leur largeur est d'environ 200 kHz) alors que les Lamb-dips inverses, fortement élargis par saturation (largeur d'environ 100 MHz) ne donnent lieu qu'à des signaux très faibles. Ainsi, la ligne de base très plate rend aisée une mesure précise

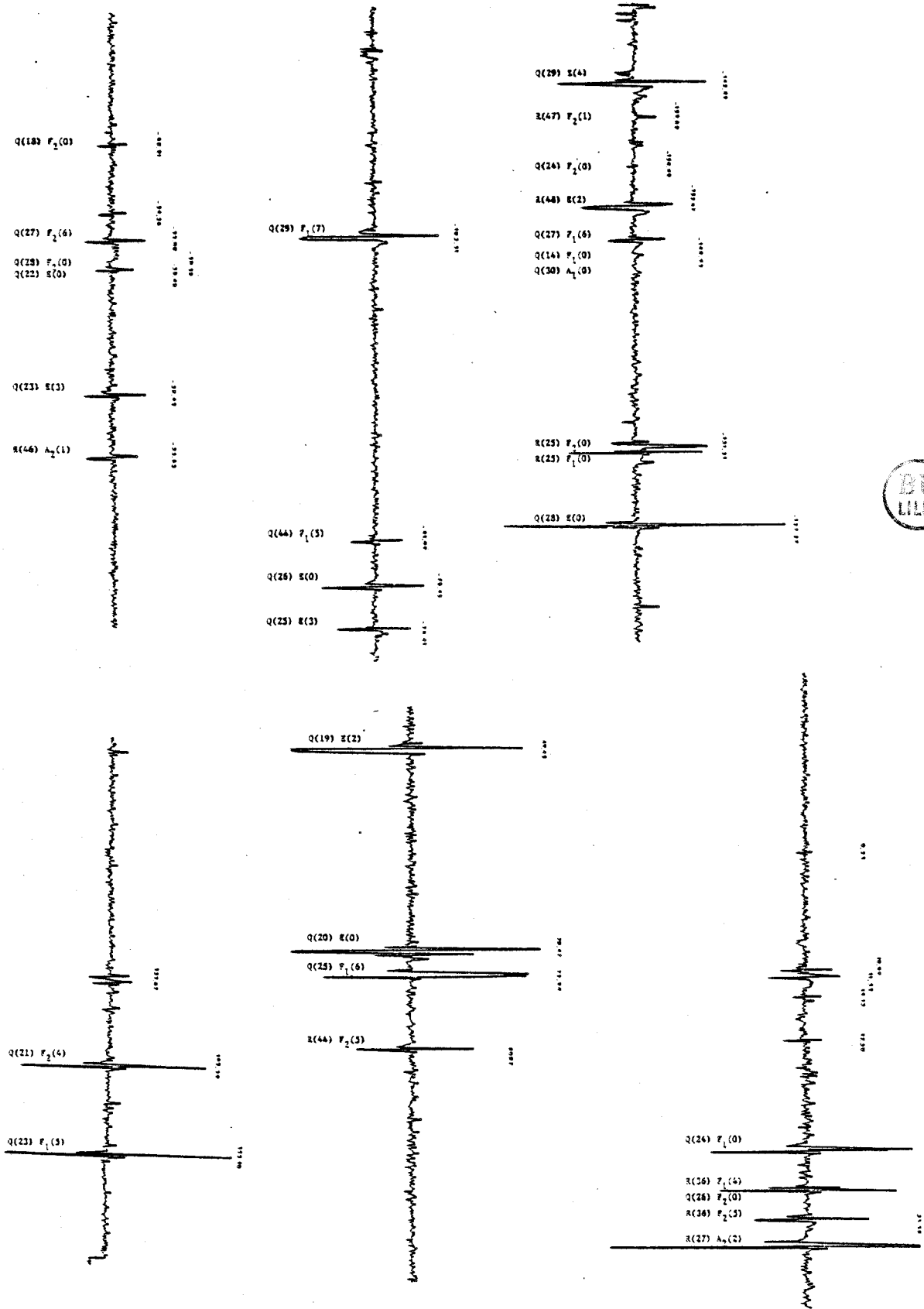


FIGURE III-16 : Spectre intracavité à deux photons à effet Doppler compensé de SF₆ obtenu avec l'émission 10P16 du laser à CO₂ guide d'onde.

des fréquences de ces transitions.

La figure III-17 montre la partie centrale du spectre observé avec l'émission 10P14 du laser. Les zones de fréquence notées A, B et C sur cette figure sont reproduites sur la figure III-18. Les spectres obtenus avec l'émission 10P20 sont reportés sur la figure III-19.

Plusieurs centaines de transitions à deux photons à effet Doppler compensé ont ainsi été observées pour la molécule de SF₆. Nous avons mesuré la fréquence des plus intenses d'entre elles avec une précision voisine de celle de l'étalon de fréquence dont nous disposons (de l'ordre de 30 kHz).

La résolution qu'il est possible d'obtenir avec notre appareillage est illustrée par le spectre reproduit sur la figure III-20. Elle est d'environ 50 kHz (FWHM) à la fréquence du laser et correspond sensiblement à la valeur limite due à l'effet de temps de transit à l'endroit où l'onde possède le plus faible diamètre (tableau III-2). Cette zone d'interaction fournit la plus importante contribution au signal car l'intensité de l'onde y est maximale. La limite de résolution de l'appareillage est donc imposée par les effets géométriques.

Nous n'avons pas abordé, pour l'instant, l'étude des déplacements des niveaux d'énergie causés par le champ laser. De façon générale, il y a compensation au moins partielle des déplacements des niveaux. Le déplacement de la transition est égal à la différence des déplacements des niveaux et c'est la différence des carrés des éléments de matrice $\langle f|\mu|r\rangle$ et $\langle e|\mu|r\rangle$ qui intervient.

Un cas favorable pour mettre en évidence cet effet est celui où un niveau r' peut être couplé par le champ à un seul des niveaux f ou e . Ce niveau r' ne contribue donc pas au signal d'absorption à deux photons mais contribue au déplacement d'un des niveaux f ou e . Dans ces conditions, en prenant les valeurs typiques suivantes :

$$\begin{aligned}\langle f|\mu|r'\rangle &= 0 \text{ debye} & E &= 10^5 \text{ V/m} \\ \langle e|\mu|r'\rangle &= 0,2 \text{ debye} & \Delta\omega_{r'} &= 10 \text{ GHz}\end{aligned}$$

cette contribution est de l'ordre de 1 MHz. Il doit donc être possible de mettre en évidence cet effet.

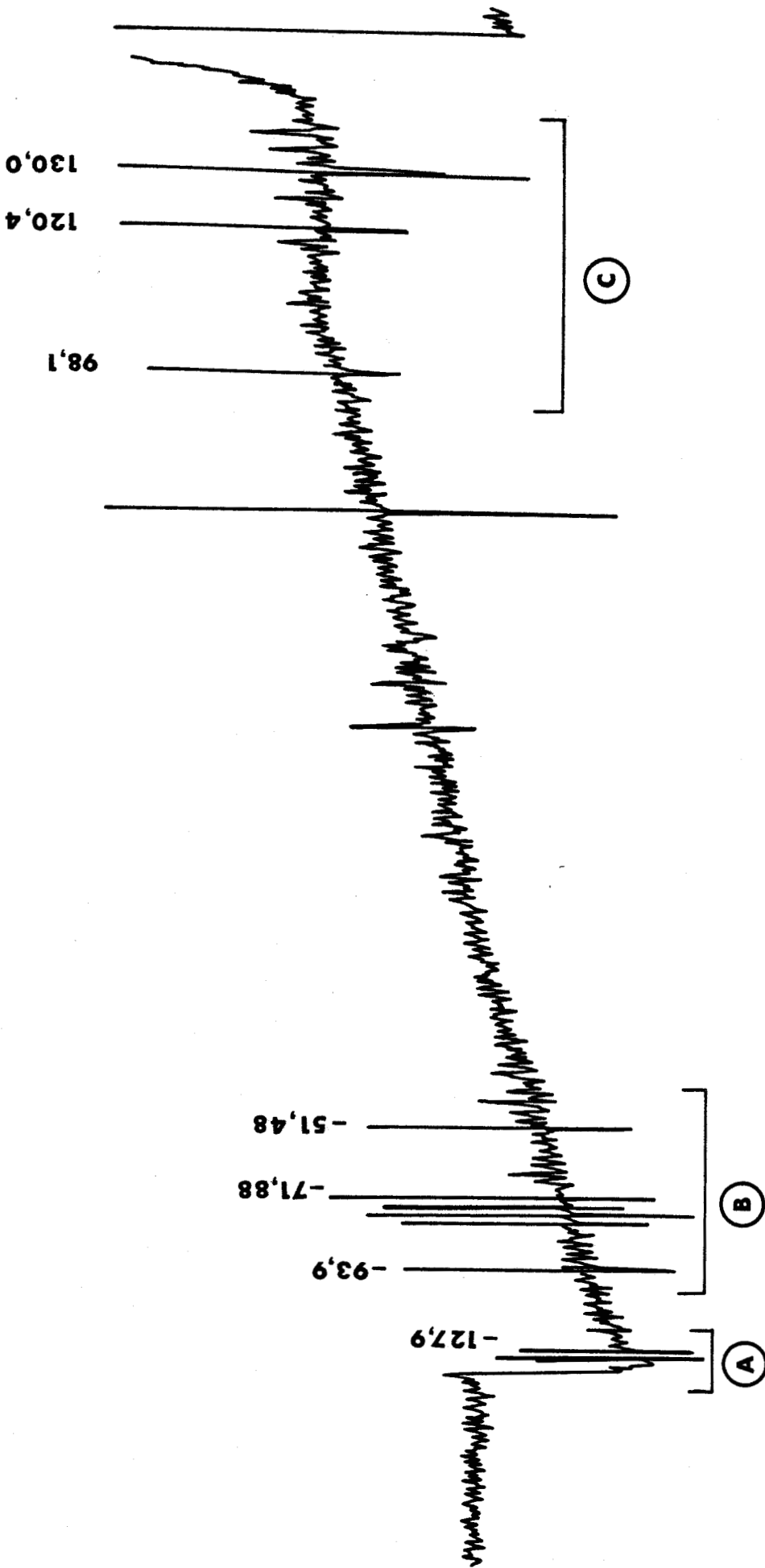


FIGURE III-17 : Spectre intracavité à deux photons sans effet Doppler de SF₆ obtenu à l'aide de l'émission 10P14 du laser à CO₂ guide d'onde. Les parties notées A, B et C sont détaillées sur la

Figure III-18.



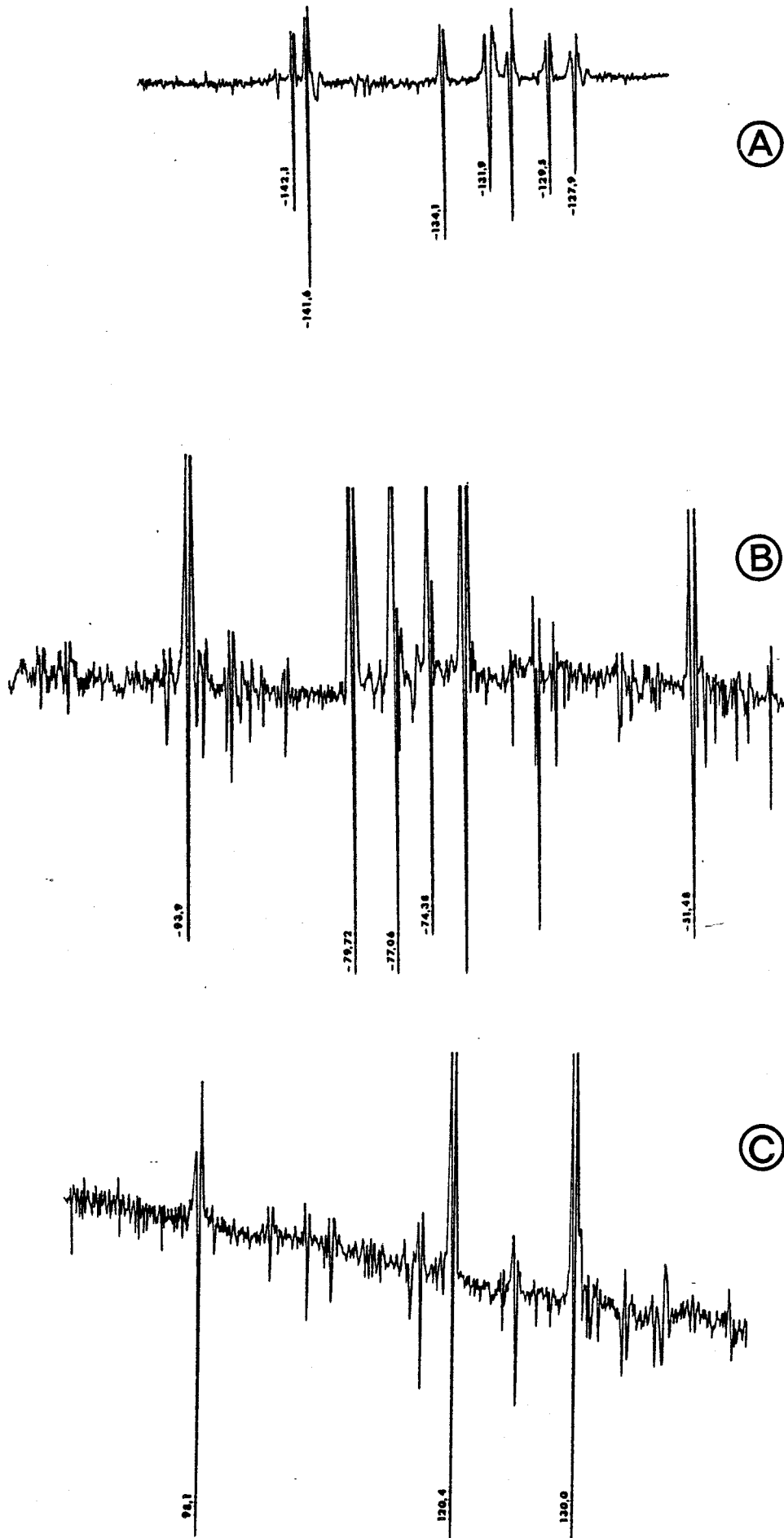


FIGURE III-18 : Détails du spectre représenté sur la figure III-17.

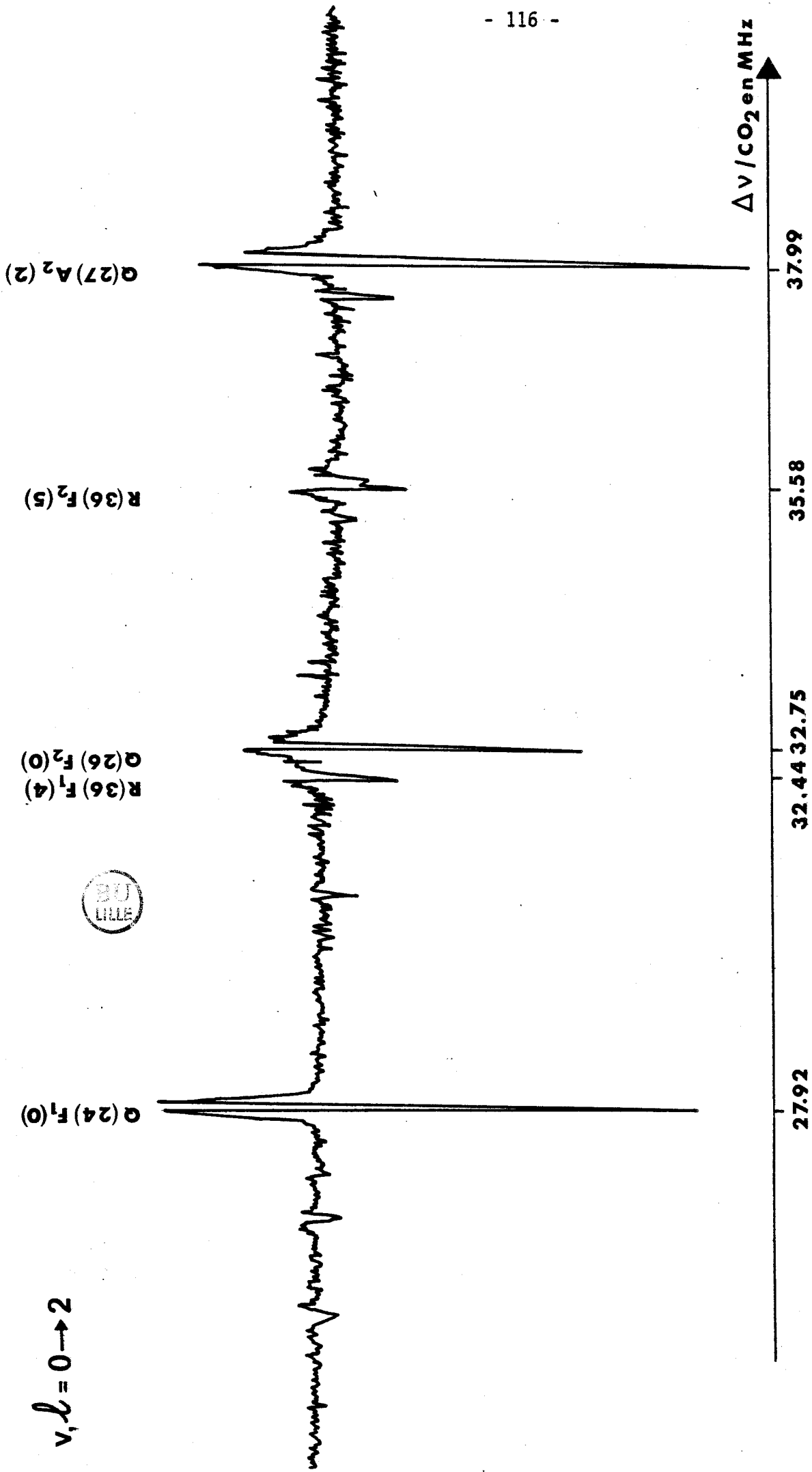


FIGURE III-20 : Transitions à deux photons sans effet Doppler de SF₆ observées avec l'émission 10P16 du laser à CO₂ guide d'onde et identifications (article 18).

L'article 18 relate l'identification des spectres à deux photons et la détermination des paramètres moléculaires de la bande $2 \nu_3$ de SF_6 . L'identification de ces spectres a débuté avec l'attribution à une structure superfine (amas TET) de la transition S(49), $l = 2$, des transitions reportées sur la figure 3 de l'article 13. Elle fut étendue ensuite progressivement au spectre observé avec l'émission 10P16 qui concerne principalement des transitions de type Q de la sous-bande $l = 2$.

L'identification des transitions de la sous-bande $l = 0$ s'est avérée difficile, d'autant que les non linéarités du système de détection liées à la présence intracavité de l'absorbant interdisent de s'appuyer sur l'intensité relative des transitions observées pour en déduire des éléments d'identification. Cette identification a nécessité de nombreuses observations expérimentales car les transitions correspondantes, accessibles avec l'émission 10P20, sont relativement faibles et denses. L'étude du spectre obtenu avec l'émission 10P20 a néanmoins permis d'identifier 49 transitions appartenant à cette sous-bande $l = 0$; huit d'entre elles, attribuées à des transitions faiblement autorisées par des résonances locales dans l'état $2 \nu_3$, ont fourni une détermination précise de la constante tensorielle de distortion centrifuge D_t^0 de l'état fondamental.

La bande d'absorption $2 \nu_3$ est échantillonnée de façon assez variée puisque le spectre à deux photons correspondant est obtenu à l'aide de plusieurs émissions laser. Il en résulte une diversité des valeurs des nombres quantiques des transitions observées, favorable à la détermination de paramètres moléculaires.

III - 3 - 3 - 2 : Autres molécules

La bande $2 \nu_3$ de la molécule de SiF_4 est actuellement en cours d'étude par spectroscopie à deux photons sans effet Doppler. Elle présente un intérêt similaire à celui de SF_6 . De façon générale, l'étude du mode de vibration ν_3 a été abordé, par d'autres auteurs, de la même manière. Des résultats ont été obtenus par spectroscopie linéaire avec des diodes laser (120), par spectroscopie de saturation (121) et à l'aide d'un spectromètre à différence de fréquence pour la bande $3 \nu_3$ (122). La bande $2\nu_3$, qui est active, a été observée récemment par diode laser et l'analyse est actuellement en cours (123).

Les figures III-21, III-22, III-23 (et III-8) illustrent quelques observations de transitions à deux photons sans effet Doppler faites sur cette molécule par spectroscopie intracavité.

Nous avons également observé des transitions à deux photons à effet Doppler compensé sur les molécules de CF_2Cl_2 et de CD_3I . Alors que la molécule de CF_2Cl_2 entre dans le cadre d'expériences d'excitation multiphotonique, l'observation sur CD_3I est tout à fait fortuite et fut faite lors de l'étude de son spectre infrarouge par la technique de saturation. Les figures III-24 et III-25 montrent les spectres obtenus sur CF_2Cl_2 et CD_3I respectivement. Une observation similaire à celle relative au CD_3I a été effectuée récemment par spectroscopie Stark de PH_3 dans la cavité d'un laser à CO_2 à onde libre (124).

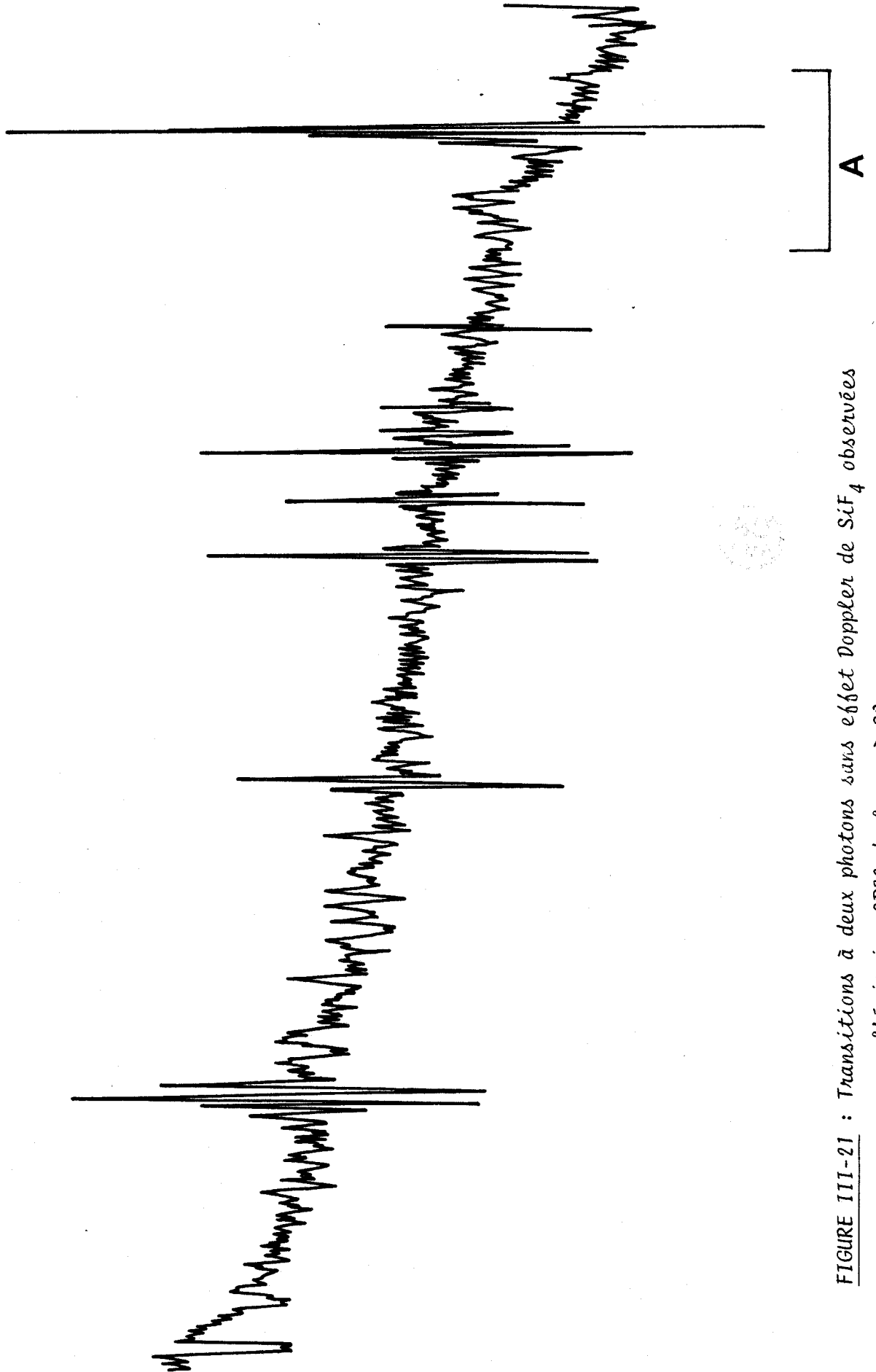


FIGURE III-21 : Transitions à deux photons sans effet Doppler de SiF_4 observées

avec l'émission 9P32 du laser à CO_2

gamme de fréquence couverte : environ 50 MHz. La partie A est détaillée sur la figure III-22.

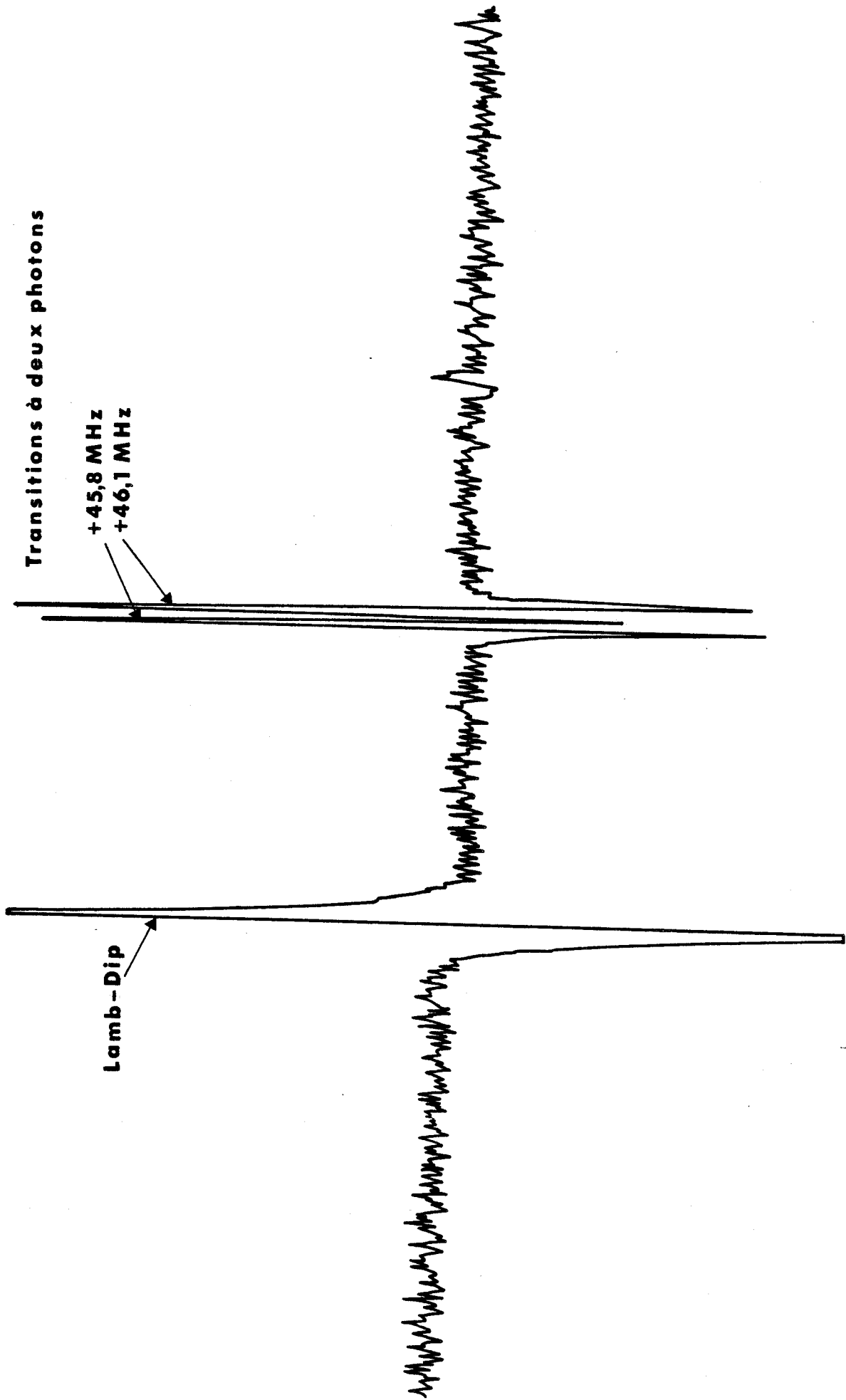


FIGURE III-22 : Détail de la figure III-21. La détection du signal est effectuée à la fréquence double de la fréquence de modulation. Les fréquences données sont les écarts par rapport au centre de la raie d'émission (9P32).

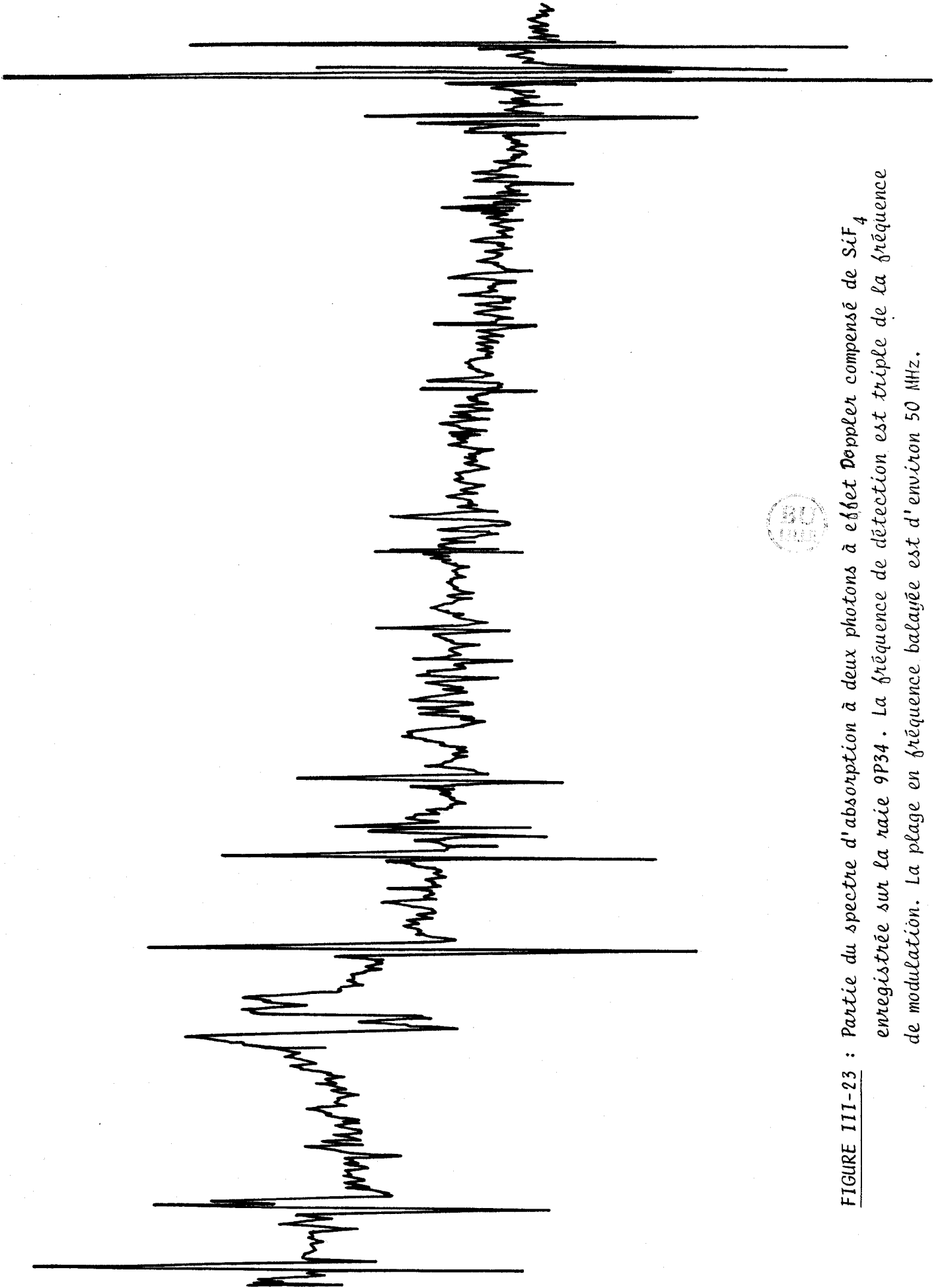


FIGURE III-23 : Partie du spectre d'absorption à deux photons à effet Doppler compensé de SiF_4 enregistrée sur la raie 9P34. La fréquence de détection est triple de la fréquence de modulation. La plage en fréquence balayée est d'environ 50 MHz.

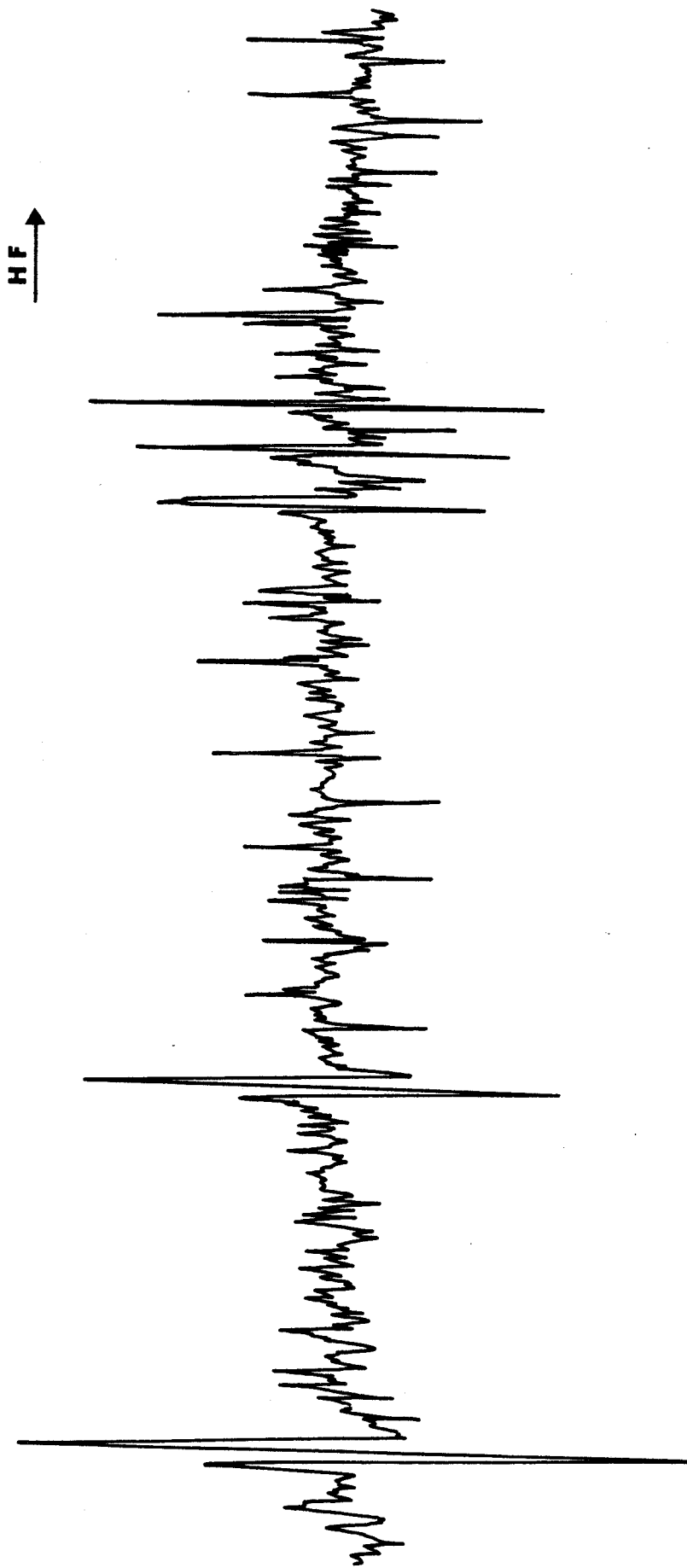


FIGURE III-24 : Transitions à deux photons de $CF_2C\&_2$ observées avec l'émission 10P32. La détection du signal est effectuée au triple de la fréquence de modulation.

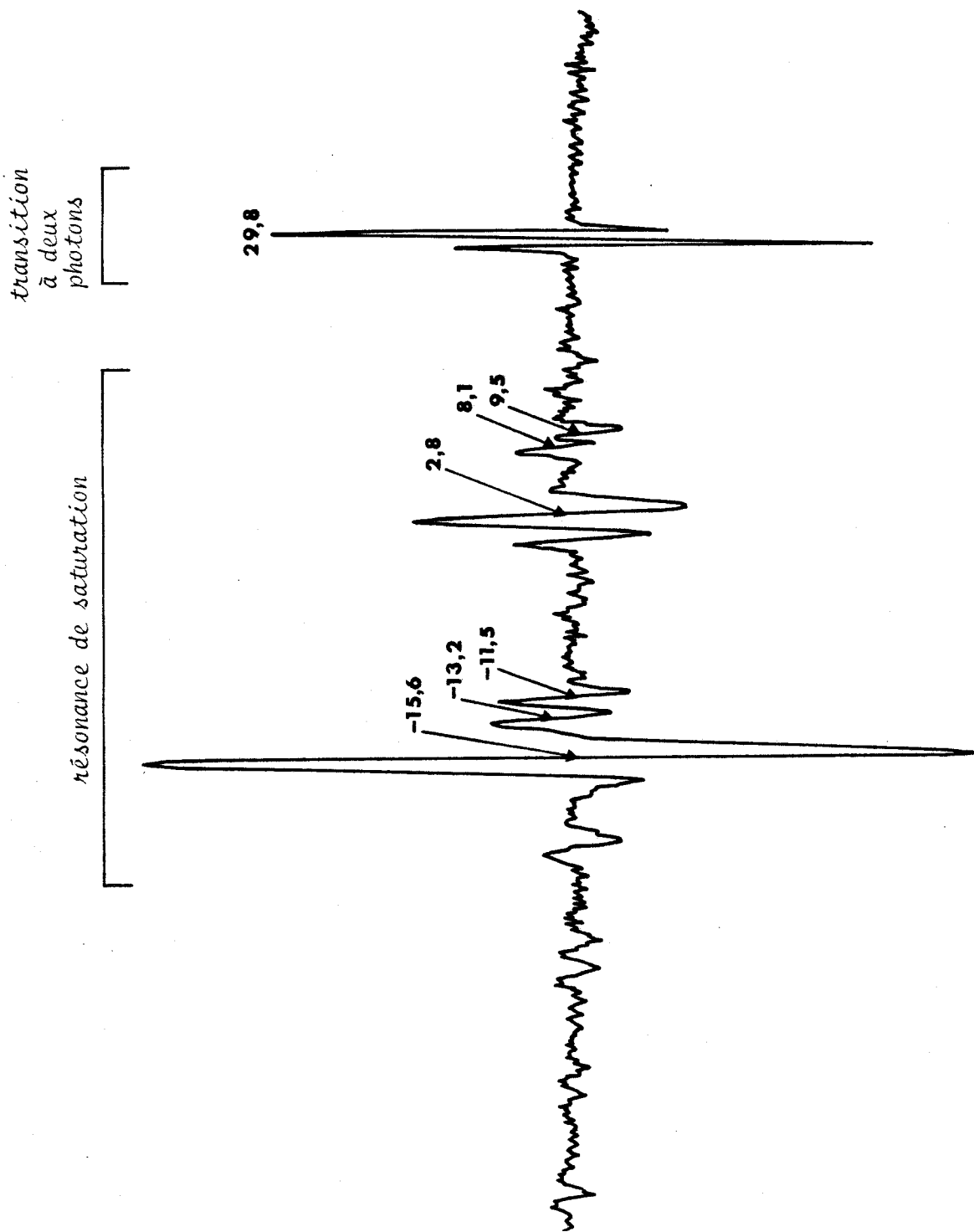


FIGURE III-25 : Spectre subDoppler intracavité de CD_3I obtenu avec l'émission 10P22 du laser à CO_2 détecté au triple de la fréquence de modulation. Les écarts de fréquence par rapport au centre de l'émission laser sont donnés en MHz.



CHAPITRE 4.

Orientations Actuelles

et Extensions Envisagées

IV - 1 : UTILISATION D'UNE CAVITE PASSIVE.

Les résultats que nous avons décrits précisent notre contribution à la spectroscopie subdoppler dans la cavité du laser guide d'onde.

Comme nous l'avons vu, les paramètres des milieux amplificateur et absorbant contribuent simultanément à définir un état global du système pour lequel l'analyse des signaux en fonction d'un seul paramètre s'avère délicate.

Afin de découpler la cellule d'absorption de la source et de pouvoir ainsi ajuster les paramètres expérimentaux de façon plus indépendante, tout en gardant l'avantage associé à la présence du gaz dans une cavité optique, nous avons imaginé et réalisé un nouveau dispositif expérimental où la cavité optique d'absorption est découplée de la source laser. Nous avons testé ce nouveau montage en spectroscopie à deux photons à effet Doppler compensé (article 17).

Le schéma de cette installation est représenté sur la figure IV-1. Le faisceau issu d'un laser à CO_2 éclaire un résonateur Perot-Fabry dans lequel est introduit le gaz absorbant. Les signaux d'absorption et de dispersion peuvent être observés soit sur le faisceau transmis, soit sur le faisceau réfléchi par ce résonateur. Divers éléments optiques permettent une adaptation de la géométrie du faisceau excitant le résonateur et un découplage entre le laser et le résonateur.

Les principales observations faites avec ce montage sont les suivantes :

- observation de transitions à deux photons à effet Doppler compensé par détection du terme d'absorption et/ou du terme de dispersion.

La figure IV-2, montre une transition à deux photons observée avec l'émission 10P_{16} du laser. La longueur de la cellule est fixée et l'analyse est effectuée par balayage de la fréquence laser. La trace a est obtenue

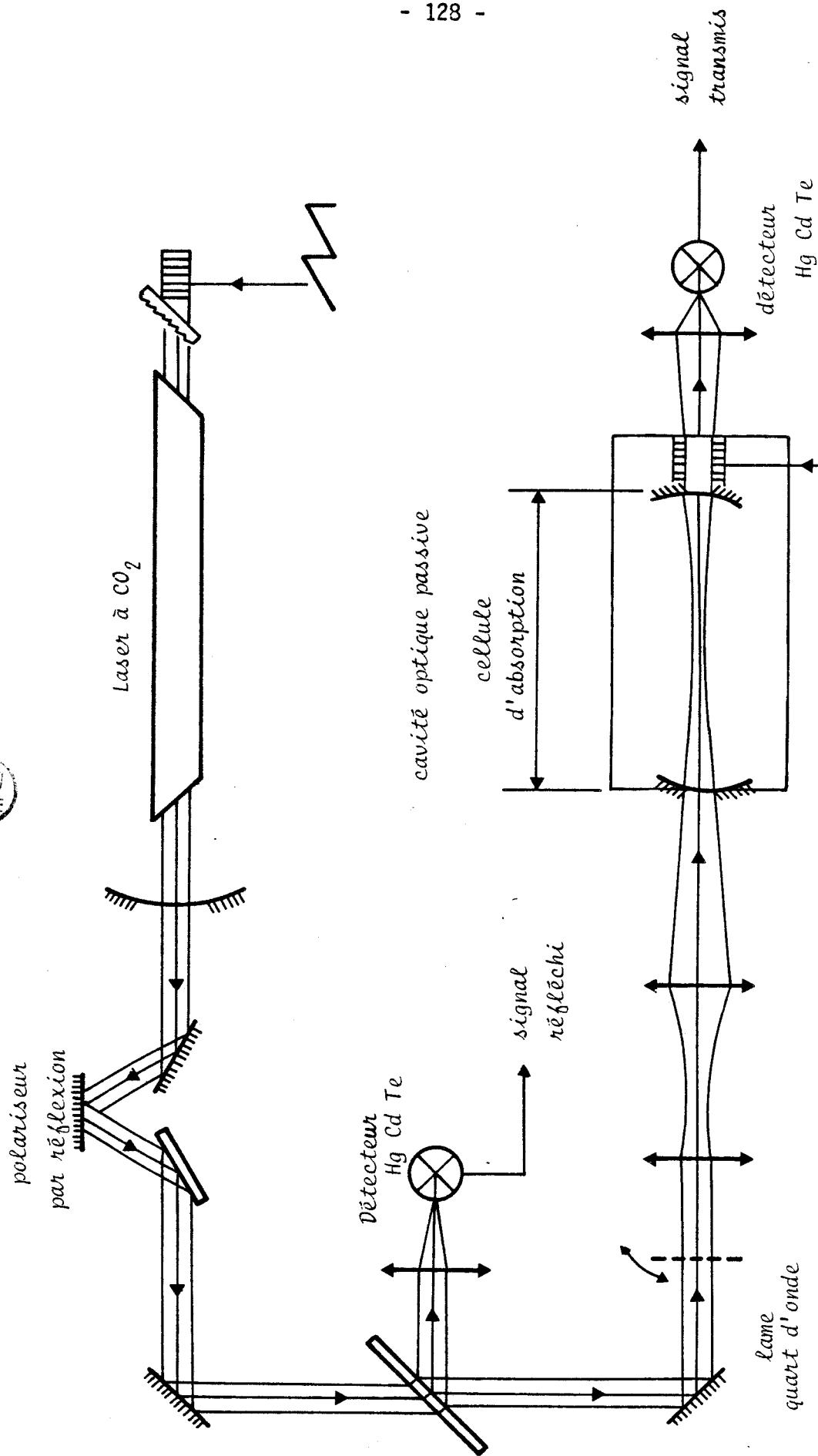


FIGURE IV-1 : Schéma de l'installation expérimentale de spectroscopie à deux photons dans une cavité optique passive.

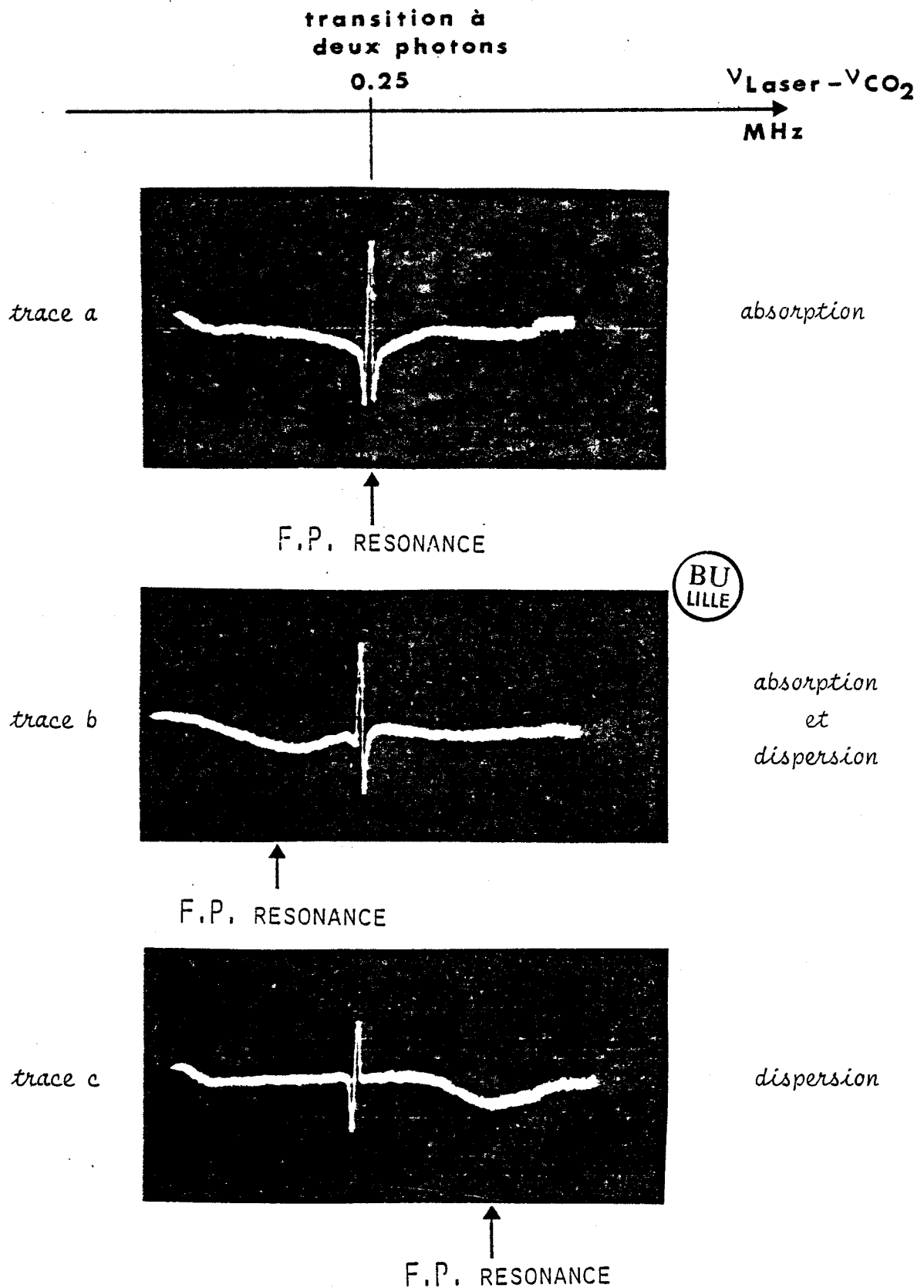


FIGURE IV-2 : Observation de transition à deux photons sans effet Doppler de SF_6 à l'aide d'une cavité optique passive. Mise en évidence des termes d'absorption et de dispersion de cette transition.

lorsque le résonateur est accordé sur la fréquence de la transition à deux photons.

La transition à deux photons dont la largeur est environ 200 kHz est nettement plus étroite que la largeur de la résonance de la cavité optique (7,5 MHz). Sur la largeur de la transition à deux photons, la transmission de la cavité optique est pratiquement indépendante du terme de dispersion à deux photons. Seul le terme d'absorption est donc observé. Pour obtenir les traces b et c, nous avons alors désaccordé la cavité optique. Dans ce cas, les variations de la longueur optique de la cavité résultant du terme de dispersion à deux photons sont converties en variation de puissance par la pente du profil de résonance de la cavité. Sur la trace c, la résonance de la cavité est éloignée fortement de la fréquence de la transition à deux photons, seul le terme de dispersion peut alors être observé.

- Détection du signal sur le faisceau transmis et sur le faisceau réfléchi par le résonateur.

Les relevés de spectre peuvent être effectués par balayage simultané de la fréquence du laser et de la fréquence de résonance de la cavité passive afin de rester en permanence sur le sommet de la résonance de la cavité. Dans ce cas, le facteur de transmission de la cavité garde une valeur constante maximale au cours du balayage, alors que le facteur de réflexion de cette cavité reste minimal (nul en l'absence de pertes dans la cavité). La détection sur le faisceau réfléchi est donc effectuée sur fond noir. Ce type de détection est particulièrement intéressant en spectroscopie à deux photons. Dans ce cas, la densité de puissance au niveau du gaz absorbant est maximale.

- Observation de résonances de saturation et bistabilité dispersive.

Le balayage simultané de la fréquence d'émission du laser et de la fréquence de résonance de la cavité passive permet de rester au sommet de la courbe de résonance lorsque la cavité est vide. Par contre, quand un absorbant est introduit dans la cavité, la fréquence de résonance de cette cavité fait alors intervenir l'indice du gaz absorbant. Les variations d'indice localisées sur les résonances de saturation (terme de dispersion non

linéaire) désaccordent la cavité optique et sont donc aisément détectées.

Ces variations d'indice dépendent elles-mêmes de la densité de puissance dans la cavité et peuvent conduire à un fonctionnement bistable. Ce mode de fonctionnement qui a fait l'objet de nombreuses publications (131) a également été observé avec notre dispositif expérimental.

Nous pouvons résumer les avantages que présente cette technique de spectroscopie de la façon suivante :

- Le gaz absorbant étant situé dans une cavité optique, nous conservons certains avantages du dispositif antérieur :

- ~ la densité de puissance importante,
- ~ la superposition géométrique des ondes aller et retour,
- ~ la longueur équivalente d'absorption.

Cette longueur peut être fortement accrue, dans ce cas, en effet la longueur de cellule n'occasionne plus une réduction de gamme d'accord de la source laser. De plus, les pertes optiques de la cavité peuvent être facilement minimisées car le résonateur ne comporte plus de réseau, élément indispensable dans la cavité laser et qui contribue environ pour moitié dans les pertes de cette cavité.

- Les deux cavités optiques (cavité laser et cavité passive) peuvent être totalement découplées à l'aide d'un polariseur et d'une lame quart d'onde. Cette solution impose toutefois la nature de la polarisation des ondes dans la cavité passive.

Ces avantages sont conséquents mais il reste cependant des contraintes au niveau de l'utilisation ; par exemple, l'accord simultané de fréquence de résonance des deux cavités optiques n'est pas facile à réaliser sur de larges gammes de fréquence.

Une version plus élaborée de ce premier montage expérimental est actuellement en cours de réalisation. Elle reprend le principe retenu pour les premiers essais.

La configuration quasi concentrique du résonateur conditionnée par les éléments optiques disponibles sera abandonnée au profit d'une configuration semi confocale qui fournira une stabilité accrue et un contrôle plus aisé de l'excitation des modes de résonateur. Un laser guide d'onde sera utilisé dans ce montage. Il sera inclut dans une structure mécanique rigide commune afin d'obtenir une stabilité géométrique de l'ensemble laser-cavité passive.

IV - 2 : SPECTROSCOPIE EN CAVITE LASER.

Les résultats que nous avons relaté dans ce travail constituent une première étape dans l'utilisation du laser à CO_2 guide d'onde en spectroscopie intracavité. Elle devrait être prolongée mais auparavant, les modifications que nous envisageons dans l'immédiat auront principalement pour but :

- d'accroître la gamme d'accord et la puissance des raies d'émission de faible gain. Par exemple, l'étude des transitions à deux photons de SiF_4 nécessite d'utiliser les émissions voisines de l'émission P40 de la bande à $9,6 \mu\text{m}$.

- d'aborder des études à plus haute résolution. Par exemple, mettre en évidence les déplacements de raies par puissance sur les spectres à deux photons de SF_6 ou les structures hyperfines de ces raies.

- d'autoriser une analyse détaillée des formes des signaux (transition d'absorption à deux photons et résonances de saturation des absorbants forts) afin de confirmer l'origine des asymétries que nous observons sur ces résonances et d'adapter le spectromètre aux études par saturation de ces absorbants.

Les modifications que nous envisageons d'apporter à l'installation expérimentale sont les suivantes :

- Modification de la géométrie de l'onde.

La géométrie retenue jusqu'alors pour l'onde se propageant dans la cellule d'absorption présente l'avantage de conduire à un montage expérimental simple. Par contre, la variation importante du diamètre du faisceau et de la courbure des fronts d'onde se reporte sur les paramètres qui définissent l'amplitude et la largeur des signaux. Cette répartition, acceptée jusqu'alors doit être limitée si l'on désire analyser de façon détaillée ces signaux.

Pour obtenir une meilleure homogénéité longitudinale de l'onde dans la cellule d'absorption, nous envisageons d'utiliser un système afocal dilatant le diamètre du faisceau à la sortie du milieu amplificateur. Ce système, représenté sur la figure IV-3, doit nous permettre également d'adapter le spectromètre à la spectroscopie de saturation de molécules présentant des absorptions fortes.

- Modification du couplage de sortie.

Afin d'analyser les formes des résonances de saturation des absorbants forts et, en particulier, de confirmer l'origine de l'asymétrie que présentent ces résonances, il est nécessaire de contrôler la géométrie de l'onde au niveau de la cellule d'absorption. Un couplage de cette onde sera donc réalisé à chaque extrémité de cette cellule. Le montage correspondant, actuellement en cours de réalisation, est représenté sur la figure IV-4.

- Modification de l'amplificateur guide d'onde.

L'amplificateur en BeO a été conçu pour obtenir une gamme d'accord importante. La longueur de décharge électrique est réduite à 100 mm et le diamètre du conduit est relativement faible (1,5 mm).

La gamme d'accord n'est pas totalement exploitée à cause de la cellule d'absorption intracavité.

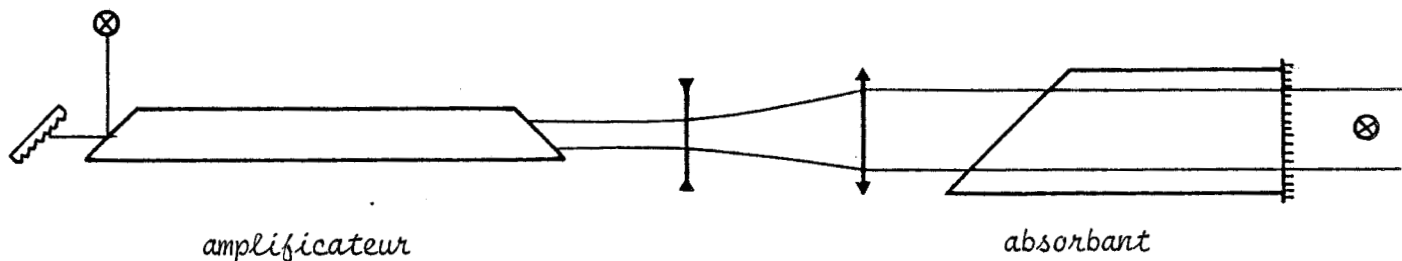


FIGURE IV-3 : Configuration retenue pour le spectromètre avec élargisseur de faisceau.

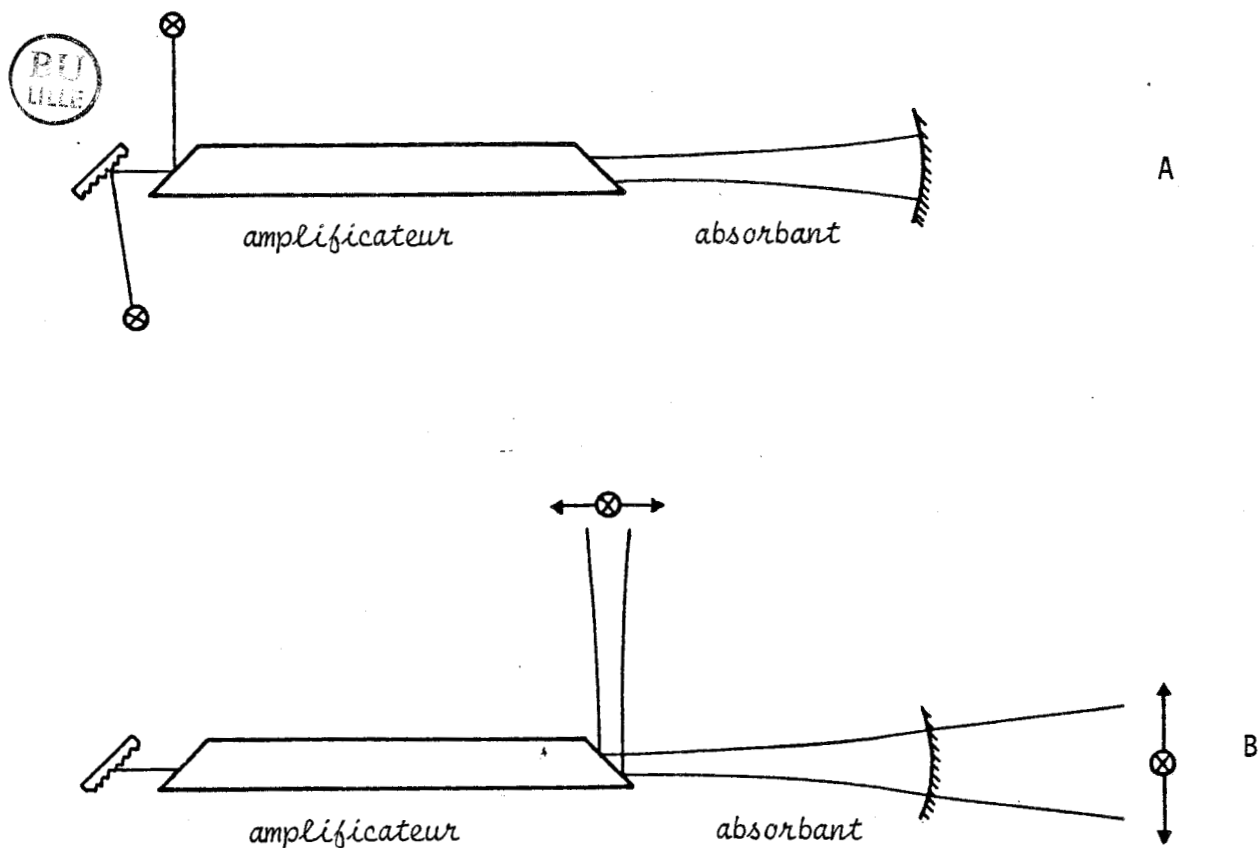


FIGURE IV-4 : Partie A : configuration actuelle du spectromètre.
Partie B : configuration envisagée.

Les spectres à deux photons de SiF_4 que nous étudions actuellement sont observés avec des émissions laser de faible gain ; la zone d'intérêt se situe aux environs de la transition $9P\ 40$ comme le montre le spectre prévisionnel représenté sur la figure IV-5 (132). Pour ces émissions, il est préférable de disposer d'un tube amplificateur ayant une section plus grande et dans lequel les décharges électriques seraient plus longues.

Par ailleurs, des tubes amplificateurs semi scellés nous permettraient l'utilisation d'isotopes du CO_2 et étendraient les domaines de fréquence couverts.

- Pilotage de la fréquence du laser.

Les relevés de spectres sont réalisés par balayage de la longueur de la cavité optique du laser mais sans contrôle de la fréquence émise au cours du balayage. La stabilité propre du laser guide d'onde se révèle insuffisante lorsque la résolution est élevée. Il est donc nécessaire d'accroître la stabilité du laser, surtout si l'on désire s'orienter vers une plus haute résolution. Dans ce but, nous envisageons de piloter la fréquence du laser guide d'onde en asservissant l'écart de fréquence entre son émission et celle du laser étalon.

L'intérêt de ce dispositif n'est plus à démontrer. En asservissant ainsi la fréquence en tout point du profil d'émission, nous pourrions alors effectuer des relevés précis de forme de raies. D'autre part, le transfert sur la fréquence du laser guide d'onde, de la stabilité du laser étalon permettra d'accroître le rapport signal sur bruit des spectres en autorisant de plus longs temps d'intégration du signal.

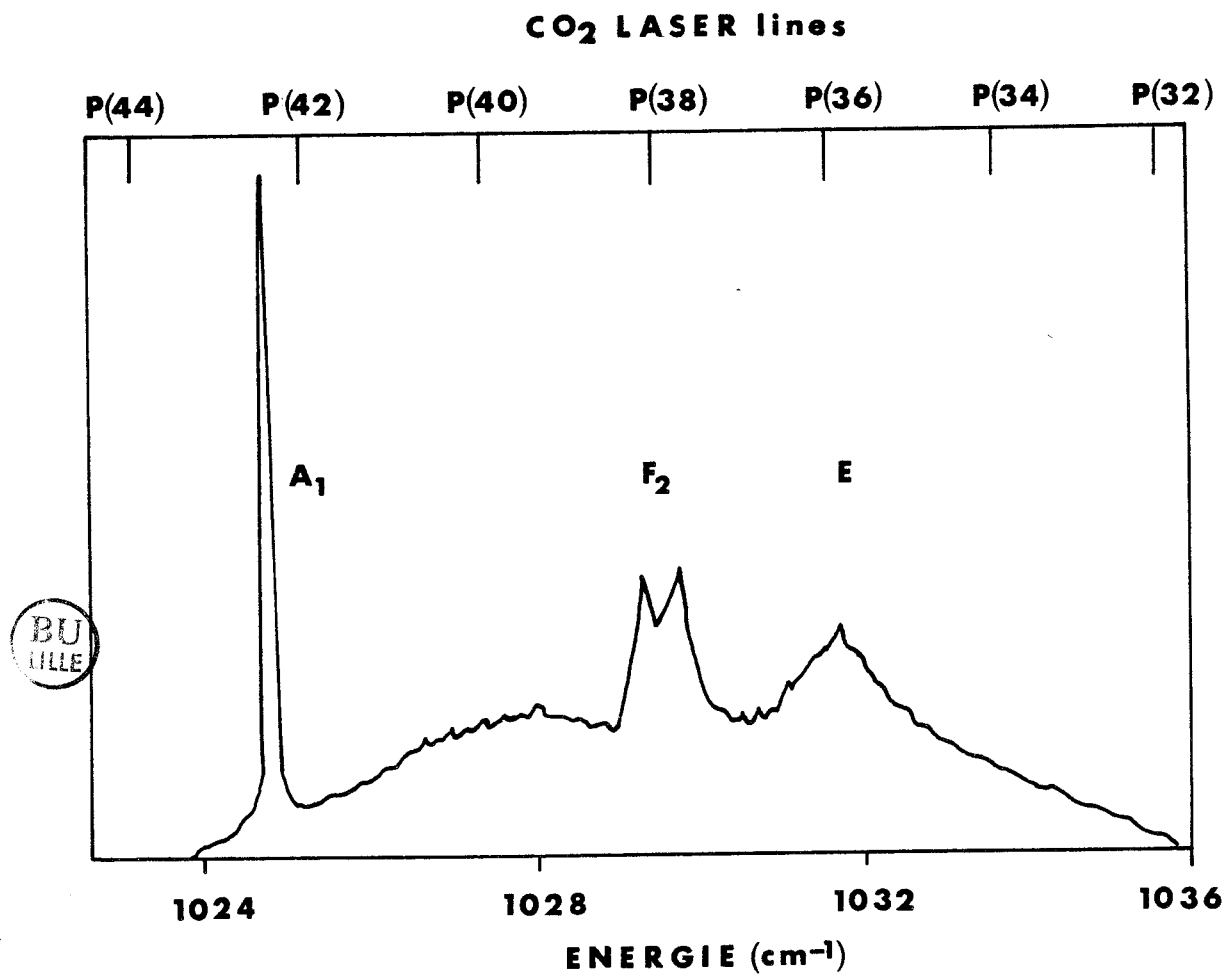


FIGURE IV-5 : Spectre prévisionnel des résonances à deux photons vers l'état $2\nu_3$ de SiF_4 , d'après (132).

CONCLUSION

Les travaux décrits dans ce mémoire concernent la spectroscopie moléculaire dans la cavité d'un laser à CO_2 guide d'onde.

La première étape de ce travail a été relative à la mise au point des amplificateurs à CO_2 guide d'onde. S'il est maintenant possible, compte tenu des nombreuses études effectuées sur ce type d'amplificateur, de définir de façon précise la géométrie du guide en se fixant les caractéristiques à atteindre (puissance, gamme d'accord, pertes optiques), il reste cependant des paramètres importants en spectroscopie intracavité qui ont jusqu'à présent fait l'objet de peu d'études. Par exemple, le niveau de bruit d'amplitude de l'émission, lié essentiellement à la présence d'azote dans la décharge électrique et à la nature des électrodes conditionne parfois la qualité des spectres fournis par ces amplificateurs. Il devra être amélioré pour des études à plus haute résolution.

A la suite de ces premières études en spectroscopie linéaire, nous avons recherché des techniques permettant d'accroître la résolution en s'affranchissant de l'effet Doppler. Il s'agissait de poursuivre des travaux antérieurs sur des molécules absorbant faiblement dans le domaine d'émission du laser à CO_2 . Ces molécules sont généralement laissées pour compte en spectroscopie de saturation et la disposition intracavité de l'absorbant s'avérait envisageable. Cette disposition présente l'avantage d'un montage expérimental simple autorisant la spectroscopie de saturation. Par ailleurs, l'effet conjoint des milieux amplificateur et absorbant couplés par l'onde donne lieu à de nombreux phénomènes : émission en régime de Q-switch, en régime bistable. Ces effets constituent à eux seuls un domaine d'étude très large et les observations expérimentales correspondantes sont susceptibles de prolongements nombreux et variés. En particulier, avec le dispositif expérimental mis en oeuvre, il est maintenant possible d'aborder l'étude de ces effets en fonction du désaccord entre la fréquence d'émission et la fréquence centrale de la raie d'absorption.

L'étude par spectroscopie de saturation de CH_3Br nous a permis d'observer de nombreuses transitions rovibrationnelles avec une précision comparable à celle du domaine microonde. Cependant, l'exploitation de la gamme d'accord du laser en spectroscopie intracavité est contraignante ; elle nécessite de fréquents réajustement des paramètres expérimentaux pour tirer parti, à tout moment, des possibilités optimales du système.

L'étude de CH_3Cl par spectroscopie Stark dans la cavité d'un laser à onde libre à laquelle nous avons participé, montre que, pour ce type de molécule absorbant faiblement mais possédant un moment dipolaire permanent, cette dernière méthode de spectroscopie de saturation est mieux adaptée : les déplacements des fréquences de transition par effet Stark sont beaucoup plus importants que la gamme d'accord du laser guide d'onde. De plus, la fréquence d'émission du laser étant fixée, pour chaque raie d'émission, il n'est pas nécessaire de réajuster les paramètres expérimentaux au cours des relevés de spectre.

L'intérêt principal de notre technique, lorsqu'elle est appliquée à l'étude d'absorbants faibles semble plus résider dans l'étude d'effets physiques et de phénomènes spécifiques que dans l'exploitation systématique en spectroscopie de saturation. C'est dans cette voie que les études ultérieures se poursuivront.

En ce qui concerne la spectroscopie à deux photons à effet Doppler compensé, qui est une méthode fort peu développée dans le domaine infrarouge, il n'existe pas, à notre connaissance, d'autres techniques fournissant des résultats équivalents. La technique que nous avons développée et mise au point, exploite les divers avantages de la configuration intracavité. Nous l'avons appliquée à l'étude de SF_6 et de nombreuses transitions atteignant directement le niveau $\nu_3 = 2$ ont pu être observées et mesurées. Les transitions les plus intenses peuvent être observées avec une résolution de 50 kHz ce niveau de résolution est à notre connaissance le meilleur obtenu par spectroscopie à deux photons dans le domaine infrarouge.

L'identification de ces spectres a déjà fourni un jeu de paramètres moléculaires très précis pour la bande $2\nu_3$ qui, rappelons le, est interdite par spectroscopie à un seul photon. Cependant, ces résultats doivent être considérés comme préliminaires et de nombreuses améliorations peuvent être apportées au dispositif expérimental, visant d'une part à accroître les qualités du spectromètre (résolution, gamme d'accord) mais aussi à faciliter son utilisation.

L'utilisation d'une cavité passive en spectroscopie permet de s'affranchir de certaines difficultés liées à la configuration intracavité de l'absorbant dans le laser. Le montage expérimental préliminaire que nous avons réalisé confirme ce point de vue. La variété des premiers résultats obtenus démontre l'intérêt d'un tel dispositif.

Là encore, c'est tout un domaine d'étude qui est abordé et les premiers phénomènes que nous avons mis en évidence seront analysés en détail à l'aide d'un montage plus élaboré en cours de réalisation.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 . T.J. BRIDGES, E.G. BURKHARDT et P.W. SMITH (1972) Appl. Phys. Lett. 20, 403.
- 2 . P.W. SMITH, (1974) Laser Spectroscopy, Ed. R.G. BREWER et A. MOORADIAN, Plenum Press, New York, 247.
- 3 . D.R. HALL, R.M. JENKINS, E.G. GORTON et P.H. CROSS (1977) J. Phys. D : Appl. Phys. 10, 1.
- 4 . J.J. DEGNAN (1974) J. Appl. Phys. 45, 257.
- 5 . R.L. ABRAMS (1974) Laser Spectroscopy, Ed. R.G. BREWER et A. MOORADIAN, Plenum Press, New York, 263.
- 6 . G. KOEPF (1976) IEEE J. Quantum Electron. 12, 9.
- 7 . R.L. ABRAMS (1974) Appl. Phys. Lett. 25, 304.
- 8 . J.J. DEGNAN (1976) Appl. Phys. 11, 1.
- 9 . H. SHIRAHATA et T. FUJIOKA (1976) J. Appl. Phys. 47, 2452 ; (1975) J. Appl. Phys. 46, 2627.
- 10 . M.B. KLEIN et R.L. ABRAMS (1972) IEEE J. Quantum Electron. 8, 838.
- 11 . E.G. BURCKHARDT, T.J. BRIDGES et P.W. SMITH (1972) Opt. Commun. 6, 193.
- 12 . E.N. BAZAROV, G.A. GERASIMOV et Y.I. POSUDIN (1975) Sov. J. Quantum Electron. 5, 627.
- 13 . A. PAPAYOANOU (1977) IEEE J. Quantum Electron. 13, 27.
- 14 . D. CROCKER et R.J. BUTCHER (1981) Infrared Phys. 21, 85.
- 15 . Ch.J. BORDE, M. OUHAYOUN, A. VAN LERBERGHE, C. SALOMON, S. AVRILLIER, C.D. CANTRELL et J. BORDE (1979) Laser Spectroscopy IV, Ed. H. WALTHER et K.W. ROTHE, Springer Verlag, Berlin.
- 16 . E.N. BAZAROV, G.A. GERASIMOV et A.I. SAZONOV (1979) Sov. J. Quantum Electron. 9, 345.
- 17 . A. VAN LERBERGHE, S. AVRILLIER et Ch.J. BORDE (1978) IEEE J. Quantum Electron. 14, 481.
- 18 . Ch. SALOMON, Ch. BREANT, A. VAN LERBERGHE, G. CAMY et Ch.J. BORDE (1982) Appl. Phys. B29, 153.
- 19 . P.W. SMITH (1971) Appl. Phys. Lett. 19, 132.

- 20 . M. LYSZYK (1978) Thèse de 3ème cycle (Lille I).
- 21 . E.A.R. MARCATILI et R.A. SCHMELTZER (1964) Bell Syst. Techn. J. 1783.
- 22 . J.J. DEGNAN et D.R. HALL (1973) IEEE J. Quantum Electron. 9, 901.
- 23 . R.L. ABRAMS (1972) IEEE J. Quantum Electron. 8, 838.
- 24 . S.C. COHEN (1976) IEEE J. Quantum Electron. 12, 237.
- 25 . MURRAY SARGENT III et W.E. LAMB (1974) Laser Physics, Addison Wesley, London.
- 26 . D.H. CLOSE (1967) Phys. Rev. 153, 360.
- 27 . M.B. KLEIN et R.L. ABRAMS (1975) IEEE J. Quantum Electron. 11, 609.
- 28 . R.L. ABRAMS et W.B. BRIDGES (1973) IEEE J. Quantum Electron. 9, 940.
- 29 . J.J. DEGNAN, H.E. WALTHER, J.H. McELROY et N. McAVOY (1973) IEEE J. Quantum Electron. 9, 489.
- 30 . W.W. RIGROD (1965) J. Appl. Phys. 36, 2487.
- 31 . J. FLEURY (1980) Thèse de 3ème cycle (Lille I).
- 32 . H. KOGELNIK et T. LI (1966) Proc. IEEE 54, 1312.
- 33 . C. FREED et A. JAVAN (1976) Appl. Phys. Lett. 29, 788.
- 34 . F.R. PETERSEN, D.G. McDONALD, J.D. CUPP et B.L. DANIELSON (1974) Laser Spectroscopy, Ed. R.G. BREWER et A. MOORADIAN, Plenum Press, New York ; C. FREED, L.C. BRADLEY et R.G. O'DONNELL (1980) IEEE J. Quantum Electron. 16, 1195.
- 35 . Nonlinear Laser Spectroscopy, Ed. V.S. LETOKHOV et V.P. CHEBOTAYEV (1977) Springer Verlag, New York, 104.
- 36 . M. KHELKHAL (1982) Thèse de 3ème cycle (Lille I).
- 37 . A. DIKIETO, P. MINGUZZI et M. TONELLI (1979) Opt. Commun. 31, 25 ; P. MINGUZZI, S. PROFETI, M. TONELLI et A. DILIETO (1982) Opt. Commun. 42, 237.
- 38 . H.J. KIMBLE (1980) IEEE J. Quantum Electron. 16, 455.
- 39 . A.S. BURMISTROV et A.I. POPOV (1982) J. Appl. Spectrosc. USA 37, 877.
- 40 . H.K. HOLT (1975) Phys. Rev. A11, 625 ; (1976) Phys. Rev. A14, 1901.
- 41 . T.W. HÄNSCH, A.L. SCHAWLOW et P.E. TOSCHEK (1972) IEEE J. Quantum Electron. 8, 802.
- 42 . W. BRUNNER et H. PAUL (1974) Opt. Commun. 12, 252.

- 43 . E. ARIMONDO, P. GLORIEUX et T. OKA (1978) Phys. Rev. A17, 1375.
- 44 . A.N. RUBINOV et M.V. BELOKON (1976) Sov. J. Quantum Electron. 6, 79.
- 45 . O.R. WOOD et S.E. SCHWARZ (1967) Appl. Phys. Lett. 11, 88.
- 46 . H.T. POWELL et G.J. WOLGA (1971) IEEE J. Quantum Electron. 7, 213.
- 47 . I. BURAK, P.L. HOUSTON, D.G. SUTTON et J.I. STEINFELD (1971) IEEE J. Quantum Electron. 7, 73.
- 48 . U.P. OPPENHEIM et Y.J. KAUFMAN (1974) IEEE J. Quantum Electron. 10, 533.
- 49 . T. ERNEUX et P. MANDAL (1981) Z. Phys. B44, 353 et 365.
- 50 . W. KREINER (1976) IEEE J. Quantum Electron. 12, 16.
- 51 . A.D. DEVIR et U.P. OPPENHEIM (1977) Appl. Opt. 16, 2757.
- 52 . F. MEYER-BOURBONNEUX, P. PINSON et C. MEYER (1978) Infrared Phys. 18, 47 ;
F. MEYER, J. DUPRE et C. MEYER (1975) J. Mol. Spectrosc. 55, 28.
- 53 . E. ARIMONDO et P. GLORIEUX (1978) Appl. Phys. Lett. 33, 49.
- 54 . M. TACKE (1979) IEEE J. Quantum Electron. 15, 846.
- 55 . E. ARIMONDO, F. CASAGRANDE, L.A. LUIGATO et P. GLORIEUX (1983) Appl. Phys. B30, 57.
- 56 . V.N. LISITZYN et V.P. CHEBOTAYEV (1968) J.E.T.P. Lett. 7, 1.
- 57 . R. SALOMAA et S. STENHOLM (1973) Phys. Rev. A8, 2695 ; A8, 2711.
- 58 . A.P. KAZANTSEV et G.I. SURDUTOVICH (1970) Sov. Phys. JETP 31, 133.
- 59 . A.P. KAZANTSEV, S.G. RAUTIAN et G.I. SURDUTOVICH (1968) Sov. Phys. JETP 27, 756.
- 60 . H. GREENSTEIN (1972) J. Appl. Phys. 43, 1732.
- 61 . L.A. LUIGATO, P. MANDEL, S.T. DEMBINSKI et A. KOSSAKOWSKI (1978) Phys. Rev. A18, 238 et 1148.
- 62 . D. WALGRAEF, P. BORCKMANS et D. GEWEL (1978) Z. Phys. B30, 437.
- 63 . P. MANDEL et T. ERNEUX (1982) Opt. Commun. 44, 55.
- 64 . S. RUSCHIN et S.H. BAUER (1979) Chem. Phys. Lett. 66, 100 ;
(1981) Appl. Phys. 24, 45.
- 65 . A. JACQUES et P. GLORIEUX (1982) Opt. Commun. 40, 455.
- 66 . E. ARIMONDO et B.M. DINELLI (1983) Opt. Commun. 44, 277.

- 67 . D.G. HALL et T.G. DZIVRA (1984) *Opt. Commun.* 49, 146.
- 68 . T. ERNEUX et P. MANDEL (1983) *Phys. Rev.* A28, 896.
- 69 . J. SELIGSON, R. SALOMAA et S. STENHOLM (1976) *Opt. Commun.* 19, 25.
- 70 . P.T. BOLWIJN (1966) *J. Appl. Phys.* 37, 4487.
- 71 . G. HERZBERG, *Molecular Spectra and Molecular Structure II : Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, D. Van Nostrand Company, Princeton, New Jersey
- 72 . L.A. PUGH et K.N. RAO ; *Intensities from infrared spectra (1976) Molecular Spectroscopy, Modern Research, vol. II, Academic Press, Londres.*
- 73 . V.S. LETOKHOV et A.A. MAKAROV (1981) *Sov. Phys. Usp.* 24, 366 ;
W. FUSS et K.L. KOMPA (1981) *Progr. Quantum Electron.*, Pergamon Press, 7, 117 ;
J.L. LYMAN, H.W. GALBRAITH et J.R. ACKERHALT (1982) *Los Alamos Science* 3, 66.
- 74 . G. CAMY (1983) *Bull. BNM* 54, 17 ; (1984) *Bulletin BNM* 55, 31 ;
Ch.J. BORDE, M. OUHAYOUN, A. VAN LERBERGHE, C. SALOMON, S. AVROLLIER,
C.D. CANTRELL et J. BORDE (1979) *Laser Spectroscopy IV*, Ed. H. WALTHER,
et K.W. ROTHE, Springer Verlag, Berlin.
- 75 . J.G. BANTEGNIE (1980) Thèse de 3ème cycle (Lille I) ;
A. FAYT, J.G. LAHAYE, J. LEMAIRE, F. HERLEMONT, J.G. BANTEGNIE, en cours
de rédaction.
- 76 . J.L. HALL et J.A. MAGYAR (1976) *High Resolution Laser Spectroscopy*, Ed.
K. SKIMODA, Springer Verlag, Berlin, 174.
- 77 . E. ARIMONDO et P. GLORIEUX (1979) *Phys. Rev.* A19, 1067.
- 78 . P. SHOJA-CHAGHERVAND et R.H. SCHWENDEMAN (1983) *J. Mol. Spectrosc.* 98, 27.
- 79 . W.E. Lamb Jr. (1964) *Phys. Rev.* A134, 1429.
- 80 . P.H. LEE et M.C. SKOLNICK (1967) *Appl. Phys. Lett.* 10, 303.
- 81 . J.E. THOMAS, M.J. KELLY, J.P. MONCHALIN, N.A. KURNIT et A. JAVAN (1977)
Phys. Rev. A15, 2356.
- 82 . S.G. RAUTIAN et A.M. SHALAGIN (1970) *Sov. Phys. JETP* 31, 518.
C.J. BORDE, J.L. HALL, C.V. KUNASZ et D.G. HUMMER (1976) *Phys. Rev.* A14,
236.
- 83 . Ch.J. BORDE, S. AVRILLIER et M. GORLICKI (1977) *J. Phys.* L-249, 38.
- 84 . J. BORDE et Ch.J. BORDE (1979) *J. Mol. Spectrosc.* 78, 353.
- 85 . J.L. HALL, Ch.J. BORDE et K. VEHARA (1976) *Phys. Rev. Lett.* 37, 1339.

- 86 . B.J. FELDMAN et M.S. FELD (1970) Phys. Rev. A1, 1375 ;
S. STENHOLM et W.E. LAMB Jr. (1969) Phys. Rev. 181, 618.
- 87 . C. SALOMON (1979) Thèse de 3ème cycle (Paris XI).
- 88 . J.L. HALL et C.J. BORDE (1976) Appl. Phys. Lett. 29, 788.
- 89 . V.S. LETOKHOV (1976) High Resolution Laser Spectroscopy, Ed. K. SKIMODA,
Springer Verlag, Berlin, 101.
- 90 . W.A. WENSINK et H.A. DIJKERMAN (1977) J. Phys. B : Atom. Mol. Phys. 10,
663.
- 91 . A. LE FLOCH, R. LE NAOUR, J.M. LENORMAND et J.P. TACHE (1980) Phys. Rev.
Lett. 45, 544.
- 92 . P. CEREZ et R. FELDER (1983) Appl. Opt. 22, 1251.
- 93 . A. LE FLOCH, J.M. LENORMAND, G. JEZEQUEL et R. LE NAOUR (1981) Opt. Lett.
6, 48.
- 94 . G. STEPHAN, H. TALEB, F. LEGROS et C. PESTY (1982) J. Phys. 43, 255.
- 95 . A. FAYT, communication personnelle.
- 96 . S. AVRILLIER (1978) Thèse de Doctorat (Paris-Nord).
- 97 . D. DANGOISSE, J. WASCAT et J.M. COLMONT (1981) Int. J. Infrared Millim.
Waves 2, 1177.
- 98 . F. HERLEMONT (1974) Thèse de 3ème cycle (Lille I).
- 99 . F. FLEURY (1980) Thèse de 3ème cycle (Lille I).
- 100 . E. ARIMONDO, J.G. BKAER, P. GLORIEUX, T. OKA et J. SAKAI (1980) J. Mol.
Spectrosc. 82, 54.
- 101 . G. WLODARCZAK (1985) Thèse de 3ème cycle (Lille I)
- 102 . C.H. TOWNES et A.L. SCHAWLOW (1955) Microwave Spectroscopy, McGraw Hill,
New York.
- 103 . T.K. LIM, J.R. IZATT et G.F. CAUDLE (1977) Can. J. Phys. 55, 243 et 1569.
- 104 . H. GREENSTEIN (1968) Phys. Rev. 175, 438.
- 105 . T.W. MEYER, J.F. BRILANDO et C.K. RHODES (1973) Chem. Phys. Lett. 18, 382.
- 106 . S.M. FREUND, G. DUXBERRY, M. RÖHMELD, J.T. TIEDJE et T. OKA (1984) J. Mol.
Spectrosc. 52, 38.
- 107 . G. WLODARCZAK, F. HERLEMONT, J. DEMAISON, A. FAYT et J.G. LAHAYE, soumis
à J. Mol. Spectrosc.

- 108 . E. GIACOBINO et B. CAGNAC (1980) Progress in Optics XVII, Ed. F. WOLF, North Holland Publishing, Amsterdam, 86.
- 109 . B. CAGNAC, G. GRYNBERG et F. BIRABEN (1973) J. Phys. 34, 845.
- 110 . Ch. BORDE (1976) C.R. Acad. Sci. Paris B282, 341.
- 111 . F. BIRABEN, M. BASSINI et B. CAGNAC (1979) J. Phys. 40, 455.
- 112 . W.K. BISHEL, P.J. KELLY et C.K. RHODES (1976) Phys. Rev. A13, 1817 et 1829.
- 113 . F. BIRABEN, B. CAGNAC et C. GRYNBERG (1974) Phys. Rev. Lett. 32, 643.
- 114 . M.D. LEVENSON et N. BLOEMBERGEN (1974) Phys. Rev. Lett. 32, 645.
- 115 . P. MINGUZZI, S. PROFETI, M. TONELLI et A. DI LIETO (1982) Opt. Commun. 42, 237.
- 116 . R. GUCCIONE-GUSH, H.P. GUSH, R. SCHIEDER, K. YAMADA et G. WINNEWISSER (1981) Phys. Rev. A23, 2740.
- 117 . M. LOÛTE, A. CLAIRON, A. FRICHET, R.S. McDOWELL, H.W. GALBRAITH, J. HILICO, J. MORET-BAILLY et L. HENRY (1977) C.R. Acad. Sci. Paris B285, 175.
- 118 . A.S. PINE et A.G. ROBIETTE (1980) J. Mol. Spectrosc. 80, 388 ;
C.W. PATTERSON, B.J. KROHN et A.S. PINE (1980) J. Mol. Spectrosc. 88, 133.
- 119 . C.C. JENSEN, T.G. ANDERSON, C. REISER et J.I. STEINGELD (1979) J. Chem. Phys. 71, 3648 ;
C. REISER, J.I. STEINFELD et H.W. GALBRAITH (1981) J. Chem. Phys. 74, 2189 ;
M. DUBS, D. HARRADINE, E. SCHWEITZER, J.I. STEINFELD et C.W. PATTERSON (1982) J. Chem. Phys. 77, 3824.
- 120 . C.W. PATTERSON, R.S. McDOWELL, N.G. NERESON, B.J. KROHN, J.S. WELLS et F.E. PETERSEN (1982) J. Mol. Spectrosc. 91, 416.
- 121 . R.S. McDOWELL, C.W. PATTERSON, N.G. NERESON, F.R. PETERSON et J.S. WELLS (1981) Opt. Lett. 6, 422 ;
E.I. IVANOV et I.R. KRYLOV (1979) Opt. Spectrosc. 46, 687.
- 122 . C.W. PATTERSON et A.S. PINE (1982) J. Mol. Spectrosc. 96, 404.
- 123 . C.W. PATTERSON, communication personnelle.
- 124 . K. TAKAGI (1984) Chem. Phys. Lett. 112, 302.
- 125 . J.G. LAHAYE, Ch. LAMBEAU, A. FAYT, J. LEMAIRE, F. HERLEMONT et M. LYSZYK, Appl. Opt., à paraître.
- 126 . G. GRYNBERG (1979) J. Phys. 40, 657.

- 127 . J. LEMAIRE, J. HOURIEZ, F. HERLEMONT et J. THIBAUT (1973) Chem. Phys. Lett. 19, 373 ;
J. LEMAIRE, J. THIBAUT, F. HERLEMONT et J. HOURIEZ (1974) Mol. Phys. 27, 611 ;
J. LEMAIRE et F. HERLEMONT (1978) J. Chem. Phys. 68, 2018 ;
F. HERLEMONT, M. LYSZYK et J. LEMAIRE (1978) Chem. Phys. Lett. 54, 603.
- 128 . F. HERLEMONT, J. LEMAIRE, J. HOURIEZ et J. THIBAUT (1973) C.R. Acad. Sci. Paris B276, 733.
- 129 . J. LEMAIRE, J. HOURIEZ et F. HERLEMONT (1973) J.Q.S.R.T. 13, 923 ;
J. LEMAIRE, F. HERLEMONT et J. THIBAUT (1976) J.Q.S.R.T. 16, 677.
- 130 . T. SHIMANOUCI, Tables of Molecular Vibrational Frequencies n° 1-3 NSRDS National Bureau of Standards n°6, 11, 17, Washington D.C. USA
- 131 . H.M. GIBBS et S.L. Mc CALL. Optics News (Summer 1979), 6 ;
W.J. SANDLE et A. GALLAGHER (1981) Phys. Rev. A 24, 2017 ;
L.A. LUGIATO (1983) Contemp. Phys. 24, 333 ;
E. ABRAHAM et S.D. SMITH (1982) J. Phys. E, 15, 33 ; (1982) Rep. Prog. Phys. 45, 816.
- 132 . C.W. PATTERSON et A.S. PINE (1983) Opt. Commun. 44, 170.

Articles Présentés

Articles Présentés

Article 1

On the tuning range of a CW double-discharge Pyrex waveguide CO₂ laser.
(Sur la gamme d'accord d'un laser à CO₂ guide d'onde en pyrex excité par une double décharge continue).

M. LYSZYK, F. HERLEMONT et J. LEMAIRE

J.Phys.E. 10, 1110-1112 (1977)

RESUME : Pour des études spectroscopiques dans la région des 10 μm , nous avons réalisé un laser à CO₂ en utilisant un guide d'onde en Pyrex. Ce laser simple fournit plus de 60 raies d'émission dont la gamme d'accord est comprise entre 200 et 700 MHz. La puissance typique de 2 x 150 mW est obtenue pour la raie P20 de la bande d'émission à 10,6 μm .

On the tuning range of a cw double-discharge Pyrex waveguide $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ laser

M Lyszyk, F Herlemont and J Lemaire

Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne, Associé au CNRS No. 249, Université de Lille I, France

Received 27 April 1977, in final form 18 July 1977

Abstract A double-discharge, Pyrex waveguide laser has been built in order to perform infrared spectroscopy studies in the region of $\lambda = 10 \mu\text{m}$. This simple device provides at least 60 laser emission lines with widths from about 200 to about 700 MHz with a typical power output of 150 mW on each of two beams from an angled coupler on the P_{20} line of the $\lambda = 10.6 \mu\text{m}$ band.

Various studies have been made over the last few years in order to achieve a greater tunability of the CO_2 laser emission lines. In a recent paper, Degnan (1976) gives a review of the main results obtained on this subject: Abrams (1974) obtained 1200 MHz and Beterov *et al* (1975) reported a possibility of 800 MHz tuning, both centred around the P_{20} line. Abrams used a high-thermal-conductivity BeO ceramic laser in sealed-off conditions while Beterov *et al* obtained their results at 800 MHz by cooling the laser to -60°C .

Beterov *et al* (1973) used a waveguide laser to make the first observations of absorption lines from SF_6 , but the line and mode selection were not good, and therefore the wings of the emission line could not be tuned, leading to a truncated profile. Recently, Menzies (1976) used a CO_2 waveguide laser similar to that of Abrams (1974) to observe O_3 absorption lines near $\lambda = 9.6 \mu\text{m}$. With a view to spectroscopy studies, our desire was to obtain a simple device with single-mode, single-line operation which can be easily tuned over many CO_2 laser lines. Moreover, this source must have good spectral purity, which is a necessary condition for use in high-resolution spectroscopy.

We report here the description of a laser waveguide which was built in the following way. The hollow waveguide consists of a Pyrex tube of 1.65 mm inner diameter and 20 cm long, selected for its straightness and smooth aspect. This tube is directly closed at each end by two NaCl windows (see figure 1), one at the Brewster angle $i_B (56^\circ 08')$, and the other at an angle of 45° providing output coupling (about $2 \times 1.5\%$). Because the windows are close to the end of the waveguide where the curvature of the wave is weak, astigmatism defects of plane-parallel plates are reduced; furthermore, the length of the tube is decreased to a value approaching the discharge length. This notwithstanding, there is a separation of 2 cm between the windows and the end of the discharge to prevent damage which was observed with our previous tubes. Here, however, after more than 100 h working no damage was observed; gas pumping at the centre of the tube also helps to avoid this damage.

A Plexiglass jacket surrounding the waveguide contains the coolant (tap water). The double discharge is produced with the help of tungsten pins through a ballast resistance of 1 M Ω and current regulators. The supply voltage and current were 22 kV and 2×1.8 mA. A conventional mixture of CO_2 , N_2 and He was used and optimisation was obtained with a total inlet pressure of 23 940 Pa and an outlet pressure of about 6650 Pa, by monitoring the width of the P_{20} line of the 00^1-1-02^0 band. The power output extracted from the NaCl window was 150 mW from each of the two beams. These conditions minimised both the amplitude and the frequency noise; in

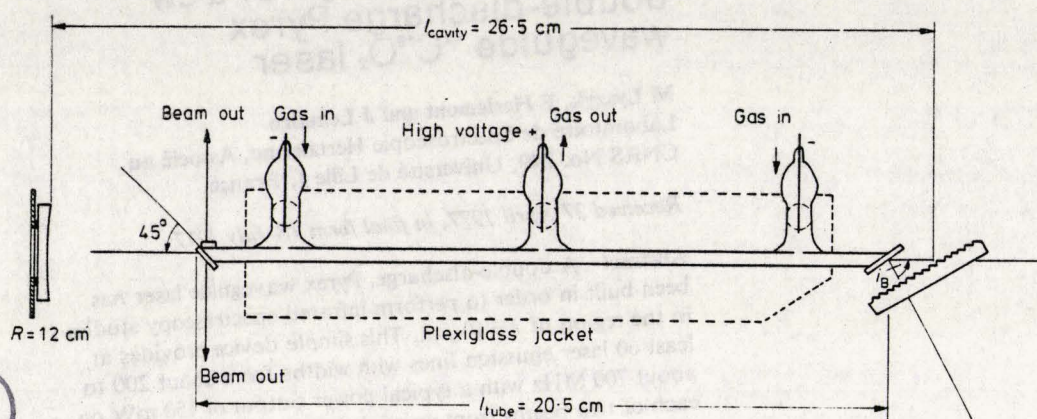


Figure 1 Experimental set-up. The spherical mirror is placed 5 cm from the guide entrance, giving a free spectral

range of 570 MHz. Later a plane mirror was used instead, leading to a free spectral range of roughly 700 MHz.

particular, self-pulsed working was observed when the total pressure was increased.

In the first experiments (see figure 1) the cavity was formed by a spherical, gold-coated mirror (radius of curvature 12 cm) located in the final 5–6 cm of the waveguide. This was bound to a piezoelectric ceramic bimorph bender which was 40 mm in diameter and 1 mm thick. A plane blazed diffraction grating (Jobin Yvon) with 150 lines mm^{-1} was placed 5 mm from the other end. This grating worked in the first-order Littrow configuration.

With this set-up, the free spectral range of the cavity was about 570 MHz. Then we were able to obtain at least 60 lines all perfectly symmetrical and not truncated by the others: in the $00^{\circ}1-02^{\circ}0$ band, from P_4 to P_{36} and from R_6 to R_{36} ; in the $00^{\circ}1-10^{\circ}0$ band, from P_8 to P_{34} and from R_8 to R_{34} . Seventeen of these lines have a width above 570 MHz (truncated by the following resonator modes). All these lines have been observed in the same experimental conditions (optimisation of the P_{20} linewidth), but by changing the ratios of the CO_2 : N_2 : He mixture and especially by decreasing the total pressure, emission from weaker lines could also be achieved. For example, the R_4 line of the $\lambda=9.6 \mu\text{m}$ band was easily obtained in this way (the width of this line was about 200 MHz).

The oscillation line was selected by rotating the plane grating. The oscillation frequency inside the gain profile was tuned by moving the cavity length slightly with the help of the bimorph bender. This arrangement gives a good resolution and good discrimination against unwanted resonator modes according to the calculations of Degnan and Hall (1973) which show that when the spherical mirror is located at a distance $z=R/2$ from the guide entrance, the lowest loss mode EH_{11} is strongly enhanced, and that the mirror position is then not very critical. This fact was verified experimentally; the power output does not vary strongly when the position of the mirror is changed.

To increase the free spectral range by reducing the cavity length, we have used a plane, gold-coated mirror instead of a spherical one. This was placed at the entrance of the guide; we thus observed about 60 lines, three of which (P_{18} , P_{20} , P_{22} of the $10.6 \mu\text{m}$ band) had a width exceeding $\Delta\nu=c/2l=700 \text{ MHz}$ ($l=21.5 \text{ cm}$). With this set-up, it was much more difficult to obtain sufficient mode discrimination, but it was possible to obtain an untruncated profile by increasing the total pressure and also by changing the cavity length slightly (by a few millimetres) and consequently the resonance frequency of lines we want to suppress.

As proof of its capabilities, this source was used to observe absorption lines of molecules such as O_3 , SO_2 , OCS , H_2CO , $(\text{H}_2\text{CO})_3$, CH_3CN , CH_3Br , CH_3Cl and SiH_4 ; more than 100 lines have been observed and their measurements will be published in another paper. To illustrate these results, figure 2 shows the P_{20} laser line of the $10.6 \mu\text{m}$ band exhibiting nine absorption lines (Doppler width of $(\text{H}_2\text{CO})_3$ is 40 MHz (FWHM) at $P=65 \text{ Pa}$). Figure 3 is the R_8 line of the $9.6 \mu\text{m}$ band showing two absorption lines of OCS .

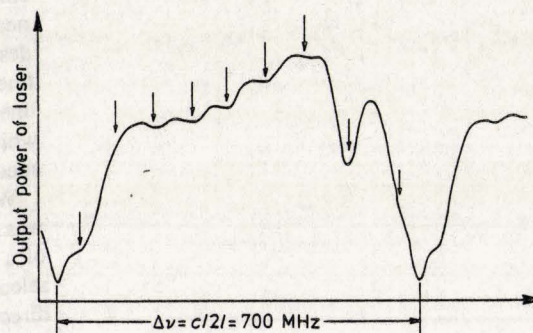


Figure 2 Gain profile of the P_{20} line at $\lambda=10.6 \mu\text{m}$, showing nine absorption lines of trioxane as indicated by the downward arrows. Pressure, 65 Pa. The units of power are arbitrary.

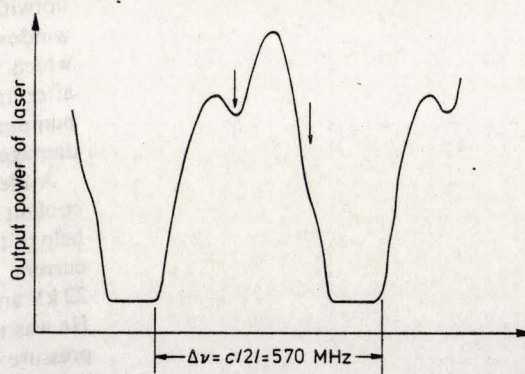


Figure 3 Gain profile of the R_8 line at $\lambda=9.6 \mu\text{m}$ exhibiting two absorption lines of OCS . The units of power are arbitrary.

It would still be easy to increase the frequency tunability by cooling the laser tube, although use of a BeO (Abrams 1974) or BN (Papayoanou 1977) ceramic tube would be more worthwhile. However, because of the low cost and ease of fabrication, this Pyrex waveguide laser can be readily constructed.

References

- Abrams R L 1974 *Appl. Phys. Lett.* **25** 304-6
- Beterov I M, Chebotayev V P and Provorov A S 1973 *Opt. Commun.* **7** 410-1
- Beterov I M, Provorov A S and Chebotayev V P 1975 *Sov. J. Quantum Electron.* **5** 257-8
- Degnan J 1976 *Appl. Phys.* **11** 1-33
- Degnan J and Hall D 1973 *IEEE J. Quantum Electron.* **QE9** 901-10
- Menzies R T 1976 *Appl. Opt.* **15** 2597-9
- Papayoanou A 1977 *IEEE J. Quantum Electron.* **QE13** 27-9

Journal of Physics E: Scientific Instruments 1977 Volume 10
Printed in Great Britain © 1977

Article 2

A waveguide CO₂ laser operating in a Gaussian mode : Experimental analysis.
(Un laser à CO₂ guide d'onde fonctionnant en mode Gaussien : Analyse expérimentale).

M. LYSZYK, F. HERLEMONT et J. LEMAIRE

Opt.Comm. 36, 327-330 (1981).

RESUME : Nous avons réalisé une analyse expérimentale des modes du laser à guide d'onde diélectrique. Nous montrons que la puissance de sortie maximale est associée au fonctionnement en mode EH₁₁ ou TEM₀₀. Le fonctionnement en mode Gaussien est discuté et les conséquences pratiques de ce type de fonctionnement sont envisagées.

A WAVEGUIDE CO₂ LASER OPERATING IN A GAUSSIAN MODE: EXPERIMENTAL ANALYSIS

M. LYSZYK, F. HERLEMONT and J. LEMAIRE

Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne L.A. C.N.R.S. no 249, Université des Sciences et Techniques de Lille I, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

Received 3 November 1980

An experimental analysis of the dielectric waveguide laser modes has been carried out and it has been shown that the maximum power output is related to the EH₁₁ or TEM₀₀ mode oscillation. Gaussian mode operation is discussed and practical consequences of this type of operation are demonstrated.

1. Introduction

Medium pressure dielectric waveguide lasers are well known as devices which may be used to produce a CO₂ laser with a fairly wide tuning range. Gain profiles as broad as 1 GHz are easily achieved by means of a BeO ceramic [1] or other material such as BN [2] or pyrex [3].

In contrast to conventional CO₂ lasers, both the optical resonator and the waveguide determine the structure of the infrared wave which is emitted.

The most important studies, experimental [4] or theoretical [4,5], on waveguide laser resonator modes have been done on the basis of the EH₁₁ mode which is the lowest loss mode for dielectric waveguides [6].

We show here that a resonator mode which results from the linear combination of the first two hybrids waveguide modes, EH₁₁ and EH₁₂, is effective and can occur if the phase shift induced between these two modes is equal to $2n\pi$ (where n is an integer) for a round trip inside the cavity.

2. Experimental study and results

In this study we have measured the power output of the waveguide laser versus the guide-mirror separation for several mirrors of different radii of curvature. In each case, the other reflector was a plane grating (150 μ /mm) (Jobin Yvon) located at 15 mm from the guide entrance.

The waveguide consisted of a BeO tube of 1.5 mm inner diameter, 150 mm long. The CO₂-N₂-He lasing mixture was introduced at both ends of the waveguide, was pumped out at the center and was excited by a 2 \times 5 cm long DC double discharge (2 \times 3 mA). Each end is closed by NaCl window, one at Brewster angle, and the other is at 50° angle thus providing out-pout coupling of 0.6 percent on each of the two beams.

In order to produce a good sensitivity to losses, the gain of the amplifying medium was reduced by operating at the low pressure of roughly 50 Torr.

The waveguide laser output was monitored as the laser cavity length was swept over several half-wavelength. The emission line of interest was displayed by beating the waveguide laser output with a conventional CO₂ laser beam.

Fig. 1 shows an oscillograph trace of the laser output tuned over one free spectral range (950 MHz) of a cavity formed by a grating and a flat mirror. Due to the hysteresis of the PZT, the direct and return traces are present, showing the same feature with a slight shift. The detector output was observed directly on an oscilloscope with a 10 MHz bandwidth. In this figure, three pips, which appear when the waveguide laser frequency is equal to the reference laser, are clearly seen. This shows that the same frequency occurs at three different cavity lengths and is due to three different modes oscillating on the same CO₂ laser transition. Moreover, on the left, we can see that the trace is very broad: two modes with a difference frequency less than 10 MHz were oscillating together. Because of

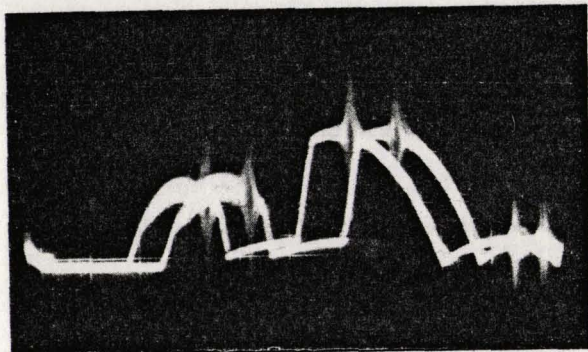


Fig. 1. Laser output power versus length tuning over one half-wavelength. The presence of different modes is shown by the zero beat frequency-pips.

the homogeneous broadening of the amplifying medium, this would not be expected to occur in our case. In fact, this mode beating is certainly due to a spatial inhomogeneity leading to a poor mode competition.

This kind of cavity (formed by flat mirrors) gives the largest free spectral range and therefore is used [1] in order to achieve the greatest frequency tunability. However mode selection is poor and the lines are poor-

ly separated. As a result somewhat complicated laser signature is obtained.

In our analysis, the waveguide laser beam was focused onto a 25 mm² area photoconductive Ge-Au detector in order to monitor the output power. The separation between the waveguide entrance and the spherical mirror was varied by steps of 2 mm from 9 mm up to 270 mm limited by the translation unit used.

The results are shown in the fig. 2: the output power of the laser which was obtained on the maximum of the most powerful mode is given versus $\beta = z/R$ where z is the guide-mirror separation.

The points represent experimental measurements. Arrows labelled EH₁₁ indicate the EH₁₁ operation according to Degnan [4] and Abrams [5]. The mirror positions for which coupling losses are small and laser power is high are given as follows:

1) $\beta = 0$ or $\beta = 1$. Mirrors with large radius of curvature, which are either close to the guide or at $z \approx R$ give maximums in the output power. These cases appear clearly in fig. 2 with $R = 26$ and $R = 22$ cm and are indicated by arrows labelled EH₁₁.

2) $\beta = 0.5$. When a mirror of radius $R = 2\pi \omega_0^2/\lambda$ (where ω_0 is the beam width at the guide entrance

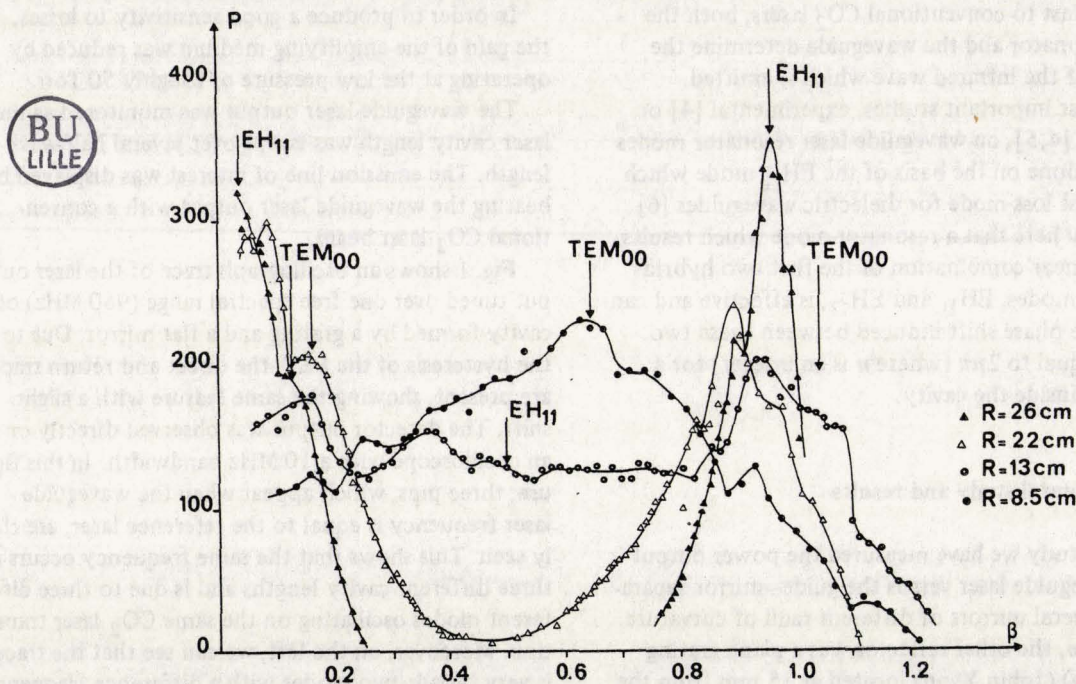


Fig. 2. Laser output power versus $\beta = z/R$ where z is the distance between the mirror of radius R and the guide.

and $\omega_0 = 0.64a$ for maximum coupling between EH_{11} and the free space modes) is used in $z = R/2$ position, EH_{11} oscillation is strongly enhanced but with about 1.6% coupling losses. In our case $a = 0.75$ mm and $R = 13$ cm for $\lambda = 10.6$ μm . We can see on the corresponding curve that the power is lower than in case 1.

On the other hand, we see from fig. 2 that the mirror with 8.5 cm radius of curvature gives a minimum loss which is smaller than in the previous case with $\beta = 0.5$. This fact cannot be explained if the EH_{11} mode alone is taken into account. Indeed, the minimum curvature of the wavefront of the EH_{11} mode diffracting into the free space is given by $R = 2\pi\omega_0^2/\lambda$ (where $\omega_0 = 0.64a$ and where a is the radius of the guide). In our case $R = 13$ cm for $\lambda = 10.6$ μm , a value considerably larger than the $R = 8.5$ cm, high losses are therefore expected with the $R = 8.5$ cm mirror because it cannot match the wave front. Let us consider a free space gaussian mode TEM_{00} entering the waveguide. We can expand this mode as a set of the linearly polarized waveguide hybrids modes; if this expansion is limited to the two first hybrids modes EH_{11} and EH_{12} [8] then, the coupling efficiency of 0.998 is obtained for $\omega_0/a = 0.5 a$.

It is then necessary (self-consistence condition) that the phase shift introduced between them after propagation through the cavity is equal to $2n\pi$ (where n is an integer).

This phase shift can be expressed by [8]:

$$\Delta\Phi = -(\omega_{02}^2 - \omega_{01}^2)\lambda l/4\pi a^2$$

where $\omega_{01} = 2.405$, $\omega_{02} = 5.52$ are the first zeros of the Bessel function of the first kind $J_0(\omega_{01} r/a)$ or $J_0(\omega_{02} r/a)$. $\lambda =$ radiative wavelength, $l =$ waveguide length, $a =$ radius of the guide.

With our experimental data $\Delta\Phi = -300^\circ$ for $\lambda = 10$ μm , $l = 150$ mm and $a = 0.75$ mm. Fig. 3 shows schematically the $1/e$ electric field of such a resonator mode when the $R = 8.5$ cm mirror is used. The phase shift of -300° gives a gaussian mode of curved wavefront at the waveguide end. A phase shift of $2n\pi$ between the two modes would give a plane wavefront at the waveguide aperture. The calculation of the curvature radius requires a numerical approach which has not been undertaken. The phase shift is slightly less than 2π and the center of curvature of the wavefront is outside the waveguide. When adding EH_{11} and EH_{12} modes, the waveguide seems to refocus the resulting gaussian beam. The parameters of the beam could be easily deduced from the beam diameter and from the radius of curvature at the guide aperture. The waist may be estimated to be about 15 mm far from the guide aperture and the value of the waist to be $w_0 = 0.365$ mm. For each spherical mirror with radius larger than 8.5 cm, there are two positions that fit the gaussian beam defined above. For these radius of curvature and mirror position, a TEM_{00} operation of the waveguide laser is obtained. It is indicated by arrows labelled TEM_{00} on fig. 2. When this mode is enhanced by using a mirror with a position different from $z \approx 0$ or $z \approx R$, single mode working is ensured and the round-trip losses [8] ($\approx 1.5\%$) are smaller than for the

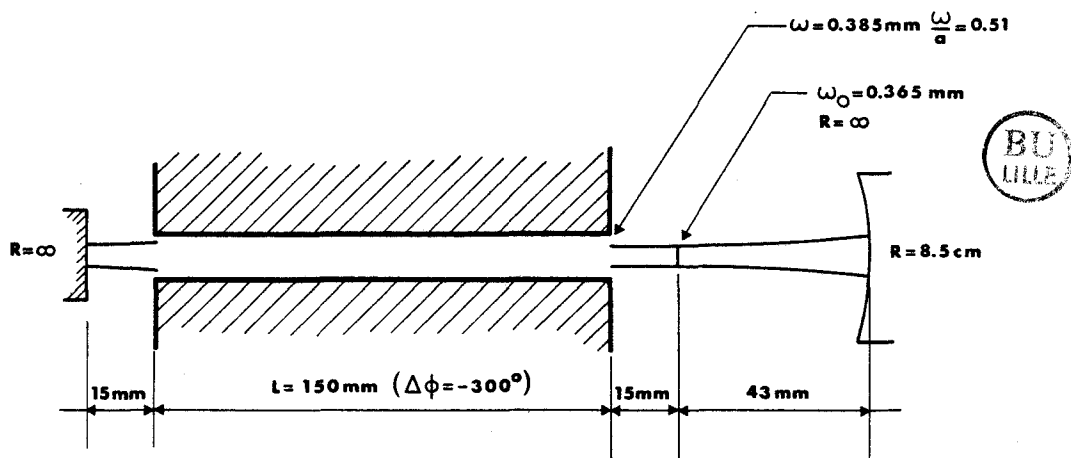


Fig. 3. $1/e$ electric field of the waveguide resonator mode TEM_{00} ($\equiv \text{EH}_{11} + \text{EH}_{12}$ coupled).

mirror corresponding to $\beta \approx 0.5$ (EH_{11} mode oscillation with 2.6% losses [5]). We may notice that all the maximums resulting from TEM_{00} operation have roughly the same amplitude which indicates that the round-trip losses do not change significantly for the different TEM_{00} configurations. In our case the TEM_{00} operation is displayed by fig. 2 because it occurs outside the power maximums of EH_{11} mode.

3. Conclusion

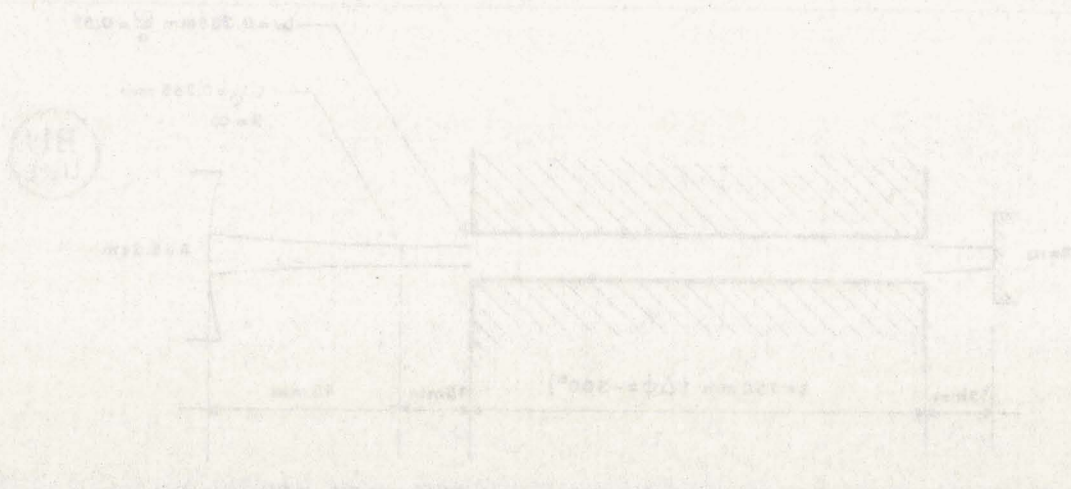
We have demonstrated the operation of a gaussian mode (TEM_{00}) in a waveguide CO_2 laser. The single mode operation is ensured without introducing noticeable additional losses ($\approx 1.5\%$) when compared to the best EH_{11} mode oscillation.

Acknowledgement

The authors are grateful to Dr. H. Jones for critical reading of the manuscript.

References

- [1] R.L. Abrams, Appl. Phys. Lett. 25 (1974) 304.
- [2] A. Papayoanou, IEEE, J. Quantum Electron. Q-E13 (1977) 27.
- [3] M. Lyszyk, F. Herlemont and J. Lemaire, J. Phys. E-10 (1977) 1110.
- [4] J.J. Degnan and D.R. Hall, IEEE J. Quantum Electron Q-E9 (1973) 901.
- [5] R.L. Abrams and A.N. Chester, Appl. Optics 13 (1974) 2117.
- [6] E.A.J. Marcatili and R.A. Schmeltzer, Bell. Syst. Tech. J. 43 (1964) 1783.
- [7] R.L. Abrams, IEEE J. Quantum Electron. Q-E8 (1972) 838.
- [8] F.P. Rouillard III and M. Bass, IEEE J. Quantum Electron. Q-E13 (1977) 813.
- [9] A. Van Lerberghe, S. Avriller and C.J. Borde, IEEE J. Quantum Electron. Q-E14 (1978) 481.



Article 3

Infrared spectroscopy of OCS, SO₂, O₃ with a CO₂ waveguide laser.
(Spectroscopie infrarouge de OCS, SO₂ et O₃ à l'aide d'un laser guide d'onde).
F. HERLEMONT, M. LYSZYK et J. LEMAIRE
J.Mol.Spectrosc. 77, 69-75 (1979).

RESUME : Nous avons observé, à l'aide d'un laser à CO₂ guide d'onde, les spectres infrarouges de OCS, SO₂ et O₃. En utilisant les données disponibles, les spectres observés sont analysés et des identifications sont proposées.

Article 3

Infrared spectroscopy of $^{13}\text{C}_2$ and $^{12}\text{C}_2$ with a CO_2 waveguide laser.
(Spectroscopie infrarouge de $^{13}\text{C}_2$ et $^{12}\text{C}_2$ à l'aide d'un laser guide d'onde).
F. HERLIMONT, M. LYSZYK et J. LEHNER.
J. Mol. Spectrosc. 77, 85-92 (1979).

Résumé : Nous avons observé, à l'aide d'un laser à CO_2 guide d'onde, les spectres infrarouges de $^{13}\text{C}_2$ et $^{12}\text{C}_2$. En utilisant les données disponibles, les spectres observés sont analysés et des identifications sont proposées.

Infrared Spectroscopy of OCS, SO₂, O₃ with a CO₂ Waveguide Laser

F. HERLEMONT, M. LYSZYK, AND J. LEMAIRE

*Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne, Laboratoire associé au C.N.R.S. No. 249,
U.E.R. de Physique Fondamentale, Université des Sciences et Techniques de Lille I,
59650 Villeneuve D'Ascq, France*

Infrared spectroscopy of OCS, SO₂, and O₃ has been performed with a CO₂ waveguide laser. The spectra observed were analyzed with data available and assignments are proposed.

The CO₂ laser emissions have been much used in molecular spectroscopy for structural and relaxation studies. The spectral purity and the powerful beam of the CO₂ laser are of interest in such studies. However, the main drawback which has limited their possibilities is that they are tunable only over a narrow frequency region, i.e., only over a region which is roughly the Doppler profile of the emission line and which corresponds to nearly 0.002 cm⁻¹ tunable frequency range every 1 or 2 cm⁻¹.

Various accidental frequency coincidences have been used to perform different kinds of studies such as, for example, the study of the hyperfine structure, the rotational or vibrational relaxation, to obtain isotope separation or submillimeter emissions. The information provided in this way is generally dependent on the number and on the degree of coincidence between the molecular absorptions and the laser emissions. Several continuously tunable coherent sources are now being extended in the infrared. A brief review of them is presented in Ref. (1).

We are interested here in one of these devices which is the cw high pressure CO₂ waveguide laser (2). In the conventional CO₂ laser, the active medium is typically a CO₂-N₂-He mixture of a few Torr pressure and the emission tunability corresponds mainly to the Doppler profile of its CO₂ emission line. When the active medium pressure is increased, the emission line profile is no longer a Doppler one but becomes the Lorentzian profile of a pressure-broadened transition. However, simultaneously the laser gain decreases strongly mainly because of the heating of the mixture. The waveguide configuration leads to a good cooling of the lasing mixture and then allows us to have sufficient laser gain at a higher pressure. Based on these considerations, a simple waveguide CO₂ laser has been constructed with which absorption lines have been observed. The linear absorption is monitored by observing the Doppler profiles on the broad laser gain contour as shown in Fig. 1.

The laser (3) is made of a double discharge tube of a 1.65-mm pyrex capillary 20 cm long which acts as a hollow dielectric waveguide (4). A 45° angle NaCl

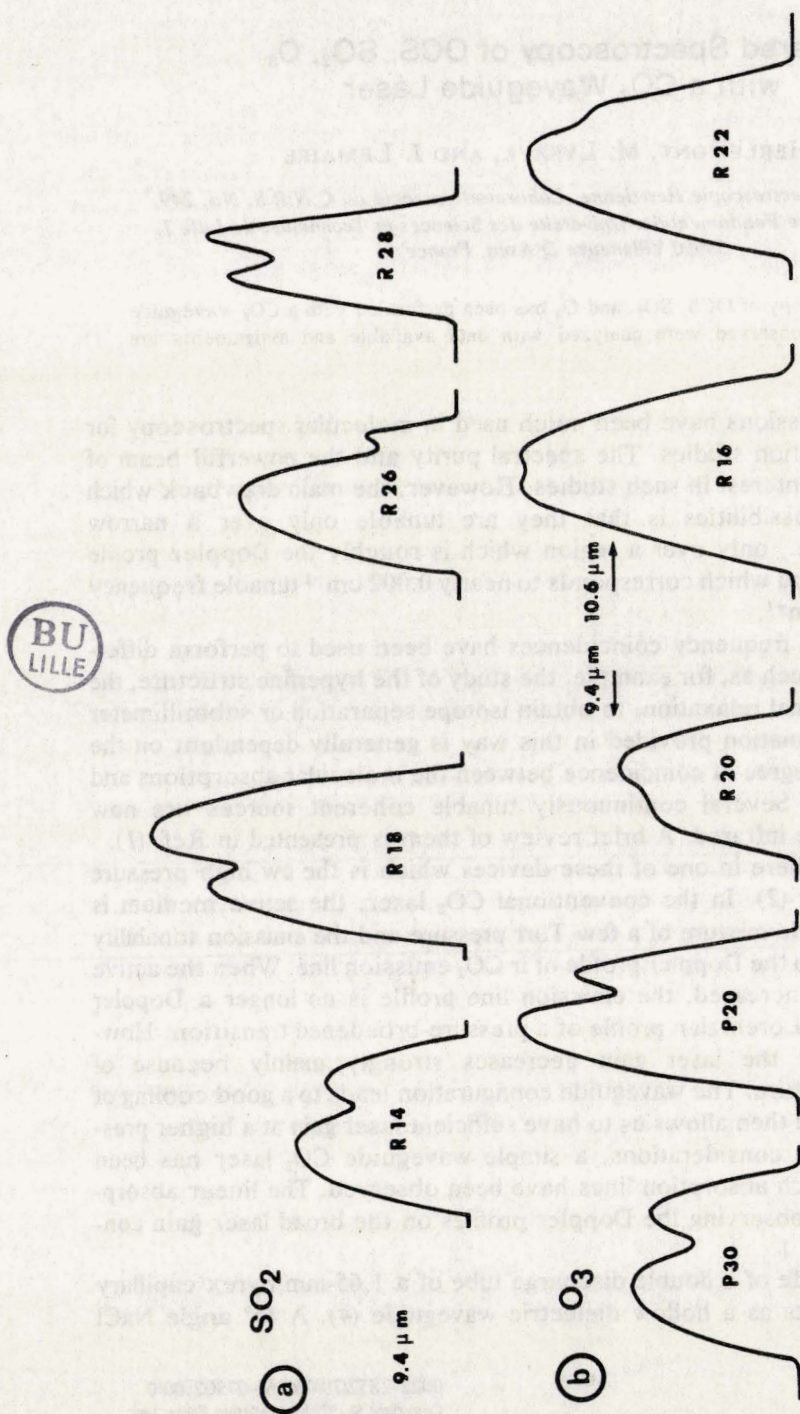


FIG. 1. Typical parts of the spectra showing: (a) absorption lines of SO₂ for the 9.4-μm laser band, (b) absorption lines of O₃ for the 9.4-μm and 10.6-μm laser bands.

window gives ($2 \times 1.5\%$) power coupling. The optical cavity is formed by a 12.5-cm radius spherical mirror at one end; close to the other end is a 150.5 l/mm gold coated plane grating which is used for line selection. The grating and the mirror are mounted on an invar frame to give good frequency stability to the laser.

To tune the laser frequency, the optical length of the laser cavity is varied by applying a dc voltage to the piezo electric bimorph bender holding the spherical mirror.

For the strongest emission lines, the emission profile is limited by the longitudinal mode distance ($\Delta\nu = c/2l \approx 550$ MHz). Therefore, in order to increase the tunability for these lines, the cavity length was decreased. Instead of a spherical mirror, a plane mirror was used (located close to the end of the waveguide). A 700-MHz tunability was then achieved but in this case it was difficult to select a particular mode or line and the versatility for spectroscopy was limited.

The absorption length inside the gas cell was about 1 m and the gas pressure was varied from 0.5 to 5 Torr depending on the strength of the line we wanted to record. Under these conditions, the lines were mainly Doppler broadened. The lines were observed by monitoring directly the laser power, and therefore only absorption bigger than 5% could be detected.

The measurement of the frequency misfit between the laser emission line center and the absorption line is obtained from the recordings by assuming the linearity of the frequency sweep over the recorded profile while the full frequency sweep covers several profiles. The hysteresis of the piezo electric bender together with the variations of the laser power versus frequency tuning limits the accuracy of the frequency measurements to about 0.001 cm^{-1} (30 MHz). In the tables, the values of the laser frequencies used are those given by Petersen *et al.* (5).

OCS

The ν_2 vibration mode of OCS is near 527 cm^{-1} (6), and the first overtone $2\nu_2$ mode is responsible for several absorptions of laser lines. Flynn *et al.* (7-8) have used the P22 line of the 9.6- μm laser band to achieve energy transfer experiments on OCS. The same transition has been used by Schlossberg *et al.* (9) to generate 20- μm emission and by Dobbs (10) to perform infrared microwave double resonance experiments. Recently laser Stark spectroscopy and infrared spectra (11-13) have provided detailed information. Accurate constants of the 9.5- μm bands were also given by Fayt (14).

Table I shows the experimental results obtained with OCS. The assignment of the absorption has been obtained by checking our observations against spectra of OCS which were computed by Fayt (15). A good agreement is obtained for the frequencies as well as for calculation of relative intensities.

SO₂

Absorption lines of SO₂ have been observed with the R-branch lines of the 9.6- μm laser band (Fig. 1a). Up to now, to our knowledge, no exact frequency coincidence between laser line and the most abundant $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$ isotopic species is known, except a near coincidence which occurs with the R24 CO₂ laser

TABLE I
Absorption Wavenumbers of OCS and Assignments

CO ₂ Laser Line	Laser Wavenumber (cm ⁻¹)	Offset Wavenumber (10 ⁻³ cm ⁻¹)	Vib. Transition	Rot. Transition ^a	Absorption Wavenumber (cm ⁻¹)	Intensity (a. u.)
P26	1041.2791	-5	04 ² 0 - 02 ² 0	P44 d	1041.2730	32.2
P22	1045.0217	+4	02 ⁰ 0 - 00 ⁰ 0	P5	1045.0264	533
		-4	13 ¹ 0 - 11 ¹ 0	R12 c	1045.0202	4.3
R8	1070.4623	+2	04 ² 0 - 02 ² 0	R28 d	1070.4625	43.7
		-5	04 ⁰ 0 - 02 ⁰ 0	R29	1070.4583	43
R4	1067.5391	-(>2)	02 ⁰ 0 - 00 ⁰ 0	R46	1067.5366	5059

a) The c (or d) letter refers to the lower (or upper) component in the case of a l-type doubling.

line of the 9.6- μ m band. It has been used by Siebert *et al.* (8) to study laser-induced translational energy fluctuations. Later, Earl (16) reported that several CO₂ laser emissions near the R20 of the 9.6- μ m band were absorbed by the S¹⁸O₂ species. The absorption line in resonance with the R20 was defined as the P(7) line of the ν_1 band. The coincidences with the laser lines close to the R20 were used by Dobbs *et al.* to perform infrared microwave double resonance and to study relaxation phenomena (10).

The waveguide laser allows us to monitor several lines which are believed to belong to the most abundant ³²S¹⁶O₂ isotopic species. They are reported in Table II together with their measured frequencies. By comparing our results with possible frequency coincidences calculated by Steenbeckeliers (17) from the results of Hinkley on the ν_1 band (18), we have been able to tentatively identify two of the lines; they appear to belong to the ν_1 band. The line observed with the R22 laser line is expected to form an infrared microwave three-level system with the 55₁₁ \rightarrow 56₁₀ microwave transition of the fundamental vibrational state which falls at 30218.84 MHz.

TABLE II
Absorption Wavenumbers of SO₂ and Proposed Assignments

CO ₂ Laser Line	Laser Wavenumber (cm ⁻¹)	Offset Wavenumber (10 ⁻³ cm ⁻¹)	Proposed Assignment ^a		Calculated Wavenumber (cm ⁻¹)	Measured Wavenumber (cm ⁻¹)
			Rot. States	Vib. band		
R28	1083.4788	0				1083.479
R26	1082.2962	-4	30 _{14,16}	ν_1	1082.2899	1082.292
R22	1079.8522	+2	55 _{9,47}	ν_1	1079.8519	1079.854
R18	1077.3025	+1				1077.303
R14	1074.6065	-2				1074.644

a) Assignments were proposed by G. Steenbeckeliers.

TABLE III
Absorption Wavenumbers of O₃ and Proposed Assignments

CO ₂ Laser line	Laser wavenumber (cm ⁻¹)	Offset wavenumber (10 ⁻³ cm ⁻¹)	Absorption wavenumber (cm ⁻¹)	int.	Proposed assignment Rot. states	Vib. band	Calculated ^a wavenumber CLOUGH	Observed ^b wavenumber BARRE	Calculated ^c wavenumber MONNANT-BUIIL
9.6 μm band									
P30	1037.43413	-2	1037.432	S	16,8,9 + 16,8,8	v ₃	1037.4236	1037.4344	1037.4342
P20	1046.85425	-2	1046.854	S	9,7,2 + 8,7,1	v ₃	1046.8011		1046.8062
					10,8,3 + 9,8,2	v ₃	1046.8024		1046.8156
					7,4,3 + 6,4,2	v ₃	1046.8974		1046.8899
					44,22,23 + 43,22,22	v ₃			1046.8768
P14	1052.19556	+2	1052.198	W	24,11,14 + 23,11,13	v ₃		1052.1930	1052.1985
					24,13,12 + 23,13,11	v ₃	1052.1463		1052.2212
					15,5,10 + 14,5,9	v ₃	1052.2570		
					17,7,10 + 16,7,9	v ₃			
P12	1053.92352	-4	1053.919	VS	17,4,13 + 16,4,12	v ₃	1053.9243	1053.9183	1053.9203
R18	1077.30249	+1	1077.303	m	35,3,33 + 36,2,34	v ₁	1077.3266		
R20	1078.59062	+1	1078.592	S	19,6,14 + 18,7,11	v ₁	1078.5976		1078.5951
R22	1079.85223	+1	1079.853	W	37,3,35 + 37,4,34	v ₁	1078.5985		1078.6375
					6,4,3 + 6,2,4	v ₃			1078.6065
					29,2,28 + 30,1,29	v ₁	1079.8450		1079.8614
					14,3,12 + 13,1,13	v ₃			1079.8957
R24	1081.08740	-5	1081.082	S	22,6,16 + 21,7,15	v ₁	1081.0665		1081.0719
					19,3,17 + 19,4,16	v ₁	1081.1013		1081.0905
R28	1083.47878	+1	1083.480	m	40,8,32 + 39,9,31	v ₁	1083.4992		
10.6 μm band									
R16	973.28921	0	973.289	m	19,3,16	20,5,15			973.2408
R22	977.21461	-2	977.213	m	17,4,13	17,6,12			977.2418

a) See Ref. [21]
b) See Ref. [23]
c) See Ref. [22]



O₃

The knowledge of absorption lines of the ν_1 or ν_3 band of ozone is of interest for pollution purposes as well as for laser communication. Young and Bunner (19) have investigated this molecule with a conventional CO₂ laser tuned to the P36, P38, and P40 lines. They studied the $11_{9,2} \rightarrow 12_{9,3}$, ν_3 bandline which coincides with the P40 laser emission. Recently, Menzies (20) has observed lines of ozone with a waveguide laser operating on the P12, P18, or P24 line of the 9.6- μm band. We have found several other absorption lines with our waveguide laser (Fig. 1b). The ozone was produced with flowing oxygen through an electric discharge. It was then condensed and kept at liquid nitrogen temperature before introduction into the absorption cell. No further purification has been made and the presence of some minor impurities cannot be ignored.

The comparison of the measured line wavenumbers with those calculated by Clough (21) or those calculated by Monnanteuil (22) gives a possible assignment for some of these lines. Their quantum numbers, vibrational states, and wavenumbers are reported in Table III. Some of the lines belonging to the ν_3 band have been observed by Barbe *et al.* (23) who have recorded the ν_3 spectrum on a SISAM spectrometer at Orsay. Their frequencies are also quoted in Table III.

Young *et al.* reported ozone absorption on the P40 laser line: We have not been able to get emission on this line for which the laser gain at high laser pressure is rather low. However the observation of the $(17,4,13) \leftarrow (16,4,12)$ transition of the ν_3 band of O₃ which is close to the P12 laser line is in good agreement with that of Menzies. The tunability of our laser is not large enough to allow the observation of the other lines that Menzies observed.

CONCLUSION

Vibrational rotational lines have been monitored and their frequencies have been measured with an accuracy of the order of 0.001 cm^{-1} (30 MHz). Infrared spectra monitored with the semitunable laser are complementary to conventional infrared spectroscopy. They cannot be assigned the same way as in conventional spectroscopy because only disconnected parts of the spectra can be picked up. These parts are almost never sufficient to be fully identified without any other spectral information. Fortunately, low resolution conventional spectra are generally available; they give an idea of the spectra and therefore allow tentative assignments. These assignments can be ascertained by various methods which may be the measure of the absolute absorption coefficient, the use of a Stark field to observe the M components, the generation of submillimeter emissions, or the realization of double resonance experiments.

ACKNOWLEDGMENT

The authors wish to thank J. C. Depannemaecker for his assistance in the ozone experiment.

RECEIVED: August 3, 1978

REFERENCES

1. E. D. HINKLEY, K. W. NILL, AND F. A. BLUM, "Laser Spectroscopy of Atoms and Molecules" (H. Walther, Ed.) Chap. 2, Springer-Verlag, Heidelberg, 1976. See also *Laser Focus*, p. 47, Apr. 1976.

2. E. G. BURKHARDT, T. J. BRIDGES, AND P. W. SMITH, *Opt. Commun.* **6**, 193 (1972); *Appl. Phys. Lett.* **20**, 403-405 (1972). R. E. JENSEN AND M. S. TOBIN, *Appl. Phys. Lett.* **20**, 508-510 (1972). J. J. DEGNAN, H. E. WALKER, J. H. MCELROY, AND N. MCAVOY, *IEEE J. Quantum Electron* **QE-9**, 489-491 (1973). R. L. ABRAMS, *Appl. Phys. Lett.* **25**, 304-306 (1974). I. M. BETEROV, A. S. PROVOROV, AND V. P. CHEBOTAEV, *Sov. J. Quant. Electron* **5**, 257-258 (1975); *Opt. Commun.* **7**, 410-411 (1973).
3. M. LYSZYK, F. HERLEMONT, AND J. LEMAIRE, *J. Phys. E* **10**, 1110-1112 (1977).
4. E. A. MARCATILI AND R. A. SCHMELTZER, *Bell Syst. Tech. J.* **43**, 1783-1809 (1964). P. W. SMITH, *Appl. Phys. Lett.* **19**, 132 (1971); in "Laser Spectroscopy," (R. G. Brewer and A. Mooradian, Eds.), pp. 247-262, Plenum, New York/London, 1974.
5. F. R. PETERSEN, D. G. McDONALD, J. D. CUPP, AND B. L. DANIELSON, in "Laser Spectroscopy" (R. G. Brewer and A. Mooradian, Eds.), pp. 555-569, Plenum, New York/London, 1974.
6. G. HERZBERG, "Molecular Spectra and Molecular Structure. II. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules," Van Nostrand, Princeton, N. J., 1974.
7. E. WEITZ AND G. W. FLYNN, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **25**, 275-307 (1974).
8. D. R. SIEBERT, F. R. GRABINER, AND G. W. FLYNN, *J. Chem. Phys.* **60**, 1564-1574 (1974).
9. H. R. SCHLOSSBERG AND H. R. FETTERMAN, *Appl. Phys. Lett.* **26**, 316-318 (1975).
10. G. M. DOBBS, R. MICHEELS, AND J. I. STEINFELD, in "IXth International Conference on Quantum Electronics, Amsterdam, June 14-18, 1976," Paper H6.
11. A. G. MAKI AND S. M. FREUND, *J. Mol. Spectrosc.* **62**, 90-98 (1976).
12. F. MEYER-BOURBONNEUX, J. DUPRE-MAQUAIRE, AND C. MEYER, *J. Mol. Spectrosc.* **63**, 288-305 (1976).
13. K. NAKAGAWA, T. NAKAGAWA, Y. UEDA, AND K. KUCHITSU, *J. Mol. Spectrosc.* **63**, 547-552 (1976).
14. A. FAYT, *Ann. Soc. Sci. Bruxelles*, **86**, 61-68 (1972). A. FAYT AND R. VANDENHAUTE, *Mol. Phys.* **31**, 1861-1873 (1976).
15. A. FAYT, private communication; A. FAYT AND R. VANDENHAUTE, in "Fifth Colloquium on High Resolution Molecular Spectroscopy, Tours 1977," Paper L5.
16. B. G. EARL, A. M. RONN, AND G. W. FLYNN, *Chem. Phys.* **9**, 307-317 (1975).
17. G. STEENBECKELIERS, private communication.
18. E. D. HINKLEY, A. R. CALAWA, P. L. KELLEY, AND S. A. CLOUGH, *J. Appl. Phys.* **43**, 3222-3224 (1972).
19. C. YOUNG AND R. H. L. BUNNER, *Appl. Opt.* **13**, 1438-1443 (1974).
20. R. T. MENZIES, *Appl. Opt.* **15**, 2597-2599 (1976).
21. S. A. CLOUGH AND F. R. KNEIZYS, unpublished results.
22. N. MONNANTEUIL, Thèse de 3e cycle, Lille, France, 1976.
23. A. BARBE, C. SECROUN, P. JOUVE, N. MONNANTEUIL, J. C. DEPANNEMAECKER, B. DUTERAGE, J. BELLET, AND P. PINSON, *J. Mol. Spectrosc.* **64**, 343-364 (1977).

Article 4

Laser spectroscopy of Ethylene with waveguide CO₂ and N₂O lasers.
(Spectroscopie de l'éthylène à l'aide de laser guide d'onde à CO₂ et N₂O).
F. HERLEMONT, M. LYSZYK, J. LEMAIRE, Ch. LAMBEAU et A. FAYT
J.Mol.Spectrosc. 74, 400-408 (1979).

RESUME : Cinquante transitions d'absorption de largeur Doppler de l'éthylène ont été observées et mesurées à l'intérieur des larges profils d'émission des lasers à CO₂ et N₂O. Ces émissions sont obtenues à l'aide d'un laser guide d'onde haute pression et peuvent être accordés sur des largeurs comprises entre 200 et 900 MHz sur chaque raie d'émission. Les onze transitions d'absorption les plus intenses sont attribuées à la bande ν_7 de C₂H₄. Les autres transitions appartiennent probablement à des bandes chaudes ou à la bande ν_7 de H₂¹²C¹³CH₂.

Laser Spectroscopy of Ethylene with Waveguide CO₂ and N₂O Lasers

F. HERLEMONT, M. LYSZYK, J. LEMAIRE

*Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne CNRS n°249, Université des Sciences
et Techniques de Lille I, BP 36, F-59650 Villeneuve d'Ascq, France*

AND

CH. LAMBEAU AND A. FAYT

*Department of Molecular Spectroscopy, The University of Louvain, 2, chemin du Cyclotron,
B 1348 Louvain-la-Neuve, Belgium*

Fifty Doppler-broadened absorption lines of ethylene have been measured within large profiles CO₂ or N₂O laser lines. These laser lines are produced by a high pressure waveguide laser and have a full width between 200 and 900 MHz. Eleven absorption lines, the more intense ones, have been assigned to the ν_7 band of C₂H₄. The other absorption lines must belong to hot bands or to the ν_7 band of H₂ ¹²C¹³CH₂.

INTRODUCTION

Efficient optical pumping in ethylene by laser radiation has been demonstrated in various experiments (1-3).

In the 10- μ m region, the absorption of ethylene gas is essentially due to the intense ν_7 C-type infrared band which presents a strong Q branch near 950 cm⁻¹ but also R and P branches the absorption of which covers the region from 1100 to 800 cm⁻¹. Thus it is quite consistent to expect some coincidences or quasi-coincidences between ethylene absorption lines and CO₂ or N₂O laser lines.

Up to now it was not possible to assign the absorption lines responsible for the pumping for lack of spectroscopic data. It is especially essential to know if the pumping transition originates from the ground state or from an excited vibrational state.

The first purpose of this work is to answer those questions. The CO₂ and N₂O waveguide lasers can be tuned through their broad bandwidth, and so are suitable to explore a frequency range of almost 1 GHz centered on the laser line.

The determination of the beat frequency difference between the radiations from such a tuned waveguide laser and from a reference stabilized laser leads to quite accurate absolute frequency measurements.

EXPERIMENTAL DETAILS

The infrared source is a flowing CO₂ or N₂O gas laser made of a BeO tube (1.5-mm inner diameter, 15 cm long). It has four Cu electrodes for double dis-

charge operation and gas ports. The lasing gas is a mixture of $\text{CO}_2\text{-N}_2\text{-He}$ or $\text{N}_2\text{O-N}_2\text{-He}$ in a ratio optimized for maximum tunability. Inlet and outlet pressures are about 150 and 200 Torr depending on the emission line. The discharge current is electronically stabilized for the value of 2.5 mA and the laser is cooled by flowing water along the BeO tube.

The optical cavity of the laser is formed by a 100% reflecting spherical mirror mounted on a piezoelectric bimorph bender and located at 5 mm from the end of the BeO waveguide and by a 150 l/mm ruled grating from the Jobin Ivon Company at the other end. On the grating side, the active medium is limited by a near Brewster angle window which gives $2 \times 1.5\%$ output coupling. The tuning of the laser is obtained by a voltage sweep applied to the piezoelectric bimorph bender. The free spectral range of the optical cavity is about 900 MHz; this is the tunability on the strongest emission lines.

The typical output power is several hundred milliwatts. Figure 1 shows the experimental setup. The reference laser is a stable free-running conventional 2-m-long laser. It has a near Brewster window for power coupling. The lasing gas pressure is low enough for it to display its emission Lamb dip. One of the output beams crosses a monochromator used as a line-monitoring device. The other output is mixed with the waveguide laser beam and sent into a wideband HgCdTe photovoltaic detector (SAT).

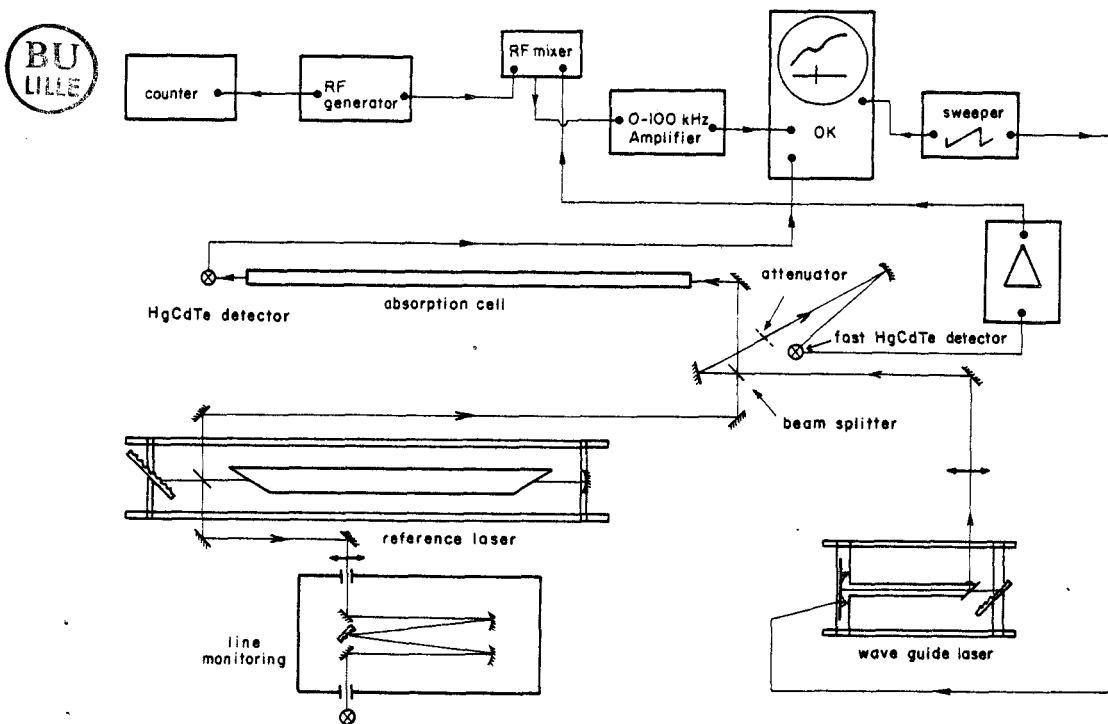


FIG. 1. Schematic experimental setup showing the waveguide laser, the reference laser, and the apparatus for absorption line frequency measurement.

The other part of the waveguide laser beam crosses the absorption cell which is made of a 3-m-long K-band microwave guide cell limited by NaCl windows.

The absorption lines are monitored by observing the waveguide laser power detected on the HgCdTe detector after crossing the gas cell as the waveguide laser frequency is tuned. The fast HgCdTe detector irradiated by the two lasers gives a beat note at the frequency difference between the two lasers. The signal is amplified, then mixed on a Hewlett Packard RF mixer (0–500 MHz) with a RF voltage issued from a General Radio RF unit oscillator.

The resulting signal is then sent to a 0–100 kHz amplifier acting as a receiver or directly on the oscilloscope using the 0–15 MHz vertical amplifier of the scope as the receiver. The infrared lines are observed by means of the first trace of the scope as variations of the detected laser power. In order to measure their frequencies, the receiver signal is sent to the second trace of the scope and set on the absorption line centres by tuning the RF oscillator frequency.

The frequency difference between the laser lines center and the absorption center is given by the measure of the RF oscillator frequency. Before every measure the reference laser was checked to be settled in the middle of its emission dip.

To monitor the absorption lines, the C_2H_4 pressure was varied from a few tenths m-Torr to several Torr in order to display the lines. The lines were mainly Doppler broadened (70 MHz full-width at half maximum). The pressure was then kept at the value which allows the best estimation of the fit between the frequency marker and the Doppler line middle frequency. It was dependent on the strength of the line but also on the frequency misfit between the absorption line and the laser middle frequency.

The uncertainty of the measure raises mainly from the difficulty to point accurately the location of the absorption line center because of the variation of the laser power versus frequency across the laser profile. Typically frequency of lines which stand in the middle part of the laser profile are measured with an accuracy of ± 5 to ± 15 MHz, while lines appearing near the breaking points of the laser emission are measured with uncertainties which may be as important as ± 50 MHz.

Additional information was sought, too: When one strong line was predicted to be close to the laser frequency but out of the laser profile, the gas pressure was raised to a pressure of 5–10 Torr to determine whether the expected strong line frequency is far from the laser profile. A typical profile is shown in Fig. 2. The $P(20)$ CO_2 laser line has a total width of 900 MHz and its center is indicated by the beat signal corresponding to the frequency of the reference laser. Six Doppler-broadened C_2H_4 absorption lines are observed on this profile. The two symmetric markers in the second trace appear when the beat signal from the fast HgCdTe detector has the same frequency as the generator.

When the marker is centered on the absorption line, the counter indicates the frequency difference between that line and the center of the laser line.

The experimental absorption expressed in percent is the ratio of the height of the absorption line to the height of the laser line at the same frequency if the

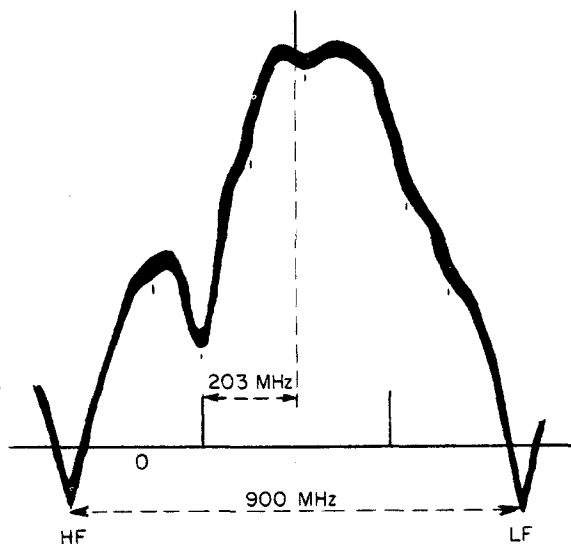


FIG. 2. Wideband profile of the $P(20)$, $10.6\text{-}\mu\text{m}$ CO_2 laser line (drawing from oscilloscope photograph; see text for details).

absorption line was not present, by assuming the detector response to be linear versus the laser power.

EXPERIMENTAL RESULTS

The absorption of ethylene has been studied for all the lines available from the CO_2 waveguide laser. In the $10.4\text{-}\mu\text{m}$ band, emission was obtained from $R(6)$ to $R(34)$ and from $P(6)$ to $P(40)$ and in the $9.4\text{-}\mu\text{m}$ band from $R(10)$ to $R(20)$ and from $P(12)$ to $P(26)$.

As previously indicated, the full width of the profiles was varying from 200 to 900 MHz according to the intensity of the lines.

When the waveguide laser was used with N_2O rather than CO_2 , the single-line emission was difficult to obtain. In such conditions we were only able to record the lines from $P(15)$ to $P(20)$ with profile full widths between 120 and 200 MHz.

About one-third of the tested lines show no measurable absorption even for pressures up to 5 Torr.

Table I summarizes the experimental results. On the left side of the table the first two columns give the identification and the frequency (4–5) of the laser line. The next four columns present the experimental data for each observed absorption line. From these data we have obtained the absorption frequency and the relative intensities listed in the next two columns.

These relative intensities (INT) are deduced from the absorption in percent (ABS) and the pressure in Torr (P) by the relation

$$\text{INT} = \frac{1}{6} \times \ln ((100 - \text{ABS})/100)/P,$$

where the constant factor $\frac{1}{6}$ has been chosen so as to obtain intensities of the same order of magnitude as the calculated intensities in our analysis. Finally,

TABLE I

Absorption Lines of Ethylene Observed in Wideband Profiles of CO₂ and N₂O Waveguide Lasers

* LASER	* FREQU.	* SHIFT	* UNC.	* ABS. PRESS.	* FREQU. (UNC.)	* RELAT.	* ASSIGNMENT	* CALC.
* LINE	* (CM-1)	* (MHZ)	* (MHZ)	* (3)	* (CM-1)	* INT.	* UPPER LOWER	* INT.
* CO ₂ LASER 9.4 MICRONS BAND								
* R 23	1078.5906	* 50	10	30	7.000	* 1078.5923 (3)	0.31	*
* R 14	1074.6465	* 0	40	30	3.000	* 1074.6465 (13)	0.71	*
* R 10	1071.8637	* -20	20	30	0.300	* 1071.8831 (6)	7.13	*
* P 12	1053.9235	* 60	10	20	5.000	* 1053.9251 (3)	0.27	*
* P 18	1048.6502	* -65	20	50	0.200	* 1048.6506 (6)	20.79	* 24 7 17-23 6 17 17
* CO ₂ LASER 10.4 MICRONS BAND								
* R 34	984.3840	* -15	10	30	1.500	* 984.3835 (3)	1.43	*
* R 28	980.9139	* -150	60	50	0.020	* 980.9089 (20)	207.74	* 6 3 4- 5 2 4 251
* R 24	978.4730	* 200	30	10	8.000	* 978.4797 (10)	0.08	*
* R 22	977.2146	* 112	10	40	0.020	* 977.2183 (3)	153.25	* 4 3 1- 3 2 1 100
* R 13	974.6226	* C	30	10	5.000	* 974.6226 (10)	0.13	*
* R 14	971.9309	* 30	30	10	2.000	* 971.9319 (10)	0.32	*
* R 10	969.1402	* -175	30	10	2.000	* 969.1344 (10)	0.32	*
* R 3	967.7079	* 60	10	10	2.000	* 967.7099 (3)	0.32	*
* R 6	966.2511	* 10	10	10	1.000	* 966.2514 (3)	0.63	*
* P 6	956.1657	* -100	20	50	1.800	* 956.1823 (6)	2.31	*
* P 3	954.5458	* 60	10	20	0.300	* 954.5478 (3)	4.46	*
* P 13	952.8816	* -100	10	30	0.040	* 952.8782 (3)	53.50	* 5 0 5- 4 1 3 59
* P 10	952.8816	* -280	60	80	1.000	* 952.8722 (20)	9.66	* 20 4 16-19 5 14 15
* P 12	951.1930	* 105	10	40	0.350	* 951.1965 (3)	8.76	*
* P 12	951.1930	* -245	10	20	0.350	* 951.1848 (3)	3.13	*
* P 14	949.4800	* 280	20	55	0.100	* 949.4894 (6)	47.91	* 28 1 27-28 2 27 46
* P 14	949.4800	* -50	20	5	1.500	* 949.4784 (6)	0.21	*
* P 14	949.4800	* -225	20	20	1.500	* 949.4725 (6)	0.39	*
* P 16	947.7427	* -85	10	30	0.500	* 947.7399 (3)	4.28	* 24 6 18-25 5 20 5
* P 18	945.9810	* 85	10	30	0.400	* 945.9838 (3)	5.35	*
* P 13	945.9810	* -18	10	20	2.500	* 945.9804 (3)	0.54	*
* P 13	945.9810	* -220	10	20	2.500	* 945.9736 (3)	0.54	*
* P 20	944.1548	* 250	30	10	1.500	* 944.2044 (10)	0.42	*
* P 23	944.1548	* 203	10	50	0.650	* 944.2015 (3)	6.40	*
* P 23	944.1548	* 108	10	5	0.650	* 944.1984 (3)	0.47	*
* P 20	944.1548	* -15	10	5	1.500	* 944.1943 (3)	0.21	*
* P 27	944.1948	* -225	50	10	1.500	* 944.1873 (16)	0.42	*
* P 20	944.1548	* -280	50	10	1.500	* 944.1854 (16)	0.42	*
* P 22	942.3841	* 40	10	10	0.600	* 942.3854 (3)	1.05	*
* P 24	940.5448	* 170	10	50	0.600	* 940.5545 (3)	6.93	*
* P 26	938.6890	* 105	15	70	0.100	* 938.6925 (5)	72.24	* 6 1 5- 6 2 5 108
* P 28	936.8045	* 250	60	30	0.030	* 936.8128 (20)	71.33	* 2 1 2- 2 2 0 67
* P 30	934.8552	* -122	10	30	0.500	* 934.8912 (3)	4.28	*
* P 32	932.9611	* 21	10	50	2.000	* 932.9618 (3)	2.03	*
* P 32	932.9611	* -80	10	5	2.000	* 932.9585 (3)	0.15	*
* P 34	931.0022	* 30	10	50	1.200	* 931.0032 (3)	3.47	*
* P 34	931.0022	* -50	10	10	1.200	* 931.0005 (3)	0.53	*
* P 33	927.0051	* -200	100	55	2.000	* 927.0025 (33)	2.40	*
* P 40	924.9749	* 40	10	30	4.000	* 924.9762 (3)	0.54	*
* N ₂ O LASER								
* P 15	925.9819	* -20	10	70	0.080	* 925.9812 (3)	90.30	* 19 3 16-19 4 16 98
* P 16	925.0960	* -30	20	50	2.000	* 925.0960 (6)	2.08	*
* P 17	924.2077	* -30	20	50	2.000	* 924.2077 (6)	2.08	*
* P 18	923.3185	* 40	30	20	1.000	* 923.3185 (10)	1.34	*
* P 20	921.5240	* 5	10	50	0.020	* 921.5242 (3)	207.74	* 16 3 14-16 4 12 125



the right side of Table I presents the assignments we propose for 11 of the 50 absorption lines.

ASSIGNMENTS OF ETHYLENE LINES

Assigned Lines

The absorption by ethylene between 9 and 11 μm is essentially due to the ν₇ band of C₂H₄.

Our study of the ν_7 band is based on three previous experiments:

(a) the medium resolution spectra of ν_7 and ν_{10} bands obtained by Smith and Mills (6) with an accuracy of about 0.04 cm^{-1} . In that paper, the strong coupling between ν_7 , ν_{10} , and ν_4 , due to Coriolis-type interactions, is clearly analyzed;

(b) the thesis, submitted by Johansen (7) at the University of Minnesota in 1973 which presents high-resolution spectra of ν_7 and ν_{10} bands with an accuracy of about 0.015 cm^{-1} . Unfortunately only the assigned lines are listed in that work;

(c) the very high resolution diode laser spectra by Montgomery and Hill (8). These spectra only cover a 5-cm^{-1} region (from 947.0 to 951.8 cm^{-1}) with a Doppler-limited resolution (0.003 cm^{-1}) but with an absolute accuracy of only 0.1 cm^{-1} .

From the *R* and *P* branches spectra by Johansen and from the well-known ground state combination differences (9) we have obtained a better calibration of the diode laser spectra and succeeded in reaching an accuracy of 0.015 cm^{-1} .

Using those three sources of experimental data, we performed a rovibrational analysis of the ν_7 , ν_4 and ν_{10} bands of ethylene with the Nakagawa programs¹ (10).

From preliminary results of this analysis we have obtained an assignment for 11 absorption lines in the ν_7 band of ethylene. Those assignments are listed on the right of Table I in the form $J', Ka', Kc' \leftarrow J'', Ka'', Kc''$ with the calculated relative intensities.

The agreement between experimental and calculated relative intensities is quite good with regard to the low precision of our experimental values.

The three assigned lines at 1048.6587 , 980.9089 , and 977.2183 cm^{-1} were observed by Johansen, respectively, at 1048.669 , 980.892 and 977.215 cm^{-1} .

Three remarks can be made about the diode laser spectra of Montgomery:

- the unassigned line at 951.1965 corresponds to line No. 147 of those spectra;
- the assigned line at 949.4894 cm^{-1} corresponds to line No. 65;
- finally, the assigned line at 947.7399 has a too low intensity to appear in the diode laser spectra but lies between lines Nos. 18 and 19.

Unassigned Lines

In Table I many lines are observed which cannot be assigned to the ν_7 band of ethylene.

Those lines don't belong to any other band of C_2H_4 starting from the ground state: The ν_{10} band is too weak and too far from the ν_7 band center, ν_8 is Raman-active, and ν_4 is inactive.

The ν_7 band of $\text{C}_2\text{H}_3\text{D}$ is calculated (11) and observed (12) around 805 cm^{-1} and so is at too low frequency.

On the other hand we have to take into account the ν_7 band of $\text{H}_2^{12}\text{C}^{13}\text{CH}_2$ which is expected 0.87 cm^{-1} under the ν_7 band of C_2H_4 (11).

Similarly the frequency differences between the ν_7 band of C_2H_4 and the associated hot bands must be lower than 10 cm^{-1} according to the expected values

¹ LSRES: Least-squares analysis of vibration-rotation spectra of asymmetric-top molecules in cases of the Fermi and/or Coriolis resonances. BCRES: Theoretical calculation of vibration-rotation spectra of asymmetric-top molecules in cases of the Fermi and/or Coriolis resonances.

for the x_{ij} anharmonicity constants and for the effects of anharmonic resonances. Those considerations are summarized in Table II, where we have listed the principal bands which can explain the absorption of ethylene in the 950-cm^{-1} region.

In fact there are very few lines with an intensity almost equal to the maximum possible value, as indicated in Table III. No more than eight lines have an intensity between 500 and 1000 in our scale, and they are located within a very narrow region near the band center.

On the other hand, many lines have intensities between 200 and 500 and they are spread over a wider region.

For the most intense lines we can expect a calculated intensity of about 400, which corresponds to 40% of the most intense line. Such an order of magnitude corresponds to the most intense lines (intensity = 8) we have effectively observed in our spectra except for the ν_7 band.

DISCUSSION

Our experimental results and the corresponding ro-vibrational analysis of the ν_7 band lead to a better understanding and an accurate interpretation of some previous studies about laser optical pumping in ethylene.

The passive Q -switching of a N_2O laser operating on the $P(20)$ line using ethylene as saturable absorber has been reported by Brunet and Voignier (13, 14). The corresponding absorption is due to the 16, 3, 14, \leftarrow 16, 4, 12 transition in the ν_7 band which is almost perfectly coincident with the laser line (Table I).

At first sight it is rather surprising to find (Table I) a strong absorption for the $P(20)$ N_2O line but absolutely no absorption for the $P(19)$ N_2O line while its frequency corresponds to the strong PQ_4 branch of ν_7 (Fig. 1 of Ref. (13)). In fact the $P(19)$ line lies just between two strong absorption lines of this Q branch which are only 0.03 cm^{-1} apart, and there is no coincidence even when using large profile laser lines.

TABLE II

Vibrational Transitions Involved in the Absorption of Ethylene in the 950-cm^{-1} Region

Molecule	Transition	E_v^0 (cm^{-1})	Boltzman Factor	Maximum Calc. Int.	Estimated Band Center (cm^{-1})
C_2H_4	$\nu_7 + \text{G.S.}$	0	1.000	1.000	948.7715
C_2H_4	$\nu_7 + \nu_{10} + \nu_{10}$	826	0.016	16	948 \pm 10
$^{12}\text{C}^{13}\text{CH}_2$	$\nu_7 + \text{G.S.}$	0	1.000	13	947.9 \pm 0.2
C_2H_4	$\nu_7 + \nu_8 + \nu_8$	941	0.009	9	948.5 \pm 1.0
"	$2\nu_7 + \nu_7$	949	0.009	9	948 \pm 10
"	$\nu_4 + \nu_7 + \nu_4$	1026	0.006	6	948 \pm 10
"	$\nu_6 + \nu_7 + \nu_6$	1221	0.002	2	948 \pm 10
"	$\nu_3 + \nu_7 + \nu_3$	1343	0.001	1	948 \pm 10
"	$\nu_7 + \nu_{12} + \nu_{12}$	1442	0.001	1	948 \pm 10

TABLE III

Intensity Distribution of the Most Intense Absorption Lines in the ν_7 Band of C_2H_4

Intensity range	Number of lines	Region (cm^{-1})
100 - 199	239	871 - 1072
200 - 299	78	887 - 1048
300 - 399	25	945 - 952 ^a
400 - 499	14	
500 - 599	1	949.3 - 951.3
600 - 699	1	
700 - 799	1	
800 - 899	2	
900 - 999	3	

a. A few of them are outside this region, near 915 cm^{-1} and between 997 and 1027 cm^{-1} .

This proves clearly that from low resolution spectra, we can only find different probabilities of a coincidence with a laser line but high-resolution spectra are needed to confirm or to reject that exact coincidence.

The study by Ressler and Crain (15) of the transmittance of ethylene versus the incident power density shows different results according to the used CO_2 laser line.

Our measurements confirm the fact that $P(12)$ is pumping from an excited vibrational level while $P(14)$ is absorbed by a transition from the ground state. The order of magnitude of the low-intensity transmittances is also explained in our work.

Nevertheless we think the absorption of $P(12)$ may be due to a transition from ν_{10} rather than from ν_7 , and so the frequency shift these authors propose between ν_7 and the hot band starting from ν_7 would no longer be valid.

In their study of the laser-induced fluorescence in ethylene, Yuan and Flynn (1) point out that the $P(26)$, $10.6\text{-}\mu\text{m}$ CO_2 line is the laser transition which is most strongly absorbed by ethylene. That line is indeed absorbed by the $6,1,5 \leftarrow 6,2,5$ transition of the ν_7 band.

On the other hand they observe no fluorescence for $P(22)$ and $P(24)$ which suggests that the absorption lines of ethylene appearing in these laser lines could belong to the ν_7 band of $H_2^{12}C^{13}CH_2$.

CONCLUSION

Wideband waveguide laser technique appears to be quite convenient for the study of optical pumping by laser radiation. They indeed provide very sensitive and accurate measurements of the absorption lines within a typical region of 600 MHz centered on the laser line.

On the other hand those techniques could be easily extended to Lamb-dip measurements.

A major result of our study is to have determined for the different laser lines whether the absorption by ethylene is due to transition from the ground state or from a vibrational excited state.

Another important result is the determination of the frequency shifts between the centers of the laser lines and of the ethylene absorption lines. Those results will be quite valuable for a better analysis of the ν_7 band of C_2H_4 .

ACKNOWLEDGMENTS

One of us, Ch. Lambeau, is indebted to IRSIA for the award of a postgraduate studentship.

RECEIVED: May 19, 1978

REFERENCES

1. R. C. L. YUAN AND G. W. FLYNN, *J. Chem. Phys.* **57**, 1316-1321 (1972).
2. J. BASTIAENS, D. DE KEUSTER, AND X. DE HEMPTINNE, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **85**, 833-845 (1976).
3. J. BASTIAENS, D. DE KEUSTER, AND X. DE HEMPTINNE, in "Lasers in Chemistry," (M. West, ed.), pp. 174-179, Elsevier, Amsterdam/New York 1977.
4. T. Y. CHANG, *Opt. Commun.* **2**, 77-80 (1970).
5. B. G. WHITFORD, K. J. SIEMENS, M. D. RICCIUS, AND G. R. HANES, *Opt. Commun.* **14**, 70-74 (1975).
6. W. L. SMITH AND I. M. MILLS, *J. Chem. Phys.* **40**, 2095-2109 (1964).
7. D. L. JOHANSEN, Thesis, University of Minnesota, 1973.
8. G. P. MONTGOMERY, JR., AND J. C. HILL, *J. Opt. Soc. Amer.* **65**, 579-585 (1975).
9. D. VAN LERBERGHE AND A. FAYT, *Mol. Phys.* **31**, 1875-1886 (1976).
10. T. NAKAGAWA AND Y. MORINO, *J. Mol. Spectrosc.* **38**, 84-106 (1971).
11. J. L. DUNCAN, D. C. MCKFAN, AND P. D. MALLINSON, *J. Mol. Spectrosc.* **45**, 221-246 (1973).
12. R. L. ARNETT AND B. L. CRAWFORD, JR., *J. Chem. Phys.* **18**, 118-126 (1950).
13. H. BRUNET AND F. VOIGNIER, *Appl. Phys. Lett.* **15**, 423-425 (1969).
14. H. BRUNET AND F. VOIGNIER, *Appl. Phys. Lett.* **15**, (1969).
15. N. N. RESSLER AND R. W. CRAIN, *Appl. Phys. Lett.* **20**, 42-44 (1972).

Article 5

Saturated absorption of C_2H_4 with a CO_2 waveguide laser.
(Absorption saturée de C_2H_4 à l'aide d'un laser à CO_2 guide d'onde)
F. HERLEMONT, M. LYSZYK, J. LEMAIRE, Ch. LAMBEAU, M. de VLEESCHOUWER et A. FAYT
J.Mol.Spectrosc. 94, 309-315 (1982).

RESUME : La spectroscopie de saturation de C_2H_4 a été faite à l'aide d'un laser guide d'onde. Dix sept raies furent mesurées avec une précision de l'ordre de 200 kHz. Sur la base de ces données et d'une nouvelle détermination très précise des constantes rotationnelles de l'état fondamental, une meilleure analyse des niveaux ν_4 , ν_7 et ν_{10} est obtenue.

Saturated Absorption of C₂H₄ with a CO₂ Waveguide Laser

F. HERLEMONT, M. LYSZYK, AND J. LEMAIRE

*Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne, associé au CNRS n° 249, Université de Lille I,
59.655 Villeneuve d'Asq Cedex, France*

AND

CH. LAMBEAU, M. DE VLEESCHOUWER, AND A. FAYT

*Department of Molecular Spectroscopy, University of Louvain, Chemin du Cyclotron, 2,
B 1348 Louvain-La-Neuve, Belgium*

Saturated spectroscopy of C₂H₄ was performed with a CO₂ waveguide laser. Seventeen lines were measured with a precision of the order of 200 kHz. On the basis of these data and of a new highly accurate determination of the ground-state rotational constants a better analysis of the ν_4 , ν_7 , and ν_{10} levels was achieved.

I. INTRODUCTION

Saturated absorption is known to be a powerful technique for Doppler-free spectroscopy (see, for example (1)). In this paper we report results obtained by applying this technique to the spectroscopy of C₂H₄ in the 10- μ m region. Doppler-limited spectroscopy of C₂H₄ with a CO₂ waveguide laser already has been worked out (2) and showed numerous almost-resolved absorption lines. Some of them, the stronger lines, were assigned. We will extend this study to Doppler-free resolution using the technique of counterpropagating waves.

Measurements of the saturated absorption dips are made relative to a conventional CO₂ laser locked to the 4.3- μ m CO₂ fluorescence-detected Lamb dip; the waveguide laser is locked to the saturated absorption dip and the beat note between the two lasers is counted.

II. EXPERIMENTAL DETAILS

The experimental setup is shown in Fig. 1. The waveguide laser, described elsewhere (2, 3), is a flowing CO₂ gas laser made with a BeO tube (1.5 mm inner diameter, 15 cm long). The optical cavity is made of a 150 1/mm ruled grating from the Jobin Yvon Company epoxied onto a stack of piezoelectric disks, which allows frequency tuning with good mechanical stability. The output coupling is provided either by a 3% coupling Germanium plate ($R = 26$ -cm curvature radius located at 2 cm from the end of the BeO tube) or by a 3% coupling Germanium plate (12-cm curvature radius located at 6 cm from the end of the BeO waveguide). With the latter configuration, line selection was very easy. In the former case, mode

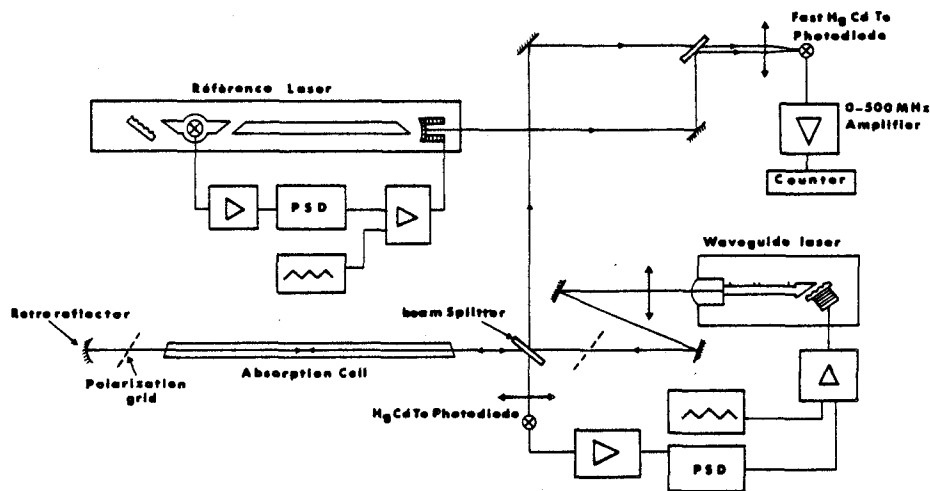


FIG. 1. Schematic experimental setup for nonlinear absorption and frequency measurements.

selection was improved by adjusting the distance between the grating and the end of the BeO tube from 1 to 4 cm. Line selectivity depends on the optical configuration of the laser cavity; the corresponding properties have been studied elsewhere (3). The output beam is collimated with a ZnSe lens with a 15-in. focal length. The absorption cell is 1.2 m long and the diameter of the beam is about 5 mm. As shown in Fig. 1 two ir polarizer grids have been used, one at each end of the absorption cell. The former is put between the laser and the absorption cell. It allows variable attenuation of the incoming laser beam pump and provides optical isolation of the laser with respect to the retroreflected laser light probe that may disturb the working of the laser.

The second set, between the absorption cell and the retroreflector, is used to reduce the power of the return beam and its polarization direction is perpendicular to the former so that the power of the probe wave is due to the nonzero extinction ratio of the grid.

With this two opposite beam technique, when the relative polarization is changed, care must be taken while performing the measurements. In fact, dichroism as well as rectilinear birefringence are induced by the pump wave. They can then be detected on the retroreflected beam and can give signal contribution that may appear like absorption but also like dispersion shapes. Every shape between dispersion and absorption shapes can be obtained as a signal depending on the relative direction of the polarization of the two opposite waves. This effect has been observed and analyzed elsewhere (4).

A Ge beam splitter is used to divide the incoming beam for frequency mixing purposes. It allows signal detection by splitting the retroreflected probe beam in two parts.

Detection of the saturation dip is obtained by frequency modulation of the laser and phase-sensitive detection of the variation of retroreflected laser power at the same modulation frequency.

The signals are strong enough and give a good contrast against Doppler profiles and laser power profile due to the low power probe beam. Although third harmonics could also have been used, first harmonic detection was sufficient in most cases.

C₂H₄ pressure was several tens of milliTorr and laser power in the absorption cell was several tens of milliwatts. The experimental setup was first checked by measuring SF₆ lines whose frequencies were published by Van Lerberghe (5). For each line, frequency measurement was made by locking the waveguide laser onto each saturation dip and by counting the beat note between this waveguide laser and the reference laser. For smaller ethylene saturation dips, for which frequency locking was hazardous, frequency markers were set on different parts of the saturation dips and mean frequency values were taken. Absolute frequency accuracy is estimated to be between 0.1 and 0.5 MHz.

Residual frequency drift of the laser emission, pressure broadening, and modulation broadening contribute significantly to the observed nonlinear resonance linewidths. No further care was taken to reduce the linewidth which was typically about 1 MHz.

III. EXPERIMENTAL RESULTS

Table I summarizes the experimental results. On the left side the first two columns give the identification of the laser line (6). The next column presents the experimental measurements for each observed absorption line. From these data the ethylene absorption frequency and the frequency uncertainty have been deduced and are listed in the next column. The last columns contain the line assignments. Ten lines belonging to the ν_7 band of ¹²C₂H₄ (2, 8, 9) (three of them (with $J \geq 30$)) have been assigned on the basis of an analysis of Fourier-transformed spectra of this region (9). Two lines are assigned to the corresponding band of the H₂¹²C¹³CH₂ isotopic species, the analysis of which was performed from classical high-resolution spectra (7). The other transitions belong to "hot" bands of ¹²C₂H₄. Comparison between Table I and the corresponding one of Ref. (2) shows an improvement in the accuracy of the measurements and the resolution of doublets by a factor of up to 100 owing to our Doppler-free technique.

IV. GROUND-STATE REFINEMENT

Before analyzing the 10- μ m region on the basis of these new experimental data we were able to improve the determination of the ground state of ¹²C₂H₄ significantly, as we possessed of ethylene absorption spectra in the region of 3000 cm⁻¹ recorded by Pine with a tunable laser frequency difference technique (10). From these nearly Doppler-resolved (~ 0.01 cm⁻¹) and very accurate (absolute precision 0.0005 cm⁻¹) spectra of ν_9 and ν_{11} bands we have deduced about 2500 ground-state combination differences up to $J = 39$ and $K_a = 14$. Table II summarizes the new rotational constants of the ground state obtained from these data. These parameters are presented in parallel with the ones determined previously through high-resolution classical spectra (11). Improvements are obviously very important, particularly with the first determination of high-order centrifugal distortion constants. Moreover the values of the Δ and δ parameters are in perfect agreement with the



TABLE I

Saturated Absorption Lines of Ethylene Observed with the CO₂ Waveguide Laser

LASER	FREQU.	* * * *	SHIFT	UNC.	ABS. ^a	PRESS.	* * * *	FREQU.(UNC.)	RELAT. ^a	* * * *	ISOT. ^b	VIBR.	ASSIGNMENT				CALC.
LINE	(CM-1)	* * * *	(MHZ)	(MHZ)	(%)	(TORR)	* * * *	(CM-1)	INT.	* * * *	SPEC.	TRANS.	UPPER	-	LOWER	INT.	

CO2 LASER	9.4 MICRONS BAND																
P 18	1048.660810	* * * *	-63.05	0.2	50	0.200	* * * *	1048.6587068(66)	20.79	* * * *	2C12	NU 7-GS	24	7	17-23	6 17	17

CO2 LASER	10.4 MICRONS BAND																
R 22	977.213922	* * * *	111.40	0.2	40	0.020	* * * *	977.2176380(66)	153.25	* * * *	2C12	NU 7-GS	4	3	1- 3	2 1	100
P 8	954.545087	* * * *	58.40	0.5	20	0.300	* * * *	954.547035(16)	4.46	* * * *	2C12	NU 7-GS	32	4	29-32	3 29	6
P 10	952.880850	* * * *	-97.50	0.2	30	0.040	* * * *	952.8775974(66)	53.50	* * * *	2C12	NU 7-GS	5	0	5- 4	1 3	59
P 12	951.192264	* * * *	108.10	0.5	20	0.350	* * * *	951.195869(16)	3.83	* * * *	2C12	NU 7-GS	39	0	39-39	1 39	4
P 12	951.192264	* * * *	100.00	0.5	20	0.350	* * * *	951.195599(16)	3.83	* * * *	2C12	NU 7-GS	39	1	39-39	0 39	4
P 12	951.192264	* * * *	-259.60	0.5	20	0.350	* * * *	951.183604(16)	3.83	* * * *							
P 14	949.479314	* * * *	285.70	0.5	55	0.100	* * * *	949.488844(16)	47.91	* * * *	2C12	NU 7-GS	28	1	27-28	2 27	46
P 16	947.741979	* * * *	-80.10	0.5	30	0.500	* * * *	947.739307(16)	4.28	* * * *	2C12	NU 7-GS	25	6	19-24	7 17	5
P 18	945.980230	* * * *	82.00	0.5	30	0.400	* * * *	945.982965(16)	5.35	* * * *	1C13	NU 7-GS	20	1	19-20	2 19	4.4
P 20	944.194030	* * * *	204.40	0.3	25	0.650	* * * *	944.200848(10)	2.66	* * * *							
P 20	944.194030	* * * *	196.60	0.3	25	0.650	* * * *	944.200588(10)	2.66	* * * *	1C13	NU 7-GS	4	0	4- 4	1 4	3.4
P 22	942.383336	* * * *	33.50	0.5	10	0.600	* * * *	942.384454(16)	1.05	* * * *							
P 24	940.548098	* * * *	176.80	0.3	40	0.600	* * * *	940.553996(10)	5.11	* * * *							
P 24	940.548098	* * * *	149.40	0.3	20	0.600	* * * *	940.553082(10)	2.23	* * * *	2C12	NU 7-GS	21	6	15-20	7 13	6
P 26	938.688257	* * * *	106.30	0.1	70	0.100	* * * *	938.6918032(33)	72.24	* * * *	2C12	NU 7-GS	6	1	5- 6	2 5	108
P 30	934.894496	* * * *	-110.10	0.3	30	0.500	* * * *	934.890824(10)	4.28	* * * *							

a. on the basis of previous linear measurements [2]

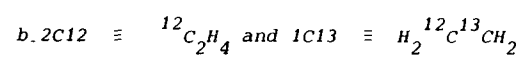


TABLE II
Rotational Constants of the C₂H₄ Ground State

	Actual G.S.	Previous G.S. [11]
A	4.8646238(89)	4.86543(6)
B	1.0010522(18)	1.00088(2)
C	0.8280451(17)	0.82804(2)
J × 10 ⁶	1.4658(13)	1.19(2)
JK × 10 ⁶	10.258(26)	13.18(17)
K × 10 ⁶	86.4080(71)	92.59(45)
J × 10 ⁶	0.27967(57)	0.12(1)
K × 10 ⁶	10.106(42)	5.02(79)
H _{JK} × 10 ¹⁰	2.9(12)	-
H _{KJ} × 10 ¹⁰	- 7.6(44)	-
H _K × 10 ¹⁰	61.(38)	-
h _K × 10 ¹⁰	60.(39)	-
σ	0.00055	0.016
GSCD	2444	1646



most recent prediction of Duncan from his general harmonic force field refinements (12).

V. ANALYSIS OF THE 10-μm REGION AND DISCUSSION

On the basis of these important improvements we performed a new analysis of the ν₄, ν₇, and ν₁₀ levels, including the new experimental data of ν₇ listed in Table I, according to a scheme described elsewhere (8). We computed the values of the rovibrational constants for different fixed pairs of ζ_{7,10}^a and ζ_{4,10}^b constants on both sides of the predicted values. By taking the correlations into account we were able to evaluate the absolute uncertainties on these parameters. For a value of ζ_{4,10}^b = 0.90, the standard deviation is minimal and all parameters are in agreement with the predictions. Table III presents the set of rovibrational constants finally selected for ν₄, ν₇, and ν₁₀ with the uncertainties obtained in the least-squares, on the one hand, and the absolute uncertainties described above, on the other.

Results confirm the insufficiency of the previously used ground-state constants:

TABLE III
Final Set of Parameters for the ν_4 , ν_7 , and ν_{10} Levels of Ethylene

	ROVIBRATIONAL PARAMETERS				σ_X	ABS. UNC.
	X		$X - X_0$			
ν_4 LEVEL	ν_0	1026.35			0.18	0.86
	A	4.7570	$A - A_0 (= -\alpha \frac{A}{4})$	- 0.1076	0.0032	0.023
	B	0.00075	$B - B_0 (= \alpha \frac{B}{4})$	- 0.00130	0.00037	0.0019
	C	0.82716	$C - C_0 (= -\alpha \frac{C}{4})$	- 0.00088	0.00026	0.0021
ν_7 LEVEL	ν_0	948.770725			0.000062	0.00011
	A	4.878164	$A - A_0 (= -\alpha \frac{A}{2})$	0.013540	0.000006	0.014
	B	0.995211	$B - B_0 (= -\alpha \frac{B}{2})$	- 0.005842	0.000007	0.000060
	C	0.829474	$C - C_0 (= -\alpha \frac{C}{2})$	0.001429	0.000009	0.000051
	$\Delta_J \times 10^6$	1.407	$(\Delta_J - \Delta_J^0) \times 10^6$	- 0.059	0.007	0.0098
	$\Delta_{JK} \times 10^6$	11.84	$(\Delta_{JK} - \Delta_{JK}^0) \times 10^6$	1.58	0.11	9.
	$\Delta_K \times 10^6$	98.07	$(\delta_K - \delta_K^0) \times 10^6$	11.66	0.21	12.
	$\delta_J \times 10^6$	0.2579	$(\delta_J - \delta_J^0) \times 10^6$	- 0.0217	0.0032	0.021
$\delta_K \times 10^6$	6.21	$(\delta_K - \delta_K^0) \times 10^6$	- 3.89	0.63	5.	
ν_{10} LEVEL	ν_0	825.9225			0.0036	0.49
	A	4.86451	$A - A_0 (= -\alpha \frac{A}{10})$	- 0.00011	0.00011	0.069
	B	1.00147	$B - B_0 (= -\alpha \frac{B}{10})$	0.00042	0.00034	0.0033
	C	0.82586	$C - C_0 (= -\alpha \frac{C}{10})$	- 0.00218	0.00039	0.0065
	$\Delta_J \times 10^6$	1.539	$(\Delta_J - \Delta_J^0) \times 10^6$	0.073	0.052	0.22
	$\Delta_{JK} \times 10^6$	10.49	$(\Delta_{JK} - \Delta_{JK}^0) \times 10^6$	0.23	0.45	9.
$\Delta_K \times 10^6$	77.63	$(\Delta_K - \Delta_K^0) \times 10^6$	- 8.77	0.74	8.	
RESONANCE PARAMETERS						
$\zeta_{7,10}^a$		0.4358		fixed	0.01	
$\zeta_{4,10}^b$		0.90		fixed	0.005	
$\eta_{7,10}^{bc} \times 10^6$		298		96	477	
$\pi_{4,10}^{ac} \times 10^6$		0.01225		0.00027	0.018	



all the disagreements mentioned in Ref. (8), and especially the one concerning the ν_7 6, 1, 5 level, have disappeared and a statistical agreement has been obtained with the whole set of experimental data. Moreover, the previous analysis obliged us to reject the low-frequency part (below 860 cm^{-1}) of Johansen's classical spectra because of a disagreement up to 0.1 cm^{-1} between R and P branches of the ν_7 spectrum. These data have been successfully introduced in the actual analysis.

In order to reduce the correlation between the parameters we tried to perform the analysis with the $\zeta_{7,10}^a$ or $\zeta_{4,10}^b$ constants as free parameters. Both tests gave similar results with regard to the standard deviation and the agreement between the obtained and the predicted parameters. Moreover the $(\zeta_{7,10}^a)^2 + (\zeta_{4,10}^b)^2 = 1$ relation was reproduced correctly. A similar test with the two ζ terms free simultaneously gave less results, particularly for the quadratic sum rule relation (0.86 instead of 1.00).

ACKNOWLEDGMENT

M. De Vleeschouwer is indebted to IRSIA for the award of a postgraduate studentship.

RECEIVED: January 22, 1982

REFERENCES

1. "Laser Spectroscopy," Springer-Verlag, New York, 1975.
2. F. HERLEMONT, M. LYSZYK, J. LEMAIRE, CH. LAMBEAU, AND A. FAYT, *J. Mol. Spectrosc.* **74**, 400-408 (1978).
3. M. LYSZYK, F. HERLEMONT, AND J. LEMAIRE, to be published.
4. V. STERTS AND R. FISCHER, *Appl. Phys.* **17**, 151-154 (1978).
5. A. VAN LERBERGHE, S. AVRILLIER, AND C. BORDÉ, *IEEE J. Quantum Electron.* **QE-14**, No. 7, 481 (1978).
6. C. FREED, L. C. BRADLEY, AND R. G. O'DONNELL, *IEEE J. Quantum Electron.* **QE-16**, No. 11, 1195-1206 (1980).
7. M. DE VLEESCHOUWER, CH. LAMBEAU, A. FAYT, AND C. MEYER, *J. Mol. Spectrosc.* **93**, 1982, in press.
8. CH. LAMBEAU, A. FAYT, J. L. DUNCAN, AND T. NAKAGAWA, *J. Mol. Spectrosc.* **81**, 227-247 (1980).
9. CH. LAMBEAU, M. DE VLEESCHOUWER, A. FAYT, L. HENRY, AND A. VALENTIN, to be published.
10. A. S. PINE, private communication.
11. D. VAN LERBERGHE, Ph.D. thesis, Université Catholique de Louvain, 1975.
12. J. L. DUNCAN AND E. HAMILTON, *J. Mol. Struct. (Theochem.)* **76**, 65-80 (1981).

Article 6

Laser spectroscopy of the ν_3 band of Methyl Fluoride.
(Spectroscopie laser de la bande ν_3 du fluorure de méthyle).

F. HERLEMONT, M. LYSZYK, J. LEMAIRE et J. DEMAISON

Z.Naturforsch. 36a, 944-947 (1981).



RESUME : Des transitions de la bande fondamentale ν_3 de CH_3F ont été mesurées à l'aide d'une diode laser accordable, d'autres à l'aide d'un laser à CO_2 guide d'onde. Le regroupement de ces nouvelles mesures avec des résultats précédents obtenus par spectroscopie laser ou microonde nous a permis d'améliorer les paramètres moléculaires de l'état fondamental et de l'état excité $\nu_3=1$.

Laser Spectroscopy of the ν_3 Band of Methyl Fluoride

F. Herlemont, M. Lyszyk, J. Lemaire, and J. Demaison

Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne, Laboratoire associé au C.N.R.S. n° 249,
Université de Lille I

Z. Naturforsch. **36a**, 944–947 (1981); received July 6, 1981

The ν_3 fundamental of CH_3F has been remeasured using a tunable diode laser and a waveguide CO_2 laser. Combination of this new measurement with earlier laser and microwave results has allowed us to obtain improved spectral parameters for both the ground and the $\nu_3 = 1$ excited state.

Introduction

Two papers have recently appeared in which it was attempted to determine the molecular constants of methyl fluoride (CH_3F) in the ground state and in the $\nu_3 = 1$ excited state [1, 2]. In both cases all constants could not be determined and assumptions had to be made concerning the values of some constants. As CH_3F is a very useful molecule for the calibration of a spectrometer (millimeter-wave Stark spectroscopy or diode laser spectroscopy) and for testing the performances of a new spectrometer, we have accurately measured many new transitions in the ν_3 fundamental using a tunable diode laser and a waveguide CO_2 laser. These new measurements in conjunction with earlier laser (laser-Stark [3, 4] and tunable side-band laser [1]) and microwave [5–10] results have allowed us to obtain improved values for the rotational and distortion constants, including all the sextic constants.

Observation

1. Saturation Spectroscopy with a CO_2 Waveguide Laser

Waveguide operation of CO_2 lasers allows a much wider frequency tuning range than is normally possible. An absorption cell was placed in the cavity of the waveguide laser, and when an absorption line fell within the tuning range of the laser, saturation resonances (inverted Lamb dips) were observed. Further experimental details are given elsewhere [11]. In order to enhance the sensitivity of the apparatus, Stark modulation of the absorption lines

has been used. Accurate frequency measurements of the Lamb dip signals were performed by directly counting the frequency difference between the waveguide laser and a reference CO_2 laser. This latter laser is of conventional design and was frequency stabilized using the fluorescence detected Lamb dip technique [12].

The frequencies of the $\text{Q}Q$ (12, 1) and $\text{Q}Q$ (12, 2) lines are given in Table 1. The uncertainty is estimated to be roughly the halfwidth of the zero-field inverse Lamb dips.

The $\text{Q}Q$ (12, 2) line frequency is in agreement with the previously reported value and about ten times more accurate [3, 4]. From our measurements we can see that the best frequency coincidence with the conventional CO_2 laser is with the $\text{Q}Q$ (12, 2) line, which is only 38.1 MHz from its center. Submillimeter emissions can be obtained when pumping on either of the two lines $\text{Q}Q$ (12, 1) and $\text{Q}Q$ (12, 2), but C. W. pumping is able to generate only the 496.105 μm emission ($J = 13, K = 2 \rightarrow J = 12, K = 2$) line. This is in agreement with the fact that the $\text{Q}Q$ (12, 2) is indeed closer to the CO_2 laser line center and is stronger than the $\text{Q}Q$ (12, 1).

Additional lines of CH_3F were observed with the waveguide laser. One is about 60 MHz below the 9P(24) emission line center and could be the $\text{Q}Q$ (22, 16). The $\text{Q}R$ (4, 3) of $^{13}\text{CH}_3\text{F}$ has also been observed on the lower frequency side of the 9P(32) laser emission. A slight absorption occurs on the 9P(30) line and could be assigned to a hot band transition [4].

The $\text{Q}Q$ (12, 3) has also been observed about 216 MHz above the 9P(20) laser line, but it was too close to the limit of the tuning range to get an accurate frequency measurement.

Reprint request to be sent to Dr. F. Herlemont, U.E.R. de Physique Fondamentale, Université de Lille I, F. 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France.

Table 1. Observed transitions of the ν_3 band of CH₃F.

Sub band	K	ν_{obs} (GHz) ^a	o-c MHz
$^{\text{Q}}Q_K$ (1)	1	31 435.918 2	- 8.9
$^{\text{Q}}Q_K$ (2)	1	31 434.562 2	- 10.4
	2	31 346.696 2	- 8.4
$^{\text{Q}}Q_K$ (3)	1	31 432.539 2	- 1.7
$^{\text{Q}}P_K$ (1)	0	31 385.488 4	0.1
$^{\text{Q}}Q_K$ (12)	1	31 383.841 4 ^b	0.7
	2	31 383.938 5 ^b	- 0.7
	4	31 384.345 4	- 1.8
	5	31 384.675 4	7.1
	6	31 385.090 4	11.5
	7	31 385.600 4	9.8
	8	31 386.230 4	12.0
	9	31 386.993 4	12.0
	10	31 387.927 4	- 23.8
	12	31 390.362 4	- 0.79
$^{\text{Q}}Q_K$ (13)	3	31 375.286 4	- 25.5
	4	31 375.531 4	- 7.4
	5	31 375.829 4	- 12.3
	6	31 376.226 4	- 3.1
	7	31 376.718 4	+ 4.8
	8	31 377.320 4	+ 12.1
	9	31 378.043 4	+ 11.8
	11	31 379.968 4	+ 5.0
	12	31 381.237 4	- 3.7
$^{\text{Q}}Q_K$ (18)	3	31 321.314 5	1.8
	4	31 321.440 5	- 12.7
	5	31 321.653 5	9.9
	6	31 321.902 5	11.2
	7	31 322.201 5	- 3.8
	8	31 322.601 5	+ 4.7
	9	31 323.083 5	4.4
	10	31 323.667 5	- 1.0
	12	31 325.235 5	- 17.1
	13	31 326.299 5	- 5.3
	14	31 327.580 5	- 4.4

^a Diode laser measurement, accuracy ~ 10 MHz, unless otherwise stated.

^b Waveguide measurement, accuracy ~ 0.500 MHz.

2. Diode Laser Spectra

Spectroscopy has been performed with a Pb Salt diode laser from Laser Analytics. The diagram of the experimental set up will be given elsewhere. The emission frequency of the diode is calibrated by using varactor mixing with a stabilized CO₂ laser

[13]. A microwave source (4–8 GHz) and/or R.F. sources (60–1050 GHz) were used to produce frequency markers on the CH₃F spectra. Frequency measurements were performed by displaying simultaneously the absorption spectra and the beatnote resulting from varactor mixing. Transition frequencies were determined by setting a beatnote on the line center via adjustment of the microwave or R.F. frequency. As for the inverted lamb dip measurements, absolute frequency measurements result from the knowledge of the fluorescence stabilized CO₂ reference laser frequency. However in this case the accuracy of the measurements was limited because of the Doppler widths of the absorption lines and because of the calibration of the microwave source. The frequencies of the lines are given in Table 1. The uncertainty is estimated to be 10 MHz although it could have been reduced by a direct measurement of the microwave frequency or by locking the diode frequency to the absorption lines. Most of the lines measured are complementary to previously measured spectra.

Analysis

The appropriate expression for the rotational energies in the vibrational ground state is [14]

$$\begin{aligned}
 E_0 = & (A_0 - B_0)K^2 + B_0J(J+1) \\
 & - D_0^J J^2(J+1)^2 - D_0^{JK} J(J+1)K^2 \\
 & - D_0^K K^4 + H_0^J J^3(J+1)^3 \\
 & + H_0^{JK} J^2(J+1)^2 K^2 \\
 & + H_0^{KJ} J(J+1)K^4 + H_0^K K^6.
 \end{aligned}$$

For an accurate analysis of the $\nu_3=1$ excited state it is necessary to take into account the Coriolis interaction between the ν_3 and ν_6 fundamentals. To do this, we have to calculate the eigenvalues of small matrices whose maximal dimension is 3×3 and whose elements are [15]

$$\begin{aligned}
 H_{11} = & \langle \nu_3 = 0, \nu_6 = 1^+; J, K+1 | H | \nu_3 = 0, \nu_6 = 1^+; J, K+1 \rangle \\
 = & \nu_6 + B_6 J(J+1) + (A_6 - B_6)(K+1)^2 - 2A_e \zeta_6^2 (K+1); \\
 H_{22} = & \langle \nu_3 = 1, \nu_6 = 0; J, K | H | \nu_3 = 1, \nu_6 = 0; J, K \rangle = \nu_3 + B_3 J(J+1) \\
 & + (A_3 - B_3)K^2 - D_3^J J^2(J+1)^2 - D_3^{JK} J(J+1)K^2 \\
 & - D_3^K K^4 + H_3^J J^3(J+1)^3 + H_3^{JK} J^2(J+1)^2 K^2 + H_3^{KJ} J(J+1)K^4 + H_3^K K^6; \\
 H_{33} = & \langle \nu_3 = 0, \nu_6 = 1^-; J, K-1 | H | \nu_3 = 0, \nu_6 = 1^-; J, K-1 \rangle \\
 = & \nu_6 + B_6 J(J+1) + (A_6 - B_6)(K-1)^2 + 2A_e \zeta_6^2 (K-1);
 \end{aligned}$$

Table 2. Molecular constants of CH₃F. Fixed parameters (cm⁻¹): $\nu_6 = 1182.67605^a$, $A_6 = 5.2006^a$, $B_6 = 0.8478838^a$, $A\zeta_6 = 1.5437^a$, $\zeta_{36}^y = 0.318^b$.

	Ground state	$\nu_3 = 1$	
ν_0		31 436 560.30 (62)	MHz
B	25 536.149 42 (70)	25 262.818 9 (197)	MHz
D_J	60.235 0 (308)	60.433 (201)	kHz
D_{JK}	439.418 (111)	400.34 (1.27)	kHz
H_J	0.879 (390)	3.64 (70)	Hz
H_{JK}	- 7.84 (5.47)	- 25.8 (6.6)	Hz
H_{KJ}	34.2 (21.2)	158.0 (20.9)	Hz
$A' - B' - (A'' - B'')$		- 18.513 (119)	MHz
$D'_K - D''_K$		18.67 (1.35)	kHz
$H'_K - H''_K$		- 66.2 (8.8)	Hz



^a Ref. [17], ^b Ref. [15].

$$H_{12} = -G_{36} \sqrt{(J-K)(J+K+1)}$$

$$H_{23} = G_{36} \sqrt{(J+K)(J-K+1)}$$

$$\text{with } G_{36} = -\frac{\nu_3 + \nu_6}{\sqrt{2\nu_3\nu_6}} B_6 \zeta_{36}^y.$$

When $K = J$: $H_{22} = H_{12} = 0$ and when $K = -J$: $H_{33} = H_{13} = 0$.

The molecular constants of the ground state and the ν_3 fundamental are simultaneously fitted using a weighted least-squares program. As the Coriolis interaction is relatively weak, the constants of the ν_6 fundamental and the Coriolis interaction constant are constrained to their known values (Table 2). The input data are:

- I) the newly observed transitions of the ν_3 band listed in Table 1;
- II) the laser-Stark measurements of the ν_3 band [3, 4];
- III) the tunable side-band laser measurements [1];
- IV) the microwave transitions of both the ground state [5, 6] and the $\nu_3 = 1$ excited state [7, 8];
- V) the submillimeter transitions of both the ground state [9] and the $\nu_3 = 1$ excited state [9, 10].

Each transition was weighed by the inverse square of its expected uncertainty.

Conclusion

Comparison of our B_0 , D_0^J , D_0^{JK} with those of Graner [16] shows a very good agreement. On the other hand, our ΔD^J , ΔD^{JK} , ΔD^K ($\Delta D = D_3 - D_0$) are much smaller than those of Refs. [1] or [2]. Moreover, Magerl *et al.* [1] did not treat the Coriolis interaction and Arimondo *et al.* [2] did not use the most recent measurements [4]. So it seems that our constants are more reliable. Our correlations are smaller than those indicated by Arimondo [2] (0.92 to 0.97 for D_0^J , H_0^J , ΔH^J) although we have determined more constants. Indeed all our correlation coefficients are smaller than 0.94, only two are greater than 0.9: $\rho(H_0^{KJ}, H_3^{KJ}) = 0.923$ and $\rho(B_3, D_3^J) = 0.937$. At this point, it is worth noting that the inclusion of the microwave data lowers the correlations significantly.

All the sextic constants of the $\nu_3 = 1$ state are determined for the first time, but, for the ground state, their uncertainty remains large. To improve them, it should be necessary to extend the measurements to higher J and higher K values, but it should then probably be necessary to analyze simultaneously the $\nu_6 = 1$ state.

[1] G. Magerl, W. Schupita, E. Bonek, and W. A. Kreiner, *J. Mol. Spectrosc.* **83**, 431 (1980).
 [2] E. Arimondo and M. Inguscio, *J. Mol. Spectrosc.* **75**, 81 (1979).
 [3] S. M. Freund, G. Duxbury, M. Römheld, J. T. Tiedje, and T. Oka, *J. Mol. Spectrosc.* **52**, 38 (1974).
 [4] M. Römheld, Ph. D. Thesis, Ulm 1978.

[5] T. E. Sullivan and L. Frenkel, *J. Mol. Spectrosc.* **39**, 185 (1971).
 [6] R. S. Winton and W. Gordy, *Phys. Lett. A.* **32**, 219 (1970).
 [7] T. Tanaka and E. Hirota, *J. Mol. Spectrosc.* **54**, 437 (1975).
 [8] E. Hirota, T. Tanaka, and S. Saito, *J. Mol. Spectrosc.* **63**, 478 (1976).

- [9] T. Y. Chang and T. J. Bridges, *Opt. Comm.* **1**, 423 (1970).
- [10] H. E. Radford, F. R. Peterson, D. A. Jennings, and J. A. Mucha, *I.E.E.E. J. Quant. Electron. Q. E.* **13**, 92 (1977).
- [11] F. Herlemont, J. Fleury, J. Lemaire, and J. Demaison, to be published in *J. Chem. Phys.*
- [12] C. Freed and A. Javan, *Appl. Phys. Lett.* **17**, 53 (1970).
- [13] M. Lyszyk, J. C. Depannemaecker, J. G. Bantegnie, F. Herlemont, J. Lemaire, and Y. Riant, *Opt. Comm.* **37**, 53 (1981).
- [14] W. Gordy, and R. L. Cook, *Microwave Molecular Spectra*, John Wiley, New York 1970, Chapter 6.
- [15] C. di Lauro and I. M. Mills, *J. Mol. Spectrosc.* **21**, 386 (1966).
- [16] G. Graner, *Mol. Phys.* **31**, 1833 (1976).
- [17] E. Hirota, to be published in *J. Mol. Spectroscopy*.

Article 7

Study of rotational relaxation in CH_3Br by infrared-microwave double resonance.

(Etude de la relaxation rotationnelle de CH_3Br par double résonance infrarouge microonde)

F. HERLEMONT, J. THIBAUT et J. LEMAIRE

Chem.Phys.Lett. 41, 466-469 (1976).

RESUME : Des études de double résonance infrarouge-microonde ont été effectuées sur CH_3Br avec un laser à CO_2 . Trois coïncidences entre les émissions laser et les absorptions de ce gaz ont été utilisées. Les résultats concernant la relaxation rotationnelle sont en accord avec les règles de sélection ΔK (ou $\Delta|K-1|$) = 0, $\Delta l = 0$, $\Delta J = \pm 1$ et ΔK (ou $\Delta|K-1|$) = 3p des transitions induites par collision.

STUDY OF ROTATIONAL RELAXATION IN CH₃Br BY INFRARED-MICROWAVE DOUBLE RESONANCE

F. HERLEMONT, J. THIBAUT and J. LEMAIRE

*Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne, Equipe associée au C.N.R.S., Université de Lille,
59650 Villeneuve d'Ascq, France*

Received 28 April 1976

Infrared-microwave double resonance has been performed on CH₃Br with a CO₂ laser. Three coincidences between laser emission and IR absorptions of the gas have been used. The results related to the rotational relaxation are understood on the bases of ΔK (or $\Delta|K - l|$) = 0, $\Delta l = 0$, $\Delta J = \pm 1$ and ΔK (or $\Delta|K - l|$) = $3p$ collision induced transitions.

1. Introduction

Infrared-microwave double resonance experiments have been undertaken on CH₃Br in order to study rotational relaxation at low pressure [1]. Spectroscopic information has also been obtained and partly reported in ref. [2]. We are interested here in the phenomena due to rotational relaxation in this gas.

In order to undertake this kind of experiments with a CO₂ or N₂O laser as infrared source, one needs frequency coincidences between a laser emission and an infrared rotation vibration transition of the gas.

The first results on CH₃Br were obtained by Ronn et al. [3] with the P20 ($\nu_3 - \nu_1$) emission of the CO₂ laser for which the frequency misfit with the infrared transition of the gas is of the order of 100 MHz. Therefore, an efficient pumping effect is obtained only when the width of the infrared pumped transition is pressure broadened. This implies a gas pressure of several torr, so, the direct rotational relaxation paths are hidden by "thermal effects" which have been already partly studied elsewhere [4,5]. (They consist mainly in a general heating of the gas.) Furthermore, the K -structure of $J \rightarrow J + 1$ microwave transitions is not resolved and hence the signals are no longer easily assignable.

We report here the results of IR-MW double resonance experiments supplied by the coincidences between the P10, R14 and P38 ($\nu_3 - \nu_1$) band emissions of the CO₂ laser and infrared absorptions of the ν_6 perpendicular band of CH₃Br which is in the CO₂ laser emission

range [6]. These coincidences have been pointed out by systematic studies of the absorption of the CO₂ laser emission by the gas at low pressure [4]. They are used to produce changes in population of the energy levels of the pumped transitions. These population disturbances are then transferred via collision induced transitions to other levels. The corresponding effects are detected as variations of the rotational transition intensities.

2. Experimental

The experimental apparatus is mainly similar to the one described elsewhere [1,5]. The infrared beam of the CO₂ laser (about 10 W power) is mechanically 100% modulated at a frequency of 225 Hz. The double resonance cell containing CH₃Br at low pressure (about 30 mtorr) is made of a 3 m K-band waveguide. The microwave signal is amplified at the modulation frequency of the IR beam and phase detected. It corresponds (figs. 2 and 3) to the difference between the microwave absorption of the gas when the laser is on and this absorption when the laser is off.

3. Results

The microwave frequency is swept from 75.850 GHz to 76.650 GHz across the K structure of several $J = 3 \rightarrow 4$ transitions in excited vibrational states. The rela-

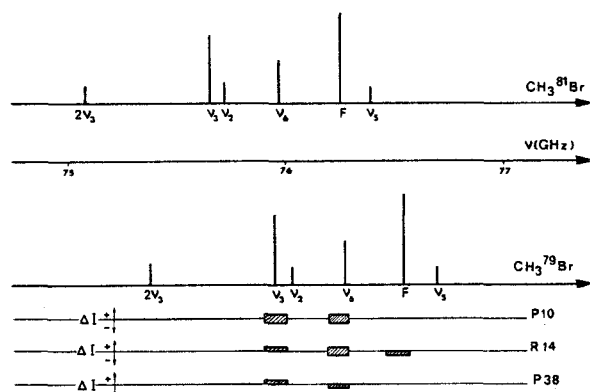


Fig. 1. Spectral pattern of the $J = 3 \rightarrow 4, K = 0$ transitions of methyl bromide neglecting the fine structure due to eQq . Double resonance signal location in the microwave spectra for the P10, R14 and P38 CO_2 laser line pumping.

tive position of the $K = 0$ lines of these states are shown in fig. 1 for the two isotopic species $\text{CH}_3^{79}\text{Br}$ and $\text{CH}_3^{81}\text{Br}$ which are roughly in equal natural abundance.

Variations of intensity of numerous rotational transitions due to infrared pumping are observed. The signals depend on the laser lines used, but a general feature is that the increases (or decreases) of intensity appear only on some lines of the microwave spectra. These lines are generally gathered according to the sign of their modifications to form groups as indicated in fig. 1 for the three laser emissions. For example, with the P38 pumping, we have got mainly two groups of signals. But sometimes, we got positive and negative signals in

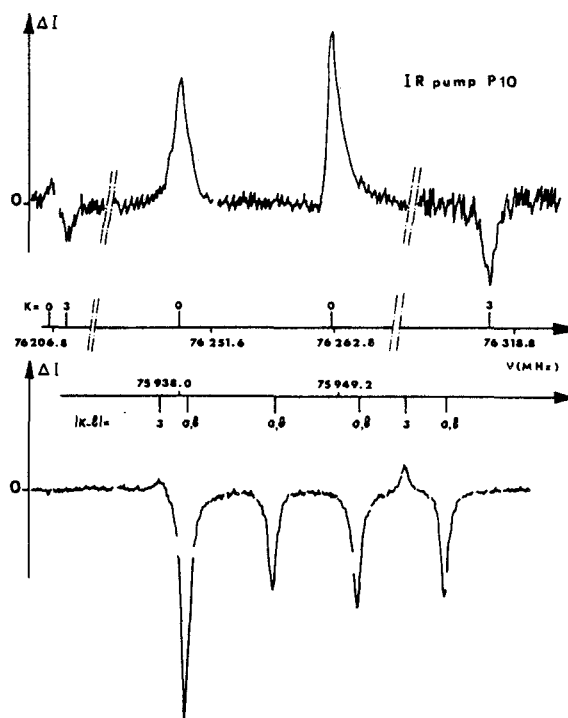


Fig. 2. Variations of intensity observed with the P10 laser line pumping. Upper trace: fundamental state transitions; lower trace: $\nu_6 = 1$ excited state transitions.

the same group as shown in fig. 1 (see also fig. 2 for the P10 laser line pumping).

Figs. 2 and 3 show the experimental recordings of three groups of signals obtained with the P10 laser line (figs. 2a and 2b) and with the R14 laser line (fig. 3) for a CH_3Br pressure of about 30 mtorr. At this pressure,



Fig. 3. Variations of intensity observed with the R14 laser line in the microwave spectra and identification of the lines.

the modifications of intensity are well resolved. This indicates that even if the IR frequency coincidence is not in the middle of the IR Doppler width, it is obtained without any pressure broadening of the IR pumped transition. The survey of the microwave spectra shows that the lines affected by the three pumping radiations belong either to the fundamental or to the $\nu_6 = 1$ vibrational state. The infrared spectra of the two $\text{CH}_3^{81}\text{Br}$ and $\text{CH}_3^{79}\text{Br}$ species are well separated so, generally, the pumping effects appear only on one species. The $\text{CH}_3^{81}\text{Br}$ isotopic species is pumped with the three

laser emissions but, for the R14 laser line, two simultaneous pumping effects seem to be obtained, one on each isotopic species, nevertheless, the coincidence is

Table 1
Assignment and observed intensity variation of the lines that are modified by the P10 laser line pumping. ℓ refers to the lower frequency l -type doublet and u to the upper frequency one.

Frequency (MHz)	ν_6	K or $ K-l $	$2F'' \rightarrow 2F'$	Symmetry species of the levels	ΔI (au)
76 206.4	0	0	7 → 7	A	1
76 207.9	0	3	9 → 11	A	-1.5
76 248.7 ^{a)}	0	0	{ 9 → 11 7 → 9	A	6
76 262.6 ^{a)}	0	0	{ 5 → 7 3 → 5	A	6.5
76 315.7	0	3	7 → 9	A	-3.5
76 369.0	0	0	9 → 9	A	1.5
75 854.0	1	0, ℓ	5 → 5	A	-3.2
75 914.7	1	0, ℓ	7 → 5	A	-2.1
75 936.7	1	3	{ 5 → 5 3 → 5	A	0.5
75 938.6	1	0, ℓ	9 → 11	A	-10.1
75 944.8	1	0, ℓ	3 → 5	A	-4.3
75 950.6	1	0, ℓ	7 → 9	A	-5.1
75 953.8	1	3	9 → 11	A	1.1
75 956.8	1	0, ℓ	5 → 7	A	-4.6
75 985.3	1	3	5 → 7	A	1.7
76 002.2	1	3	7 → 9	A	1.9
76 009.9	1	0,u	9 → 11	A	0.7
76 016.1	1	0,u	3 → 5	A	0.4
76 021.9	1	0,u	7 → 9	A	1.7
76 028.1	1	0,u	5 → 7	A	1.4
76 041.5	1	0, ℓ	9 → 9	A	-1

a) Unresolved transitions.

Table 2
Assignment and observed intensity variation of the lines that are modified by the P38 laser line pumping

Frequency (MHz)	ν_6	K or $ K-l $	$2F'' \rightarrow 2F'$	Symmetry species of the levels	ΔI (au)
76 160.0	0	1	5 → 5	E	-1
76 213.5 ^{a)}	{	0 2	3 → 5	E	-1.5
	0 2	5 → 5	E		
	0 2	7 → 5	E		
76 220.4	0	1	7 → 7	E	-0.5
76 230.4	0	2	9 → 11	E	-5
76 243.6	0	1	9 → 11	E	-9
76 250.1	0	1	3 → 5	E	-3
76 256.2	0	1	7 → 9	E	-6
76 262.2 ^{a)}	{	0 0	5 → 7	A	-15
	0 0	3 → 5	A		
	0 1	5 → 7	E		
	0 2	5 → 7	E		
76 278.2	{	0 2	7 → 9	E	-8
	0 2	9 → 9	E		
76 346.7	0	1	9 → 9	E	-1.5
76 887.2	1	2	3 → 5	E	1.5
75 929.2	1	4	9 → 11	E	1
75 942.6	1	2	9 → 11	E	2
75 945.7	1	1	3 → 5	E	1.5
75 969.9	1	2	9 → 11	E	2
75 963.0	1	1	9 → 11	E	1.5
75 976.7 ^{a)}	{	1 1	7 → 9	E	8
	1 1	9 → 11	E		
75 982.0 ^{a)}	{	1 4	5 → 7	E	2.7
	1 2	7 → 9	E		
75 990.4 ^{a)}	{	1 1	3 → 5	E	5
	1 1	5 → 7	E		
75 995.2	1	2	5 → 7	E	2
76 011.4	1	1	9 → 9	E	1.5
76 037.9 ^{a)}	{	1 4	7 → 9	E	1.5
	1 2	5 → 5	E		
76 051.6	1	2	7 → 9	E	2.5
76 096.8	1	1	9 → 9	E	1

a) Unresolved transitions.

better for the $\text{CH}_3^{79}\text{Br}$. Because the two absorption lines have not the same IR frequency, by changing the tuning of the laser emission inside the Doppler profile, either of the two pumping effects can be enhanced while the other is reduced.

4. Discussion

The lines on which double resonance signals appear have been identified. The results are given in tables 1 and 2 for the P10 and P38 pumping. From the inspection of these tables, the main feature which appears is that all the levels whose population is modified have the same symmetry species. In the case of P10 laser line, the infrared pump transfers population from the $J = 7$, $K = 0$, $v_6 = 1$ level to the $J = 6$, $|K - l| = 0$, ℓ , $v_6 = 1$ level of the $\text{CH}_3^{81}\text{Br}$ where ℓ refers to the lower of the l -doublet levels [2]. The variations in intensity of the $K = 0$ (or $|K - l| = 0, \ell$) lines are well explained by collision induced transitions following the rule $\Delta K = 0$ (or $\Delta|K - l| = 0$), $\Delta l = 0$; their polarity is consistent with the fact that for $\Delta K = 0$ collision induced transition, $\Delta J = \pm 1$ is preferred to $\Delta J > 1$. Therefore, by cascading effect, the level populations of the monitored transitions are decreased from the $J = 7$, $K = 0$ level. This has been clearly seen by monitoring transitions of other J value of the fundamental and excited state [1] and is in accordance with the known selection rule for collision induced transitions of polar molecules [7].

The other variations of population arise on levels differing from the K (or $|K - l|$) value of the pumped level by a multiple of 3. Thus they can be explained by ΔK (or $\Delta|K - l|$) = $3p$ collision induced transitions where p is an integer. No J selection rule has been pointed out for these transitions.

The levels involved in the R14 and P38 laser lines pumping are not identified but they have probably high J value, as may be thought from the IR spectra [6]. The

double resonance signals indicate they are of E symmetry species.

5. Conclusion

A complete identification will be necessary to explain the IR-MW double resonance results obtained with the R14 and P38 laser lines meanwhile, the results given by the P10 laser pump are in good agreement with ΔK (or $\Delta|K - l|$) = 0, $\Delta l = 0$, $\Delta J = \pm 1$ and ΔK (or $\Delta|K - l|$) = $3p$ collision induced transitions. Moreover these double resonance experiments will be very useful for the measurement of some infrared absorption lines, their identification and the assignment of the methylbromide submillimeter laser lines [8].

References

- [1] F. Herlemont, Thèse de spécialité, Lille (1974).
- [2] F. Herlemont, J. Thibault and J. Lemaire, *J. Mol. Spectry.* 61 (1976) 138; F. Herlemont and J. Lemaire, *Compt. Rend. Acad. Sci. (Paris) B*, to be published.
- [3] A.M. Ronn and D.R. Lide Jr., *J. Chem. Phys.* 47 (1967) 3669.
- [4] J. Thibault, Thèse de Spécialité, Lille (1971).
- [5] J. Lemaire, J. Houriez, J. Thibault and B. Maillard, *J. Phys. (Paris)* 32 (1971) 35.
- [6] E.W. Jones, R.J.L. Popplewell and H.W. Thompson, *Spectrochim. Acta* 22 (1966) 647.
- [7] T. Oka, in: *Advances in atomic and molecular physics*, Vol. 9, eds. D.R. Bates and I. Esterman (Academic Press, New York, 1973); J. Lemaire, J. Thibault, F. Herlemont and J. Houriez, *Mol. Phys.* 27 (1974) 611; L. Frenkel, H. Marantz and T. Sullivan, *Phys. Rev. A* 3 (1971) 1640; H. Jones and F. Kohler, *J. Mol. Spectry.* 58 (1975) 125.
- [8] T.Y. Chang and J.D. McGee, *IEEE J. Quantum Electron.* QE 12 (1976), to be published.

Article 8

Détermination du centre de la bande perpendiculaire ν_6 du CH_3Br .

F. HERLEMONT et J. LEMAIRE

C.R.Acad.Sc.Paris 282B, 511-513 (1976).

RESUME : La connaissance et l'identification d'une coïncidence en fréquence entre l'émission P10 de la bande ($\nu_3 - \nu_1$) du laser à CO_2 et la transition $R_{P_0}(7)$ de la bande ν_6 du $\text{CH}_3^{81}\text{Br}$ permettent, avec l'aide de résultats expérimentaux, la détermination précise du centre de cette bande perpendiculaire.

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Détermination du centre de la bande perpendiculaire ν_6 du CH_3Br .* Note (*) de MM. François Herlemont et Jean Lemaire, présentée par M. Alfred Kastler.

La connaissance et l'identification d'une coïncidence en fréquence entre l'émission P 10 bande ($\nu_3-\nu_1$) du laser à CO_2 et la transition ${}^{\text{R}}\text{P}_0$ (7) de la bande ν_6 du CH_3 ${}^{81}\text{Br}$ permettent avec l'aide de résultats micro-ondes la détermination précise du centre de cette bande perpendiculaire.

La connaissance d'une coïncidence entre une émission laser et une raie d'absorption d'un gaz à faible pression permet non seulement d'étudier des phénomènes non linéaires ou des relaxations au sein du gaz mais aussi de tirer des informations précises sur le spectre de la molécule. Nous nous intéresserons plus particulièrement au spectre infrarouge du CH_3Br situé dans le domaine d'émission du laser à CO_2 .

Dans ce cas, la coïncidence nécessite le recouvrement partiel des profils Doppler (soit un écart maximal de $0,002 \text{ cm}^{-1}$) et les spectres infrarouges relevés de façon conventionnelle sont beaucoup trop imprécis pour être utilisés dans la recherche de coïncidence. Jusqu'alors, les coïncidences ont été trouvées par l'étude systématique de l'absorption des raies laser. Lorsque l'une d'elles est identifiée, elle permet de tirer une information précise sur le spectre infrarouge de la molécule concernée. Les fréquences des émissions laser étant connues avec une grande précision ⁽¹⁾, la coïncidence peut être utilisée en tant qu'étalon de fréquence pour la bande infrarouge. De plus, si les constantes de rotation de l'état fondamental et de l'état de vibration en cause sont connues, une valeur précise du centre de bande peut être facilement obtenue. C'est cette méthode qui a été utilisée pour déterminer le centre de la bande ν_6 du CH_3 ${}^{81}\text{Br}$.

Une recherche systématique de coïncidences sur le bromure de méthyle a montré que l'émission P 10 bande ($\nu_3-\nu_1$) du laser à CO_2 à $952,880 \text{ 85 cm}^{-1}$, était fortement absorbée par ce gaz. L'identification de la transition de rotation vibration responsable a été proposée [⁽²⁾, ⁽³⁾] d'après les données infrarouges ⁽⁴⁾ et confirmée par double résonance infrarouge hertzien [⁽⁵⁾, ⁽⁶⁾] : en effet les transitions de rotation à niveau commun avec cette transition sont accessibles dans le domaine micro-onde et les quatre systèmes à trois niveaux correspondants ont été observés ⁽⁵⁾. Ces observations ont montré que le pompage s'effectue sur les quatre composantes $\Delta F = -1$ (qui sont les plus intenses) de la structure quadripolaire de la transition infrarouge ${}^{\text{R}}\text{P}_0$ (7). Dans le cas présent, ces quatre composantes sont regroupées sur environ 15 MHz (ce qui est de l'ordre de la largeur par effet Doppler) et la raie qu'elles forment coïncide avec l'émission laser à moins de $2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ près.

Aucune résonance accidentelle n'ayant été détectée dans le spectre de rotation de l'état excité $\nu_6 = 1$ du CH_3 ${}^{81}\text{Br}$ ⁽⁵⁾, les fréquences des transitions $J'', K'' \rightarrow J', K' = K'' + \Delta K$ de la bande ν_6 se mettent sous la forme ⁽¹¹⁾ :

$$\begin{aligned} \nu = \nu_{sb} + (B' - D'_{JK} K'^2) J' (J' + 1) - D'_J J'^2 (J' + 1)^2 \\ - (B'' - D''_{JK} K''^2) J'' (J'' + 1) + D''_J J''^2 (J'' + 1)^2, \end{aligned}$$

avec

$$v_{sb} = (v_0 + A' - B' - 2(A \zeta)_6 - D'_K) + 2 K'' \Delta K (A' - B' - (A \zeta)_6 - 2 D'_K) + K''^2 (A' - B' - A'' + B'' - 6 D'_K) - 4 D'_K K''^3 \Delta K + (D''_K - D'_K) K''^4,$$

où les différents symboles ont leur signification usuelle.

Nous pouvons écrire :

$$v(P 10) = (v_0 + A' - B' - 2(A \zeta)_6 - D'_K) + \rho,$$

ρ est une partie de la contribution rotationnelle à la fréquence de la transition infrarouge et s'exprime par

$$\rho = -7(B' + B'') + 7^2(B' - B'' - D'_J + D''_J - D'_{JK}) + 7^3(2 D'_J + 2 D''_J) + 7^4(D''_J - D'_J) - 28 |q_6|$$

Le dernier terme de cette expression tient compte du dédoublement de type *l* qui affecte le niveau supérieur de la transition ⁽⁶⁾.

La quantité ρ se calcule facilement à partir des paramètres moléculaires fournis par l'étude du spectre hertzien ⁽⁵⁾ dont nous avons reporté les valeurs sur le tableau : $\rho = -4,504 5 \pm 0,000 3 \text{ cm}^{-1}$.

TABLEAU

Constantes moléculaires de l'état fondamental et de l'état excité $v_6 = 1$ du $\text{CH}_3 \text{ } ^{81}\text{Br}$

État fondamental		État excité	
$B'' \dots$	9 531,831 MHz ⁽⁷⁾	$B' \dots$	9 497,972 MHz ⁽⁵⁾
$D''_J \dots$	0,009 8 MHz ⁽⁷⁾	$D'_J \dots$	0,009 9 MHz ⁽⁵⁾
$D''_{JK} \dots$	0,127 4 MHz ⁽⁷⁾	$D'_{JK} \dots$	0,128 5 MHz ⁽⁵⁾
$D''_K \dots$	2,545 8 MHz ⁽⁸⁾	$D'_K \dots$	2,718 8 MHz ⁽⁸⁾
$A'' \dots$	5,180 cm^{-1} ⁽⁹⁾	$A \zeta_6 \dots$	1,132 46 cm^{-1} ⁽⁸⁾
		$q_6 \dots$	- 8,91 MHz ⁽⁶⁾
$A' - A'' = -28,36 \cdot 10^{-3} \cdot \text{cm}^{-1}$ ⁽⁸⁾			

Notons que les constantes utilisées pour ce calcul ont été déterminées à partir de spectres micro-ondes [⁽⁷⁾, ⁽⁵⁾] et sont connues avec une grande précision. Nous obtenons pour $v_0 + A' - B' - 2 A \zeta_6 - D'_K$ la valeur de $957,386 \pm 0,002 \text{ cm}^{-1}$. En introduisant maintenant des grandeurs déterminées par les spectres infrarouges, soit en prenant pour valeur de A'' et de $(A \zeta)_6$ celles publiées par Edwards et coll. ⁽⁹⁾ et Ben Sari Zizi et coll. ⁽⁸⁾, nous obtenons $v_0 = 954,76_1 \text{ cm}^{-1}$. Si on suppose un décalage isotopique de $64 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ pour cette bande ⁽⁸⁾, on obtient alors $954,82_3 \text{ cm}^{-1}$ pour le centre de la bande v_6 du $\text{CH}_3 \text{ } ^{79}\text{Br}$.

Ces valeurs diffèrent quelque peu de celles relevées par Jones, Popplewell et Thompson ⁽⁴⁾ par spectroscopie infrarouge classique ainsi que de celles reportées par Hirota ⁽¹⁰⁾ obtenues par spectroscopie Stark par laser.

La méthode utilise une émission laser pour effectuer la calibration du spectre infrarouge et les constantes de rotation pour recalculer le centre de bande. Cependant la transition infrarouge en résonance doit avoir une faible valeur de *J* et de *K* pour que la

transition micro-onde ayant un niveau commun soit accessible afin de confirmer l'identification par double résonance infrarouge hertzienne et pour que l'écart de fréquence par rapport au centre de bande puisse être calculé avec précision.

(*) Séance du 26 avril 1976.

(¹) F. R. PETERSEN, D. G. McDONALD, J. D. CUPP et B. L. DANIELSON, *Laser Spectroscopy*, Plenum Press, New York, 1974, p. 555.

(²) J. LEMAIRE, J. HOURIEZ, J. THIBAUT et B. MAILLARD, *J. Phys.*, 32, 1971, p. 35.

(³) J. THIBAUT, *Thèse de 3^e cycle*, Lille, 1971.

(⁴) E. W. JONES, R. J. L. POPPLEWELL et H. W. THOMPSON, *Spectrochim. Act.*, 22, 1966, p. 647.

(⁵) F. HERLEMONT, *Thèse de 3^e cycle*, Lille, 1974.

(⁶) F. HERLEMONT, J. THIBAUT et J. LEMAIRE, *J. Mol. Spectr.* (à paraître).

(⁷) B. MAILLARD, *D.E.A.*, Lille, 1970.

(⁸) N. BEN SARI ZIZI, *Thèse de 3^e cycle*, Paris VI, 1973; N. BEN SARI ZIZI, C. ALAMICHEL et C. AMIOT, *Mol. Phys.*, 27, n° 6, 1974, p. 1491.

(⁹) T. H. EDWARDS et S. BRODERSEN, *J. Mol. Spectr.*, 56, 1975, p. 376.

(¹⁰) E. HIROTA, *Colloque sur la spectroscopie moléculaire à haute résolution*, Tours, 1975.

(¹¹) Voir par exemple G. HERZBERG, *Molecular Spectra and Molecular Structure II*, Van Nostrann and Co., Princeton, New York, 1945.

*Laboratoire de Spectroscopie hertzienne,
Université de Lille I,
B. P. n° 36,
59650 Villeneuve d'Ascq.*

Article 9

Determination of the sign of an l-type doubling constant by infrared microwave double resonance

(Détermination du signe d'une constante de dédoublement de type l par double résonance infrarouge microonde).

F. HERLEMONT, J. THIBAUT et J. LEMAIRE

J.Mol.Spectrosc. 61, 138-140 (1976).

RESUME : Nous avons appliqué la méthode de double résonance infrarouge microonde à la détermination du signe et de la valeur de la constante de dédoublement de type l de la bande ν_6 du $\text{CH}_3^{81}\text{Br}$. La mesure de cette constante ($q_6 = -8.91 \pm 0.03$ MHz) est en bon accord avec la valeur calculée antérieurement.

NOTES

Determination of the Sign of an *l*-Type Doubling Constant by Infrared-Microwave Double Resonance

The rotational spectra of some excited vibrational states of CH₃Br have been analyzed and reported by Morino and Hirose (1). The vibration rotation constant α_v^B , the vibrational change of the αQq coupling constant, the centrifugal distortion constants D_J and D_{JK} , and the magnitude of the *l*-doubling constant $|q_l|$ have been obtained from the analysis of the rotational $J = 1 \leftarrow 0$ and $J = 2 \leftarrow 1$ spectra of the ν_4 state. As is generally the case, the sign of this last constant has not been determined from the microwave experimental data. For the $|K - l| = 0$ levels of a degenerate vibrational state which are of interest here, it can be shown that the energies of these levels do not depend on the sign of the *l*-doubling constant q_l , but their symmetry labels are interchanged by changing the sign of q_l . Unlike the case of ND₃ in the ν_4 state, where the sign of q_4 has been determined by observing which component of the inversion doublet was stronger (2), these symmetry changes do not lead, in general, to a corresponding change in intensity of the $|K - l| = 0$ rotational lines and of the direct *l*-type doubling transitions. Thus, the analysis of experimental microwave data cannot give the sign of q_l . On the other hand, the influence of the *l*-resonance on the infrared band contour allows one to determine the sign of *l*-doubling constants experimentally (3). This method has been applied by Stone and Mills (4) in the case of the ν_3 and ν_4 states of NF₃. We report here a method based upon the direct determination of the symmetry species of the $|K - l| = 0$ levels by infrared-microwave double resonance to specify the sign of an *l*-type doubling constant. It has been applied to the case of the CH₃⁸¹Br in the degenerate $\nu_4 = 1$ vibrational state. Although it makes use of an accidental frequency coincidence between a CO₂ laser emission

Table I : Relative positions of the *l*-type doubling levels with respect to the sign of q_l , their *J* value and their symmetry species

parity of <i>J</i> symmetry species	$q_l > 0$		$q_l < 0$	
	even	odd	even	odd
A ₁	upper	lower	lower	upper
A ₂	lower	upper	upper	lower



NOTES

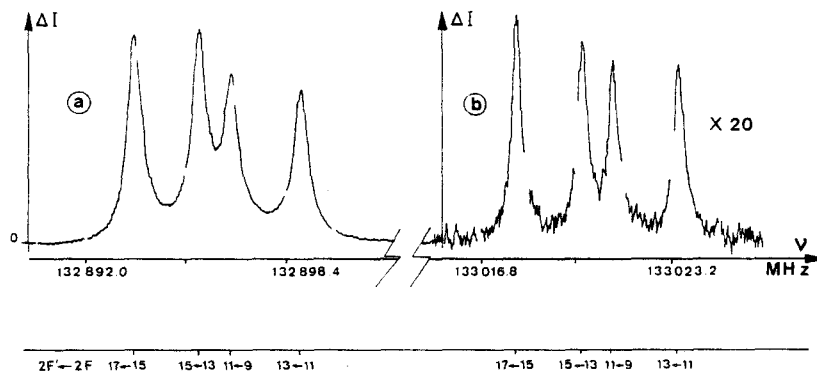


FIG. 1. Changes in intensity of the $|K - l| = 0$ satellites of the $J = 7 \leftarrow 6$ transition (a) on the lower-frequency satellite, (b) on the upper-frequency satellite.

and an ir absorption line, it will likely be generalized with the progress of tunable ir laser, or by using Stark or double-photon spectroscopy.

The $P_{10} (\nu_3 - \nu_1)$ band emission of the CO_2 laser is known to be in frequency coincidence with the $RP_0 (7)$ vibration-rotation transition belonging to the ν_6 perpendicular band of the $\text{CH}_3^{81}\text{Br}$ (5). The upper level of this infrared transition is one of the l -type doublet levels. These levels are upper- or lower-energy levels of the pair depending on the parity of their J value, the sign of q_l , and their symmetry labels. The different possibilities appear in Table I, where the sign convention for q_l is that proposed by Oka (6) and Cartwright and Mills (3). For the pure rotational spectra, the l -type resonance gives rise to two components for any J , $|K - l| = 0$ line. As a consequence of the dipolar selection rule $A_1 \leftrightarrow A_2$, these components result from a $J \rightarrow J + 1$ transition between two upper levels (higher-frequency satellite) or between two lower levels (lower-frequency satellite), according to the results of Table I.

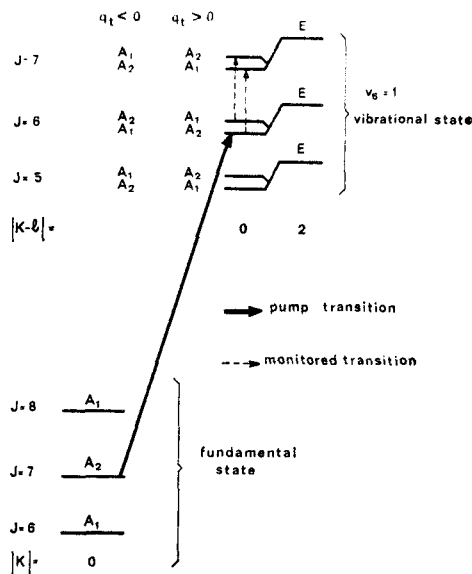


FIG. 2. Relative disposition of the infrared pump and of the microwave monitored transitions (only schematic, not to scale.)

In infrared-microwave double resonance experiments, the ir field issued from the laser is generally used as a pumping radiation; classically speaking, it transfers a part of the molecular population from the lower ir transition level to the upper level. When microwave lines are monitored, strong signals are detected on the transitions which share a common level with the ir pumped transition (three-level system). Other changes in intensity may also be detected even when there is no common level between the ir pump and the mw monitored transition (four-level system); they are generally due to collision-induced transitions and are much weaker. On these bases, the experiment consists in pumping the 2P_0 (7) transition by the $P10$ CO_2 laser line and in monitoring the rotational $J = 7 \leftarrow 6$, $|K - l| = 0$ satellites; one of these satellites makes with the ir transition a three-level system while the other corresponds to the four-level system scheme. To know which satellite shares a common level with the pump transition, the variations of intensity of the four stronger $\Delta F = 1$ nuclear quadrupole components of the $J = 7 \leftarrow 6$ satellites have been observed under the $P10$ irradiation. The recorded signals are reported in Figs. 1a and 1b. Part (a) corresponds to the lower-frequency satellite, while Part (b) corresponds to the higher-frequency satellite and is magnified by a factor of 20. The relative importance of these variations of intensity shows that the double-resonance scheme is that of Fig. 2. Since the $J = 7$, $K = 0$, $v_6 = 0$ level is of A_2 symmetry species (7), the dipolar selection rules $A_1 \leftrightarrow A_2$, $A_1 \leftrightarrow A_1$, $A_2 \leftrightarrow A_2$ applied to the ir transition indicate that the upper level of the ir transition is of A_1 symmetry type. Then the only possible sign for q_1 is the negative one. This direct determination of the sign of the l -doubling constant of the $v_6 = 1$ state is in agreement with the calculated values of q_6 (harm) reported by Morino and Hirose and, therefore, it confirms the estimation of the q_6 (anharm) contribution to be only a few Mc/sec.

The J dependence of the constant q may be expressed by the formula

$$q_{\text{eff}} = q_1 + 2q_J(J + 1)^2,$$

where q_{eff} is the difference between the frequencies of the two satellites divided by $2(J + 1)$. To undertake ir-mw double-resonance experiments, the $J = 4 \leftarrow 3$, $8 \leftarrow 7$, and $11 \leftarrow 10$ rotational spectra of $\text{CH}_3^{81}\text{Br}$ have been measured and analyzed (8). The value of $|q_6|$ was found to be 8.91 ± 0.03 MHz and the q_J constant to be positive and inferior to 2×10^{-4} MHz.

ACKNOWLEDGMENT

The authors are grateful to Dr. A. Bauer for a critical reading of the manuscript and to Dr. R. Wertheimer for helpful discussions.

REFERENCES

1. Y. MORINO AND C. HIROSE, *J. Mol. Spectrosc.* **24**, 204 (1967).
2. T. URISU, T. TANAKA, E. HIROTA AND Y. MORINO, *J. Mol. Spectrosc.* **35**, 345 (1970).
3. G. J. CARTWRIGHT AND I. M. MILLS, *J. Mol. Spectrosc.* **34**, 415 (1970).
4. J. M. R. STONE AND I. M. MILLS, *J. Mol. Spectrosc.* **35**, 354 (1970).
5. J. LEMAIRE, J. HOURIEZ, J. THIBAUT, AND B. MAILLARD, *J. Phys.* **32**, 35 (1971).
6. T. OKA, *J. Chem. Phys.* **47**, 5410 (1967).
7. G. HERZBERG, "Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules," p. 408, Van Nostrand, Princeton, N. J., 1945.
8. F. HERLEMONT, Thèse de 3^e Cycle, Lille, 1974.

F. HERLEMONT
J. THIBAUT
J. LEMAIRE

Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne
Equipe associée au C.N.R.S.
Université de Lille I B.P. 36
59650, Villeneuve d'Ascq, France
Received August 7, 1975

Article 10

SubDoppler spectroscopy of an infrared transition of CH_3Br with a molecular beam.

(Spectroscopie subDoppler d'une transition infrarouge du CH_3Br avec un jet moléculaire)

D. BOUCHER, J. BURIE, J. DEMAISON, A. DUBRULLE, F. HERLEMONT, J. LEMAIRE et M. LYSZYK

L.S.H. rapport interne (1980)

RESUME : A l'aide d'un multijet moléculaire, nous avons observé la transition $\text{R}^{\text{Q}}(22,2)$ de la bande ν_6 du $\text{CH}_3^{79}\text{Br}$ en coïncidence avec l'émission 10R14 du laser à CO_2 guide d'onde. La résolution obtenue est de quelques Megahertz.

SUBDOPPLER SPECTROSCOPY OF AN INFRARED TRANSITION OF CH_3Br WITH
A MOLECULAR BEAM SPECTROMETER

D. BOUCHER, J. BURIE, J. DEMAISON, A. DUBRULLE
F. HERLEMONT, J. LEMAIRE and M. LYSZYK

Laboratoire de Spectroscopie Hertziennne

C.N.R.S. L.A. n° 249

Université de Lille I

59655 Villeneuve d'Ascq Cédex

Rapport interne 1980.

In order to achieve high resolution in the infrared range, one has to get rid of Doppler effect which affects every infrared transition. Saturation technique is widely used to overcome this problem by selecting molecules with a particular class of velocities. We report here use of a molecular beam to select molecules which have a clearly definite velocity relative to the direction of propagation of the infrared beam. The infrared source is a CO₂ waveguide laser. Methyl Bromide is known to have several lines that absorb strongly the CO₂ laser emissions. Some of them have been used for various kinds of experiments with CO₂ lasers. An increased frequency tuning is given by the waveguide laser configuration.

The waveguide laser is made of a 2 mm inner diameter Pyrex tube which is 20 cm long. It is closed at each end by NaCl Brewster windows. The optical cavity is formed by a plane 150 l/mm Jobin Yvon grating at one end and a 12,5 cm radius spherical mirror at the other end. The power is extracted from a 45° tilted NaCl plate located between one Brewster window and the spherical mirror. Two beams are therefore obtained, one is used for laser line monitoring, the other is collimated with a ZnSe lens, attenuated, chopped at 225 Hz and sent to the beam apparatus. After crossing of the beam spectrometer, it is detected by a Hg CdTe photodiode. The frequency of the laser can be tuned by sweeping the cavity length with a voltage sawtooth applied on a piezoelectric ceramic. The laser power is about 150 mW.

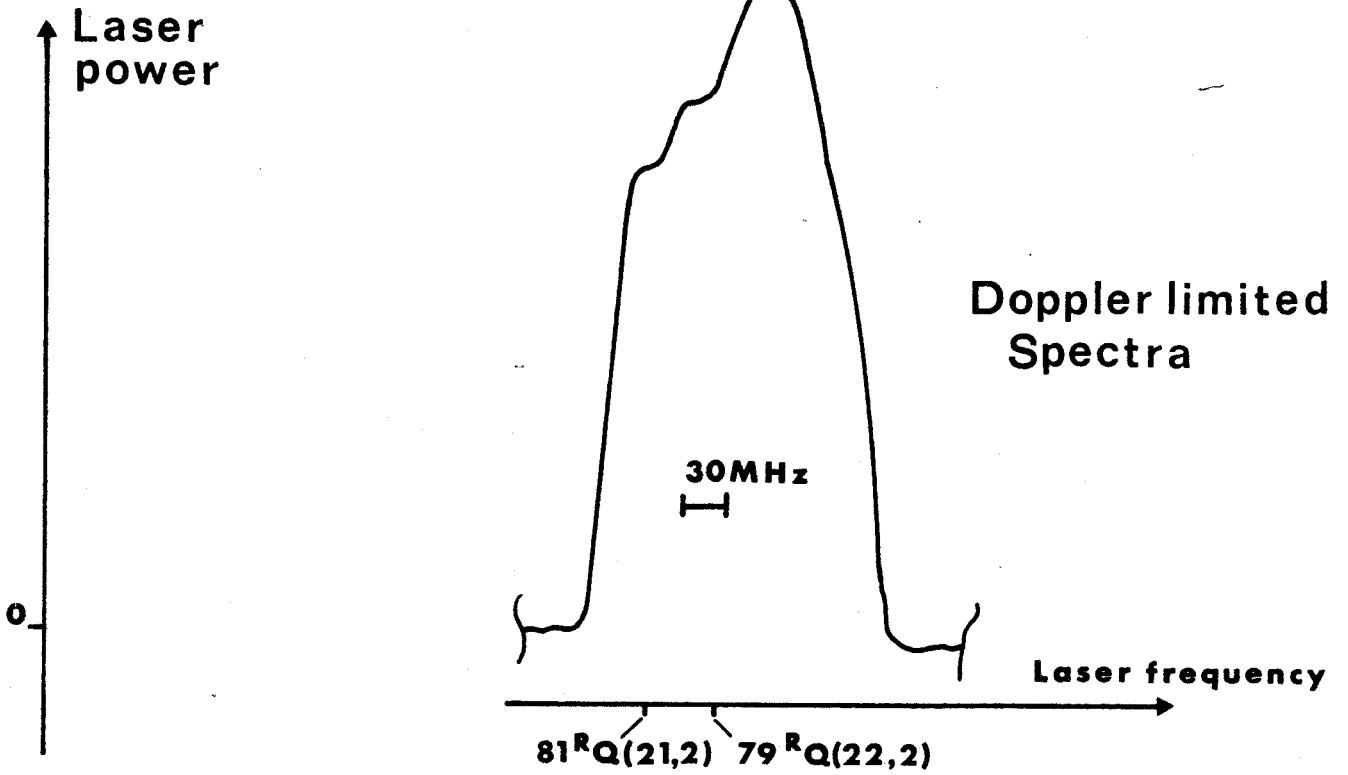
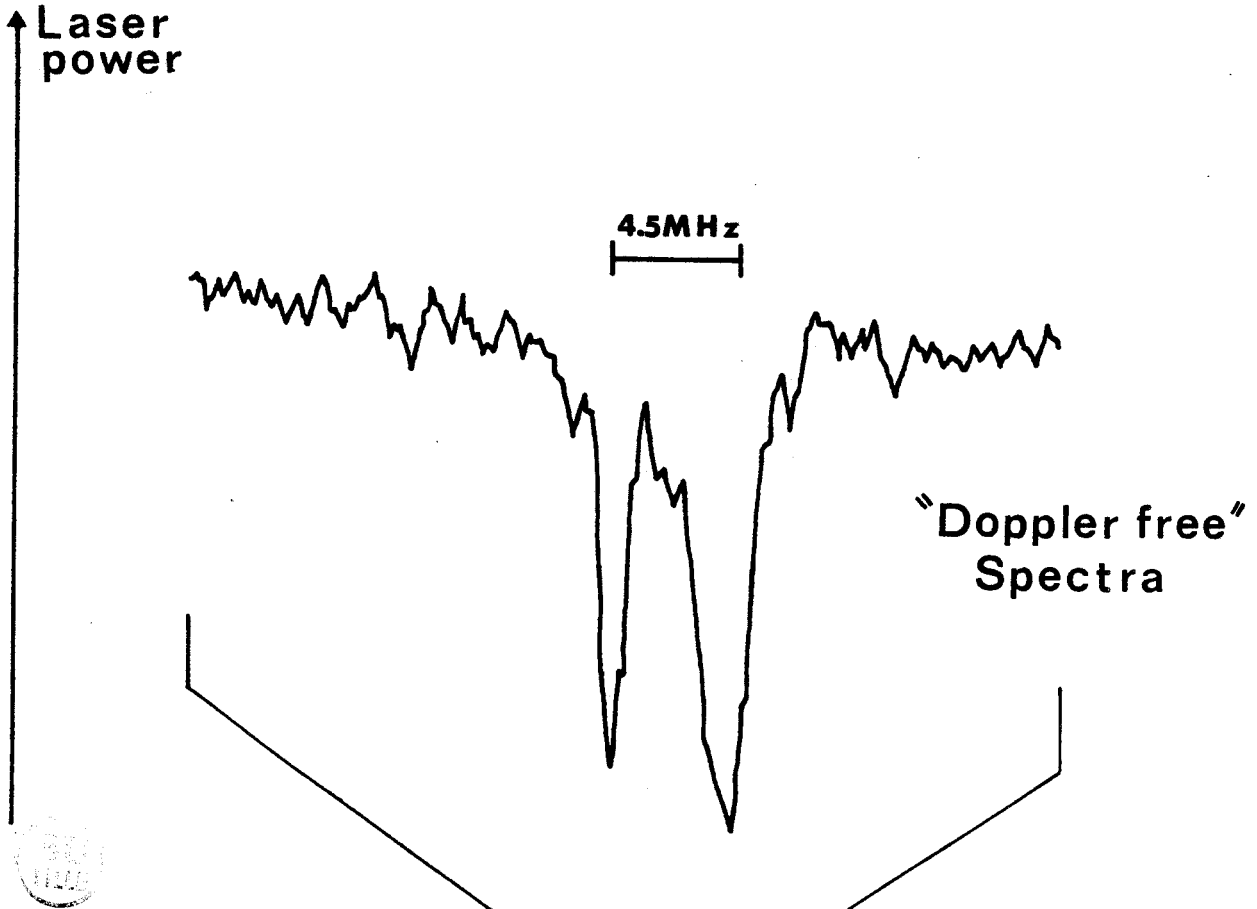
The beam apparatus is a molecular source composed of 30 000 channels of 0.5 mm diameter, 1 cm long distributed on a 50 cm long and 1 cm high band. After the effuser the beam crosses a diaphragm of 500 vertical plates which are 1 cm high, 5 cm long and sets at intervals

of 1 mm. This diaphragm is cooled at liquid nitrogen temperature. After the diaphragm, the horizontal divergence of the molecular beam is less than 1° . After crossing the beam, the molecules are trapped in a liquid nitrogen cooled condenser. The operating pressure is less than 10^{-7} Torr.

Doppler limited spectroscopy with the R14 laser line of the $10.6 \mu\text{m}$ band exhibits two lines almost resolved as shown in fig.1. One is the ${}^{\text{r}}\text{Q}(22,2)$ line belonging to the ${}^{79}\text{Br}$ isotopic species and is almost centered on the laser profile. The other [${}^{\text{r}}\text{Q}(21,2)$] belongs to the ${}^{81}\text{Br}$ species and is about 1mK lower.

Only the $\text{CH}_3{}^{79}\text{Br}$ line has been investigated with the molecular beam spectrometer. the figure 1 shows the record obtained with phase sensitive detection of the laser power after crossing of the molecular beam. It displays two features separated by a few MHz. The frequency scale is given by the calculated quadrupolar structure. The lines observed correspond to the four stronger $\Delta F = \Delta J$ components of the transition that are gathered two by two. The four components appear therefore as a doublet the frequency splitting is calculated to be 4.5 MHz. Resolution is a few MHz. In the microwave and millimeter range, the spectrometer allows a reduction of the Doppler broadening by a factor of 50. Linewidths below 1 MHz could therefore be expected in the infrared for rather heavy molecules.

Owing to the lack of molecular collisions in the molecular beam, saturation is easily achieved even with low laser power. We think this effect is the prevailing contribution to the observed linewidth.



Article 11

Observation of Lamb-dips by infrared fluorescence detection in D_2CO
(Observation de résonances de saturation par détection de fluorescence infra-
rouge dans D_2CO)

F. HERLEMONT, J. FLEURY et J. LEMAIRE

Opt. Commun. 37, 403-407 (1981)

RESUME : Des résonances de saturation peuvent être observées par détection de fluorescence dans D_2CO . Ce gaz est placé dans la cavité d'un laser à CO_2 guide d'onde et la détection de la fluorescence est réalisée à l'aide d'un détecteur InSb.

Des interprétations de ces résonances sont proposées.

OBSERVATION OF LAMB DIPS BY INFRARED FLUORESCENCE DETECTION IN D₂CO

F. HERLEMONT, J. FLEURY and J. LEMAIRE

Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne, Laboratoire associé au CNRS no. 249, Université de Lille I, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

Received 17 March 1981

Fluorescence detected Lamb dips have been observed in D₂CO. The D₂CO was placed inside a CO₂ waveguide laser cavity and fluorescence detection was performed with an InSb detector. Possible explanations for this observation are discussed.



Introduction

During the course of intracavity saturation spectroscopy with a CO₂ waveguide laser, it appears interesting to try several ways to achieve signal detection. Fluorescence detection is a technique widely used in the optical region where spontaneous emission is a major phenomenon. Spontaneous emission decreases as the third power of the frequency and much smaller signals were expected in the infrared range. Meanwhile, the technique of fluorescence detected Lamb dips has been shown to be very sensitive when applied to CO₂ [1] or N₂O. This fact is due to the almost metastable vibrational level which is the same as the one giving rise to laser emission. To our knowledge, in the infrared region previous application of detection of laser induced non thermal population distribution to saturation studies with c.w. conditions were restricted to these gases.

On the other hand, a lot of time-resolved investigations have been made by infrared fluorescence detection of non thermal population distributions induced by Q-switching laser pumping on many other gases. The analysis of time-resolved results has given information on V-V and V-T/R energy transfer rates [2].

Experimental set up

The experimental set up is based on a CO₂ wave-

guide laser with an internal gas cell. The laser has been described elsewhere [3]. A fluorescence cell with ZnSe Brewster windows has been placed inside the laser cavity. The cell is shown in fig. 1. It is made of a sapphire tube containing the gas and of an ellipsoidal

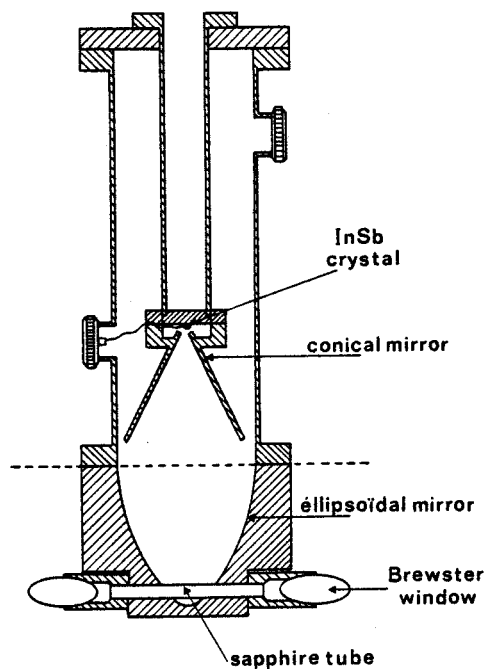


Fig. 1. Fluorescence cell used. Light collection is achieved by an ellipsoidal mirror and a reflecting cone.

mirror collecting the fluorescence signal onto a large area InSb crystal ($\phi = 2$ mm) from the S.A.T. *. This crystal is d.c. biased and has a high reverse impedance. Detection can be achieved between $\lambda = 3 \mu\text{m}$ and $\lambda = 6 \mu\text{m}$ with a maximum efficiency for $\lambda = 5 \mu\text{m}$. The ellipsoidal mirror forms the bottom of the detector cryostat and allows cooling of the crystal to LN_2 temperature. An additional cone located close to the crystal improves the collection of the fluorescence light. This fluorescence cell has been estimated to give a

* Société Anonyme des Télécommunications 41, rue Cantagrel, PARIS.

Table 1

Summary of the fluorescence signals observed with the waveguide laser giving the molecules investigated, the laser lines that give the best signals and an estimation of the S/N ratio at the output of the infrared detector for the corresponding pressure.

Molecule	Pressure (Torr)	S/N ratio	Laser line
CO_2	0.01	10	every
SO_2	nothing		
HDCO	0.7	3	9 P 16
	2	10	-
	1	1	9 P 8
	3	1	9 P 10
D_2CO	0.08	1	10 P 28
	0.1	1	10 P 8
	0.1	1	10 P 16
	0.1	1	10 P 24
CH_2Cl_2	nothing		
C_2H_4	0.7	1	every
	3	5	10 P 20
NH_3	3	3	10 P 20
CH_3F	nothing		
CH_3Br	nothing		
CD_3CN	nothing		
CH_3OH	1	2	$10 \mu\text{m}$
CD_3OD	0.75	5	~ 10 P 30
	0.5	1	10 P 16
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	nothing		
$(\text{H}_2\text{CO})_3$	nothing		
SF_6	nothing		

S/N ratio 3 times lower than the one reported by Freed [4].

In order to detect saturation resonances, the gas pressure was kept lower than a few Torr and therefore the vibrational absorption lines were mainly Doppler broadened.

3. Experimental results

Most of the molecules tested have no continuum spectrum and signals could only be observed when a coincidence was found between the absorption frequencies and the laser emission frequencies. The extended frequency tuning that results from the waveguide configuration of the amplifier favors such observations. The experimental results are summarized in table 1 where the gases investigated are specified, the laser line with which the signals have been observed and a value of the signal to noise ratio directly measured at the output of the detector (without signal averaging) for a given pressure. No laser power measurement has been made but typical values of intracavity laser intensity in the range $10\text{--}1000 \text{ W/cm}^2$ can be deduced from other experiments. In the gas pressure ranges used, signal to noise ratio is proportional to the pressure. Fluorescence is only observed when pumping on strong absorption lines is achieved. These lines should belong to fundamental vibrational bands. For reference, fluorescence signal on CO_2 is also included in the table 1. D_2CO gives signals at least one order of magnitude higher than other gases (except CO_2) and therefore further investigations have been performed.

Fig. 2 shows a record of the 10P (24) laser power (lower trace) and of the fluorescence signal (upper trace) versus laser frequency. Absorption of D_2CO occurs at about 20 MHz from the center of the CO_2 line on the high frequency side. The inverted Lamb dip of D_2CO is almost visible on the direct trace from the HgCd Te detector monitoring the laser power. Its derivative is shown enclosed in the lower trace of fig. 2. The upper trace is obtained by averaging the fluorescence signal with PAR waveform eductor TDH9. The saturation resonance is clearly displayed by the fluorescence signal and appears as a decrease of the fluorescence power. It is therefore not related to an increase of laser power when the laser frequency is tuned through the inverted Lamb dip of the absorbing gas.

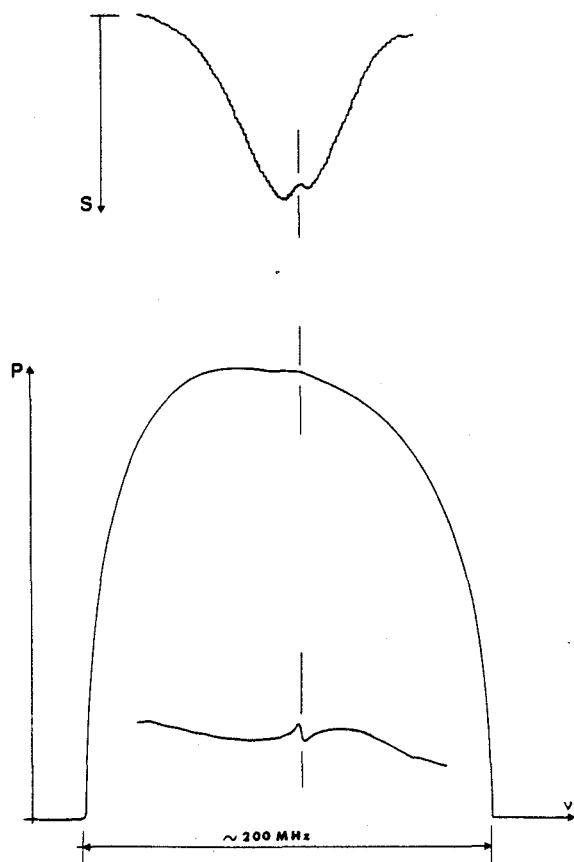


Fig. 2. Recording on a D_2CO fluorescence signal (upper trace) and of the laser power (lower trace) versus frequency. The 10P(24) emission line of the CO_2 laser was used. D_2CO pressure was 200 m Torr. Enclosed in the lower trace is a recording of the derivative of the inverted Lamb dip showing the singleness of the line.

This signal must be attributed to a decrease of pumping efficiency which is a consequence of the saturation of the pumped transition. Meanwhile, it can be reduced by the slight increase of the laser power which appears when the laser frequency is tuned.

Observations are very similar to the one that can be performed on CO_2 or N_2O except that a fundamental transition is pumped rather than a hot band transition. The origin of the physical process should therefore be different. As given in table 1, four laser lines show fluorescence signals of similar amplitude. The observed intensity of the pumped lines are also very similar. Three of these transitions (10P (28), 10P (8) and

10P (16)) have been assigned to transitions of the ν_6 fundamental band by Dangoisse [5]. The figure 2 shows the signal obtained with the coincidence on the 10P (24) laser line which is not identified. Owing to the intensity of the absorbing line, we think this line does belong too to the ν_6 fundamental band.

A slight asymmetry may be noticed for the signal shown in fig. 2. This is probably the result of the frequency offset between the emission line and the absorption line frequency. This asymmetry effect increases strongly if the laser frequency tuning range is reduced since then a drastic change in laser power occurs over the width of the D_2CO Doppler line. For the four D_2CO lines monitored, the fluorescence seems to be always accounted for by a convolution of the absorption line with the laser power. Some fluorescence risetimes have been measured but, because of the intracavity configuration, the experimental investigation versus absorber pressure or laser power is limited either by Q-switching or bistability induced line jumps.

4. Analysis of the experimental results

Pumping is ensured by CO_2 laser radiation around $10 \mu m$ and the detection wavelength is located between $\lambda = 3 \mu m$ and $\lambda = 6 \mu m$. Some level schemes that could lead to a pumping induced fluorescence are drawn in fig. 3. It is assumed that the fluorescence frequency is roughly twice the excitation frequency but it can be generalized to a different ratio of signal frequency to pumping frequency and specially to higher ratio, taking into account the cut-off wavelength toward the largest wavelengths.

Case a of fig. 3 is the one widely used for stabilization of CO_2 lasers. It is efficient when level E_u has a very strong collisional vibrational lifetime which allows storing of the excited molecules in the vibrational state. We may notice that pumping of CO_2 is achieved on a transition belonging to a hot band and that the corresponding absorption is very low.

A typical scheme of V-V energy transfer is drawn in case b. Pumping occurs on a fundamental line and excitation is transferred to the higher E_u level. High V-V exchange rate concerning the E_u state is incompatible with long vibrational lifetime for this state.

Case c is relative to simultaneous coincidence between a fundamental and hot band transition which

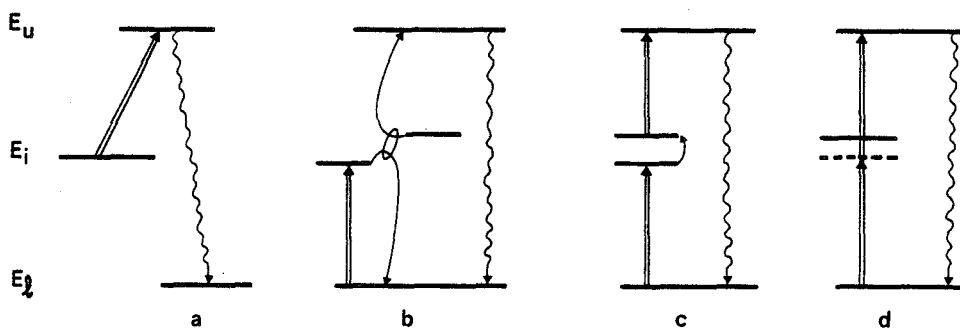


Fig. 3. Possible relative dispositions of pumping and fluorescent transitions.

have levels in the E_i state connected through collision induced rotational transitions. Strong Coriolis or Fermi resonances bringing mixing between E_i states may increase the number of levels involved in the E_i states by the process c.

Case d deals with direct two photon transitions. In principle, they can lead to direct pumping induced fluorescence. They have very low transition dipole moments which increase with laser power.

All the four effects given above increase with pressure with laser power and are enhanced with a large transition dipole moment of the ($E_u - E_g$) band.

Our observations are made for pressure far below 3 Torr and are therefore complementary to the work of Lipovskii et al. [6] and Robinson et al. [7]. Fluorescence reported on D_2CO is associated to pumping on transitions of fundamental bands and process a cannot be involved. On the other hand, the two photon transitions (case d) have been observed in SF_6 with the same experimental set up [8] but no pumping effect (for example slight saturation) has been achieved on these transitions even with the highest laser intensity available. As the IR transition dipole moment of D_2CO is much smaller than the one of SF_6 , explanation of fluorescence based on case d must be rejected. Double pumping based on case c can be enhanced by the vibrational bottleneck effect which is a result of rotational relaxation of the population in the E_i pumped level with population storing in this E_i vibrational level. Rotational relaxation is known to be the main relaxation phenomenon for the low absorber pressure and only for higher pressure (typically $p > 1$ Torr) V-V transfer can compete with the population storing in the E_i reeopedled state to spread the

pumping effect in the vibrational manifold. Process b and c become more and more efficient as the pressure is increased and lead to a general rise in temperature of the vibrational mode pumped.

A rough analysis of the risetime of the fluorescence signal shows values in the range of $200 \mu s$ for 200 mT pressure and an increase of this risetime with the pressure. So, multiple collision phenomena should be invoked in the process which is responsible of the signal.

In practise, case c may be distinguished from case b when hot band transitions are observed in the neighbourhood of fundamental transitions. The intensity of this hot band transitions should be enhanced by pumping on the fundamental transitions. As mentioned above, the fluorescence power seems to be always explained as a convolution of the fundamental band absorption line with the laser power; this supports the disposition of case b since case c would require a quasi continuum of the hot band absorption to agree with the observations. However, for the moment, no clear cut assignment of the origin of the process can be derived from our observations.

5. Conclusion

The technique of fluorescence detection of absorption is a zero back ground method since laser noise can only give a corresponding noise on the detected signal if its frequency fits an absorption line. With this respect, it is well matched to intracavity operation with a high field intensity waveguide laser. The potentiality of the method has been tested for different molecules

and saturation resonances have been detected successfully in that way. Definite assignment of the origin of the process invoked will require an analysis of the wavelength of the fluorescence.

References

- [1] C. Freed and A. Javan, *Appl. Phys. Lett.* 17 (1970) 53.
- [2] G.W. Flynn, *J. Mol. Struct.* 59 (1980) 197;
R.S. Sheorey and G. Flynn, *J. Chem. Phys.* 72 (1980) 475.
- [3] F. Herlemont, J. Fleury, J. Lemaire and J. Demaison, to be published.
- [4] C. Freed and R.G. O'Donnell, *Metrologia* 13 (1977) 151.
- [5] D. Dangoisse, *Thèse de Doctorat Lille* (1980) France.
- [6] I.M. Lipovskii, L.M. Sverdlov and A.G. Finkel, *Zhurnal Prikladnoi Spektroskopii* 30 (1979) 662 (translation).
- [7] J.W. Robinson and N. Katayama, *Spectroscopy Letters* 7 (1974) 581.
- [8] F. Herlemont, M. Lyszyk and J. Lemaire, *Appl. Phys.*, to be published.

Article 12

Saturation spectroscopy with a CO₂ waveguide laser : Analysis of the ν_6 bands of CH₃⁷⁹Br and CH₃⁸¹Br.

(Spectroscopie de saturation à l'aide d'un laser à CO₂ guide d'onde : Analyse de la bande ν_6 du CH₃⁷⁹Br et du CH₃⁸¹Br).

F. HERLEMONT, J. FLEURY, J. LEMAIRE et J. DEMAISON

J.Chem.Phys. 76, 4705-4714 (1982)

RESUME : Environ 100 resonances hyperfines sans effet Doppler de transitions rovibrationnelles du bromure de méthyle ont été observées et mesurées précisément par spectroscopie de saturation dans la cavité d'un laser à CO₂ guide d'onde. La plupart de ces transitions ont été identifiées et attribuées à la bande fondamentale ν_6 du CH₃⁷⁹Br et du CH₃⁸¹Br. Les identifications furent déduites de spectres calculés et contrôlées à l'aide de la structure quadripolaire hyperfine. Une procédure de calcul incluant des mesures récentes de fréquence de transitions microonde, les fréquences des résonances de saturation infrarouge, des mesures infrarouges par effet Stark et des mesures de fréquence submillimétriques a fourni un ensemble de paramètres moléculaires pour la bande ν_6 du CH₃⁷⁹Br et du CH₃⁸¹Br. Par rapport aux valeurs antérieures, la précision des paramètres moléculaires est améliorée d'un facteur 10 à 100. En particulier, toutes les constantes sextiques de distorsion centrifuges sont obtenues de façon significative.

Saturation spectroscopy with a CO₂ waveguide laser: Analysis of the ν_6 bands of CH₃⁷⁹Br and CH₃⁸¹Br

F. Herlemont, J. Fleury, J. Lemaire, and J. Demaison

Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne associé au C.N.R.S. n° 249, Université de Lille I, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

(Received 16 March 1981; accepted 10 June 1981)

About 100 Doppler-free hyperfine resonances arising from rovibrational transitions of methyl bromide have been observed and accurately measured by means of saturation laser spectroscopy using an absorption cell inside the cavity of a CO₂ waveguide laser. Most of these transitions have been assigned to the ν_6 fundamental bands of CH₃⁷⁹Br and CH₃⁸¹Br. Assignments were deduced from computed spectra and checked with the resolved hyperfine quadrupole structure. An overall fit including recent microwave line frequency measurements, infrared inverted Lamb dip frequencies, infrared laser Stark measurements, and submillimeter emission frequencies yields a set of molecular parameters for the ν_6 band of CH₃⁷⁹Br and CH₃⁸¹Br. With respect to previous values, an improvement of one to two orders of magnitude is obtained for all the molecular parameters of the ν_6 band. In particular, all the sextic centrifugal distortion constants are obtained significantly from the fit.

INTRODUCTION

Among laser spectroscopy techniques, saturated absorption is a method well fitted to accurate determination of transition frequencies and to observation of hyperfine structures in molecular spectra. In this field, intracavity saturation operations have been mainly devoted, in the past, to the goal of achieving very narrow resonances for the main purpose of defining secondary frequency standards. The advent of powerful semitunable sources allows an attempt to extend this technique to the study of a whole rotation-vibration band of a molecule. Intracavity spectroscopy is now becoming popular in the visible region when using dye lasers and in double resonance spectroscopy where very high sensitivity is achieved by the intracavity arrangement. Extracavity spectroscopy seems the only way to reach the ultimate very high resolution range. On the other hand, intracavity spectroscopy brings versatility to the use of the saturation spectrometer.

The extension of CO₂ lasers towards a waveguide configuration allows extended tunability. Because of the large intensity available in the waveguide laser, molecules having vibrational bands with weak transition dipole moments are of special interest. They are in general abandoned in extracavity saturation experiments. In our case, the best conditions for sensitivity are obtained when the amplifying medium and the absorber saturate at equivalent rates. Hence, transitions with weak dipole moments are well fitted for use in tandem with a CO₂ waveguide amplifier. Extracavity saturation of weakly absorbing gases requires enough power to be coupled out of the laser to achieve saturation. With a waveguide laser, this stronger coupling leads to a serious reduction of the tuning range. When the absorber is set inside the cavity, the corresponding additional path length reduces the mode spacing of the optical cavity and therefore also limits the tunability for strong lines, but it preserves working with low gain emission lines.

Laser Stark spectroscopy of a lot of different molecules has been done. With this technique, the molecular

transition frequency is tuned rather than the source frequency by means of a high electric field applied to the gas being analyzed. Saturation extension of this technique allows sub-Doppler resolution. Information is obtained on the dipole moment, but zero field transition frequencies are not directly obtained. They must be deduced by calculation from the experimental results.

Laser spectroscopy may also be attempted by using diode lasers. Because of the large tuning range of this kind of source, the complete vibrational band may be investigated. Some questions may be raised about the quality of the results. Resolution will be Doppler limited. In the case of spectra involved here, several spectral regions are not resolved and frequency calibration is needed for the location of the lines. Heterodyning the diode laser with a CO₂ laser results in a frequency calibration which can be extended using the varactor mixing technique on a fast detector. The singleness of the mode used may be controlled too in this way.

The method we report here is somewhere in between these techniques. It still relies on some accidental frequency coincidences of absorption lines with emission lines, but the probability is increased by the extended frequency tuning. It brings sub-Doppler resolution with the help of saturation and allows easy absolute frequency measurement of the absorption since these absorptions are located in the vicinity of the CO₂ laser emissions.

The resolution of our spectrometer has allowed us to observe narrow hyperfine resonances within broad profiles (between 250 and 350 MHz according to the intensity of the lines) of CO₂ laser emission of the 10.6 and 9.6 μm bands. The beat note between the radiations from a reference laser locked to saturation resonances of CO₂ and from the waveguide laser locked on narrow "inverted Lamb dips" of CH₃Br leads to accurate frequency measurements; typically, the precision is similar to that of microwave work.

Many spectroscopic data on methyl bromide are relevant to our study. A lot of investigations on CH₃Br with CO₂ lasers have already been performed. We may men-

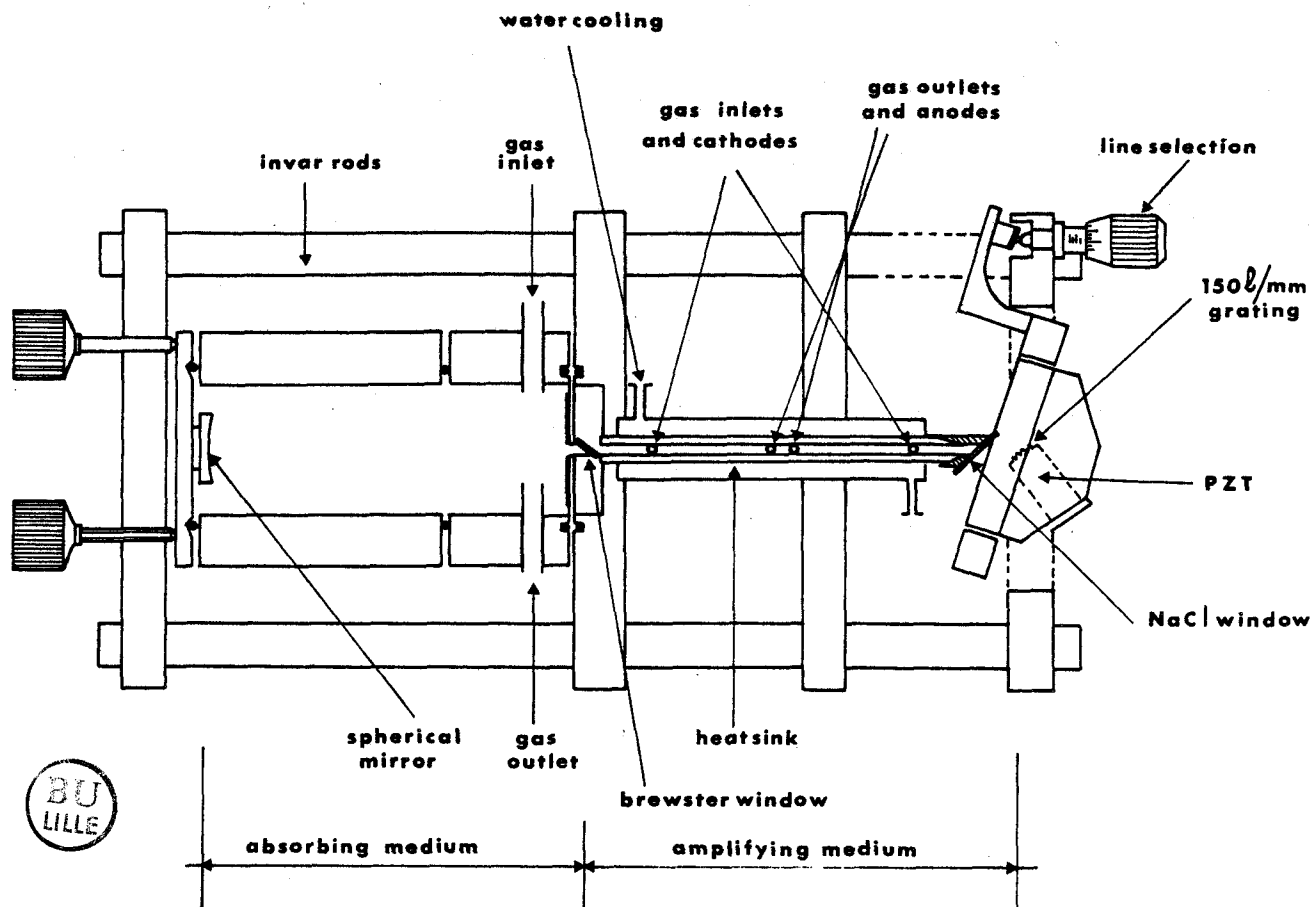


FIG. 1. Scheme of the CO₂ waveguide laser with the internal absorption cell.

tion here Q switching,¹ infrared microwave double resonance,^{2,3} laser radio frequency double resonance,⁴ laser Stark Doppler limited spectroscopy,⁵ and submillimeter emission generation.⁶

Each technique provides some specific information. Q switching gives indications on the degree of coincidence of the absorbing line with the laser emission frequency. Infrared microwave double resonance provides mainly information on collision processes. It has also allowed observation of pumping induced population inversion and determination of various spectroscopic parameters.^{2,3} On the other hand, laser radio frequency double resonance allows a detailed study of the hyperfine transitions and furnishes accurate hyperfine coupling constants.⁴ It relies too on infrared frequency coincidences.

Laser Stark spectroscopy has given a set of accurate infrared parameters of the ν_6 band.⁵ It deals mainly with low J value transitions but with numerous observable transitions. If generation of submillimeter emission requires too high a degree of coincidence of the infrared frequency of the absorber with that of the laser, it gives information on the J value of the pumped level and therefore of the pumped transition involved. As a matter of fact, high J value transitions are generally concerned with the process involved. Rotational analysis of the pumping experiments has also led to a set of molecular parameters of the ν_6 band for both isotopic spe-

cies.⁷ The "state of the art" review of Graner⁸ is a useful recapitulation of the information available on this molecule.

We may summarize the main reasons that justify the choice of this molecule as a check of the technique of spectroscopy inside the CO₂ waveguide laser:

- (i) numerous known frequency coincidences with free propagating wave CO₂ lasers resulting from a good overlap of the ν_6 band;
- (ii) low transition dipole moment ($\langle \nu_6 = 0 || \mu || \nu_6 = 1 \rangle \approx$ a few 10^{-2} D);
- (iii) the vibrational band is not perturbed up to very high J and K value levels, even with regard to the accuracy obtained here (~ 100 kHz);
- (iv) no Doppler-free resolution spectroscopy has been applied to the study of the ν_6 band of this molecule previously;
- (v) on the other hand, numerous studies of rotational spectra have been performed in the fundamental and $\nu_6 = 1$ vibrational state, especially in our laboratory.^{3,9}

EXPERIMENTAL TECHNIQUE

The waveguide laser with its absorption cell is shown in Fig. 1. The BeO amplifying tube has a 1.5 mm inner diameter and is 150 mm long. The optical cavity is

formed by a 100% reflecting spherical mirror ($R = 260$ mm) located about 260 mm from the aperture of the BeO tube and by a 150 ℓ/mm ruled grating (Jobin Yvon) mounted on a stack of piezoelectric discs bound together at the other end. No further longitudinal mode selection is used and the free spectral range (mode spacing) is about 350 MHz for an absorption length of about 260 mm. One part of the waveguide laser output beam (from a window nearly at Brewster angle) is mixed with a reference CO₂ laser beam and sent into a wideband HgCdTe photovoltaic detector (S.A.T.). This reference laser is a conventional 2 m laser with an internal fluorescence cell containing CO₂ at low pressure. The laser is frequency stabilized on the saturation resonance which appears on the 4.3 μm fluorescence emissions of CO₂. The 4.3 μm fluorescence is detected with a liquid nitrogen cooled and dc biased InSb crystal (S.A.T.) (Société Anonyme des Télécommunications). The relative frequency reproducibility of this reference laser is about 10^{-9} . The frequency difference between the two lasers gives a beat note which is amplified, its spectral purity is checked with a wideband oscilloscope, and it is directly measured with a frequency counter. The other part of the waveguide output beam is sent into another HgCdTe detector for the observation of the CH₃Br resonances (recording of spectra or locking of the waveguide laser frequency). In the usual range of gas pressure (1–100 mTorr), the direct observation of the resonances on the laser power is not possible because the absorption coefficient is rather small and the saturation intensity of the amplifying medium is large. In order to ascertain absorption lines on the laser profiles, the absorber pressure is increased until Q switching grows. This occurs generally close to the frequency location of the line and is a help in locating absorption lines. This behavior concerns only absorption lines with sufficient strength (either due to direction-cosine matrix elements of the dipole moment or to the lower level population¹⁰). For these lines, and for a given laser power, Q switching occurs above a threshold value of the pressure which increases if the laser power is increased. Inverted Lamb dips may even be detected if the laser emission is Q switched: the time averaged Q -switch power follows the cw power behavior. In some cases an enhanced factor can even be gained, but lines may be somewhat disturbed. Hence, in order to keep clear of uncontrolled signals, working on time averaged Q -switch power was avoided.

The detection of the signals is obtained by modulating the laser frequency with a small dither and processing the signal with phase sensitive detection after selective amplification. The frequency modulation is obtained by applying a small audiofrequency sinusoidal voltage to the stack of piezoelectric discs. With a small laser frequency dither, the signals corresponding to the fundamental first, second, and third harmonic frequencies appear roughly as first, second, and third derivatives, respectively. Because of the small amplitude of the resonances, the detection at the fundamental frequency of modulation gives a small contrast between the first derivatives of the inverted Lamb dips compared to the first derivatives of the Doppler absorption line shapes and

the laser output profile. Because of the large ratio of a Doppler width (about 20 MHz) against a nonlinear resonance width (about 1 MHz), these resonances have been recorded with detection at twice the modulation frequency. As a result, the signal corresponding to a narrow resonance increases about $(\Delta\omega_D/\Gamma)$ times as much as the signal from the Doppler profile, where $\Delta\omega_D$ is the Doppler width of an absorption line and Γ is the width of the resonance. Frequency measurements were made by locking the waveguide laser frequency on the inverted Lamb dips. Third harmonic detection is suitable and has been used.

EXPERIMENTAL RESULTS

The ν_8 perpendicular bands for both isotopic species of CH₃Br are about 100 cm^{-1} wide centered near 950 cm^{-1} . Many transitions have been extensively used in previous experiments. As a consequence, a large number of coincidences was expected for a broad frequency band CO₂ waveguide laser. Due to the spin $I = 3/2$ of the bromine nucleus, the hyperfine spectrum of a rovibrational transition consists generally of four strong $\Delta F = \Delta J$ components grouped two by two and some further weak $\Delta F \neq \Delta J$ satellite components. The quadrupolar splitting between the two groups of the main components is typically on the order of MHz and is resolved in most cases. Additional resonances appear when saturation is achieved on two of the quadrupolar components separated by less than a Doppler width and sharing a common level. They are called crossover resonances. The more intense of these crossover resonances are those where one transition follows the $\Delta F = \Delta J$ selection rule and the other the $\Delta F \neq \Delta J$ rule. Systematic recordings have been made for each laser line from 10P4 to 10P42, from 10R4 to 10R40, and on some emissions of the 9.6 μm band. The pressure was raised to about 1 Torr and the modulation amplitude was increased for this low resolution observation. When a Q switch appeared, the absorber pressure was reduced in order to suppress it. Working near threshold was then used since it resulted in increased sensitivity. For every line, conditions were adapted to allow a precise and detailed analysis.

Figure 2 shows one part of the spectrum observed with the 10P28 laser line with second harmonic detection. The quadrupolar structures of the two lines appear almost mixed. One is due to the $\Delta F = \Delta J$ components of the $^2P(9, 2)$ transition of the ^{79}Br species (indexes 1, 2, 3, 4) while the other is due to the $^2P(20, 1)$ transition of the ^{81}Br species (indexes 5, 6, 7, 8). The recording shows the best resolution obtained with our experimental device (350 kHz FWHM). The $^2P(20, 1)$ hyperfine structure is fully resolved. Due to the lower J value, the quadrupolar structure of the $^2P(9, 2)$ line is wide and easily resolved. We can notice the tilted base line which is a result of a too close to threshold operation. However, this is suppressed by working with third harmonic detection.

Figure 3 shows the hyperfine spectrum of the $^2Q(12, 2)$ line of the ^{81}Br species with second harmonic detection on the 10P22 laser line. The resolution is lower than in the case of Fig. 2 due to the higher gas pressure but weak $\Delta F \neq \Delta J$ components (indexes 3, 10) and nonresolved

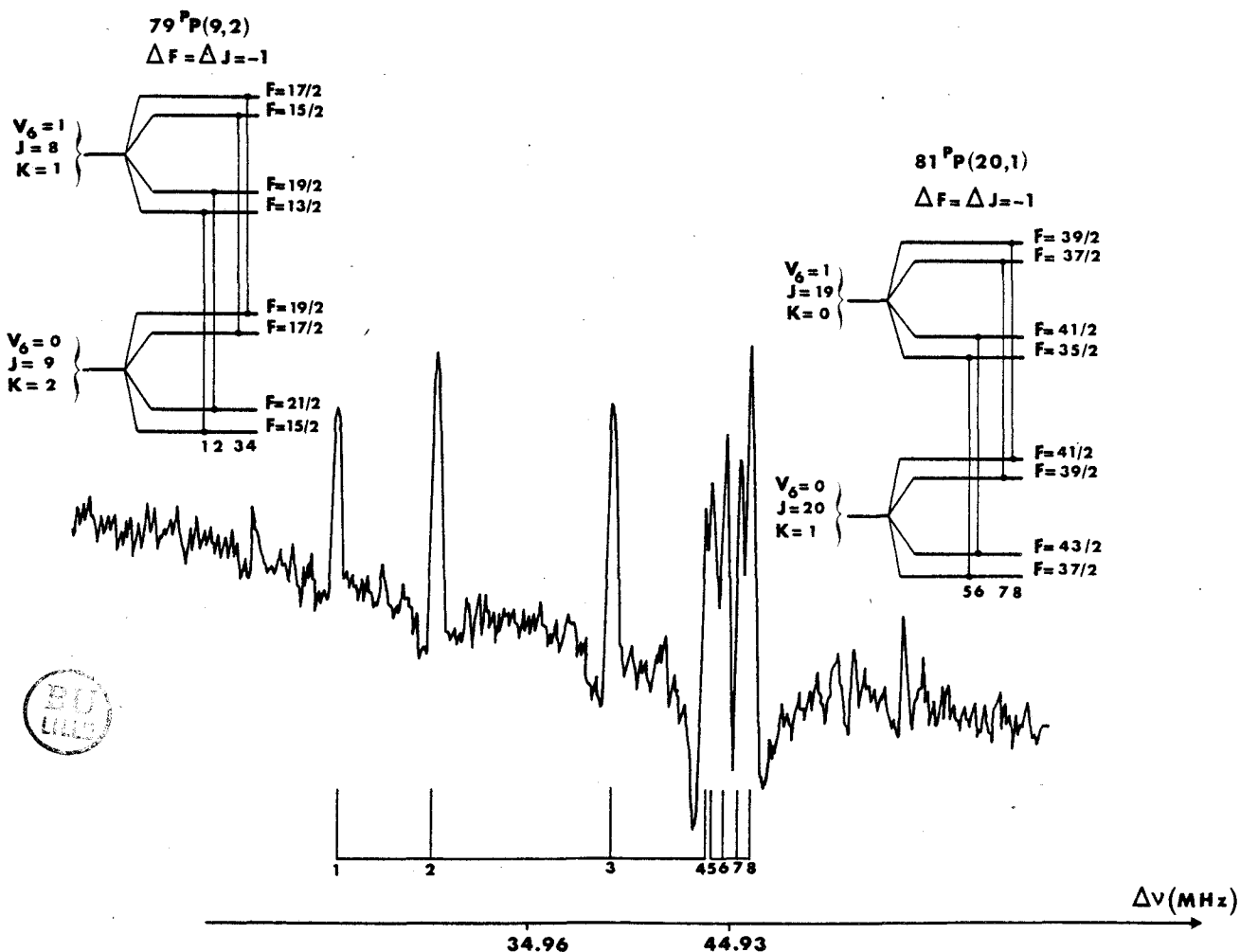


FIG. 2. High resolution spectra observed with the 10P(28) laser line. It displays the four main components $\Delta F = \Delta J$ of each absorption line, ${}^P P(9, 2)$ of CH₃ ⁷⁹Br on the left and ${}^P P(20, 1)$ of the CH₃ ⁸¹Br on the right. The frequency separation of the quadruplet for this last line is 0.6 MHz. Energy diagrams for each line shows the F quadrupolar assignment and the identification of the components observed on the spectra.

crossover resonances (indexes 8, 9) appear clearly in the spectrum.

Generally, with second harmonic detection, the line shapes are symmetric, either looking like a Lorentzian shape at low modulation or looking like the second derivative of a Lorentzian shape at moderate modulation. Meanwhile, a slight asymmetry can be observed on Fig. 2. In order to increase the sensitivity and the resolution, we have reduced the power and hence the tuning range. This brings one limit of the tuning range close to the absorption line and, for this absorption line, the laser power is strongly dependent on the laser frequency. This may explain why "power peaks" appear asymmetric when they are recorded very close to threshold. The sign of the asymmetry depends on whether they are on the higher or lower frequency side of the laser tuning range and cannot be explained as a deformation due to the transverse geometry of the laser beam inside the cavity.¹¹

The following parameters define the width of a Lamb dip¹²: the radiative decay of levels of the monitored

transition, the pressure broadening of the transition, the finite transit time of the molecules through the light beam, the sphericity of the wave fronts, the saturation broadening, and the amplitude of the laser frequency modulation. However, there is no direct relation between the width of the "inverted Lamb dip" and these various parameters in the case of a homogeneous amplifying medium and inhomogeneous absorbing medium, both inside the laser cavity.¹³ In our experiment, the pressure broadening represents the most important contribution to the linewidth (26 MHz/Torr FWHM).¹⁴ The gas pressure is fixed with respect to the chosen signal-to-noise ratio. Another contribution to the linewidth is due to the sphericity of the wave fronts associated to the natural beam extension which leads to a residual Doppler broadening.

The diameter of the beam and the curvature of the wave front take various values along the absorption path (see Fig. 1). Using the beam parameters, the maximum expected broadening has been estimated to be 100 kHz. When compared to the pressure and modulation contri-

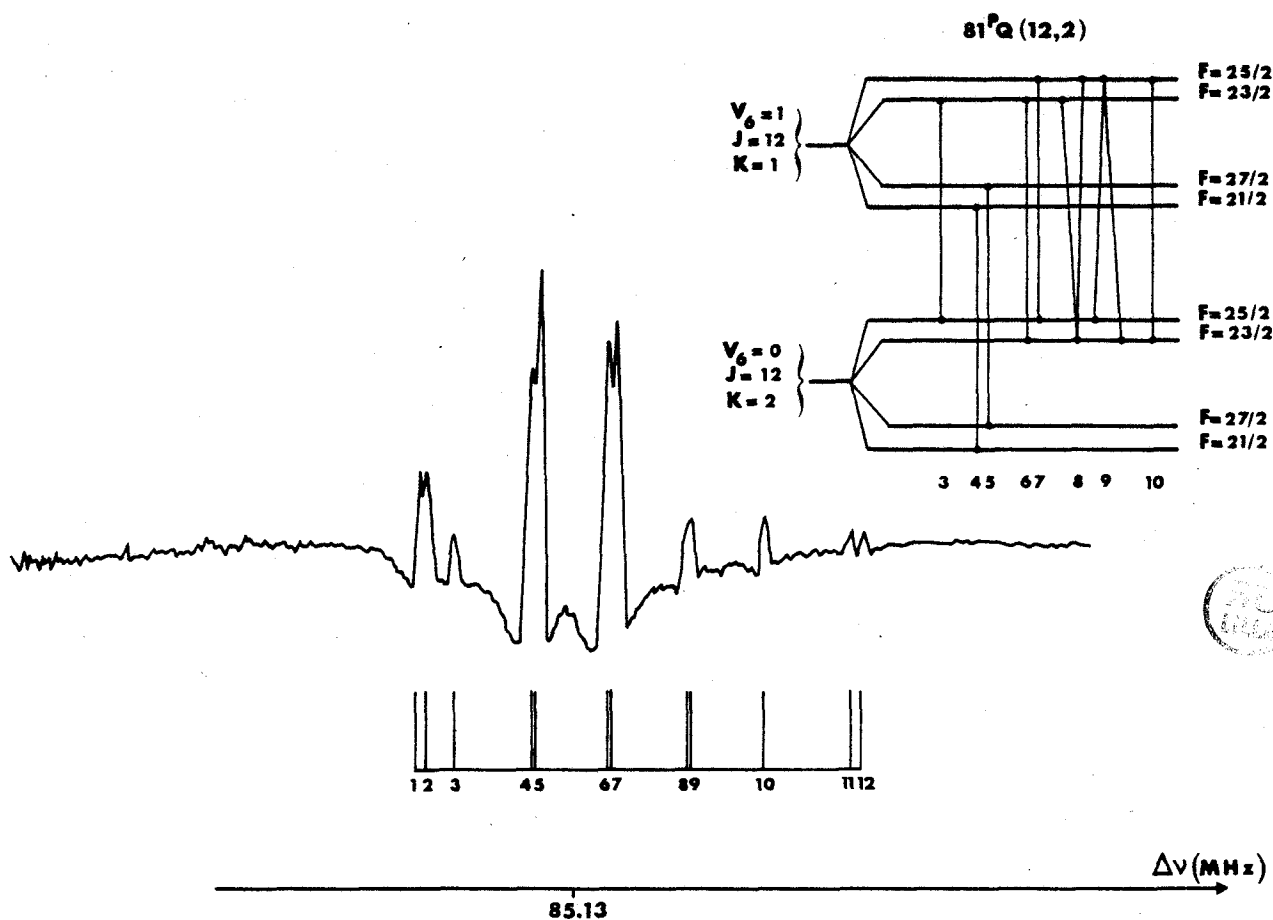


FIG. 3. Spectra and energy diagram of the $^PQ(12, 2)$ transition of CH₃⁸¹Br observed with the 10P(22) laser line. It shows the main quadruplet $\Delta F = \Delta J = 0$ in the middle (transitions labeled 4, 5, 6, and 7), additional resonances assigned as quadrupolar components with the $\Delta F \neq \Delta J$ selection rule (transitions 3 and 10), and crossover resonances (labeled 8 and 9). Additional resonances can be seen that are thought to be $\Delta F = \Delta J$ components of unassigned hot band transitions (labeled 1, 2, and 11, 12).

butions, this corresponds to a small broadening for the typical experimental conditions reported here.

Third harmonic detection has been used to lock waveguide laser frequency to the inverted dips. In this case, the contribution of the laser profile and of the linear Doppler absorption profiles are negligible. A very flat background is obtained; so the third derivative shapes of the resolved resonances are set along a zero base line of detection suitable for locking of the waveguide laser.

When the frequency spacing of components was too small to allow good quality laser frequency locking on each component, the widths of the components were intentionally broadened and a mean frequency measurement was performed.

The measurement of the beat note gives the frequency difference between the center of the CO₂ emission lines

and the hyperfine resonances. The absolute frequencies of the CO₂ line centers have been taken from the work of Petersen *et al.*¹⁵ Frequency measurements are summarized in Table I. Although in most cases the reproducibility of frequency measurements is better than 200 kHz, a typical uncertainty of 0.5 MHz was assigned to most of the measurements at the beginning of this study. In view of the spread of the differences between calculated and measured frequencies, it should be reduced to 200–300 kHz.

THEORETICAL MODEL

The analysis of the spectra is performed by using the formulation developed by Amat, Nielsen, and Tarrago.¹⁶ These authors have used a perturbation method to calculate the vibration-rotation energies separately for each vibrational state. Explicit formulas are

$$E_0 = B'' J(J+1) + (A'' - B'') K^2 - D''_J J^2(J+1)^2 - D''_{JK} J(J+1) K^2 - D''_K K^4 + H''_J J^3(J+1)^3 + H''_{JK} J^2(J+1)^2 K^2 + H''_{KJ} J(J+1) K^4 + H''_K K^6 \quad (1)$$

for the ground vibrational state, and for the $v_0 = 1$ excited state

TABLE I. Summary of the measurements of infrared resonance frequencies. The first column gives the CO₂ laser line, and the next columns give the isotopic, rotational, vibrational, and quadrupolar assignments of the absorption lines involved and their approximate strengths. In the next three columns are given, respectively, the measured frequency difference between the CO₂ reference laser and the infrared resonance, the absolute infrared frequency of the resonance with an estimated uncertainty, and the difference between measured and calculated line positions.

Laser line	Isotopic species	Assignment	Vibrational band	$2F'' - 2F'$	Relative intensity	Offset relative to CO ₂ (MHz)	Absolute frequency (MHz)	$\nu_{\text{meas}} - \nu_{\text{calc.}}$ (MHz)
10.6 μm band								
P40	81	^P Q(51,4)	ν_6 Two components		M	67.7	27 730 090.10 \pm 0.5	0.00
P38	81	^P Q(29,4)	ν_6	55-55	M	-23.6	27 790 986.78 \pm 0.5	0.30
				61-61				
				57-57	M	-20.2		
P38	79	^P Q(30,4)	ν_6	59-59			27 790 990.18 \pm 0.5	-0.09
				57-57	S	50.7		
				63-63				
P32	79	^P Q(45,3)	ν_6	59-59	S	54.3	27 791 064.68 \pm 0.5	
				61-61				
P32			Two components		M	-146.8	27 969 302.94 \pm 0.5	
P32			Two components		V.W	(-138.8)*	27 969 311.44 \pm 1	
P32	79	^P Q(45,3)	ν_6 Two components		M	-127.2	27 969 322.54 \pm 0.5	0.02
P30	81	^P Q(17,3)	ν_6	31-31	S	157.3	28 027 589.16 \pm 0.5	0.13
				37-37				
				33-33	S	163.9		
P28	79	^P P(9,2)	ν_6	35-35			28 027 595.59 \pm 0.5	
				15-13	S	25.3		
				21-19	S	30.1		
P28	81	^P P(20,1)	ν_6	17-15	S	39.0	28 084 695.08 \pm 0.5	-0.11
				19-17				
				37-35	S	44.1		
P28	81	^P P(20,1)	ν_6	43-41			28 084 713.88 \pm 0.5	-0.83
				39-37	S	45.7		
				41-39				
P22	79	^R P(44,2)	ν_6 Two components		M	(71.6)*	28 252 013.24 \pm 1	1.14
P22	81	^P Q(12,2)	ν_6	25-23	W	(74.6)	28 252 016.24 \pm 1	0.31
				21-21				
				27-27	S	81.4		
P22	81	^P Q(12,2)	ν_6	23-23	S	88.8	28 252 023.04 \pm 0.5	
				25-25				
				23-23, 23-25	W	(95.6)		
P22	81	^P Q(12,2)	ν_6	25-25, 23-25	W	(102.0)*	28 252 030.44 \pm 0.5	
				23-25	W	(111.1)*		
				Two components	V.W	(147.5)*		
P22			One component		V.W		28 252 044.24 \pm 5	
P20	81	^R P(20,0)	ν_6 One component		S	-79.1	28 252 052.74 \pm 10	0.61
P20	81	^R P(52,3)	ν_6 Two components		W	68.1	28 306 145.77 \pm 0.5	0.14
P20			One component		M	216.1	28 306 292.97 \pm 0.5	
P18	81	^P R(29,4)	ν_6	55-57	S	-103.4	28 306 440.97 \pm 0.5	0.08
				61-63				
				57-59	S	-99.9		
P14	79	^P Q(21,1)	ν_6	59-61			28 359 670.39 \pm 0.5	0.07
				39-39	M	63.6		
				45-45				
P10	81	^R P(7,0)	ν_6	41-41	M	65.0	28 359 673.89 \pm 0.5	
				43-43				
				One component	W	(-138.5)*		
P10			One component		V.W	(-110.8)*	28 464 737.30 \pm 0.5	
P10			One component		V.W	(-105.4)*	28 464 738.70 \pm 0.5	
P10			One component		V.W	(-69.9)*	28 566 510.67 \pm 5	
P10			One component		V.W	(-63.8)*	28 566 538.37 \pm 5	
P10			One component		M	-53.8	28 566 543.77 \pm 5	
P10	81	^R P(7,0)	ν_6	13-11	S	-27.4	28 566 579.27 \pm 5	-0.19
				15-13	S	-25.3		
				11-9	S	-19.3		
P10	81	^R P(7,0)	ν_6	17-15	S	-17.3	28 566 595.37 \pm 0.5	
				13-10, 13-13	V.W	(-14.6)*		
				13-13, 15-13	V.W	(-13.6)*		
P10	81	^R P(7,0)	ν_6	13-13	V.W	(-1.2)*	28 566 621.77 \pm 0.5	
				One component	V	(-15.7)*		
P10			One component		V	(-15.7)*	28 566 623.87 \pm 0.5	
			One component		V	(-15.7)*	28 566 629.87 \pm 0.5	
			One component		V	(-15.7)*	28 566 631.87 \pm 0.5	
			One component		V	(-15.7)*	28 566 634.57 \pm 1	
			One component		V	(-15.7)*	28 566 635.57 \pm 1	
			One component		V	(-15.7)*	28 566 647.97 \pm 1	
			One component		V	(-15.7)*	28 566 633.47 \pm 1	

TABLE I (Continued)

Laser line	Isotopic species	Assignment	Vibrational band	Relative intensity	Offset relative to CO ₂ (MHz)	Absolute frequency (MHz)	$\nu_{\text{meas.}} - \nu_{\text{calc.}}$ (MHz)	
10.6 μm band								
P10			One component	V. W	(-16.1) ^a	28 566 633.07 \pm 1		
P10			One component	V. W	(21.7) [*]	28 566 670.87 \pm 1		
P10	81	^R Q(67, 0)	One component	W	(115) [*]	28 566 764 \pm 20	18	
P4	79	^R P(11, 1)	ν_6 {	23-21	S	-18.8	28 714 118.90 \pm 0.5	0.32
				21-19				
				25-23	S	-6.2		
R4	79	^R Q(12, 1)	ν_6 {	19-21			28 922 985.42 \pm 1	-0.16
				25-23	W	(-61.0) [*]		
				25-25, 25-23	W	(-52.3) [*]		
				25-23, 23-23				
				25-25	S	-43.8		
				23-23	S	-35.6		
R4	79			21-21	S	-35.6	28 923 010.82 \pm 0.5	
				23-25	W	(-27.0) [*]	28 923 019.42 \pm 1	
R4			One component	W	(-50.2) [*]	28 922 966.22 \pm 1		
R6			One component	W	-30.0	28 967 427.06 \pm 0.5		
R6	79	^R P(21, 3)	ν_6 {	43-41	S	112.3	28 967 569.36 \pm 0.5	0.04
				41-39				
				45-43	S	119.9		
				39-37				
R10			One component	V. W	Not measured			
R10	79	^R P(60, 7)	ν_6 One component	W	-34.6	29 054 038.09 \pm 0.5	0.04	
R10	79	^R P(59, 3)	ν_6 One component	W	3.5	29 054 076.19 \pm 0.5	-0.01	
R10			One component	V. W	Not measured			
R12	79	^R Q(41, 2)	ν_6 One component	S	119.9	29 096 386.34 \pm 0.5	-0.06	
R14			One component	V. W	(-196.4) [*]	29 137 539.71 \pm 20		
R14			One component	V. W	(-141.5) [*]	29 137 594.61 \pm 20		
R14			One component	V. W	(-131.5) [*]	29 177 604.61 \pm 20		
R14	81	^R Q(21, 2)	ν_6 {	43-43	S	-38.3	29 137 697.81 \pm 0.5	0.11
				41-41				
				45-45	S	-34.6		
R14	79	^R Q(22, 2)	ν_6 {	39-39			29 137 701.46 \pm 0.5	-0.11
				45-45	S	-2.30		
				43-43	S	-2.30		
				47-47	S	1.70		
R16			One component	W	3.9	29 178 459.57 \pm 0.5		
R16			One component	W	9.0	29 178 464.67 \pm 0.5		
R20	79	^R Q(24, 3)	$\nu_3 - \nu_3 + \nu_6$ {	49-49	W	21.3	29 257 679.12 \pm 0.5	
				47-47				
				51-51	W	26.0		
R20	81	^R Q(60, 3)	ν_6 One component	45-45	W	26.0	29 257 684.52 \pm 0.5	-0.11
					M	44.2		
R28	81	^R R(6, 3)	$\nu_3 - \nu_3 + \nu_6$ {	13-15	W	-55.8	29 406 979.45 \pm 0.5	
				11-13	W	-52.3		
				15-17	W	-33.3		
				9-11	W	-26.8		
R28	81	^R P(55, 8)	ν_6 Two components	V. W	-20.6	29 407 011.45 \pm 0.5	-0.04	
R28			One component	V. W	Not measured			
R32	81	^R P(7, 4)	ν_6 {	13-11	M	-81.8	29 477 079.06 \pm 0.5	-0.25
				17-15	M	5.25		
R32	81	^R P(30, 6)	ν_6 {	61-59	S	28.25	29 477 189.11 \pm 0.5	0.11
				59-57				
				63-61	S	34.05		
				57-55	S	34.05		
9.6 μm band								
P18	81	^R Q(45, 12)	ν_6 One component	W	23.05	31 438 083.27 \pm 0.5	0.00	
P28	81	^R R(64, 6)	ν_6 One component	W	-14.85	31 159 493.33 \pm 0.5	0.03	

^aAsterisks indicate frequency measurements performed by interpolation on a calibrated recorded spectra.

$$\begin{aligned}
E(v_6=1) = & \nu_0 + B' J'(J'+1) + (A' - B')K'^2 - 2(A_e \zeta) K' l - D'_J J'^2 (J'+1)^2 - \\
& - D'_{JK} J'(J'+1)K'^2 - D'_K K'^4 + H'_J J'^3 (J'+1)^3 + H'_{JK} J'^2 (J'+1)^2 K'^2 + H'_{KJ} J'(J'+1)K'^4 + H'_K K'^6 \\
& + \eta_J J'(J'+1)K' l + \eta_K K'^3 l - 4q_{12}^2 \frac{(2K' l + 1)[J'(J'+1) - K' l(K' l + 1)]}{A_e - B_e + 2A_e \zeta} \\
& + \frac{q^2 [J'(J'+1) - K' l(K' l - 1)][J'(J'+1) - (K' l - 1)(K' l - 2)]}{16 (K' l - 1)(A_e - B_e - A_e \zeta)}, \text{ if } K' l \neq 1, \\
& - (-1)^{\Delta J} \frac{q}{2} J'(J'+1), \text{ if } K' l = 1,
\end{aligned} \tag{2}$$

where $J' = J + \Delta J$ and $K' = K + \Delta K$. Selections rules are $\Delta J = 0, \pm 1$, $\Delta K = 0$, and $\Delta l = 0$ for pure rotational transitions and $\Delta J = 0, \pm 1$ and $\Delta K = \Delta l = \pm 1$ for the ν_6 perpendicular rovibrational band.

Equation (2) is the result of a perturbation calculation and is valid only in the absence of rotational degeneracy, i. e., either for low J or for high K transitions. No difficulties due to this limitation were encountered during this analysis.

In Eq. (2) q is the l -doubling constant as defined by Oka.¹⁷ It is greater than Amat's l -doubling constant by a factor of 4. Our convention is in agreement with most other work. The constant q_{12} is not determinable experimentally, and what we can effectively obtain are the following combinations: $B' - \xi$, $\eta_J - 2\xi$, $A' - B' + 3\xi$, $2A_e \zeta - \xi$, and $\eta_K + 2\xi$, with $\xi = 4q_{12}^2 / (A_e - B_e + 2A_e \zeta)$. As the parameter ξ (or q_{12}) is not experimentally known, it has been fixed at zero. The only effect of this assumption is to modify slightly the values of B' , η_J , η_K , $A' - B'$, and $A_e \zeta$.

The transitions are split by the nuclear-quadrupole interaction associated with the bromine nucleus in the molecule. This interaction may be taken into account by a perturbation calculation up to second order. The resulting formula for the quadrupole energy is

$$E_Q = \left[\frac{3K^2}{J(J+1)} - 1 \right] Y(I, J, F) eqQ + E_Q^{(2)} B^{-1} eqQ^2. \tag{3}$$

$Y(I, J, F)$ is Casimir's function, where the quantum number $F = I + J$, I being the bromine spin and J rotational angular momentum. $E_Q^{(2)}$ is the second-order perturbation contribution and eqQ the nuclear-quadrupole coupling constant.

Two computer programs have been written. The first calculates the pure rotational or vibrational spectrum with the help of Eqs. (1)–(3). The quadrupole of Demaison *et al.*¹⁸ is used for the ground state and that of Dubrulle *et al.*⁹ for the $\nu_6 = 1$ state. A second routine uses as input the experimental frequencies. It calculates the intensity weighted mean over the multiplet frequencies (the small second-order quadrupole correction is first subtracted) and then least-squares fits these hypothetical unsplit frequencies to the molecular constants of Eqs. (1) and (2). This procedure offers two important advantages:

(i) Using the orthogonality property of the $6j$ symbols, it is possible to show that the effects of the spin-rotation interaction and of the centrifugal distortion on the quadrupole coupling are cancelled.¹⁹ The molecular pa-

rameters are so obtained without systematic error due to these neglected interactions.

(ii) It reduces the number of constants to be determined. This can only give a better conditioned system of equations.

For the same reason the routine can fit simultaneously pure rotational transitions and rovibrational transitions with appropriate weights (the weight of each datum is equal to the reciprocal of the square of its estimated uncertainty). The broader the experimental information is, the better the system is conditioned. It further allows determination of some parameters which otherwise would have to be fixed (for instance, the ground state rotational and centrifugal distortion constants). In the particular case of methyl bromide, this method works especially well because the microwave and millimeter wave spectra of both the ground state¹⁸ and the $\nu_6 = 1$ excited state⁹ have been extensively analyzed. The laser Stark measurements of Ieki *et al.*⁵ have also been included in our weighted least-squares fit.

ASSIGNMENTS

At the outset of this investigation two independent sets of molecular parameters were already available.^{5,7} They were used to calculate two spectra and to predict coincidences between absorption lines and CO₂ laser emissions. In a first step only the lines with an at least partially resolvable quadrupolar structure were retained. The comparison between the calculated spectra and the measured one allowed us to assign without difficulty about 20 rovibrational transitions. The difference between the calculated and measured hyperfine splittings was always found to be less than 100 kHz. The $\Delta F \neq \Delta J$ components were also assigned from the recorded spectra. Several additional resonances were found and were easily assigned to crossover resonances on the basis of the calculated structure and related selection rules. Some of these are illustrated on Fig. 3. The nearly assigned lines were least-squares fit to Eqs. (1) and (2) together with the previously known rovibrational transitions^{5,7} and with the rotational transitions.^{9,18} More accurate molecular parameters were obtained. Particularly, it was found necessary to include in the analysis the sextic centrifugal distortion constants as well as the term $q^2 / (A_e - B_e - A_e \zeta)$. These parameters (usually neglected in the analysis of a vibrational spectrum) contribute significantly to the rotational frequencies and also to our very accurate laser measurements. Then, the assignment of the spectrum was continued using the bootstrap method as described by Kirchoff.²⁰

TABLE II. Summary of the molecular constants of the ν_6 band. For both isotopic species, results deduced from our study and the more accurate of the values previously reported are given. In order to allow an easy comparison, values reported in wave numbers by other authors have been converted to Hz using the following c value: $c = 299\,792\,458$ m/s.²² Quoted errors are standard deviations.

	⁷⁸ Br				⁸¹ Br			
	This study		Previous studies		This study		Previous studies	
B'' (kHz)	9568192.831	(44)	9568194	(2) ^a	9531830.315	(46)	9531839.3	(57) ^a
Dy (kHz)	9.87338	(39)	9.87622	(34) ^a	9.80104	(38)	9.81382	(95) ^a
Dy_K (kHz)	128.666	(12)	128.653	(14) ^a	127.833	(11)	127.879	(12) ^a
Hy (Hz)	-0.0041	(12)	-0.0047	(13) ^a	-0.0056	(10)	-0.0011 ^a	
Hy_K (Hz)	0.150	(46)	0.1129	(38) ^a	0.166	(44)	0.1193	(53) ^a
Hx_K (Hz)	5.911	(66)	5.916	(56) ^a	5.767	(137)	6.073	(89) ^a
B' (kHz)	9534033.584	(838)	9534117.	(60) ^b	9497812.708	(529)	9497805	(26) ^b
D'_y (kHz)	9.9050	(14)	9.9181	(49) ^c	9.84418	(102)	9.8446	(30) ^c
D'_y_K (kHz)	129.662	(108)	129.957	(103) ^c	128.773	(48)	128.816	(50) ^c
H'_y (Hz)	-0.0057	(9)	-0.0069	(25) ^a	-0.0057	(6)	0.0094	(39) ^a
H'_y_K (Hz)	-0.958	(227)	1.06	(22) ^a	0.152	(31)	0.0037 ^d	
H'_{xK} (Hz)	11.6	(24)	11.3	(24) ^c	4.37	(77)	5.57	(89) ^c
η_J (kHz)	284.588	(128)	280	(40) ^d	283.805	(86)	250	(12) ^d
$q_0^2/(A_e - B_e - A_e \zeta)$ (Hz)	45.3	(16)	36.6	(41) ^c	37.2	(11)	28.5	(27) ^c
$\nu_0 + A' - B' - 2A' \zeta - D'_K + H'_K$ (MHz)	28703473.57	(36)	28703444	(13) ^b	28701666.03	(25)	28701662	(33) ^b
$A' - B' - A' \zeta - 2D'_K + 3H'_K$ (MHz)	111955.794	(106)	11965.	(3) ^b	112010.996	(100)	112017.4	(16) ^b
$A' - B' - A'' + B'' - 6D'_K + 15H'_K$ (MHz)	903.900	(197)	904.6	(10) ^b	906.002	(62)	905.7	(13) ^b
$D'_K - 5H'_K$ (kHz)	2734.9	(186)	2691	(73) ^d	2417.8	(76)	2817	(57) ^d
$D'_K - D''_K - 15H'_K$ (kHz)	160.0	(224)	200 ^d		79.9	(29)	272 ^d	
q_{eff}^4 (kHz)	-8955.87	(218)	-8949.1	(24) ^c	-8894.76	(161)	-8897.86	(51) ^c
H'_K (kHz)	4.425	(948)			0.805	(200)		
$H'_K - H''_K$ (kHz)	5.393	(948)			-0.349	(76)		

^aSee Ref. 23.

^bSee Ref. 7.

^cSee Ref. 9.

^dSee Ref. 5.

The calculation of the standardized residuals²⁰

$$t(\Delta\nu_i) = \frac{\Delta\nu_i}{\sqrt{s^2/(w_i - \sigma_i^2)}}, \quad (4)$$

which should follow a Student's distribution, was of great utility in checking the assignment of each individual line. In the above equation, σ_i is the standard deviation of the calculated frequency of the i th transition, w_i the weight of the i th transition, s the standard deviation of the fit, and $\Delta\nu_i$ the residual for the i th transition.

The determinable quantities derived from the final fit are listed in Table II together with their standard deviations.

DISCUSSION

The parameters of Table II may be classified in two groups, namely, those which are attainable by analysis of microwave spectra and those which are specific to infrared measurements. To allow comparison with previous results, the values given by Deroche and Betrencourt-Stirnermann⁷ have been converted from wave numbers to MHz and parameters combination have been deduced from the independent values of parameters from Ieki *et al.*⁵

The three main infrared parameters are $\nu_0 + A' - B' - 2A'\zeta - D'_K + H'_K$, $A' - B' - A'\zeta - 2D'_K + 3H'_K$, and $A' - B' - A'' + B'' - 6D'_K + 15H'_K$. The present analysis yields for them an uncertainty of about 0.1 MHz that is one to two orders of magnitude better than the previous determinations. This is a direct consequence of the Doppler-free resolution and of the knowledge of CO₂ emission frequencies. The values of η_j for both isotopic species are very close. This consistency with isotopic variation was not so satisfactory for previous determinations. The values of quartic centrifugal distortion constants D'_K and D''_K are obtained experimentally for the first time. Preceding values of D''_K were derived from a force field calculation by Dunkan.²¹ The higher-order sextic centrifugal distortion constants H'_K and H''_K were not fixed during the fit. They are therefore determined for the first time but their accuracy is not yet very good.

The other parameters have been determined previously by microwave spectroscopy.^{9,18} However, they are obtained in this analysis with an accuracy at least as good. Particularly, the sextic centrifugal distortion constants seem more reliable. Moreover, the correlation coefficients are lower: for instance, the analysis of the rotational ground state gives six parameters with four correlation coefficients greater than 0.8. In the present analysis all of the correlation coefficients between these six ground state constants are lower than 0.8. A good agreement is obtained for the values of H'_j which are close for both isotopic species and close to the value of the fundamental state. The constant H'_{JK} of CH₃⁷⁹Br should be interpreted with caution because it seems not coherent with ground state values and its isotopic dependence appears very large.

CONCLUSION

The technique of intracavity spectroscopy inside a CO₂ waveguide laser has been successfully applied to the study of a whole vibrational band. It is remarkable that the ν_6 band of CH₃Br is well isolated and not perturbed by vibrational resonance. In general, the frequency of the CO₂ laser is high enough to reach fundamental bands which have high probability of having their upper state close to other vibrational levels. This is the case of most five-atom molecules especially if they have fluorine or chlorine atoms instead of hydrogen atoms.

In this case, the occurrence of vibrational resonances may complicate the spectrum and increase the number of parameters needed to reproduce the spectrum. Further information is then necessary. Sealed off operation of waveguide lasers is possible. It can allow extension of this work with isotopic species of CO₂, and additional information can be gained. Work is now extended to other methyl halides where similar results are anticipated.

¹C. K. Jung, A. M. Ronn, and J. T. Latourrette, *Chem. Phys. Lett.* 5, 67 (1970).

²A. M. Ronn and D. R. Lide, Jr., *J. Chem. Phys.* 47, 3669 (1967); J. Lemaire, J. Houriez, J. Bellet, and J. Thibault, *C. R. Acad. Sci. Ser. B* 268, 922 (1969); F. Herlemont, J. Thibault, and J. Lemaire, *J. Mol. Spectrosc.* 61, 138 (1976); F. Herlemont, J. Thibault, and J. Lemaire, *Chem. Phys. Lett.* 41, 466 (1976); F. Herlemont and J. Lemaire, *C. R. Acad. Sci. Ser. B* 282, 511 (1976).

³F. Herlemont, Thèse de 3ème Cycle, Lille, France, 1974.

⁴E. Arimondo, J. G. Baker, P. Glorieux, T. Oka, and J. Sakai, *J. Mol. Spectrosc.* 82, 54 (1980).

⁵M. Ieki, E. Kumamoto, K. Kawaguchi, C. Yamada, T. Tanaka, and E. Hirota, *J. Mol. Spectrosc.* 71, 229 (1978).

⁶T. Y. Chang and J. D. McGee, *IEEE J. Quantum Electron.* 12, 62 (1976).

⁷J. C. Deroche and C. Betrencourt-Stirnermann, *Mol. Phys.* 32, 921 (1976).

⁸G. Graner (to be published).

⁹A. Dubrulle, J. Burie, D. Boucher, F. Herlemont, and J. Demaison, *J. Mol. Spectrosc.* 88, 394 (1981).

¹⁰F. Herlemont (to be published).

¹¹H. Maeda and K. Shimoda, *J. Appl. Phys.* 46, 1235 (1975).

¹²Ch. J. Bordé and J. L. Hall, in *Laser Spectroscopy*, edited by R. G. Brewer and A. Mooradian (Plenum, New York, 1974), p. 125.

¹³H. K. Holt, *Phys. Rev. A* 11, 625 (1975).

¹⁴W. A. Wensink and H. A. Dijkerman, *J. Phys. B* 10, 663 (1977).

¹⁵F. R. Petersen, D. G. McDonald, J. D. Cupp, and B. L. Danielson, in *Laser Spectroscopy*, edited by R. G. Brewer and A. Mooradian (Plenum, New York, 1974), p. 555.

¹⁶G. Amat, H. H. Nielsen, and G. Tarrago, *Rotation-Vibration of Polyatomic Molecules* (Dekker, New York, 1971).

¹⁷T. Oka, *J. Chem. Phys.* 47, 5410 (1967).

¹⁸J. Demaison, A. Dubrulle, D. Boucher, and J. Burie, *J. Chem. Phys.* 67, 254 (1977).

¹⁹H. D. Rudolph, *Z. Naturforsch. Teil A* 23, 540 (1968).

²⁰W. H. Kirchhoff, *J. Mol. Spectrosc.* 41, 333 (1972).

²¹J. L. Duncan, *J. Mol. Spectrosc.* 60, 225 (1976).

²²J. Terrien, *Metrologia* 10, 9 (1974).

²³M. V. Moskienko and S. F. Dyubko, *J. Appl. Spectrosc.* 28, 387 (1978).

Article 13

Doppler-free two-photon spectroscopy of the $2\nu_3$ band of SF_6 .

(Spectroscopie à deux photons à effet Doppler compensé de la bande $2\nu_3$ de SF_6)

F. HERLEMONT, M. LYSZYK et J. LEMAIRE

Appl. Phys. B24, 369-374 (1981)

RESUME : La spectroscopie haute résolution de la bande $2\nu_3$ de SF_6 a été réalisée par absorption à deux photons à effet Doppler compensé. Certaines parties de ces spectres sont mesurées avec une précision de 10^{-9} . Cette technique, appliquée à SF_6 , devrait permettre une identification des spectres concernés.

Doppler-Free Two-Photon Spectroscopy of the $2\nu_3$ Band of SF_6

F. Herlemont, M. Lyszyk, and J. Lemaire

Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne, Université de Lille I,
F-59655 Villeneuve D'Ascq Cedex, France

Received 15 October 1980/Accepted 11 November 1980

Abstract. High-resolution spectroscopy of the $2\nu_3$ band of SF_6 is reported by means of Doppler-free two-photon transitions. Parts of spectra are measured with accuracy of 10^{-9} . This technique applied to SF_6 should lead to an assignment of the spectra involved.

PACS: 33.20E, 33.80K, 42.65G, 42.72

The infrared spectra of SF_6 have been the subject of many detailed studies and most effort has been concentrated on the ν_3 band. Spectroscopy of this band has been carried out with diode lasers [1], by the double-resonance technique [2] and by saturation spectroscopy with a CO_2 laser [3]. The main interests are in studying hyperfine structure and providing spectra that may help to elucidate the origin of the efficiency of infrared pulse pumping experiments. Our observations are related to spectra which may be involved in multiphoton pumping processes. In order to understand multiple photon excitation, spectra of ν_3 overtones are of interest. Spectroscopy of the $3\nu_3$ band has been recently performed [4] with a tunable difference-frequency laser spectrometer. We report here on the high-resolution spectroscopy of a part of the $2\nu_3$ band by means of a Doppler-free two-photon method. This technique requires highly stable, tunable, high power radiation and our experiments were carried out using a waveguide CO_2 laser with intracavity cell. Although some work on two-photon transitions in SF_6 [5] has been reported, to our knowledge, no high-resolution studies of such transitions on this molecule has so far been given.

1. Doppler-Free Two-Photons

Doppler-free two-photon spectroscopy is of particular interest for high-resolution spectroscopy of gases. It is now widely used for atomic spectroscopy with visible dye lasers [6]. It has also been performed in the

infrared range on CH_3F and NH_3 molecules with CO_2 lasers by Bishel et al. [7]. Because the molecular spectra of SF_6 is much more complicated than those of NH_3 or CH_3F and because frequency tuning of the waveguide laser takes the place of Stark tuning used by Bishel et al., the approach we report here is more closely related to experiments performed in the visible than previous infrared experiments.

A typical energy level diagram for the two-photon transitions is shown in Fig. 1. Transitions are observed between Level 1 and Level 2. The CO_2 laser frequency

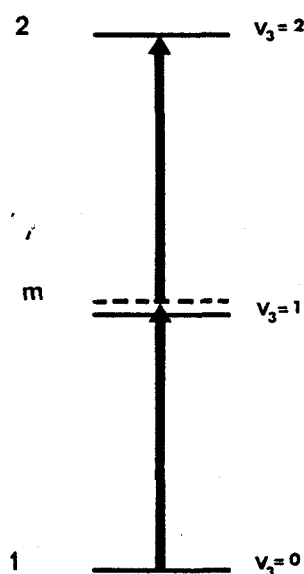


Fig. 1. Energy level diagram showing the two-photon transitions from Level 1 to Level 2. Levels 1, m, and 2 belong to the vibrational states $\nu_3=0$, $\nu_3=1$ and $\nu_3=2$, respectively

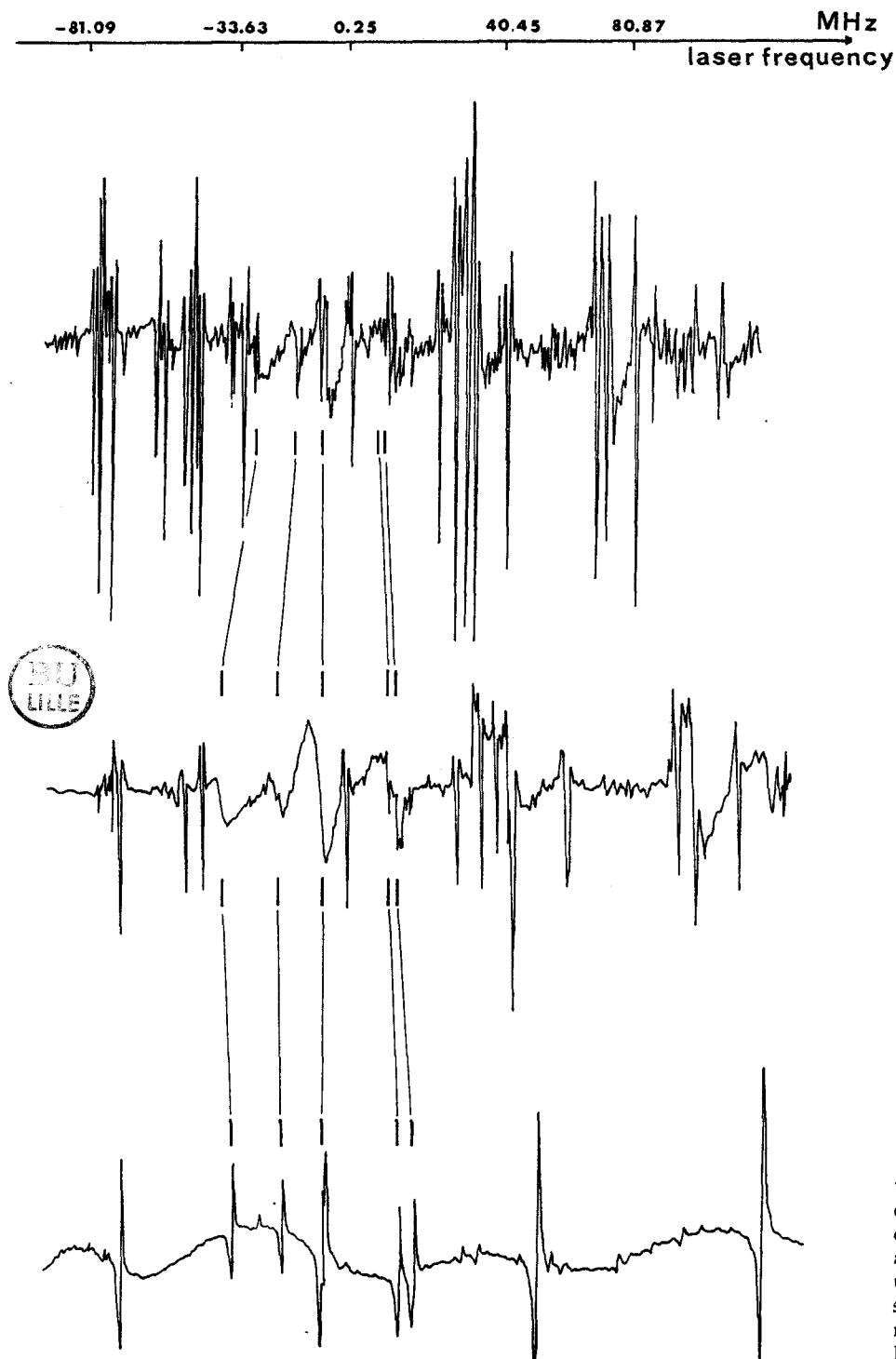


Fig. 2. Wide frequency scan of the 10P(16) laser line. 2nd harmonic detection is used. Trace (a) is a extra-cavity saturation spectra showing ordinary Lamb dips, Trace (b) and (c) are obtained with the intracavity set up with increasing laser power. They show the incoming of two-photon signal and the smearing of the inverted Lamb dips

is close to the ν_3 -band frequency. Levels 1, m and 2 belongs to the $\nu_3 = 0$ fundamental vibrational state, to the $\nu_3 = 1$ and $\nu_3 = 2$ states, respectively. The probability of a transition from Level 1 to 2 is given by [8]

$$W_{21} = \frac{(2\pi)^3}{\hbar^2 c^2} \frac{\omega^2 P^2}{\Delta\omega} \left| \sum_m \frac{f_m^{21}}{(\omega - \omega_{m1})^2} \right|^2,$$

where ω is the laser frequency, P is the density of photon flux in photon/cm²s, $\Delta\omega$ is the homogeneous width of the 1→2 transition. The value of $f_m^{(21)}$ is given by

$$f_m^{(21)} = (d_{m1} \cdot e)(d_{m2} \cdot e)(\omega_{m1} + \omega_{m2}),$$

where d_{mi} is the matrix element of the dipole moment of the transition $m \rightarrow i$, and e is the polarization vector of the laser beam.

The denominator $(\omega - \omega_{m1})^2$ shows the enhancement of probability that can be gained when an intermediate level lies close to the virtual level. For this enhancement to occur, the level m has to be dipole-allowed connected to each of the extreme states. As stated in [8], in the case of two-photon spectroscopy of an overtone band $0 \rightarrow 2\nu_i$ with two-photons of identical frequency, the level ν_i is close to the intermediate virtual level (drawn with dotted line in Fig. 1). This situation favors the two-photon absorption intensity by giving possible resonances in transition probability and do occur in the $2\nu_3$ spectroscopy reported here.

2. Experimental Results and Discussion

The experimental arrangement consists mainly of a CO_2 waveguide laser containing an absorption cell where the molecules are subjected to the laser standing wave. The laser amplifier is made of a BeO tube which allows gain at high pressure of the lasing mixture (operation up to 200 Torr). Line selection is achieved by a grating and fine frequency tuning on each mode is made by tuning the laser cavity length. Details of the experimental set up were given elsewhere [9]. The total laser length is 43 cm giving a free spectral range of 340 MHz. For the emission lines used in this report, the free spectral range limits the frequency tunability of the laser. The beam diameter in the absorption cell varies from 0.75 mm to 2.0 mm at e^{-2} points. Power inside the cavity is several tens of Watts (10 to 50 W) which gives a laser intensity in the absorption cell in the range of kW/cm^2 . The intracavity technique associated with the waveguide amplifier configuration favors the observation of two-photon spectra for which the transition probabilities depend on the square of the laser intensity. The effective frequency tuning is multiplied by a factor of two for the Doppler-free two-photon spectra and corresponds to 680 MHz for the $5 \mu\text{m}$ spectra (always roughly ten times the Doppler width). Owing to the identical frequency in the rest frame of the two-photons absorbed, the first-order Doppler effect is fully cancelled and the observed linewidth is the homogeneous linewidth. Low absorber gas pressure has been used to get homogeneous widths much less than the Doppler width. Linewidths of 100 kHz have been observed. Some care has been taken to avoid spurious frequency drifts. Stability and spectral purity were sufficient to observe these transitions. On the other hand, severe limitations in working conditions occur in intracavity spectroscopy. They are related to bistability that may reduce strongly the

frequency tunability of the laser or to Q-switch that disturbs quiet cw operation. These phenomena arise mainly when the absorber pressure is increased for a given steady-state laser power. Q-switching may be used to perform spectroscopy with medium intensity pulses ($100 \text{ kW}/\text{cm}^2$) but this a subject for future experiments.

Figure 2 shows a set of different spectra obtained with the 10P(16) laser line and a SF_6 pressure of 10 m Torr. The lower trace (a) is a spectrum which was obtained in another experiment with an external cell showing saturation resonances. Trace (b) shows an intracavity spectrum of the same spectral range with a low laser power. Saturation resonance appears in this case as inverted lamb dips. Frequency modulation of the laser and second-harmonic detection of signal are used. The saturation Lamb dips should therefore appear as symmetrically shaped lines, with a second derivative of the Lorentzian line shape. They appear, however, with a dispersion shape [10]. An abnormality in shape is also observed in the intracavity dye-laser spectroscopy [11]. Trace (c) is obtained with several kW/cm^2 laser intensity, strong Doppler-free two-photons are observed while saturation resonances are almost completely smeared out. Signal processing at twice the modulation frequency favours sharp resonances over broad ones. Two-photon signals are observed as decreases in the laser power. The complementary nature of the two kinds of spectra, namely Lamb-dip spectra and Doppler-free two-photon spectra, is clearly shown in Fig. 2 where we can observe either one or the other depending on the laser power.

The frequencies of signals observed with 10P(14) and 10P(16) laser lines have been measured. For this, the waveguide laser was frequency locked to the Doppler-free two-photon lines which were observed using third-harmonic detection. It was then heterodyned with a conventional CO_2 laser locked to a $4.3 \mu\text{m}$ fluorescence-detected Lamb dip of CO_2 . The beat note was detected with a HgCdTe detector and counted. Figure 3 shows a part of a high-resolution spectra with the 10P(14) laser line and with the free-running waveguide laser. The pressure of SF_6 was a few m Torr. With the third-harmonic detection used, only sharp frequency resonances appear and variation of laser power due to change in laser gain, Doppler profiles of the SF_6 absorption lines or saturation resonance of ν_3 lines were completely smoothed down. Experimentally, two-photon signals appear to depend strongly on the laser power. The absorption coefficients of lines close to the 10P(14) (shown in Fig 3) were measured as a function of the laser intensity. The dependence is shown in Fig. 4. A slope of 2 is found for the line given by the plot of experimental signal versus laser intensity in a Log. Log scaled diagram.

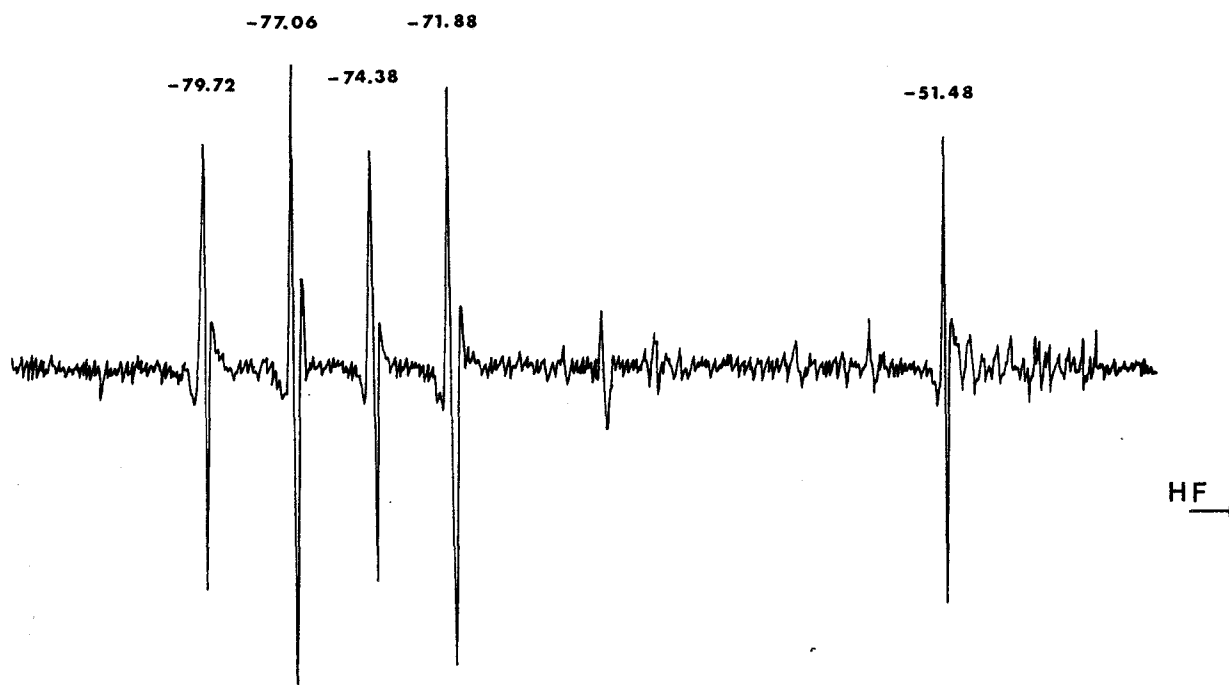


Fig. 3. Part of high-resolution spectra obtained with the 10P(14) laser line. Third harmonic detection is used and the laser is free running

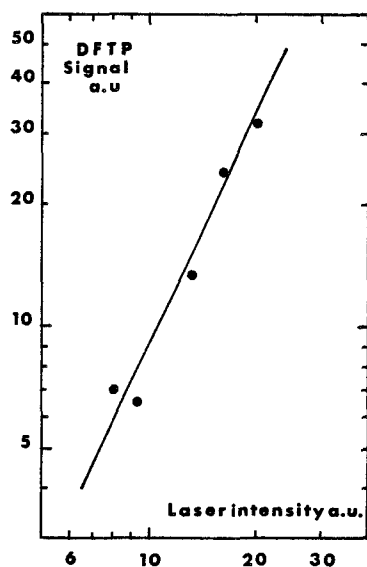


Fig. 4. Plot of signal strength versus laser intensity on a Log-Log scaled diagram. Measures were made with the 10P(14) laser line on the quadruplet shown in Fig. 2

From (1), the absorption coefficient was expected to depend on the square of the laser intensity. In the general case of intracavity operation, the variation of intensity following a given laser loss is not proportional to the given loss rate [12]. A trivial example is the high sensitivity that can be obtained

when the laser is set to operate close to bistability switching-off point [13]. This kind of laser working near threshold has been used to obtain high sensitivity and high resolution, as shown in Fig. 3. To check the square dependence of signal versus laser intensity, the laser was running far above threshold with a rather high intensity level. The SF₆ pressure was kept constant and low enough to avoid operation near threshold for the low intensity points [14]. With these precautions the signal-to-noise ratio was medium (around 10) but a linear relationship between variation in laser losses resulting from absorption coefficient of the signals and variation of laser power was observed (see Appendix).

A large number of spectroscopic investigations have already been carried out using the 10P(16) laser line. Frequency measurements of the strongest D.F.T.P. (Doppler-free two-photon) transitions for this line are reported in Table 1 with approximate strengths of the line. The spread of frequency measures for the stronger lines were typically several tens of kilohertz. Meanwhile frequency resetability of the reference laser and power shifts of the signals may slightly change the absolute value. Power shift is known to be the limiting factor of reproductibility of Doppler-free two-photon line frequencies. It is due to the differential dynamic Stark effect arising on the two non-resonant transitions $1 \rightarrow m$ and $m \rightarrow 2$ [15]. In our case, we have not considered this effect yet, although it could give some insight into the frequency offset between the m level

and the virtual level and into the transition dipole moment involved in the D.F.T.P. lines.

One important information which is typical of the spectra is the signal density and strength of the D.F.T.P. signals observed for a given laser line. Investigations have been performed only on the lines of the *P* branch of the 10 μm laser band. The maximum density is obtained for the 10*P*(16) laser line. A large signal density was also found for 10*P*(14) and 10*P*(18) laser lines. In these cases, the densities were roughly one third that observed for the 10*P*(16). Strong signals were also found for all other laser lines investigated, namely from 10*P*(10) to 10*P*(32) but they are rather sparse. In this respect, only qualitative trends have been made mainly because of the change in laser conditions when changing the laser line but they may be of interest for the knowledge of overtone spectra. Assignment has not yet been attempted, but may first be attempted by assuming that the transition $1 \rightarrow m$ is one of the lines of the $v_3 = 0 \rightarrow v_3 = 1$ band close to the D.F.T.P. signal and then searching for the transition $m \rightarrow 2$ in the $v_3 = 1$ to $v_3 = 2$ band. For this, some partial knowledge of the $2v_3$ band can be deduced from the $3v_3$ study [4], in particular the location of different branches. Some double resonance experiments have been performed on SF_6 with a CO_2 laser and a lead-salt diode laser [2]. Results inferred can be a help to the goal of assigning our two-photon spectra.

The order of magnitude of the laser intensity for the observation of the two-photon transition is the one required for saturation of the v_3 mode to occur [16], so one must be careful to attribute all lines observed to the $v_3 = 0 \rightarrow v_3 = 2$ band and not to the $v_3 = 1 \rightarrow v_3 = 3$ lines.

Multiple-photon excitation of molecules by ir laser radiation are known to be isotopically selective. In this field special interest has been devoted to the SF_6 molecule. Numerous studies have been performed to understand the process of multiphoton excitation. The possibility of high resolution of overtones was not straight forward if we take into account the values of the published rapid intramolecular relaxation rates [17]. Linewidths of the observed signals should give an upper limit for the intramolecular relaxation rate that should widen the width of $2v_3$ energy levels.

Conclusion

Doppler-free two-photon allows high-resolution spectroscopy of the $2v_3$ band of SF_6 . It has also been performed on other polyatomic molecules such as CF_3Br . This molecule has also strong vibrational bands consisting of a high density of lines but owing to the lower symmetry of this molecule, assignments will

Table 1. List of measured half frequencies of Doppler-free two-photon transitions observed with the 10*P*(16) laser line. The approximate intensity is given using current convention. Frequency offset is the difference in MHz between the CO_2 emission frequency centre and the two-photon transition half frequency

Line number	Frequency offset [MHz]	Line frequency [MHz]	Intensity
1	-162.42	28, 412, 427.28	M
2	-159.62	430.08	S
3	-154.49	435.21	M
4	-152.47	437.23	M
5	-148.93	440.77	M
6	-131.51	458.19	M
7	-127.27	462.43	S
8	-103.51	486.19	M
9	-81.09	508.61	M
10	-78.45	511.25	S
11	-74.41	515.29	M
12	-60.81	528.89	W
13	-54.36	535.34	M
14	-52.00	537.70	M
15	-50.58	539.12	W
16	-50.48	539.22	W
17	-38.42	551.28	M
18	-33.63	556.07	M
19	-0.25	589.95	W
20	+10.89	600.59	M
21	+11.55	601.25	M
22	+14.13	603.83	W
23	+17.30	607.00	W
24	+27.92	617.62	S
25	+32.44	622.14	S
26	+32.75	622.45	S
27	+35.58	625.28	M
28	+37.99	627.69	V.S
29	+49.45	639.15	S
30	+70.47	660.17	S
31	+72.94	662.64	S
32	+80.87	670.57	M
33	+132.67	722.37	M
34	+142.29	731.99	S
35	+153.10	742.80	S

apparently be easier. The frequency offset locking techniques [18] will allow extension of this work to studies of power shifts and pressure broadening.

Acknowledgements. The authors wish to thank Dr. Harold Jones for a critical reading of the manuscript.

Appendix

Dependence of Signal Versus Absorption Coefficient

The dependence of the intensity *I* of the laser field can be described with the following steady-state equation

$$G(I) = R^+ / (1 + I/I_s^+) = P + R^- ,$$

where $G(I)$ is the saturated gain of the laser, and R^+ is the linear gain. The amplifying medium saturates as a homogeneous medium

with the saturation intensity I_s^+ . P is the optical loss. R^- is the loss associated to the D.F.T.P. signal.

Since no evidence has been found for saturation of the Doppler-free two-photon signals, no saturation of R^- is taken into account. The laser intensity of the center of the D.F.T.P. line is given by

$$R^+ = (P + R^-)(1 + I/I_s^+).$$

The laser intensity if the D.F.T.P. line was not there is given by

$$R^+ = P[1 + (I + \Delta I)/I_s^+],$$

where ΔI is the net signal. It is obtained as

$$\Delta I = \frac{R^- I_s^+}{P} \left(1 + \frac{I}{I_s^+} \right).$$

It is seen to vary linearly with the absorption coefficient R^- . In order to reproduce the dependence on the laser intensity correctly, two precautions have to be taken.

i) The laser intensity must be kept well under the value of the saturation parameter. For this a high pressure of the amplifying medium is required to increase the value of I_s^+ .

ii) The laser power must be varied by changing the laser gain R^+ and not the optical losses P nor the saturation intensity I_s^+ .

In fact, as the SF₆ absorption spectrum is a continuum, there are absorption lines of the 0 → ν₃ band overlapping the two-photon transitions and an additional saturated loss term has to be introduced giving an equilibrium laser-rate equation of the form

$$R^+ / (1 + I/I_s^+) = R_0^- / (1 + I/I_s^-)^n + R^- + P,$$

where R_0^- is the loss due to continuum absorption and I_s^- is its saturation parameter.

The absorber is inhomogeneously broadened therefore n would have to be taken equal to 1/2. In a recent publication [14] a value of 1 has been chosen to agree with other experimental observation.

I_s^- is far below I_s^+ if the laser working is far away from the bistability threshold I/I_s^- is large and the term $R_0^- / (1 + I/nI_s^-)^n$ might be neglected.

References

- E. D. Hinkley, P. L. Kelley: *Science* **171**, 635–651 (1971)
E. D. Hinkley: *Appl. Phys. Lett.* **16**, 351–354 (1970)
R. S. McDowell, H. W. Galbraith, B. J. Krohn, C. D. Cantrell, E. D. Hinkley: *Opt. Commun.* **17**, 178–183 (1976)
- R. S. McDowell, H. W. Galbraith, C. D. Cantrell, N. G. Nereson, E. D. Hinkley: *J. Mol. Spectrosc.* **68**, 288–298 (1977)
P. F. Moulton, D. M. Larsen, J. N. Walpole, A. Mooradian: *Opt. Lett.* **1**, 51–53 (1977)
P. F. Moulton, A. Mooradian: In *Laser - Induced Processes in Molecules*, ed. by K. L. Kompa and S. D. Smith. Springer Ser. Chem. Phys. **6** (Springer, Berlin, Heidelberg, New York 1979) pp. 37–42
- M. Loete, A. Clairon, A. Frichet, R. S. McDowell, H. W. Galbraith, J. H. Hilico, J. Moret Bailly, L. Henry: *C.R. Acad. Sci. (Paris)* **285** Série B, 175–178 (1977)
M. W. Goldberg, R. Yusek: *Appl. Phys. Lett.* **17**, 349–351 (1970)
P. Rabinowitz, R. Keller, J. T. Latourette: *Appl. Phys. Lett.* **14**, 376–378 (1969)
Ch. J. Borde, M. Ouhayoun, A. van Lerberghe, C. Salomon, S. Avrillier, C. D. Cantrell, J. Borde: In *Laser Spectroscopy IV*, ed. by H. Walther and K. W. Rothe. Springer Ser. Opt. Sci. **21** (Springer, Berlin, Heidelberg, New York 1979) pp. 142–153
- A. S. Pine, A. G. Robiette: *J. Mol. Spectrosc.* **80**, 388–402 (1980)
- K. M. Chung, G. J. Stevens, M. F. Becker: *IEEE J. QE-15*, 874–878 (1979)
S. S. Alimpiev, N. V. Karlov, S. M. Nikiforov, A. M. Prokhorov, B. G. Sartakov, E. M. Khokhlov, A. S. Shtarkov: *Opt. Commun.* **31**, 309–312 (1979)
G. Koren, I. Levin, U. P. Oppenheim: *Opt. Commun.* **31**, 321–324 (1979)
W. Fuss, J. Hartmann: *J. Chem. Phys.* **70**, 5468–5476 (1979)
D. G. Steel, J. F. Lam: *Phys. Rev. Lett.* **43**, 1588–1591 (1979)
- F. Biraben, B. Cagnac, G. Grynberg: *Phys. Rev. Lett.* **32**, 643–645 (1974)
T. W. Hänsch, S. A. Lee, R. Wallenstein, C. Wieman: *Phys. Rev. Lett.* **34**, 307–309 (1975)
L. S. Vasilenko, V. P. Chebotayev, A. V. Shishaev: *J.E.T.P. Lett.* **12**, 113 (1970)
V. Baklanov, V. P. Chebotayev: *Opt. Commun.* **12**, 312–314 (1974)
D. E. Roberts, E. N. Fortson: *Phys. Rev. Lett.* **31**, 1539–1542 (1973)
P. L. Bender, J. L. Hall, R. H. Garstang, F. M. Pichanick, W. W. Smith, R. L. Barger, J. B. West: *Bull. Am. Phys. Soc.* **21**, 599–603 (1976)
- W. K. Bischel, P. J. Kelly, C. K. Rhodes: *Phys. Rev. A* **13**, 1817–1828 and 1829–1841 (1976)
- V. P. Chebotayev, A. L. Golger, V. S. Letokhov: *Chem. Phys.* **7**, 316–320 (1975) and reference there in
- M. Lyszyk: Thèse de 3ème cycle, Lille, France (1979)
M. Lyszyk, F. Herlemont, J. Lemaire: to be published
- Numerous molecules have been investigated with the experimental set-up for which the vibrational bands have different vibrational moments. SF₆, CF₃Br, C₂H₄, HCOOH, CH₃OH, OCS, CH₃X (X = Br, Cl, I, F). The asymmetry of the inverted Lamb dips are not observed for the last molecules which have poor vibrational transition dipole moments but only for the molecules which show the largest ones. It is therefore closely related to the intensity of the lines involved. It might be a consequence of wave front curvature, as described by H. Moeda and K. Shimoda or a manifestation of spatial dependence of the laser power versus refractive index.
H. Moeda, K. Shimoda: *J. Appl. Phys.* **46**, 1235–1239 (1975) and **47**, 1069–1071 (1976)
- W. T. Hill III, R. A. Abreu, T. W. Hansch, A. L. Shawlow: *Opt. Commun.* **32**, 96–100 (1980)
P. Kumar, G. O. Brink, S. Spence, H. S. Lakkaraju: *Opt. Commun.* **32**, 129–132 (1980)
- H. Greenstein: *J. Appl. Phys.* **43**, 1732–1750 (1972)
H. K. Holt: *Phys. Rev. A* **11**, 625–629 (1975)
- J. Seligson, R. Salomaa, S. Stenholm: *Opt. Commun.* **19**, 25–27 (1976)
- S. Ruschin, S. H. Bauer: *Chem. Phys. Lett.* **66**, 100–103 (1979)
- J. Lemaire, J. Houriez, F. Herlemont: *J.Q.R.S.T.* **13**, 923–929 (1979)
- D. M. Cox: *Opt. Commun.* **24**, 336–340 (1978)
- H. S. Kwok, E. Yablonivitch: *Phys. Rev. Lett.* **41**, 745–749 (1978)
D. G. Steel, J. F. Lam: *Phys. Rev. Lett.* **43**, 1588–1591 (1979)
- J. L. Hall: *IEEE J. QE-4*, 638–643 (1968)
R. L. Barger, J. L. Hall: *Phys. Rev. Lett.* **22**, 4–8 (1969)

Article 14

Microwave spectra of Methyl Chloride, Methyl Bromide and Methyl Iodide in the $\nu_6 = 1$ excited vibrational state.

(Spectres microondes du chlorure de Méthyle, du bromure de méthyle et de l'iodure de méthyle dans l'état vibrationnel excité $\nu_6 = 1$).

A. DUBRULLE, J. BURIE, D. BOUCHER, F. HERLEMONT et J. DEMAISON

J.Mol.Spectrosc. 88, 394-401 (1981).

RESUME : Les spectres de rotation de $\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$, $\text{CH}_3^{37}\text{Cl}$, $\text{CH}_3^{79}\text{Br}$, $\text{CH}_3^{81}\text{Br}$ et CH_3I de l'état ν_6 ont été observés entre 8 et 240 GHz. Pour CH_3Br et CH_3I , ces données ont été combinées avec les mesures des résonances entre sous-niveaux quadripolaires de OKA et coll. pour obtenir les constantes moléculaires. Nos mesures ont permis d'améliorer notablement les constantes moléculaires de ces états excités ν_6 .

Microwave Spectra of Methyl Chloride, Methyl Bromide, and Methyl Iodide in the $\nu_6 = 1$ Excited Vibrational State

A. DUBRULLE, J. BURIE, D. BOUCHER, F. HERLEMONT, AND J. DEMAISON

Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne, Université de Lille I, 59655 Villeneuve d'Ascq Cédex, France

The rotational spectra of $\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$, $\text{CH}_3^{37}\text{Cl}$, $\text{CH}_3^{79}\text{Br}$, $\text{CH}_3^{81}\text{Br}$, and CH_3I in the ν_6 state were observed between 8 and 240 GHz. For CH_3Br and CH_3I , the present data were combined with the pure quadrupole resonances of Oka *et al.* to determine the molecular constants. Our measurements have enabled us to notably improve the molecular constants for these ν_6 excited states.

INTRODUCTION

The ground-state microwave spectra of methyl halides have been investigated by many authors and the ground-state molecular constants are now relatively well known (see for instance, Refs. (1) for CH_3Cl ; (2, 3) for CH_3Br , and (4) for CH_3I). On the other hand the studies of the rotational spectra in vibrational excited states are scarce and generally only the B rotational constant was determined from low J transitions. (Refs. (5) for CH_3Cl , (6) for CH_3Br , and (7) for CH_3I).

Among these excited states, the $\nu_6 = 1$ excited state is of particular interest because the ν_6 infrared band falls in the region covered by the CO_2 lasers. The laser spectra of this band for CH_3Cl (8, 9), CH_3Br (10, 11, 12), and CH_3I (13) have already been investigated but their analysis is still incomplete due to the lack of essential data. In addition to the lack of accurate microwave data, there are very few analyses of the conventional infrared spectra in this region. Almost all the information has been gathered by the analysis of combination bands (for a recent and extensive review on CH_3Br see Ref. (14)). To make such studies easier and more complete, it would be very desirable to have available the very accurate molecular constants derived from a microwave analysis. It is to this end that we have re-measured the rotational spectra of the methyl halides in the ν_6 excited state.

In addition to the work cited above, the laser—radiofrequency double-resonance studies of CH_3Br (15) and CH_3I (16, 17) are also relevant to our study.

EXPERIMENTAL DETAILS

For lines below 40 GHz, a conventional spectrometer with 33-kHz Stark modulation was used. Above this frequency the lines were measured with a video spectrometer employing superheterodyne detection (18).

Some lines were also measured with a source modulation spectrometer.

All measurements were made at room temperature.

MICROWAVE SPECTRA OF METHYL HALIDES

TABLE I

Observed $J + 1 \leftarrow J$ Transitions of $\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$ in the $\nu_3 = 1$ State

K_1	2^{nd}	2^{nd}	$\nu_{\text{obs.}}$ (MHz)	$\nu_{\text{obs.}} - \nu_{\text{calc.}}$ (kHz)	K_1	2^{nd}	2^{nd}	$\nu_{\text{obs.}}$ (MHz)	$\nu_{\text{obs.}} - \nu_{\text{calc.}}$ (kHz)
$J = 0^a$					$J = 8$				
0	3	3	26 081.490	18	0	c	238 336.820	-108	
0	1	3	26 472.790	32	$(-)^b$	c	238 216.890	- 21	
0	1	1	26 506.300		$(-)^b$	c	238 324.737	21	
$J = 1^a$					$J = 8$				
0	5	5	52 997.890	- 13	$(+)^b$	c	238 472.748	-	
0	1	3	52 989.910	- 82	2	19 21	238 396.850	- 64	
0	1	1	52 956.270		2	13 15	238 339.850	- 64	
$(-)^b$	5	7	52 951.950	100	2	17 19	238 339.361	82	
$(-)^b$	5	5	52 942.290	109	2	15 17			
$(-)^b$	1	5	52 932.880	33	-2	19 21	238 309.650	77	
-1	5	7	52 978.940	80	-2	13 15			
-1	3	5	52 962.610	109	3	19 21	238 339.285	- 36	
-1	3	3	52 958.150	- 2	3	13 15	238 328.888	- 36	
-1	1	3	52 941.770	91	3	17 19			
-1	1	1	52 901.130	80	3	15 17	238 309.650	- 36	
$(+)^b$	5	7	52 989.680	- 39	4	19 21	238 313.627	- 59	
$(+)^b$	5	5	52 980.430	- 54	4	13 15	238 311.163	- 42	
$(+)^b$	3	3	52 977.790	58	4	17 19			
$(+)^b$	1	3	52 914.850	182	4	15 17	238 289.722	28	
$(+)^b$	1	1	52 913.670	- 39	5	17 19	238 289.851	48	
$J = 4$					$J = 8$				
4	11	13	132 621.330	- 60	5	19 21	238 256.796	48	
4	7	9	132 612.440	- 14	6	17 19	238 253.160	37	
4	5	7	132 627.440	11	6	15 17	238 254.222	12	
$J = 5$					$J = 8$				
3	13	15	158 907.940	- 39	6	13 15	238 259.895	70	
3	9	11	158 904.150	-108	-4	19 21	238 156.758	- 31	
3	7	9	158 909.030	- 40	-4	17 19	238 151.166	- 9	
-3	13	15	158 874.040	38	-4	15 17	238 152.212	- 40	
-3	11	13	158 866.240	92	-4	13 15	238 157.837	- 29	
-3	9	11	158 876.160	- 81	7	19 21	238 228.828	74	
-3	7	9	158 875.100	- 47	7	13 15	238 222.428	77	
4	13	15	158 897.741	-139	8	19 21	238 175.688	- 95	
4	11	13	158 889.180	-144					

a) taken from ref. (5)
 b) (+) and (-) denote the higher and the lower components of the l -type doubling transitions, respectively
 c) hyperfine structure was resolved



THEORY

The ν_3 vibration is double degenerate, having E symmetry. This introduces an internal vibrational angular momentum characterized by the l quantum number, which removes the K degeneracy when $K - l = 3n$.

TABLE II

Observed $J + 1 \leftarrow J$ Transitions of $\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$ in the $\nu_3 = 1$ State

K_1	2^{nd}	2^{nd}	$\nu_{\text{obs.}}$ (MHz)	$\nu_{\text{obs.}} - \nu_{\text{calc.}}$ (kHz)	K_1	2^{nd}	2^{nd}	$\nu_{\text{obs.}}$ (MHz)	$\nu_{\text{obs.}} - \nu_{\text{calc.}}$ (kHz)
$J = 0$					$J = 8$				
0	3	3	26 082.877	39	3	13 15	158 441.331	28	
0	1	3	26 080.040	28	3	11 13	158 437.478	- 25	
0	1	1	26 096.678	30	3	9 11	158 436.338	23	
$J = 1^a$					$J = 8$				
0	5	5	52 145.810	- 23	-3	13 15	158 428.069	- 18	
0	3	3	52 171.100	- 61	-3	11 13	158 426.366	- 58	
0	1	3	52 144.580	11	-3	7 9	158 428.889	- 48	
$(-)^b$	5	7	52 135.350	- 5	$(-)^b$	c	236 344.078	5	
$(-)^b$	5	5	52 128.050	80	$(-)^b$	c	236 456.199	30	
$(-)^b$	3	5	52 120.870	89	$(+)^b$	c	236 401.709	5	
$(-)^b$	3	3	52 123.830	- 31	3	19 21	236 461.696	- 11	
$(-)^b$	1	3	52 126.130	- 27	3	13 15	236 460.824	25	
$(-)^b$	1	1	52 146.580	34	3	17 19			
-1	5	7	52 160.430	154	-3	19 21	236 411.748	- 4	
-1	3	5	52 171.540	55	-3	13 15	236 410.482	36	
-1	3	3	52 162.180	- 46	4	19 21	236 645.340	- 5	
-1	1	3	52 177.840	- 42	4	13 15	236 643.394	- 1	
-1	1	1	52 183.090	- 23	4	17 19			
$(+)^b$	5	5	52 203.730	- 77					
$J = 5$					$J = 8$				
0	13	15	158 444.605	- 16	4	19 21	236 645.340	- 5	
0	11	13	158 444.990	44	4	13 15	236 643.394	- 1	
0	9	11	158 443.990	44	4	17 19			
2	13	15	158 446.917	- 23					
2	11	13	158 445.267	- 4					
2	9	11	158 445.267	- 4					
-2	13	15	158 444.721	2					
-2	11	13	158 444.721	2					
-2	9	11	158 443.050	- 20					

a) taken from ref. (5)
 b) (+) and (-) denote the higher and the lower components of the l -type doubling transitions, respectively
 c) hyperfine structure was resolved

TABLE III
Observed $J + 1 \leftarrow J$ Transitions of $\text{CH}_3^{79}\text{Br}$ in the $\nu_6 = 1$ State

J	K_l	$2F''$	$2F'$	$\nu_{\text{obs.}}$ (MHz)	$\nu_{\text{obs.}} - \nu_{\text{calc.}}$ (MHz)	J	K_l	$2F''$	$2F'$	$\nu_{\text{obs.}}$ (MHz)	$\nu_{\text{obs.}} - \nu_{\text{calc.}}$ (MHz)
$J = 0$	0	3	3	19 086.080	0	3	15	17	152 527.560	- 9	
	0	3	1	18 923.665	6		-3	13	15	152 499.280	6
$J = 1$	(-)	5	7	38 083.504	- 18	-3	15	17	152 500.240	56	
	(-)	3	5	38 228.583	- 22		4	17	19	152 487.536	- 1
	(-)	1	3	38 660.990	190		6	15	17	152 525.082	- 9
	(+)	3	5	38 119.360	- 16		4	11	13	152 605.029	- 21
$J = 2$	(+)	5	7	38 119.360	- 16	-4	17	19	152 441.067	5	
	(+)	3	5	38 264.444	15		6	15	17	152 514.195	- 16
	(-)	9	11	76 230.10	218		$J = 11$	21	23	228 645.632	-159
	(-)	7	9	76 272.46	117			(-)	23	25	228 737.900
(-)	5	7	76 280.12	283	-1	25		27	228 737.760	-179	
(-)	3	5	76 286.08	91	-1	23		25	228 737.760	-179	
$J = 3$	2	9	11	76 249.27	86	2	25	27	228 748.364	28	
	2	7	9	76 207.20	326	2	23	25	228 750.348	0	
	2	5	7	76 286.08	91	2	21	23	228 751.498	6	
	3	7	9	76 355.83	17	2	19	21	228 749.431	1	
	3	5	7	76 289.12	31	-2	25	27	228 720.632	19	
	3	3	5	76 158.99	- 11	-2	23	25	228 722.676	7	
	-3	9	11	76 211.76	42	-2	21	23	228 723.872	65	
	-3	7	9	76 279.46	43	-2	19	21	228 721.867	62	
	-3	5	7	76 145.50	210	3	23	25	228 742.943	- 6	
	$J = 7$	0	17	19	152 523.830	- 53	3	21	23	228 743.591	- 29
		0	15	17	152 526.400	- 40	5	25	27	228 696.909	22
		0	13	15	152 528.400	- 40	-5	25	27	228 630.500	35
-1		17	19	152 519.640	11	-5	21	23	228 642.336	- 11	
-1		15	17	152 517.340	6	-6	25	27	228 587.216	20	
-1		13	15	152 518.670	2	-6	23	25	228 605.389	15	
(+)		17	19	152 596.330	- 61	-6	21	23	228 603.640	- 57	
(+)		15	17	152 598.040	- 58	-6	19	21	228 585.205	- 30	
(+)		13	15	152 599.360	- 63	7	25	27	228 632.131	18	
2		15	17	152 528.080	- 18	$J = 21^B$	3			419 042.200	31
2		13	15	152 529.670	3						
-2		17	19	152 502.930	7						
-2	15	17	152 509.810	20							
-2	13	15	152 504.440	13							

a) (+) and (-) denote the higher and the lower components of the l -type doubling transitions, respectively
b) S. HAMMERS, thesis, Lille University, 1969. The hyperfine structure was not resolved



Following Amat *et al.* (19), the frequency of a rotational transition $J + 1, K, l = \pm 1 \leftarrow J, K, l = \pm 1$ is given by the expression

$$\nu = 2B_v^*(J + 1) - 4D_J(J + 1)^3 - 2D_{JK}(J + 1)(Kl - 1)^2 + H_J(J + 1)^2[(J + 2)^3 - J^3] + 4H_{JK}(J + 1)^3K^2 + 2H_{JK}(J + 1)K^4 + 2\rho^*(J + 1)(Kl - 1) \pm q_l(J + 1) \quad \text{if } Kl = 1$$

$$+ \frac{q_0^2(J + 1)^3}{4(Kl - 1)(A - B - A\zeta^2)} \quad \text{if } Kl \neq 1, \quad (1)$$

where

$$B_v^* = B_v - D_{JK} + \eta_J - \frac{12(q_{12})^2}{A - B + 2A\zeta^2}, \quad (2)$$

$$\rho^* = \eta_J - 2D_{JK} - \frac{q_0^2}{8(A - B - A\zeta^2)} - \frac{8(q_{12})^2}{A - B + 2A\zeta^2}. \quad (3)$$

In these equations, q_l is the l -doubling constant associated with the fundamental ν_6 , as defined by Oka (20) (which is greater than Amat's l -doubling constant by a factor of 4).

A hyperfine splitting occurs because of the interaction of the halogen nuclear moment and the gradient of the molecular electric field at the nucleus position.

MICROWAVE SPECTRA OF METHYL HALIDES

TABLE IV

Observed $J + 1 \leftarrow J$ Transitions of $\text{CH}_3^{81}\text{Br}$ in the $\nu_3 = 1$ State

J	$2F''$	$2F'$	$\nu_{\text{obs.}}$ (MHz)	$\nu_{\text{obs.}} - \nu_{\text{calc.}}$ (kHz)	J	$2F''$	$2F'$	$\nu_{\text{obs.}}$ (MHz)	$\nu_{\text{obs.}} - \nu_{\text{calc.}}$ (kHz)
$J = 0$									
0	3	3	18 971.525	- 16	5	21	23	189 872.83	- 35
0	3	3	18 982.455	- 22	5	19	21	189 881.10	- 73
0	3	1	18 876.318	- 9	5	17	19	189 886.78	- 76
$J = 1$									
					-5	19	17	189 813.74	36
$(+)^a$	5	7	37 944.480	- 16	-6	21	23	189 778.06	- 17
$(+)^a$	5	7	37 948.108	- 15	-6	19	21	189 803.30	- 6
					-6	17	19	189 801.10	- 16
					-5	19	17	189 776.68	- 7
$J = 2$									
-1	9	11	75 968.66	61	7	21	23	189 815.51	12
-1	5	7	75 967.90	15	7	19	21	189 831.61	- 27
2	7	9	75 968.89	15	7	17	19	189 845.14	80
					7	19	17	189 809.18	75
-2	9	11	75 953.85	42	-7	21	23	189 796.01	- 24
-2	7	9	75 952.12	56	-7	19	21	189 771.90	- 43
-2	5	7	75 985.24	49	-7	17	19	189 785.52	-100
-1	3	5	75 926.90	239	-7	19	17	189 779.58	- 31
3	9	11	75 942.59	36	8	21	23	189 778.59	106
-3	9	11	75 928.04	106	8	19	21	189 821.36	- 24
					8	17	19	189 816.15	-226
					8	19	17	189 809.50	110
$J = 3$									
$(-)^b$	17	19	151 876.462	- 32	-8	21	23	189 807.39	- 87
$(-)^b$	15	17	151 875.860	- 58	-8	19	21	189 776.28	-159
$(-)^b$	13	15	151 878.237	- 42	-8	17	19	189 818.46	-123
$(-)^b$	11	13	151 877.008	- 6	9	15	17	189 773.86	175
-1	17	19	151 936.582	11	$J = 11$				
-1	15	17	151 936.007	12	-1	25	27	227 868.27	- 2
-1	13	15	151 940.348	7	-1	23	25	227 869.16	- 6
$(+)^b$	17	19	152 016.886	- 60	$(+)^b$	25	27	227 909.21	- 55
$(+)^b$	15	17	152 018.242	- 66	$(+)^b$	23	25	227 909.55	-126
2	17	19	151 942.157	- 3	$(+)^b$	21	23	227 900.12	-145
2	11	13	151 943.682	- 19	$(+)^b$	19	21	227 910.31	-116
-2	17	19	151 916.233	29	2	23	25	227 931.41	30
-2	15	17	151 929.566	6	2	21	23	227 902.35	19
-2	13	15	151 931.287	22	2	19	21	227 900.65	27
-2	11	13	151 925.193	11	-2	25	27	227 893.22	18
3	11	13	151 933.100	- 6	-2	23	25	227 932.91	36
-3	15	17	151 916.432	44	-2	21	23	227 896.83	- 1
-3	13	15	151 918.832	8	-2	19	21	227 893.13	13
-4	17	19	151 885.822	32	-3	25	27	227 829.11	33
-4	15	17	151 888.421	- 42	-3	23	25	227 832.91	39
-4	13	15	151 904.421	- 42	-3	21	23	227 833.61	- 18
-4	11	13	151 822.759	23	-3	19	21	227 829.58	- 23
$J = 8$									
-1	19	21	189 908.31	40	-4	25	27	227 799.40	- 37
-1	17	19	189 909.96	2	5	25	27	227 831.19	- 49
-1	15	17	189 905.17	- 19	5	23	25	227 861.82	- 77
$(+)^b$	21	23	90 003.52	- 15	5	21	23	227 861.17	-107
$(+)^b$	19	21	90 006.70	44	5	19	21	227 830.50	-176
$(+)^b$	17	19	90 010.11	10	-5	25	27	227 763.37	30
$(+)^b$	15	17	90 008.59	- 61	-5	23	25	227 773.93	100
2	19	21	89 918.10	15	-5	21	23	227 775.10	- 10
2	17	19	89 920.27	28	-5	19	21	227 762.27	82
-2	19	21	89 896.23	- 6	6	25	27	227 802.42	18
-2	17	19	89 897.64	17	6	23	25	227 816.80	- 6
-2	15	17	89 896.50	58	6	21	23	227 800.75	- 16
3	19	21	89 916.00	12	-6	23	25	227 735.87	40
3	17	19	89 914.28	- 86	-6	21	23	227 734.12	-109
-3	19	21	89 878.99	131	7	25	27	227 766.88	32
-3	17	19	89 880.28	65	7	23	25	227 787.55	- 27
4	19	21	89 904.68	- 20	7	21	23	227 785.08	-167
4	17	19	89 903.81	- 78	7	19	21	227 766.25	99
4	15	17	89 902.12	- 8	-7	23	25	227 692.16	- 43
-4	21	23	89 847.57	26	-7	21	23	227 690.45	-108
-4	19	21	89 846.75	72	8	25	27	227 716.92	86
					8	23	25	227 748.21	108
$J = 25^b$									
								548 794.0	-152

a) (+) and (-) denote the higher and the lower components of the F-type doubling transitions, respectively
 b) D. DAMCQIÈRE, thesis, Lille University, 1985. The hyperfine structure was not resolved.

For a degenerate excited state, the quadrupole energy E_Q may be written (21)

$$E_Q = \left[(eqQ_0 + \chi_J J(J+1) + \chi_K K^2) \left(\frac{3K^2}{J(J+1)} - 1 \pm 2\delta_{K,1} K I \eta \right) + \chi_d \frac{K^2(4K^2 - 1)}{J(J+1)} \right] Y(I, J, F) + E_Q^{(2)} B^{-1} eqQ_0^2, \quad (4)$$

where:
 - eqQ_0 is the quadrupole coupling constant.
 - $\chi_J, \chi_K,$ and χ_d are the centrifugal distortion terms of the quadrupole coupling.

— $Y(I, J, K)$ is the Casimir function,

— $E_Q^{(2)}$ is the coefficient of the second-order perturbation contribution arising from the off-diagonal quadrupole Hamiltonian matrix elements and is calculated following the method devised by Carpenter and Whiffen (22). Their method has the advantage of avoiding a cumbersome third-order perturbation calculation.

— η is a coefficient which describes the effective asymmetry produced by the degenerate ν_8 vibration on the gradient of the molecular electric field around the molecular axis (23, 24) and has to be taken into account only for the $K = l = \pm 1$ doublets. The asymmetry coefficient η in Eq. (4) is four times larger than that of Tarrago (24). Our convention is in agreement with most other works.

An additional term needed for the analysis of the hyperfine structure is due to the magnetic interaction between the halogen nucleus and the molecular rotation which is

$$E_{SR} = -(1/2) \left[C_N + (C_K - C_N) \frac{K^2}{J(J+1)} \right] \times [F(F+1) - I(I+1) - J(J+1)]. \quad (5)$$

Sign convention consistent with Ref. (25) has been used. C_K is the principal value

TABLE V
Observed $J + 1 \leftarrow J$ Transitions of CH_3I in the $\nu_8 = 1$ State

K_L	$2F''$	$2F'$	$\nu_{\text{obs.}}$ (MHz)	$\nu_{\text{obs.}} - \nu_{\text{calc.}}$ (MHz)	K_L	$2F''$	$2F'$	$\nu_{\text{obs.}}$ (MHz)	$\nu_{\text{obs.}} - \nu_{\text{calc.}}$ (MHz)
$J = 0$									
0	5	7	15 053.887	35	-1	23	25	149 690.967	- 6
0	5	5	14 844.756	35	-1	21	23	149 443.207	- 11
0	5	3	15 229.601	36	-1	19	21	149 426.293	- 3
					-1	17	19	149 635.812	- 13
$J = 1$									
(-)	7	9	30 018.563	72	6	21	23	149 656.798	- 7
(-)	7	7	29 833.667	33	6	19	21	149 434.381	- 39
(-)	5	7	29 629.688	60	6	17	19	149 667.896	3
(-)	5	5	29 876.820	67	-6	21	23	149 428.480	25
(-)	3	5	30 223.985	157	-6	19	21	149 206.112	42
-1	7	9	30 028.666	-173	-6	17	19	149 399.531	- 9
-1	7	7	29 629.390	- 50	-6	15	17	149 636.715	- 23
-1	5	7	30 242.760	- 9	7	21	23	149 424.628	13
					7	19	21	149 395.706	28
(+)	7	9	30 041.967	- 2	$J = 14$				
(+)	5	7	29 882.737	26	0	33	35	224 265.373	7
(+)	5	5	29 699.663	38	-3	33	35	224 204.182	18
(+)	3	5	29 860.329	27	6	33	35	224 180.857	- 2
(+)	3	3	30 125.168	76	-7	33	35	224 076.842	- 85
(+)	1	3	30 256.088	140	9	33	35	224 094.162	154
$J = 9$									
0	23	25	149 538.869	- 26	$J = 15$				
0	21	23	149 535.192	- 79	0	33	35	239 183.188	50
0	19	21	149 528.642	- 38	0	33	25	239 179.048	-123
(-)	23	25	149 475.009	- 24	-1	31	33	239 171.696	6
(-)	21	23	149 475.360	- 12	(+)	35	37	239 286.680	- 12
(-)	19	21	149 470.207	4	(-)	33	35	239 281.156	- 54
(-)	17	19	149 466.791	9	(-)	31	33	239 276.380	- 23
(-)	15	17	149 463.915	- 10	(+)	29	31	239 275.136	- 25
(-)	13	15	149 467.994	3	(+)	27	29	239 276.090	- 59
-1	17	19	149 515.896	- 7	(-)	25	27	239 277.787	- 32
-1	15	17	149 514.043	- 9	1	35	37	239 176.264	29
(+)	23	25	149 593.286	31	-1	35	37	239 137.654	64
(+)	21	23	149 591.728	- 2	-1	33	35	239 136.248	75
(+)	19	21	149 588.690	15	-3	29	31	239 135.383	79
(+)	17	19	149 583.218	28	-4	35	37	239 111.116	65
(+)	15	17	149 587.294	66	-4	27	29	239 102.282	36
(+)	13	15	149 586.481	36	-4	25	27	239 109.703	40
2	23	25	149 538.860	- 32	6	35	37	239 118.807	51
2	21	23	149 536.191	- 33	6	33	35	239 102.953	21
2	19	21	149 523.695	- 3	6	29	31	239 119.336	- 27
2	15	17	149 521.429	- 55	-6	35	37	239 041.322	- 23
-2	19	21	149 507.511	1	-6	33	35	239 025.475	- 67
-2	17	19	149 503.831	- 6	-6	27	29	239 026.813	- 60
-2	13	15	149 514.992	- 9	-7	35	37	238 997.996	- 7
3	15	17	149 517.577	- 12					
3	13	15	149 534.203	37					
-3	21	23	149 496.000	0					
-3	19	21	149 487.036	15					
-3	17	19	149 485.266	- 16					
4	19	21	149 492.108	- 22					
-4	21	23	149 472.286	- 10					
-4	17	19	149 463.618	19					
-4	15	17	149 478.299	- 40					



* (+) and (-) denote the higher and the lower components of the l -type doubling transitions, respectively.



TABLE VI

Molecular Constants of Methyl Halides in the $\nu_3 = 1$ State^a

		CH ₃ ³⁵ Cl	CH ₃ ³⁷ Cl	CH ₃ ⁷⁹ Br	CH ₃ ⁸¹ Br	CH ₃ I
B ^o	MHz	13 244.167 7 (29)	13 040.239 0 (17)	9 534.192 56 (116)	9 497.967 83 (74)	7 477.766 97 (63)
D _J	kHz	18.238 (20)	17.631 9 (115)	9.918 1 (49)	9.844 6 (30)	6.359 1 (22)
D _{JK}	kHz	203.881 (149)	198.02 (43)	129.957 (103)	128.816 (50)	98.811 (46)
H _{JK}	Hz	0 ^b	0 ^b	0 ^b	0 ^b	0.287 (101)
H _{KJ}	Hz	22.3 (27)	42. (27)	11.3 (24)	5.57 (89)	2.78 (95)
ρ ^o	kHz	63.80 (41)	64.33 (117)	24.74 (27)	26.04 (14)	3.755 (127)
q _o ^a / (A _e - B _e - A _e †)	kHz	1.60 (28)	1.71 (38)	0.588 (61)	0.470 (42)	0.234 (30)
q _ε ^c	MHz	-14.547 4 (54)	-14.312 8 (21)	-8.949 1 (24)	-8.897 86 (51)	-5.919 20 (88)
C _N	kHz	0 ^b	0 ^b	-12.26 (52)	-13.46 (61)	-17.54 (42)
C _K	kHz	0 ^b	0 ^b	-36.4 (114)	-31.1 (87)	-31.3 (19)
eq Q ₀	MHz	-74.866 (99)	-59.093 (49)	578.847 (48)	483.519 (47)	-1 940.413 (72)
eq Q ₁ ^c	MHz	0 ^b	0 ^b	0.558 (114)	0.391 (42)	2.324 (56)
X _J	kHz	0 ^b	0 ^b	0.527 (71)	0.52 (18)	-1.218 (138)
X _K	kHz	0 ^b	0 ^b	12.5 (29)	16.4 (22)	-47.9 (24)
X _d	kHz	0 ^b	0 ^b	0 ^b	0 ^b	24.77 (85)

a) the uncertainties shown in parentheses are in units of the last digit and are standard errors

b) fixed value

c) only the relative signs of q_ε and eq Q₁ can be determined from microwave spectroscopy. The absolute signs have been determined from infrared microwave double resonance (29, 17) for CH₃Br and CH₃I

of the spin-rotation tensor along the symmetry axis and C_N the principal value normal to this axis.

Analysis of the Spectra

The results of the measurements are listed in Tables I to V. The accuracy of the measurements depends on the S/N ratio, it is about 30 kHz for the strongest lines and can be as poor as 200 kHz for some weak lines. For CH_3Br and CH_3I , $\Delta J = 0$ transitions of high J were recently measured with the help of the infrared-radio-frequency double resonance inside a laser cavity (13, 15, 17). These measurements are very useful for an accurate determination of the centrifugal distortion constants χ_J , χ_K , and χ_d and the spin-rotation constants C_N and C_K . We have taken into account these measurements using a weighted least-squares method which fits all the experimental frequencies to the parameters of Eqs. (1)–(5). The calculation of the standardized residuals,

$$t(\Delta\nu_i) = \frac{\Delta\nu_i}{(s^2/w_i - \sigma_i^2)^{1/2}},$$

which should follow a Student's t distribution, was of a great utility in checking the accuracy of each individual line (26). In the above equation σ_i is the standard deviation of the calculated frequency of the i th transition, w_i the weight of the i th transition, s the standard deviation of the fit, and $\Delta\nu_i$ the residual for the i th transition. A statistical F test was used to check if a parameter is statistically determined or not (27). The parameters found undetermined were then fixed at zero. The results of the fits are given in Table VI.

Many constants (sextic centrifugal distortion constants, ρ^* , etc.) are determined for the first time. The other derived constants are in rather good agreement with those obtained previously, but the accuracy is generally much better. It is to be noted that the $eqQ\eta$ for CH_3I is very similar to that determined previously for CD_3I , where $eqQ\eta = 2.33(10)$ MHz (28).

ACKNOWLEDGMENTS

This investigation has been supported by the Centre National de la Recherche Scientifique (Laboratoire Associé No. 249). Two of us (A.D. and J.D.) thank Professor H. D. Rudolph for the hospitality in his laboratory (Ulm University) where the Stark measurements were performed. The authors would also like to thank Dr. H. Jones for reading and criticizing the original manuscript.

RECEIVED: December 23, 1980

REFERENCES

1. A. DUBRULLE, D. BOUCHER, J. BURIE, AND J. DEMAISON, *Chem. Phys. Lett.* **45**, 559–563 (1977).
2. J. DEMAISON, A. DUBRULLE, D. BOUCHER, AND J. BURIE, *J. Chem. Phys.* **67**, 254–257 (1977).
3. M. V. MOSKIENKO AND S. F. DYUBKO, *Zh. Prikl. Spektrosk.* **28**, 558–560 (1978).
4. D. BOUCHER, J. BURIE, D. DANGOISSE, J. DEMAISON, AND A. DUBRULLE, *Chem. Phys.* **29**, 323–330 (1978).
5. M. IMACHI, T. TANAKA, AND E. HIROTA, *J. Mol. Spectrosc.* **63**, 265–280 (1976).
6. Y. MORINO AND C. HIROSE, *J. Mol. Spectrosc.* **24**, 204–224 (1967).

MICROWAVE SPECTRA OF METHYL HALIDES

401

7. Y. KAWASHIMA AND C. HIROSE, *Bull. Chem. Soc. Japan* **46**, 2969-2975 (1973).
8. F. SHIMIZU, *J. Phys. Soc. Japan* **38**, 1106-1109 (1975).
9. J. C. DEROCHE, *J. Mol. Spectrosc.* **69**, 19-24 (1978).
10. J. C. DEROCHE AND C. BETRENCOURT-STIRNEMANN, *Mol. Phys.* **32**, 921-930 (1976).
11. M. IEKI, E. KUMAMOTO, K. KAWAGUCHI, C. YAMADA, T. TANAKA, AND E. HIROTA, *J. Mol. Spectrosc.* **71**, 229-245 (1978).
12. F. HERLEMONT AND J. LEMAIRE, *C.R. Acad. Sci. Paris* **282B**, 511-513 (1976).
13. E. ARIMONDO AND P. GLORIEUX, *Phys. Rev. A* **19**, 1067-1083 (1979).
14. G. GRANER, *J. Mol. Spectrosc.*, to be published.
15. E. ARIMONDO, J. G. BAKER, P. GLORIEUX, T. OKA, AND J. SAKAI, *J. Mol. Spectrosc.* **82**, 54-72 (1980).
16. E. ARIMONDO, P. GLORIEUX, AND T. OKA, *Phys. Rev. A* **17**, 1375-1393 (1978).
17. E. ARIMONDO AND P. GLORIEUX, *J. Mol. Spectrosc.* **84**, 559-561 (1980).
18. J. BURIE, D. BOUCHER, J. DEMAISON, AND A. DUBRULLE, *Mol. Phys.* **32**, 289-295 (1976).
19. G. AMAT, H. H. NIELSEN, AND G. TARRAGO, "Rotation-Vibration of Polyatomic Molecules," Dekker, New York, 1971.
20. T. OKA, *J. Chem. Phys.* **47**, 5410-5426 (1967).
21. J. T. HOUGEN, *J. Chem. Phys.* **57**, 4207-4217 (1972).
22. J. H. CARPENTER AND D. H. WHIFFEN, *J. Mol. Spectrosc.* **77**, 150-153 (1979).
23. A. JAVAN AND C. H. TOWNES, *Phys. Rev.* **86**, 608 (1952).
24. G. TARRAGO AND S. MAES, *C.R. Acad. Sci. Paris* **266**, 699-702 (1968).
25. W. H. FLYGARE, *Chem. Rev.* **74**, 653-687 (1974).
26. W. H. KIRCHHOFF, *J. Mol. Spectrosc.* **41**, 333-380 (1972).
27. P. R. BEVINGTON, "Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences," p. 195, McGraw-Hill, New York, 1969.
28. R. L. KUCZKOWSKI, *J. Mol. Spectrosc.* **45**, 261-270 (1973).
29. F. HERLEMONT, J. THIBAUT, AND J. LEMAIRE, *J. Mol. Spectrosc.* **61**, 138-140 (1976).

Article 15

Absolute diode-laser frequency calibration using varactor mixing with a stabilized CO₂ laser : Ozone spectrum near the 9R6 CO₂ frequency.

(Calibration absolue de la fréquence de diode laser utilisant le mélange de type varactor avec un laser à CO₂ stabilisé : spectre de l'ozone près de l'émission 9R6 du laser à CO₂).

M. LYSZYK, J.C. DEPANNEAECHE, J.G. BANTEGNIE , F. HERLEMONT, J. LEMAIRE et Y. RIANI

Opt.Comm. 37, 53-55 (1981).

RESUME : Un mélange de type varactor vers $\lambda = 10 \mu\text{m}$ a été réalisé entre l'émission d'une diode laser et celle d'un laser à CO₂. Des différences de fréquence supérieures à 17 GHz ont été détectées en utilisant le mélange non linéaire entre les deux radiations et les quatre premières harmoniques d'une fréquence microonde ($f = 4,2 \text{ GHz}$). En conséquence, le spectre d'absorption de l'ozone près de l'émission 9R6 du CO₂ est calibré en fréquence sur une gamme de $1,7 \text{ cm}^{-1}$ avec la précision typique du domaine microonde.

**ABSOLUTE DIODE-LASER FREQUENCY CALIBRATION
USING VARACTOR MIXING WITH A STABILIZED CO₂ LASER.
OZONE SPECTRUM NEAR THE 9R₆ CO₂ FREQUENCY***

M. LYSZYK, J.C. DEPANNEAECCKER, J.G. BANTEGNIE, F. HERLEMONT and J. LEMAIRE

*Université de Lille I, Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne (C.N.R.S. LA 249),
59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France*

Y. RIAnt

Société Anonyme des Télécommunications, 75013 Paris, France

Received 19 December 1980

Efficient infrared varactor mixing near 9 μm has been performed between diode-laser and CO₂ laser. Difference frequency up to 17 GHz has been detected using non linear mixing between the two radiations and the first four harmonics of a microwave frequency ($f = 4.2$ GHz). As a result, the absorption spectrum of ozone near the 9R₆ CO₂ line is frequency scaled over a 1.7 cm^{-1} range with microwave accuracy.

Infrared spectroscopy in the 10 μm region using Pb salt diode-lasers have been recently improved by heterodyne frequency measurements with a CO₂ laser [1]. Recently, routine measurements within ± 6.5 GHz, near each CO₂ laser line, have been reported [2]. The main advantages are the improvement in the accuracy and the easiness of modes jumps detection. HgCdTe varactor photodiode detection of beats up to 60 GHz has already been observed with two CO₂ lasers [3]; here, this method is applied to detect beats between a CO₂ laser and a diode-laser from which the emitted power is less than 0.1 mW.

The Pb salt diode-laser used is mounted in its commercially available (Laser Analytics) closed-cycle refrigerator. A conventional set-up is used to select the different diode-laser modes.

Half the beam is mixed with the attenuated CO₂ laser radiation on a NaCl beam splitter and focused on a S.A.T. HgCdTe photodiode. A microwave signal up to 4.2 GHz is sent into the photodiode together with a reverse DC bias voltage of about 3 V. The microwave source power is about 120 mW but only a

few percent were present in the HgCdTe crystal which is mounted in a commercial Meric dewar. A TV receiver is used to detect the beats at a 180 MHz intermediate frequency.

The other part of the diode-laser output is transmitted through a gas cell containing 1-Torr ozone and focused on another HgCdTe detector.

The beam, before splitting, is mechanically chopped at a 425 Hz frequency. The detected signals are, after integration ($\tau = 30$ ms), fed to a two-pens recorder.

During the experiment, the monochromateur was frequency swept, synchronously with the diode-laser.

Fig. 1 exhibits frequency markers which result from mixing with the harmonics of a 4.2 GHz signal and yield an accurate frequency scale connected with the 9R₆ CO₂ laser line center. The CO₂ laser is frequency locked using the fluorescence detected dip technique [4].

Fig. 2 shows an expanded part of the ozone spectrum around the second harmonic markers i.e. 8.4 GHz.

The fourth harmonic beat (17 GHz) is detected with a 2 or 3 signal to noise ratio.

Improvements in the photodiode package are now

* This work was supported by the CETHEDC.

CO₂: 9R₆ (1069.0141 cm⁻¹)
mic. freq. = 4.21 GHz

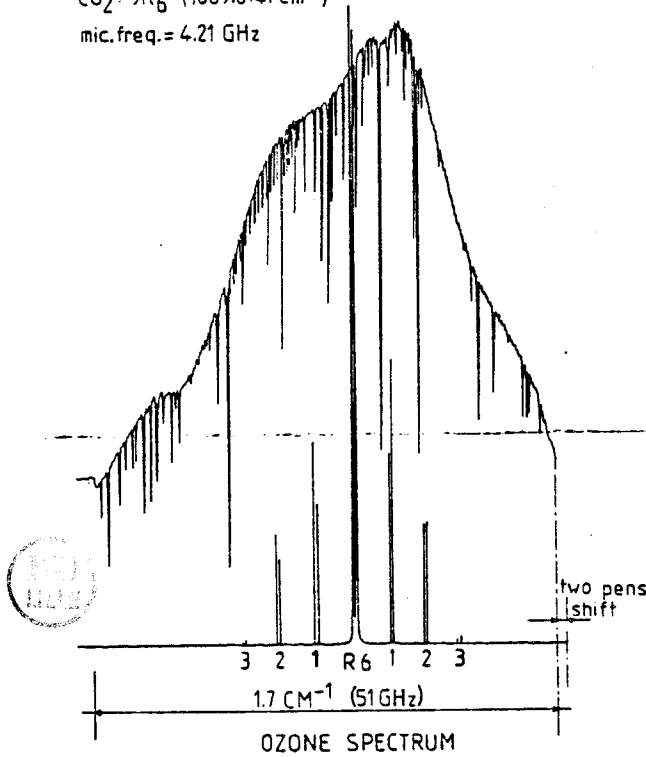


Fig. 1. The upper trace is the transmitted signal through the absorption cell as a function of frequency. The diode-laser is current tuned over a 50 GHz range. The lower trace shows the varactor mixing with the three first harmonics of a 4.2 GHz signal leading to an absolute frequency scale.

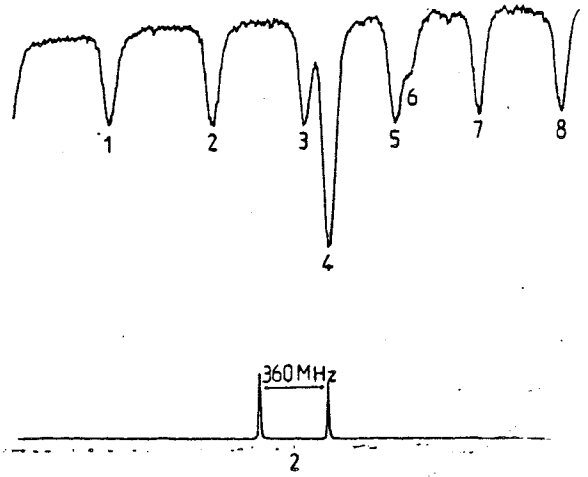


Fig. 2. Expanded part of the spectrum near the second harmonic markers. The pipes separation is 360 MHz.

being performed in order to reduce the microwave losses. With suitable microwave sources, we hope to extend the calibration up to 30 GHz laser difference frequency so as to cover the whole range between two consecutive CO₂ laser lines.

Nevertheless, this technique has already been used and the spectrum of the ν_1 band of ozone in the range 1067–1092 cm⁻¹ will be published in another paper. To calibrate this spectrum, two fixed frequency microwave signals (4.21 GHz and 1.01 GHz) have been simultaneously sent into the detector leading to a frequency markers separation smaller than 1 GHz. The accuracy is, in this case, better than 30 MHz for the

Table 1

Eight ozone lines frequencies around the second harmonic markers i.e. 8.4 GHz away from the 9R₆ CO₂ line center frequency.

Line number	Assignment*			Calculated* frequency (cm ⁻¹)	Measured frequency (cm ⁻¹)
	Upper state	Lower state	Band		
1	21 _{5,17}	21 _{6,16}	ν_1	1068.7052	1068.7050
2	20 _{5,15}	20 _{6,14}	ν_1	1068.7229	1068.7226
3	19 _{5,15}	19 _{6,14}	ν_1	1068.7390	1068.7390
4	53 _{2,51}	52 _{2,50}	ν_3	1068.7417	1068.7432
5	18 _{5,13}	18 _{6,12}	ν_1	1068.7547	1068.7552
6	—	—	—	—	1068.7573
7	17 _{5,13}	17 _{6,12}	ν_1	1068.7692	1068.7695
8	16 _{5,11}	16 _{6,10}	ν_1	1068.7835	1068.7828

* From ref. [5].

measured lines. More than 350 ozone lines are measured and assigned [5]. Table 1 gives the frequency and assignment of some absorption lines close to the second harmonic markers.

Note: Very recently this method has been extended to 36 GHz difference frequency between the diode-laser and the CO₂ laser by mean of the third harmonic of a 12.1 GHz klystron frequency and these improvements will be published in the next future.

References

- [1] J.S. Wells, F.R. Petersen and A.G. Maki, Appl. Optics 18 (1979) 3567;
J.J. Hillman, T. Kostiuk, D. Buhl, J.L. Faris, J.C. Novaco and J. Mumma, Optics Lett. 1 (1977) 81;
Appl. Optics 18 (1979) 1808.
- [2] J.P. Sattler, J.L. Worchesky, K.J. Ritter and W.J. Lafferty, Optics Lett. 5 (1980) 21.
- [3] D.L. Spears and C. Freed, Appl. Phys. Lett. 23 (1973) 445.
- [4] C. Freed and A. Javan, Appl. Phys. Lett. 17 (1970) 53;
C. Freed and R.G. O'Donnell, Metrologia 13 (1977) 151.
- [5] J.C. Depannemaecker, N. Monnanteuil and M. Lyszyk, submitted to J. Molecular Spectroscopy.

Article 16

Ethylene monitoring by differential absorption with a CO₂ waveguide laser.
(Détection de l'éthylène par absorption différentielle avec un laser à CO₂
guide d'onde).

M. KHELKHAL, F. HERLEMONT, M. LYSZYK et J. LEMAIRE
Appl.Phys. B 28, 1-7 (1982).

RESUME : Dans cet article, nous relatons une technique d'absorption différentielle utilisant un laser à CO₂ guide d'onde. La méthode repose sur la mesure de l'absorption différentielle à deux fréquences différentes d'une même raie d'émission du laser à CO₂. La sensibilité de la technique dépend fortement de la pression totale et a été estimée meilleure que quelques dizaines de ppb pour un parcours de 1 km à travers C₂H₄ dilué dans l'air à une pression totale de quelques dizaines de Torr. La simplicité et la forte sensibilité de cette technique pour des pressions totales faibles permettent de l'appliquer à la détection de gaz à haute altitude ou à un contrôle local d'un échantillon à faible pression.

Ethylene Monitoring by Differential Absorption with a CO₂ Waveguide Laser

M. Khelkhal, F. Herlemont, M. Lyszyk, and J. Lemaire

Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne, Laboratoire Associé au C.N.R.S. No. 249, Université de Lille, F-59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

Received 17 March 1982/Accepted 27 June 1982

Abstract. In this paper we report on a differential absorption technique using a CO₂ waveguide laser. The method is based on the measurement of the differential absorption between two different frequencies of the same selected CO₂ laser line. The sensitivity of the technique depends strongly on the total pressure and has been estimated to be about a few tens of ppb or better over a 1 km path length in C₂H₄ diluted with air to a total pressure of a few tens of torrs. Its relative simplicity and high sensitivity at low total pressure enable this technique to be applied to gas detection either at high altitude or to local monitoring of a low pressure sample.

PACS: 86,70L, 07.60, 42.80

Measuring differential absorption of selected CO₂ wavelengths over long paths has been known for several years as a promising technique in the ambient air pollutant analysis. The pollutants are often monitored by transmitting a laser beam with two known wavelengths over an atmospheric path and by measuring the differential absorption at these wavelengths. The laser beam has to pass over the same geometrical path and have to be emitted alternatively. Until now, the two laser wavelengths were produced by using two different lasers [1], by coupling two laser cavities with the same amplifying medium [2, 3] or by an alternative change of the laser cavity [4]. In these three cases the first frequency is chosen to fit as closely as possible to a peak of the absorption spectrum of the pollutant and the second must fall in a region corresponding to a weak absorption. Many reports deal with the use of a conventional CO₂ laser. The method we propose in this paper is based on the detection and the measurement of the absorption difference between two different emission frequencies of the same line of a CO₂ waveguide laser along a path through the gas of interest. Practical advantages can be gained with a CO₂ waveguide configuration of the laser that may allow compact construction and operation with low rf excitation voltage. Moreover this type of CO₂ laser

gives wide gain profile on many lines. As shown below, this wide tuning range is an essential feature on which the proposed method is based.

We have tested this method for the detection of diluted C₂H₄ gas in the air. This gas has been chosen to compare the results of our method with those already published and because C₂H₄ gas is present in automobile exhaust gas [5] and is a by-product of hydrocarbons industries. It is also used to control ripening rates in fruit packing houses or, on the other hand, it can be undesirable because it is produced by fruits themselves [6, 7].

Experimental Details

In order to obtain an alternating emission at two frequencies ν_1 and ν_2 on either side of the center frequency ν_L of a line a small resonator length dither was introduced. A comparison between the two laser powers at ν_1 and ν_2 was possible and this allowed the laser length to be locked to zero differential power at these two frequencies. In fact, owing to the symmetry of the laser power versus length $\nu \approx (\nu_1 + \nu_2)/2$. The two frequencies ν_1 and ν_2 belonging to a single laser emission line with center frequency ν_L were chosen to

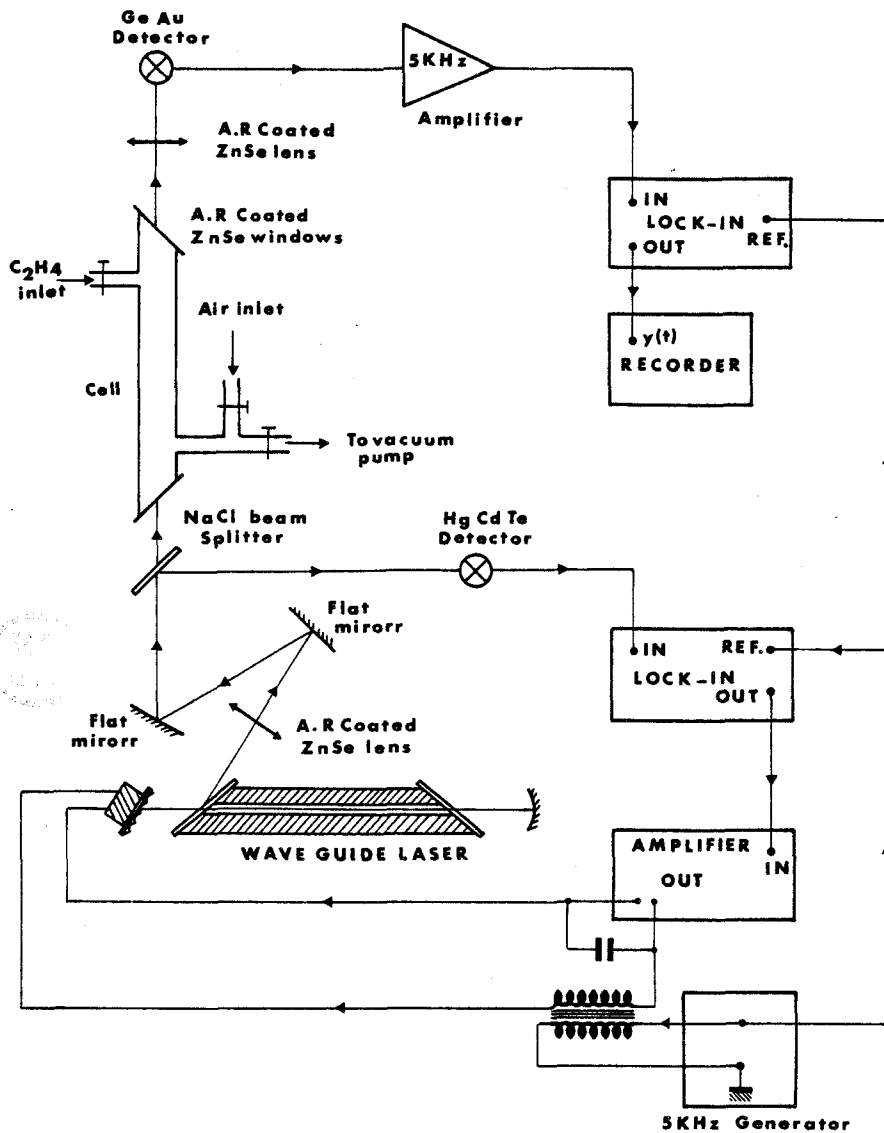


Fig. 1. Block diagram of the waveguide laser differential absorption apparatus

be the extreme points of the tuning range on this line. The laser was caused to jump alternately from one frequency ν_1 to the other ν_2 either without changing of the longitudinal mode or by changing the longitudinal mode number of the cavity by one. In the latter case, the frequency jump was obtained with only a small change in laser length. Owing to this small length dither, high frequency modulation can be achieved which is advantageous since it smears out the slow atmospheric turbulences. This modulation voltage is obtained from a 5 kHz generator, as shown in Fig. 1. It is applied to the piezoceramics through the transformer which allows to superpose this ac voltage to the dc voltage used to tune the length of the cavity around the common point of two successive modes, as shown in Fig. 2. The source was a waveguide laser with an invar structure. The line tuning was obtained by rotating a

grating by means of a system which allows the angle corresponding to each line to be located. The cavity length was 38 cm and the longitudinal modes were separated by about 400 MHz. The amplifying medium is a CO₂-He-N₂ flowing mixture. The mixture ratio was optimized to get the maximum linewidth. Between P(14) and P(28) lines in the 10 μ m region, the gain profile was large enough to have no zero power region between successive longitudinal modes of the cavity when its length was slightly swept. The output beam divergence was reduced with a ZnSe lens (Fig. 1). A thin plate of NaCl was used to divide the laser beam into two separate beams. The first falls on a HgCdTe detector and was used to tune the laser waveguide frequency as explained above. A phase sensitive detection was used to compare the signals corresponding to the two frequencies. If the laser waveguide was not

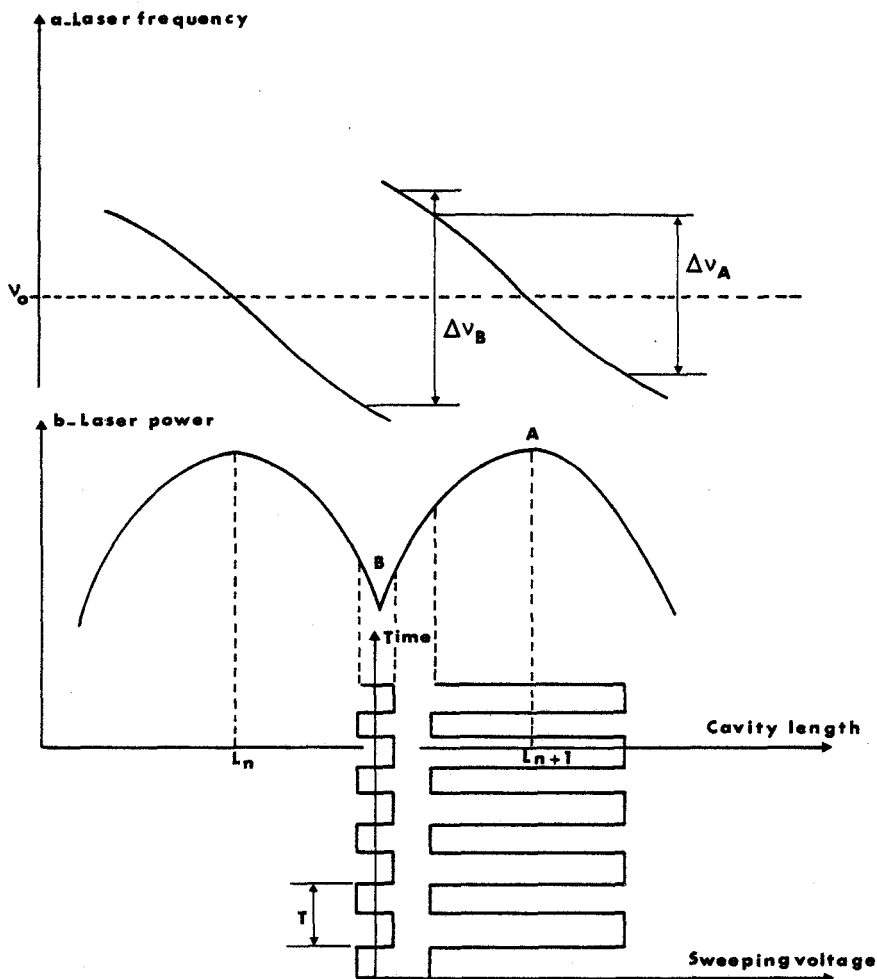


Fig. 2. (a) Laser frequency dependence with cavity length, (b) laser output power dependence with cavity length. The sweeping voltage on the two modes is also drawn

tuned to emit exactly at ν_1 and ν_2 , the difference between the detected signals produced a correction voltage. The second part of the beam passes through an inox cell containing the gas of interest. This cell was used in order to obtain the change of signal versus gas pressure and versus known concentration at atmospheric pressure. It was 120 cm long and was sealed with two ZnSe windows A.R. coated and slightly tilted. The beam was detected by a GeAu detector. After a selective amplification at 5 kHz and a phase sensitive detection, the signal was recorded versus the pressure. This pressure was varied versus the time.

Experimental Results

The experiment was performed with laser lines from the 10P(14) to the 10P(28) and with ethylene at a partial pressure of 20 Torr. The recording of the signal was made:

- either at constant partial gas pressure, adding ambient air up to atmospheric pressure,

- or at constant concentration, the gas was mixed with air at atmospheric pressure and the pressure was reduced. This allowed the zero level on the recording system to be located when the gas is entirely evacuated from the cell.

Figure 3 shows a typical recording obtained with the 10P(18) laser line. Point A is obtained with pure C_2H_4 gas at 20 Torr total pressure. The signal-to-noise ratio is several hundred. From A to B air was allowed to enter the cell and point B corresponds to atmospheric laboratory air with 20 Torr partial pressure gas. Then, from B to D the pressure was lowered from atmospheric pressure to zero and the original concentration of C_2H_4 was kept through out. A very intense signal was obtained at point C for which the total pressure was about 50 Torr. The useful signal when for working at atmospheric pressure is shown as the difference between points B and D. A very important enhancement in signal was obtained if work was performed at 50 Torr. For other laser lines, similar figures were produced. Each of the recordings shows a signal at atmospheric pressure and strong signal peaks for

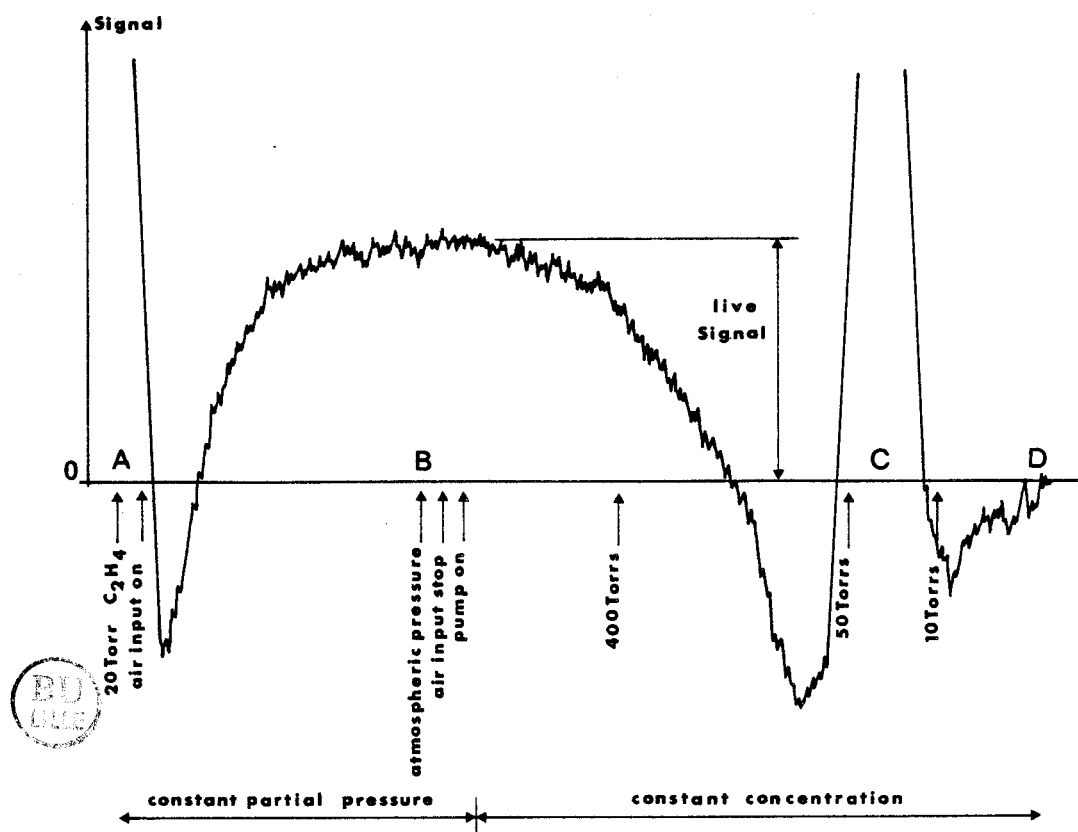


Fig. 3. Recording obtained with the 10P(18) laser line showing the absorption monitoring signal either with a constant partial pressure of 20 Torr C_2H_4 or with constant concentration of C_2H_4 . Note the strong signals in both cases for low total pressures

intermediate pressure, around 50 Torr, which may be either positive or negative. The signals for atmospheric pressure have the same polarity. This may be related to the position of laser lines that all fall on the same side of the absorption band-center of C_2H_4 and only the slope of the envelope of the unresolved vibrational bands is detected. On the other hand, in the low-pressure region absorbing linewidths are smaller and only lines close to the laser emission line contribute significantly to the signal. A wide diversity of cases is encountered depending on the number of the lines which contribute to the absorption, whether the absorbing lines are close to the laser line center, whether they are strong and whether they are on high frequency side or not.

Theoretical Investigation

In order to compare the measurements with the theory we have calculated the theoretical signal. The signal prediction requires a perfect knowledge of the absorption spectrum of ethylene which was not available but a calculation was possible using the spectrum computed by Lambeau and Fayt [8]. Owing to zero

permanent dipole no microwave work has been done. Our experimental results cannot be explained using the absorption coefficients of ethylene for every laser line center reported by Mayer et al. [9]. We must use instead the slope of the transmission of ethylene versus frequency for every laser line. For this, the approximate knowledge of linewidth at atmospheric pressure allows computed rovibrational spectra lines that may contribute to a signal to be picked out. The contribution of all these lines gives the expected theoretical signal.

The absorption lines broadening depends on the pressure. The overlapping of all the lines depends also on the pressure. We have calculated the signal corresponding to the differential absorption at two close frequencies for every laser line from the 10P(14) to 10P(28) for the ν_7 band absorption of ethylene. Between 20 Torr and 760 Torr the main broadening results from molecular collisions. The line profile was assumed to be a Lorentzian function. The form factor normalized to unity is

$$g(\nu - \nu_0) = \frac{\alpha^2}{\pi} \frac{1}{(\nu - \nu_0)^2 + \alpha^2}, \quad (1)$$

where ν_0 is the center frequency of the line, α is the half width of the line at half maximum (HWHM) and it depends on the pressure and temperature

$$\alpha = \alpha_0 \frac{P}{P_0} \left(\frac{T_0}{T} \right)^n \quad \text{with } 0 < n < 1. \quad (2)$$

P is the pressure, T is the Kelvin temperature, and α_0 is the HWHM at pressure P_0 and temperature T_0 .

The gas was mixed with ambient air and in first approximation, we can write [10]:

$$\begin{aligned} \alpha &= \alpha_a P_a + \alpha P \\ &= \alpha \left[(P_a + P) + \left(\frac{\alpha_a}{\alpha} - 1 \right) P \right], \end{aligned} \quad (3)$$

where P_a is the partial air pressure, P is the partial gas pressure, α_a is the gas half width at half maximum for air broadening, and α is the gas half width at half maximum for pure gas broadening.

If the gas partial pressure is weak, we can write

$$\alpha \simeq \alpha_a P_a. \quad (4)$$

For an absorption line centered at ν_r , the absorption coefficient is a function of frequency ν and the pressure broadened line width. When the gas partial pressure is small, the C_2H_4 line broadening is caused by the collisions with O_2 and N_2 molecules and does not depend on the C_2H_4 partial pressure. The absorption coefficient is

$$K(\nu) = \frac{S_r}{\pi} \frac{\alpha}{(\nu - \nu_r)^2 + \alpha^2}, \quad (5)$$

where S_r is the relative line strength.

The absorption of the gas is given by

$$I = I_0 \exp[-k(\nu)PL], \quad (6)$$

where I_0 is the incident beam intensity, P is the gas partial pressure, and L is the path length through the gas.

For a laser wavelength of frequency ν_L , the signal corresponding to the differential absorption is proportional to the quantity

$$d = \alpha \left(\frac{1}{(\nu_1 - \nu_r)^2 + \alpha^2} - \frac{1}{(\nu_2 - \nu_r)^2 + \alpha^2} \right) S_r, \quad (7)$$

where we consider the laser emitting alternately at ν_1 and ν_2 with $\nu_1 \simeq \nu_L + \Delta\nu$ and $\nu_2 \simeq \nu_L - \Delta\nu$.

The total signal is given by the contribution of all the absorption lines, so

$$D = \alpha \sum_r \left(\frac{1}{(\nu_L + \Delta\nu - \nu_r)^2 + \alpha^2} - \frac{1}{(\nu_L - \Delta\nu - \nu_r)^2 + \alpha^2} \right) S_r. \quad (8)$$

For a given strength the signal of one line is a function of its distance from the laser wavelength. When $\Delta\nu$ is

weak with regard to the HWHM, the signal varies as the shape of the first derivative of the form factor versus $(\nu - \nu_r)$. Two calculation methods have been compared. The first method consists in considering all the known lines in a given band, about a few cm^{-1} centered on the laser frequency. The second method consists to consider only all the absorption lines such that the corresponding signal

$$\frac{\alpha(\nu_r - \nu_L)S_r}{[(\nu_r - \nu_L)^2 + \alpha^2]^2} \quad (9)$$

is greater than or equal to a given quantity. This quantity is given by the contribution to the signal of the weakest absorption line separated from the laser line frequency by 3α . Thus all the absorption lines, in the 6α band centered at the laser line frequency, whose contribution to the signal is down by this quantity are neglected. The two methods have given the same result if the given quantity was low enough. The calculation is done with $\nu_2 - \nu_1 = 2\Delta\nu = 400$ MHz and α varying from 100 MHz to 3 GHz corresponding to the line broadening at the atmospheric pressure. In Fig. 4, we have adjusted approximatively theoretical and experimental signals for laser lines between the 10P(14) and 10P(28).

When we compare the experimental result with the theoretical result we can see that both show about the same development versus pressure, except for a zero signal offset. The dependence of the signal versus the frequency difference between the laser line and the gas absorption line increases strongly when the pressure decreases. So, we think the observed difference can be related to the disagreement between calculated spectrum and the real signal. Notice that all the laser lines give a signal at atmospheric pressure. The relative importance of the signal is not in good agreement with the theory because of the inaccurate pressure measurement, unknown spectrum and residual offset signal displacement of the stabilisation system.

Analysis of the Causes of Limitation of Sensitivity

The sensitivity in our experience is limited for several reasons.

The fluctuations of the cavity length give a large spurious signal due to the displacement of the common point of the two modes. Thus, it is necessary to have a rigid laser structure. Only slow drifts can be tolerated. Another important limitation comes from interference effects of beams in different optic elements. For instance a thin germanium plate which was not A.R. coated was used to divide the main laser beam and the absorption cell was sealed with two tilted ZnSe windows A.R. coated but for normal incidence. As a result fringes could be observed in the two ways of the

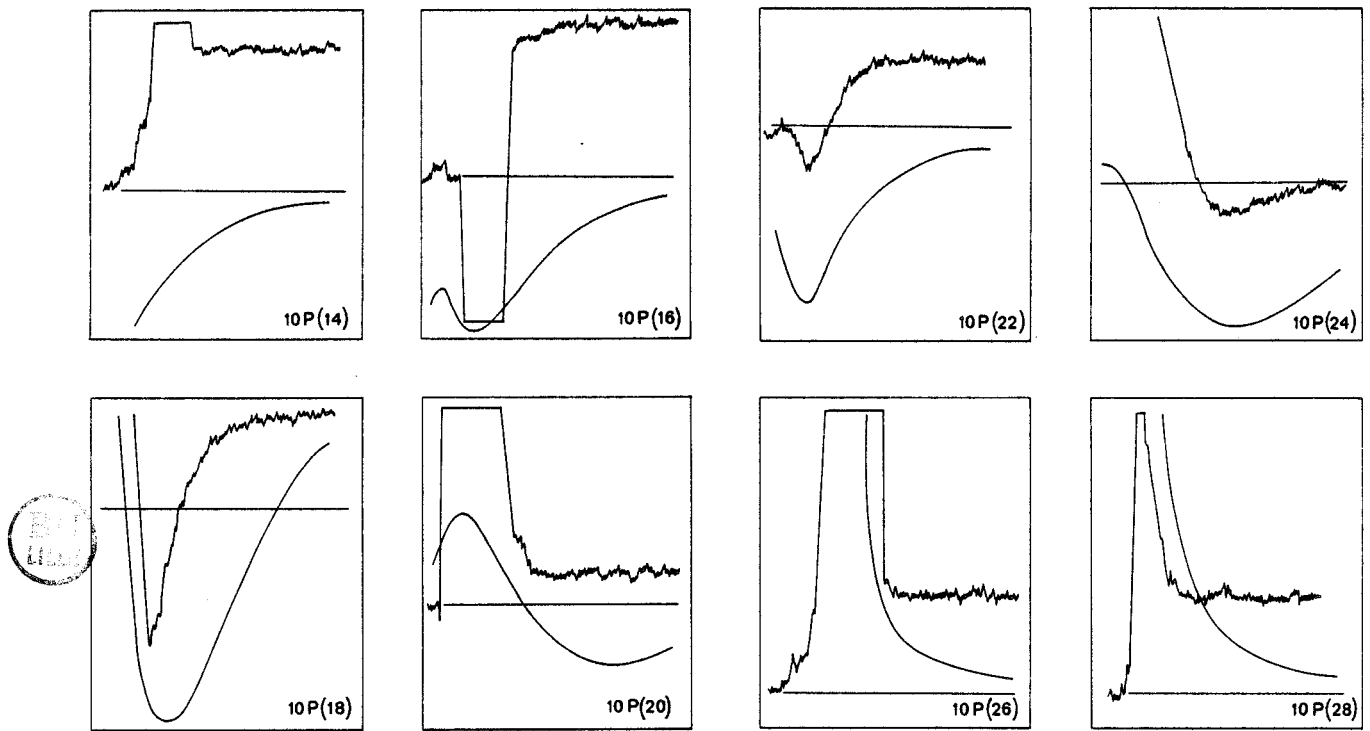


Fig. 4. Experimental and theoretical signals with constant partial pressure of C_2H_4 as the pressure is increased up to atmospheric pressure

detection system. Very slight moving of detectors gives change in the signal. Only a small piece of the fringe pattern is monitored with the 0.1 mm square sensitive area of the HgCdTe detector which was mainly used. So, every geometrical instability of the system gives spurious signals and noises. Suppression of this effects is based either on total suppression of the fringe system or on the use of a large area detector. Moreover any reflection can produce feed-back into the laser cavity and cause frequency and power instabilities. The limitation of the modulation frequency is related to the laser and ceramic hysteresis. The laser hysteresis is essentially due to the presence of non-excited hot CO_2 gas near the Brewster windows. To limit the effect of laser hysteresis, one can reduce the space between windows and discharge electrodes. The ceramic hysteresis increases with the modulation frequency. The beam fluctuations due to atmospheric turbulences are about or smaller than 100 Hz and with this respect 5 kHz for the modulation frequency should be high enough.

Now we have to consider the effect of interfering gases present with the constituent to be monitored in the ambient air. If we suppose n constituents the gas concentration is given by:

$$C = \frac{1}{(K_1 - K_2)L} \log \frac{I_2 I_{01}}{I_1 I_{02}} - \sum_{i=1}^{i=n} \frac{K_1^i - K_2^i}{K_1 - K_2} C_i, \quad (10)$$

where I_{01}, I_{02} are the incident beams intensities corresponding to the two frequencies:

I_1 and I_2 are the intensities after passing through the gas;

K_1 and K_2 are the gas absorption coefficients at the two frequencies;

K_1^i and K_2^i are the absorption coefficients of the constituents i and C_i its concentration.

In the case of the real atmosphere, we must a priori predict all the gases present with the constituent we detect. In fact, generally a major constituent is searched for and the most suitable laser line is used. When other constituents are present in amounts large enough to falsify the measurements care must be taken to choose the most appropriate laser line. Alternatively one can estimate the contribution of the interfering gas [7]. Tables similar to the one made by Mayer et al. [9] are required for every expected gas to be present. The knowledge of their absorption spectrum would allow the estimation of their contribution and thus allow it to be subtracted. Interfering gases expected to be found in our measurements are mainly CO_2 and H_2O . The CO_2 absorption lines are in coincidence with the laser wavelengths and give a small spurious signal. Effects from H_2O appears by virtue of the presence of a weak absorption line centered at 948.3 cm^{-1} . An estimation by Comera et al. [4] shows that these two effects can be neglected.

Up to now, this technique has been able of detecting one Torr of ethylene at atmospheric pressure with air over a path of 120 cm. This is the equivalent of 1200 ppb over a path length of 1 km. Note that in our experiments we used ethylene for which we have measured absorption coefficients, which we found to be four times smaller than those published elsewhere [9, 11]. So in these conditions we cannot really compare our result with any published elsewhere. This method uses the difference of transmission between two points spaced by about only 400 MHz. Therefore at atmospheric pressure it is less sensitive than one using two different laser lines (~50 GHz spacing) because the line broadening is about a few GHz and a frequency separation equal or greater than this is required. In fact, it is possible to achieved a separation as large as 1 GHz with a waveguide laser.

Conclusion

The differential absorption technique using one selected laser line and two longitudinal cavity modes we tested is, in principle, simple. The use of a CO₂ waveguide laser, tuned by a stack of piezoelectric ceramics supporting the grating allows the frequency change produced by a length dither to be in the range 5 kHz to 10 kHz. This technique can give a compact

pollutants detection apparatus which would be easily carried to polluted sites. Wavelength can be easily changed to allow rapid measurements for several constituents. This technique is advantageous essentially at low pressure. Because of its sensitivity at low total pressure it could be used for ozone detection at high altitude or for local measurements on a low pressure sample.

References

1. R. R. Menzies, M. S. Shumate: *Appl. Opt.* **15**, 2080 (1976)
2. C. Jaussaud: *Rapport C.E.A. R461* (May 1975)
3. S. O. Kanstad, A. B. Bjerkestrand, T. Lund: *J. Phys. E (Sci. Instrum.)* **10**, 998 (1977)
4. I. Comera, C. Jaussaud, A. Charpentier, J. Fouquin: Private communication
5. K. Hotta, K. Inoue, K. Washio: *Laser Equipment Development Div., Nippon Electric Co. Ltd. Kawasaki, Japan*
6. S. P. Burg, E. A. Burg: *Science* **148**, 1190 (1965)
D. J. Osborne: *Sci. Prog. Oxford* **64**, 51 (1979)
7. P. Perlmutter, S. Shrikman, M. Slatkine: *Appl. Opt.* **13**, 2267 (1979)
8. Ch. Lambeau, A. Fayt: Private communication
9. A. Mayer, J. Comera, H. Charpentier, C. Jaussaud: *Appl. Opt.* **17**, 391 (1978)
10. J. Schewchun, B. K. Garside, E. A. Ballik, C. C. Y. Kwan, M. M. Elsherbiny, G. Hogenkamp, A. Kazadjian: *Appl. Opt.* **15**, 340 (1976)
11. R. R. Patty, G. M. Russworm, W. A. McClenny, O. R. Morgan: *Appl. Opt.* **13**, 2850 (1974)

Article 17

Doppler-free two-photon infrared absorption and dispersion spectroscopy with a Fabry-Perot cell.

(Spectroscopie d'absorption et de dispersion à deux photons à effet Doppler compensé à l'aide d'une cellule Perot-Fabry)

F. HERLEMONT, M. AZIZI et J. LEMAIRE

Opt. Commun. 49, 329-334 (1984).

RESUME : La spectroscopie infrarouge de SF₆ a été réalisée avec un résonateur Pérot-Fabry contenant ce gaz éclairé par un laser à CO₂. La puissance transmise, mais aussi réfléchie, révèle des transitions étroites d'absorption à deux photons à effet Doppler compensé de la bande $0 \rightarrow 2\nu_3$ de SF₆. Le montage expérimental qui est décrit permet d'observer aisément la dispersion à deux photons à effet Doppler compensé. Etant donnée la saturabilité de l'absorbant (SF₆), les résonances du Pérot-Fabry indiquent la présence de bistabilité dispersive.

DOPPLER-FREE TWO-PHOTON ABSORPTION AND DISPERSION SPECTROSCOPY WITH A FABRY-PEROT CELL

F. HERLEMONT, M. AZIZI and J. LEMAIRE

Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne, associé au CNRS n° 249, Université de Lille I, 59655 Villeneuve d'Ascq Cédex, France

Received 18 November 1983

Infrared spectroscopy has been performed using a CO₂ laser and a Fabry-Perot resonator filled with SF₆ as absorber. Transmitted as well as reflected power displays sharp Doppler-free two-photon (DFTP) transitions of the 0-2v₃ SF₆ band. With the experimental set-up described, the DFTP dispersion can be easily observed. Owing to the saturability of the SF₆ absorber the Fabry-Perot resonances display dispersive bistability.

1. Introduction

Infrared pumping with a CO₂ laser can lead to multiphotonic excitation and even dissociation when applied to strongly absorbing gases. In order to investigate the behavior of this process, it is worthwhile getting insight into the spectrum associated with this process [1]. To this goal, two-photon spectra are of interest since they are relative to the first step of this non-linear process. Up to now, only very few experiments have dealt with Doppler-free two-photon (DFTP) spectroscopy in the infrared [2-5]. We report here observation of two-photon spectrum without Doppler broadening in the $\lambda = 10 \mu\text{m}$ infrared range with a Fabry-Perot resonator and the main behavior concerning this observation. Detailed experimental results and analysis will be published elsewhere.

The two-photon transition probability is known to depend on the square of the laser intensity; as a consequence, a high infrared power density is generally required in order to display two-photon spectra. Recently, the high intensity infrared wave available inside a CO₂ waveguide laser (up to 5 kW/cm²) has been shown to allow observation of DFTP transitions in SF₆ [3, 6] SiF₄ and CF₂Cl₂ [7]. The absorption cell was set inside the cavity of the waveguide laser and, as a consequence, strong limitations in the working of the laser were encountered during the spectroscopic investigations as, for example, occurrence of Q-switched emis-

sion, necessity of obtaining absorption bistability of the absorber-amplifier system in order to get the required sensitivity, strong hysteresis and frequency pulling of the laser frequency. All the adjustable parameters (laser gain, laser saturation intensity, gas pressure, ...) contribute simultaneously to define an overall experimental condition in such a way that the dependence of the signal on each parameter cannot be clearly deduced.

On the other hand, use of an external Fabry-Perot absorption cell allow to divide the experimental set-up into two devices (infrared source and absorption cell) than can be adjusted independently. To this respect, such a technique promises to increase the possibilities of Doppler-free multiphoton spectroscopy with a CO₂ laser.

The laser power inside the Fabry-Perot can be similar to the one available inside the waveguide laser. Furthermore, the frequency tuning of the waveguide laser can no more be limited by the presence of the absorber length which reduces the free spectral range in the case of intracavity operation. Previous D.F.T.P. spectra of SF₆ have shown the occurrence of several lines within the limited frequency tuning of a conventional CO₂ laser and for this preliminary feasibility experiment, a conventional CO₂ laser has been used.

DFTP spectroscopy has already been performed in the visible region using a F.P. resonator [8], and emphasis has been laid on the advantage of the F.P. cavity

over the retroreflection of the laser beam for D.F.T.P. spectroscopy. The fluorescence light emitted from the excited states under investigation yielded the usefull signal. This detection method suffers a strong limitation when applied to c.w. infrared pumping because of the weakness of the $5\ \mu\text{m}$ wavelength fluorescence signal [9]. We have therefore achieved the signal detection by monitoring the power transmitted or reflected from the Fabry-Perot resonator. High signal to noise has been obtained with this preliminary experimental set-up (see fig. 4) pointing out an extension of D.F.T.P. spectroscopy possibilities in the infrared range.

2. Experimental set-up

Fig. 1 shows a scheme of the experimental set-up. The infrared source is a conventional CO_2 laser delivering 1 to 3 watt in the TEM_{00} mode. This power was sufficient to allow for the observation of DFTP transitions of SF_6 with a high S/N ratio (see fig. 4).

The Fabry-Perot is made of two semi-transparent mirrors. The laser beam is introduced in the cell through a $T = 3\%$ transmittance Ge mirror and the transmitted beam can be monitored through the rear ZnSe mirror which has a $T = 1\%$ transmittance. The

curvature radii of these mirrors are 120 and 140 mm, respectively, giving an absorbing length of about 260 mm (free spectral range of the F.P. resonator about 580 MHz).

The configuration of the optical cavity is close to the concentric disposition of the two mirrors which is at the limit of the stability condition [10]. Many mode could be observed with the incoming beam. On the other hand, this configuration leads to a moderate power density at the surface of the semi-transparent mirrors and avoids degradation of their coatings. A set of two lenses was used to match the incoming beam parameters with the modes of the F.P. resonator. An optical isolator made by a polarizer associated with a quarter wave plate was inserted between the laser and the absorption cell to suppress the effect of the power reflected from the F.P. resonator. As a result, the infrared radiation in the cell was circularly polarized. The beam diameter takes values between 0.3 mm and 6 mm in the F.P. cell. In order to monitor the power reflected from the F.P. resonator, an uncoated NaCl window tilted to a 45° angle was inserted on the incoming beam.

The I.R. power density has been calculated to be higher than $100\ \text{kW}/\text{cm}^2$ as the waist of the F.P. cavity mode.

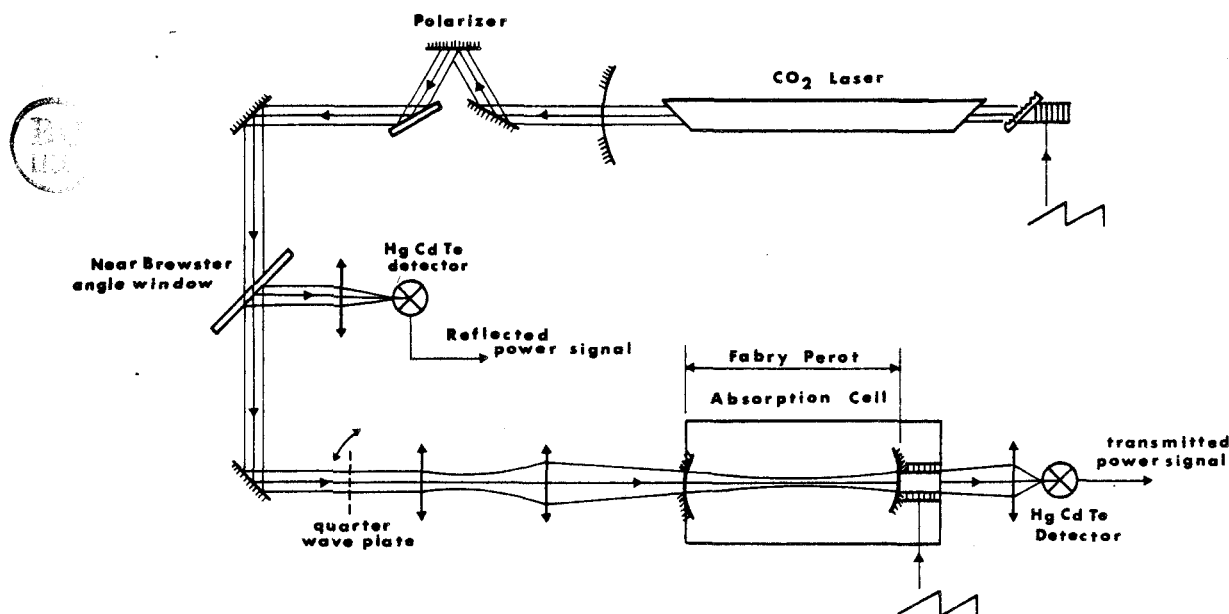


Fig. 1. Experimental set-up for Doppler-free two-photon spectroscopy with a CO_2 laser and an external Fabry-Perot interferometer.

3. Experimental results

Fig. 2 shows a spectrum of SF₆ obtained by detection of the laser power transmitted through the cell. The frequency of the conventional CO₂ laser was swept over a part of its 70 MHz free spectral range. A dither frequency modulation of 2.5 kHz frequency was applied to the laser beam and signals from the HgCdTe detectors were processed with a 5 kHz selective amplification followed by a phase sensitive detection. When a small frequency dither amplitude is applied, D.F.T.P. signal looks like the second derivative of the original lineshapes. D.F.T.P. signals have been checked to correspond to decreases in intensity of the transmitted laser beam.

The observed half intensity resonance width of the empty Fabry-Perot is 7.5 MHz. This F.P. resonance is one order of magnitude narrower than the laser frequency tuning. Therefore, in order to keep the F.P. on resonance during the laser frequency sweep, the rear mirror was mounted on a PZT which was driven synchronously to the laser length. Such a control of the F.P. length allows to stay at the top of the F.P. resonance during the laser frequency sweep when the cell is empty.

When SF₆ is introduced in the cell, the F.P. resonance frequency depends on the refractive index of

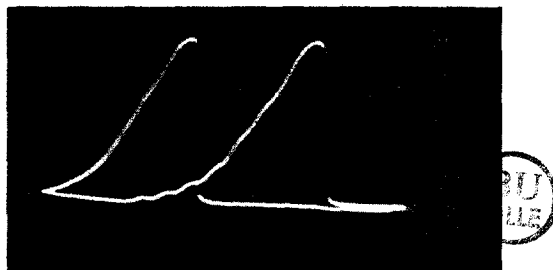


Fig. 3. Resonance shape (transmitted power versus frequency) of the Fabry-Perot cavity filled with SF₆ as saturable absorber. In order to display the resonance shape the laser frequency was swept while the Fabry-Perot length was kept fixed. Optical dispersive bistability is clearly observed. Laser line 10P16.

this gas. For a 10–20 mTorr pressure, the dispersion associated to the saturated resonances was detected. This nonlinear part of the refractive index mistunes the F.P. resonance and leads to the detection of the lamb dips with dispersion shapes as shown on the record (fig. 2). It allows an easy way to monitor the saturation resonances and provides a rough frequency calibration of the DFTP spectrum.

For a 50–80 mTorr SF₆ pressure, dispersive bistability was observed. Fig. 3 shows the F.P. resonance as observed by increasing and decreasing the laser frequency over the 10P(16) laser emission while the F.P.

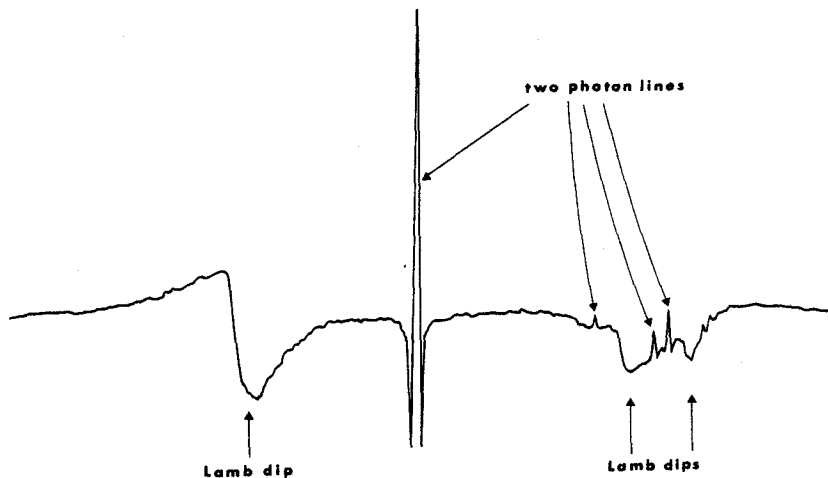


Fig. 2. Doppler-free spectrum of SF₆ obtained with the 10P16 laser line. During the recording, the Fabry-Perot length (and the laser frequency were swept simultaneously) in order to stay at the top of the F.P. resonance during the frequency sweep. Laser power: 1.8 W. SF₆ pressure: 25 mTorr.

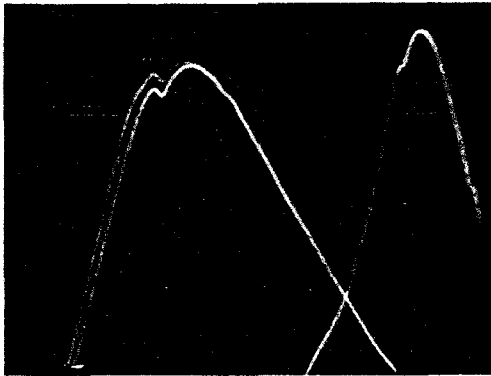


Fig. 4. Doppler-free two-photon absorption at the top of the resonance curve as observed at the output of the HgCdTe detector without signal averaging. The I.R. beam transmitted through the Fabry-Perot resonator was used. Laser line 10P16. Absorber: SF₆.

length was fixed. There is no overlap due to hysteresis. The asymmetry and discontinuous response of the F.P. filled with 50 mTorr of SF₆ is typical of the occurrence of dispersive optical bistability. It is known to occur with F.P. resonators filled with a saturable absorber [11] and originates from the dependence of the refractive index with the power density. We observed it mainly in the vicinity of the Lamb dip location.

The observation reported here in the $\lambda = 10 \mu\text{m}$ infrared region is very similar to the one reported in the visible using the saturation of the D₁ line of atomic sodium [12].

The resonance curve of the F.P. is shown on fig. 4. The F.P. length was fixed while the laser frequency was tuned over the 10P16 emission line. D.F.T.P. absorption as seen at the top of the signal curve was observed at the output of the HgCdTe detector without signal averaging. It illustrates the high signal to noise ratio that can be achieved on D.F.T.P. transitions with the F.P. spectrometer.

A part of the spectrum obtained with the 10P20 emission line is shown on fig. 5. The upper trace (A) is given by the reflected beam and the lower trace is obtained with the transmitted beam if detection was used. Opposite phase of the two records is clearly observed whereas the phase tuning of the phase sensitive detection was the same. During the experiment, care was taken to monitor only the central part of the IR beams with the HgCdTe detectors. A lateral transla-

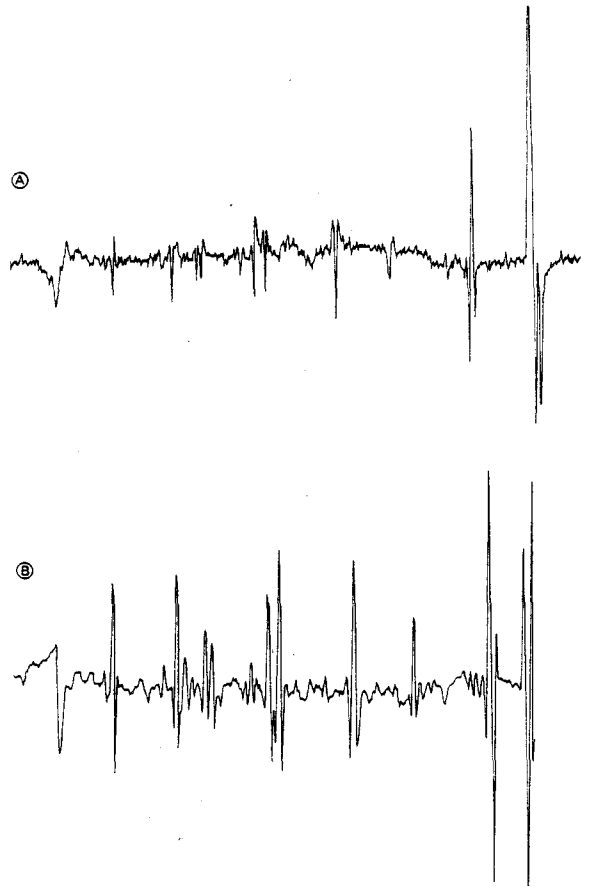


Fig. 5. High resolution spectrum of SF₆ obtained with the 10P20 laser emission. The F.P. length and the laser frequency are swept simultaneously in order to stay at the top of the F.P. resonance. Signal detection is achieved on the reflected beam or trace A and on the transmitted beam for trace B.

tion of the detector leads to the monitoring of higher order modes of the F.P. cavity which are excited by imperfect matching of the incoming beam and therefore to various changes in signal shapes. Both the reflected and transmitted beams are shown to provide a monitoring of the Doppler-free absorption inside the F.P.

The reflected power becomes close to zero when the F.P. is tuned into resonance, therefore the signal detection using the reflected beam is very attractive since it can be achieved with an almost zero background infrared level (while keeping a maximum infrared power in the F.P. resonator).

The dispersion associated with the D.F.T.P. transi-

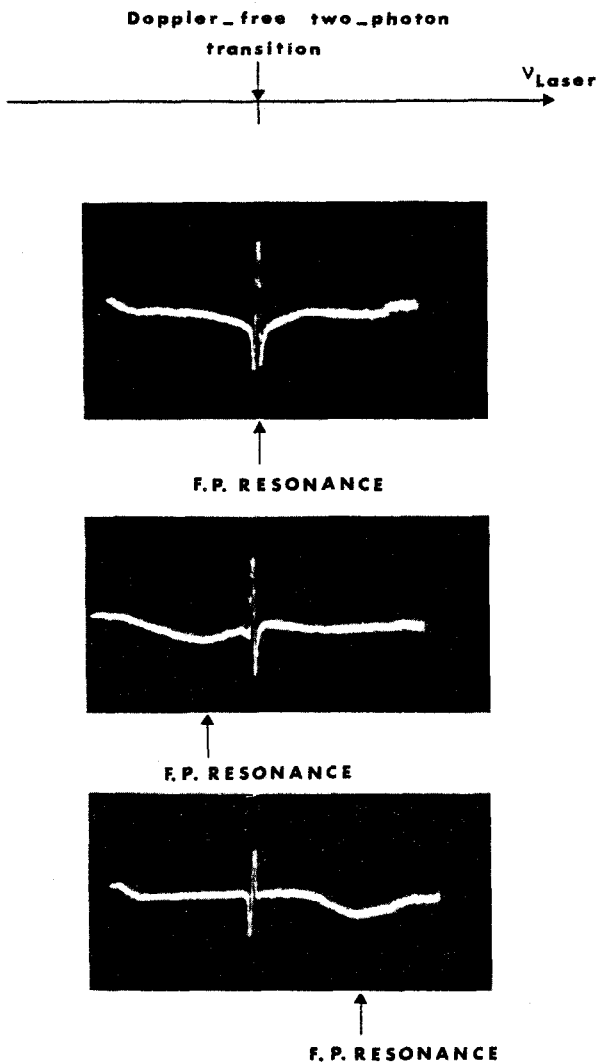


Fig. 6. Dependence of the two-photon signal on the F.P. resonance frequency. The laser frequency is swept while the F.P. length is kept fixed. Trace (a): the F.P. resonance is centered on the D.F.T.P. transition and only absorption is monitored. Trace (b) and (c): the F.P. resonance is detuned from the D.F.T.P. transition and dispersion is observed. Trace (c): only unsaturated dispersion of the T.P. transition contributes to the D.F.T.P. signal.

tion may also be easily observed with the experimental set-up described: using the slope of the F.P. resonance side, the D.F.T.P. dispersion is converted into power change. Fig. 6 illustrates the effect of the detuning of the F.P. resonance from the two-photon transition. The laser frequency was swept while the F.P.

length was kept fixed. Trace (a) was obtained when the F.P. was at exact resonance on the D.F.T.P. transition. A symmetrical lineshape is observed that results from the absorption term. Trace (b) [or (c)] is observed when the F.P. resonance frequency is decreased [or increased] from the value of trace (a). The D.F.T.P. line appears with an asymmetrical lineshape with reverse sign between case (b) and case (c). This is a direct consequence of the D.F.T.P. dispersion term which is discriminated by the slope of the F.P. resonance wings. In trace (c), only dispersion contributes to the observed signal.

Use of the slope of a F.P. resonance side to discriminate the D.F.T.P. induced dispersion is shown to provide an easy way to study D.F.T.P. dispersion specially when the F.P. resonance width is wider than the D.F.T.P. signal. This method is more simple than the one reported by Giacobino et al. [13] but may suffer difficulties since it generally combines both the absorption and dispersion terms (fig. 6b). These two terms are easily shared with the more sophisticated method of heterodyne modulation detection [14] since they result in that case in 90° out of phase signals. Nevertheless separate contributions of absorption and dispersion terms should be attainable using a fitting of D.F.T.P. signal taking in account the analytical expression of D.F.T.P. susceptibilities [15].

4. Conclusion

We have demonstrated the possibility of performing infrared D.F.T.P. absorption and dispersion spectroscopy with a F.P. cell filled with the absorbing gas. The first observations we report here make use of a conventional CO_2 laser as the source. Signals are easily observed with input power well below the Watt level. Such a power would be easily obtained from a waveguide CO_2 laser which would also allow a much more extended frequency (factor of 10).

With a power density higher than one hundred kW/cm^2 in the absorbing cell, we expect to increase the availability of Doppler-free multiphoton spectroscopy on different molecules known already to allow multiphotonic pumping experiments.

References

- [1] W. Fuss and K.L. Kompa, *Prog. Quant. Electr.*, Vol. 7 (Pergamon Press Ltd, 1981) p. 117;
C.W. Patterson, B.J. Krohn and A.S. Pine, *Optics Lett.* 6 (1981) 39;
S.S. Alimpiev, N.V. Karlov, S.M. Nikiforov, A.M. Prokhorov, B.G. Sartakov, E.M. Khokhlov and A.L. Shtarkov, *Optics Comm.* 31 (1979) 309.
- [2] W.K. Bischel, P.J. Kelly and C.K. Rhodes, *Phys. Rev.* A13 (1976) 1817, 1829.
- [3] F. Herlemont, M. Lyszyk and J. Lemaire, *Appl. Phys.* 24 (1981) 369.
- [4] R. Guccione-Gush, H.P. Gush, R. Schieder, K. Yamada and G. Winnewisser, *Phys. Rev.* A23 (1981) 2740.
- [5] P. Minguzzi, S. Profeti, M. Tonelli and A. Diliato, *Optics Comm.* 42 (1982) 237.
- [6] C.W. Patterson, F. Herlemont and J. Lemaire, to be published.
- [7] F. Herlemont, unpublished.
- [8] E. Giacobino, F. Biraben., G. Grynberg and B. Cagnac, *J. de Physique* 38 (1977) 623;
For a review, see E. Giacobino and B. Cagnac, *Progress in optics XVII*, ed. F. Wolf (North Holland, 1980) p. 85.
- [9] F. Herlemont, J. Fleury and J. Lemaire, *Optics Comm.* 37 (1981) 403.
- [10] H. Kogelnik and T. Li, *IEEE* 54 (1966) 1312.
- [11] E. Abraham and S.D. Smith *Rep. Prog. Phys.* 45 (1982) 815;
H.M. Gibbs and S.L. Mc Call, *Optics news* (summer 1979) p. 6.
- [12] W.J. Sandle and A. Gallagher, *Phys. Rev.* A24 (1981) 2017.
- [13] E. Giacobino, M. Devaud, F. Biraben and G. Grynberg, *Phys. Rev. Lett.* 45 (1980) 434.
- [14] D. Bloch, M. Ducloy and E. Giacobino, *J. Phys.* B14 (1981) L819.
- [15] B. Macke and J. Legrand, *Optics Comm.* 32 (1980) 174;
G. Grynberg, M. Devaud, C. Flytzanis and B. Cagnac, *J. de Physique* 41 (1980) 931.

Article 18

Two-photon Doppler-free spectroscopy of the $2\nu_3$ band of SF_6 .
(Spectroscopie à deux photons à effet Doppler compensé de la bande $2\nu_3$ de SF_6).
C.W. PATTERSON, F. HERLEMONT, M. AZIZI et J. LEMAIRE
J.Mol.Spectrosc. 108, 31-41 (1984).

RESUME : Nous donnons l'identification de la plupart des transitions à deux photons à effet Doppler compensé de SF_6 près des raies d'émission 10P(14)-10P(20) du laser à CO_2 guide d'onde. On en déduit les constantes rovibrationnelles et anharmoniques de cette bande ainsi que des constantes de l'état fondamental obtenues à partir de l'observation de transitions "interdites".

Doppler-Free Two-Photon Spectroscopy of the $2\nu_3$ Band of SF₆

C. W. PATTERSON

Theoretical Division, Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, New Mexico 87545

AND

F. HERLEMONT, M. AZIZI, J. LEMAIRE

*Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne, Université de Lille I,
F-59655 Villeneuve D'Ascq Cedex, France*

The assignments of most of the observed Doppler-free two-photon spectra of the $2\nu_3$ band of SF₆ near the $P(14)$ - $P(20)$ lines of a 10- μm CO₂ waveguide laser are reported. The rovibrational and anharmonic constants for this band were obtained, along with ground state constants determined from observed "forbidden" transitions. © 1984 Academic Press, Inc.

Since the discovery of multiple-photon dissociation of SF₆ using high-power CO₂ lasers, there have been numerous spectroscopic investigations to determine the pathway to dissociation (1-4). The early stages of absorption depend critically on the rotational and vibrational sublevels of the first few ν_3 overtones of SF₆. Recent high-resolution work on the ν_3 fundamental (5, 6) and the $3\nu_3$ overtone (7, 8) have led to the determination of the rovibrational constants, including the anharmonicity constants, to a high degree of accuracy. From these constants, the spectra of other SF₆ ν_3 overtones can be accurately predicted (9). Indeed, one such prediction is that the two-photon Q branch of $2\nu_3$ pumped by the CO₂ $P(20)$ line is the most favorable path for the multiple-photon dissociation of SF₆ (10). In this paper we shall see direct evidence for such two-photon transitions.

There have been no detailed survey spectra of the $2\nu_3$ band of SF₆ due to its low polarizability and correspondingly weak Raman spectrum. The $2\nu_3$ state can be attained via double-resonance experiments (11) or direct Doppler-free two-photon (DFTP) transitions (12). The accuracy of the predicted $2\nu_3$ spectrum enabled assignments of some 24 lines observed in the ir-ir ($2\nu_3 \leftarrow \nu_3$, $\nu_3 \leftarrow 0$) double-resonance experiments of Moulton *et al.* (11, 13). Unfortunately, the sampling of the $2\nu_3$ spectrum was too small to further refine all the important spectroscopic constants.

In this paper we report assignments for the high-resolution Doppler-free two-photon transitions to $2\nu_3$ of SF₆ near the $P(14)$ - $P(20)$ lines of a CO₂ waveguide laser. Although most of the data are new, the two-photon transition frequencies near the $P(16)$ lines of CO₂ were reported previously (12). Assignments are made for 77 two-photon transitions to both the $l = 0$ and $l = 2$ vibrational angular momentum levels of the $2\nu_3$ band, allowing for very accurate determination of the

quartic anharmonicity constants along with 10 other rovibrational constants. The assignment of eight "forbidden" transitions arising from different ground state rotational sublevels to common rotational sublevels of $2\nu_3$ allows us to accurately determine the ground state tensor constant D_1^0 .

EXPERIMENTAL DETAILS

The schematic of the CO_2 waveguide laser with the SF_6 cell is shown in Fig. 1. The absorber cell is set inside the optical laser cavity so that the gas is subjected to the two counterpropagating waves (a and b). Simultaneous conditions are achieved for saturation spectroscopy and Doppler-free two-photon spectroscopy but either of the spectra can be detected separately. The high laser intensity together with second or third harmonic detection made the observation of two-photon transition stand out above the inverted Lamb dip signals which are broadened. A two-photon transition is represented in Fig. 1. It occurs via a virtual level detuned by Δ from an accessible rovibrational level of ν_3 . Since the two waves a and b excite opposite velocity components of a molecule, the first-order Doppler shifts for the two-photon transition are fully cancelled for all velocity components of the molecule along the beam axis.

CO_2 line selection is accomplished by a grating. Fine frequency tuning is achieved by adjusting the laser cavity length. For each emission line the frequency tuning is limited to the 340-MHz free spectral range of the cavity, which is doubled for the frequency range of two-photon transitions to possible $2\nu_3$ levels. To measure the various two-photon resonances, the laser was frequency locked to the DFTP lines using third harmonic detection. The laser was then heterodyned with a conventional CO_2 laser locked to a 4.3- μm fluorescence-detected Lamb dip of CO_2 . The beating frequency was detected with a HgCdTe detector.

The pressure of the SF_6 was a few milli Torr, so that line widths as low as 50 kHz

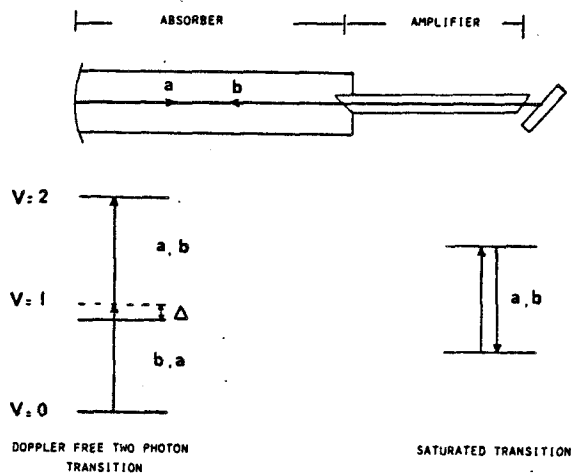


FIG. 1. Scheme of the waveguide laser with the intracavity absorber. A Doppler-free two-photon transition to the $2\nu_3$ band of SF_6 results from simultaneous absorption of one photon of each a and b wave. The laser frequency is detuned by Δ from an allowed rotation-vibrational transition to the ν_3 band.

have been observed. Line frequencies were measured to 0.01 MHz in some cases but, up to now, occurrence of the expected optical power shifts have not been experimentally checked. For further details of the experiment we refer the reader to previous investigations (12, 14).

A laser intensity of several kW/cm² is available inside the laser cavity. Although it is far from values of typical multiphoton-excitation experiments (1-100 MW/cm²), it can still induce two-photon transitions which are the first-order step of this nonlinear process. In order to monitor the two-photon absorption, high-sensitivity detection is required. We used the nonlinear response of the absorber amplifier optical system formed by the SF₆ absorber inside the waveguide laser so that DFTP line monitoring was almost always performed under highly nonlinear conditions. As a result, line intensities were strongly dependent on the adjustment of the experimental parameters. Generally only rough relative intensities can be obtained for standard detection conditions. A puzzling example of the difficulties in the assessment of relative line intensities is shown in Fig. 2, where we report two records

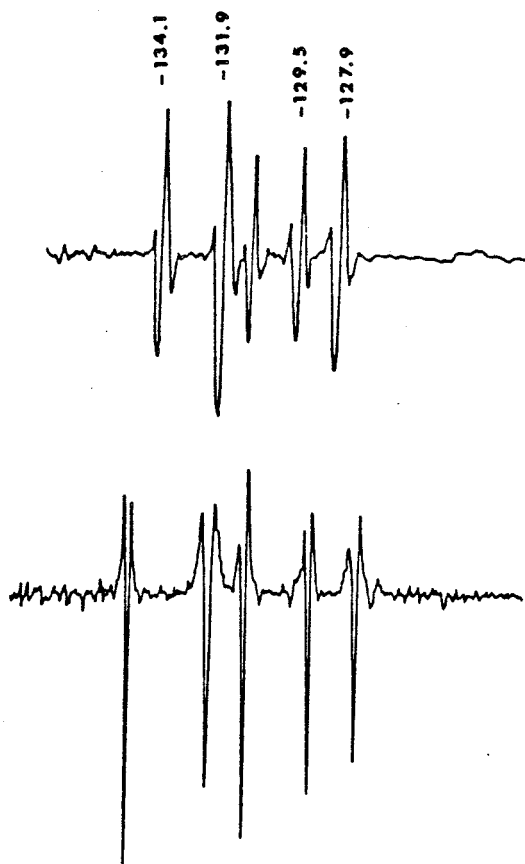


FIG. 2. Doppler-free two-photon transitions of SF₆ observed with the 10P14 CO₂ emission line. The two records show the same lines under different experimental conditions. Inversion of the relative apparent strength of the lines illustrates the difficulties encountered in line intensity assessment. Detuning of the laser from the CO₂ line center is given in megahertz.

TABLE I

Observed and Calculated Two-Photon Transition Frequencies for SF₆ near CO₂ Lines

^{2v₃} transition	ν_{exp} (MHz)	ν_{calc} (MHz)	$\Delta\nu$ (MHz)	I.F.	^{v₃} transition	Δ (GHz)
P(14) CO ₂ Line 28,464,673.74 MHz*						
S(49) F ₂ (9)	- 93.9	- 94.30	0.40	0.98	R(49)	-28.6
S(48) F ₁ (1)	- 79.72	- 79.22	-0.50	0.98	R(48)	-27.8
S(48) E (0)*	- 77.06	- 76.52	-0.54	0.98	R(48)	-27.8
S(48) F ₂ (1)	- 74.38	- 73.86	-0.52	0.98	R(48)	-27.8
S(49) E (6)*	- 71.88	- 72.41	0.53	0.98	R(49)	-28.6
S(49) F ₁ (10)	- 51.48	- 53.07	1.59	0.98	R(49)	-28.5
S(50) F ₁ (3)	120.4	119.05	1.35	0.98	R(50)	-29.2
P(16) CO ₂ Line 28,412,589.75 MHz						
Q(21) F ₁ (5)*	-171.7	-171.52	-0.18	0.79	Q(21)	- 5.1
Q(29) E (4)*	-162.42	-161.86	-0.56	0.88	Q(29)	- 3.1
R(47) F ₂ (7)	-159.62	-159.76	0.14	0.92	Q(47)	- 0.3
Q(24) F ₂ (0)*	-154.49	-154.52	0.03	0.82	Q(24)	- 4.4
R(48) E (2)*	-152.47	-151.87	-0.60	0.94	Q(48)	- 0.3
Q(27) F ₁ (6)*	-148.93	-148.90	-0.03	0.86	Q(27)	- 3.7
Q(14) F ₁ (0)*	-144.1	-144.07	-0.03	0.64	Q(14)	- 6.3
Q(30) A ₁ (0)*	-142.0	-141.14	-0.86	0.89	Q(30)	- 2.8
R(25) F ₂ (0)*	-131.8	-131.84	0.04	0.47	Q(25)	- 8.2
R(25) F ₁ (0)*	-131.51	-131.50	-0.01	0.47	Q(25)	- 8.2
Q(28) E (0)*	-127.27	-127.12	-0.15	0.87	Q(28)	- 3.4
Q(29) F ₁ (7)*	-103.51	-103.09	-0.42	0.88	Q(29)	- 3.1
Q(44) F ₁ (5)	- 81.09	- 80.93	-0.16	0.89	Q(44)	- 1.9
Q(26) E (0)*	- 78.45	- 78.71	0.26	0.85	Q(26)	- 3.9
Q(25) E (3)*	- 74.41	- 74.75	0.34	0.84	Q(25)	- 4.1
Q(18) F ₂ (0)*	- 60.81	- 60.23	-0.58	0.75	Q(18)	- 5.6
Q(27) F ₂ (6)*	- 52.00	- 52.23	0.23	0.86	Q(27)	- 3.6
Q(28) F ₂ (0)*	- 50.58	- 50.60	0.02	0.87	Q(28)	- 3.3
Q(22) E (0)*	- 50.48	- 50.38	-0.10	0.81	Q(22)	- 4.8
Q(23) E (3)*	- 38.42	- 38.65	0.23	0.82	Q(23)	- 4.6
R(46) A ₂ (1)*	- 33.63	- 34.32	0.69	0.92	Q(46)	- 0.8
Q(24) F ₁ (0)*	27.92	27.48	0.44	0.83	Q(24)	- 4.3
R(36) F ₁ (4)*	32.44	32.53	-0.09	0.24	Q(36)	- 3.9
Q(26) F ₂ (0)*	32.75	32.23	0.52	0.86	Q(26)	- 3.8
R(36) F ₂ (5)*	35.58	35.68	-0.10	0.24	Q(36)	- 3.9
Q(27) A ₂ (2)*	37.99	37.60	0.39	0.87	Q(27)	- 3.5
Q(19) E (2)*	49.45	49.85	-0.40	0.77	Q(19)	- 5.3
Q(20) E (0)*	70.47	70.63	-0.16	0.79	Q(20)	- 5.1
Q(25) F ₁ (6)*	72.94	72.37	0.57	0.85	Q(25)	- 4.0
R(44) F ₂ (5)	80.87	81.23	-0.36	0.89	Q(44)	- 1.8
Q(21) F ₂ (4)*	142.29	142.19	0.10	0.81	Q(21)	- 4.8
Q(23) F ₁ (5)*	153.10	152.66	0.44	0.83	Q(23)	- 4.4
P(18) CO ₂ Line 28,359,773.83 MHz						
O(24) E (2)*	-130.6	-130.47	-0.13	0.87	P(24)	-16.7
O(24) F ₂ (4)*	-126.0	-126.06	0.06	0.87	P(24)	-16.7
O(24) A ₂ (1)*	-117.1	-117.11	0.01	0.87	P(24)	-16.7
P(20) CO ₂ Line 28,306,224.91 MHz						
Q(43) A ₂ (0)*						
F ₂ (1)						
E (0)	-147.9	-147.77	-0.13	0.91	P(43)	-29.6
Q(49) A ₂ (3)*	-135.4	-134.38	-1.02	0.19	P(49)	-22.7
Q(49) F ₂ (10)	-131.7	-130.51	-1.19	0.92	P(49)	-22.7
Q(49) F ₁ (11)	-127.2	-126.07	-1.13	0.94	P(49)	-22.7
Q(49) A ₁ (3)	-122	-120.67	-1.33	0.98	P(49)	-22.7
Q(49) F ₁ (10)-F ₁ (7)	- 67	- 66.20	-0.80	0.08	P(49)	-22.1
Q(44) A ₁ (3)*						
E (7)						
F ₁ (10)	- 63.5	- 63.60	0.10	0.96	P(44)	-26.3

*Line used in fit.
 *Line frequencies from Ref. (16).

TABLE I—Continued

2ν ₃ transition	ν _{exp} (MHz)	ν _{calc} (MHz)	Δν (MHz)	I.P.	ν ₃ transition	Δ (GHz)
Q(49) E (6)**E(4)	- 58.7	- 57.93	-0.77	0.10	P(49)	-22.1
Q(49) F ₁ (10)	- 54.1	- 53.50	-0.60	0.82	P(49)	-22.1
Q(49) E (6)**E(5)	- 51.2	- 50.36	-0.84	0.13	P(49)	-22.1
Q(49) E (6)*	- 45.6	- 45.05	-0.56	0.76	P(49)	-22.0
Q(50) F ₂ (5)	- 37.7	- 37.35	-0.35	0.88	P(50)	-18.8
Q(50) F ₁ (5)	- 36.8	- 36.51	-0.29	0.86	P(50)	-18.8
Q(52) E (5)						
F ₂ (8)						
A ₂ (2)*	- 19.2	- 18.69	-0.51	0.92	P(52)	-13.0
Q(49) F ₂ (9)	- 16.8	- 16.63	-0.17	0.85	P(49)	-22.0
Q(53) E (2)						
F ₁ (4)						
A ₁ (1)*	-14.7	- 14.08	-0.62	0.90	P(53)	-10.0
Q(51) E (3)	39.9	39.69	0.21	0.93	P(51)	-15.7
F ₁ (5)	39.9	39.72	0.18	0.93	P(51)	-15.7
A ₁ (1)*	39.9	39.77	0.13	0.93	P(51)	-15.7
Q(54) E (6)						
F ₂ (10)						
A ₂ (3)*	60.2	59.66	0.54	0.86	P(54)	- 6.8
Q(49) A ₂ (2)**A ₂ (1)	61.3	60.99	0.31	0.03	P(49)	-21.3
Q(49) E (5)*	66.9	66.49	0.41	0.76	P(49)	-21.5
Q(49) F ₂ (8)**F ₂ (7)	67.3	66.91	0.39	0.20	P(49)	-21.5
Q(49) F ₂ (8)	70.5	70.20	0.30	0.63	P(49)	-21.5
Q(49) E (5)**E (6)	72.0	71.81	0.19	0.18	P(49)	-21.5
Q(49) A ₂ (2)*	75.1	74.72	0.38	0.88	P(49)	-21.3
Q(49) F ₂ (8)**F ₂ (9)	76.2	75.83	0.37	0.10	P(49)	-21.5
Q(49) A ₂ (2)**A ₂ (3)	89.5	89.40	0.10	0.08	P(49)	-21.2
Q(48) A ₁ (0)*	130.7	130.50	0.20	0.99	P(48)	-25.0
Q(48) F ₁ (0)	131.2	130.90	0.30	0.99	P(48)	-25.0
Q(48) F ₂ (0)	131.7	131.30	0.40	0.99	P(48)	-25.0
Q(48) A ₂ (0)*	132.4	131.70	0.70	0.99	P(48)	-25.0
Q(39) F ₁ (3)*	147.1	147.25	-0.15	0.60	P(39)	-40.2
Q(39) F ₂ (3)*	150.7	150.78	-0.08	0.60	P(39)	-40.2
Q(50) E (4)	154.0	154.20	-0.20	0.91	P(50)	-18.3
F ₂ (6)	154.0	154.35	-0.35	0.92	P(50)	-18.3
A ₂ (1)*	154.0	154.67	-0.67	0.94	P(50)	-18.3
Q(49) F ₂ (7)	175.15	174.80	0.35	0.66	P(49)	-21.1
Q(49) F ₁ (8)	175.4	175.05	0.35	0.78	P(49)	-21.0

covering the same frequency range achieved with several days time separation for which the relative intensities of DFTP lines are inverted.

RESULTS AND DISCUSSION

In order to assign the observed two-photon spectra, we use the same Hecht Hamiltonian (15) that was used for the 3ν₃ band of SF₆:

$$H_2 = (2\nu_3)I + G_{33}I_3^2 + T_{33}(120)^{1/2}T^{404} + B_2J^2 - 2(B\zeta_3)^2(J \cdot I_3) - D_sJ^4 \\ + Z_{35}S^{1/2}T^{220} + F_{35}J^2(J \cdot I_3) + (120)^{1/2}(Z_{31}T^{224} + D_tT^{044} + F_{31}T^{134}) \quad (1)$$

where

$$(2\nu_3) \cong 2\omega_3^0 + 4X_{33}, \quad (2)$$

$$B_2 \cong B_0 + 2Y_3 \quad (3)$$

and

$$(B\zeta_3)^2 \cong (B\zeta_3)^0 - 2M_{333}. \quad (4)$$

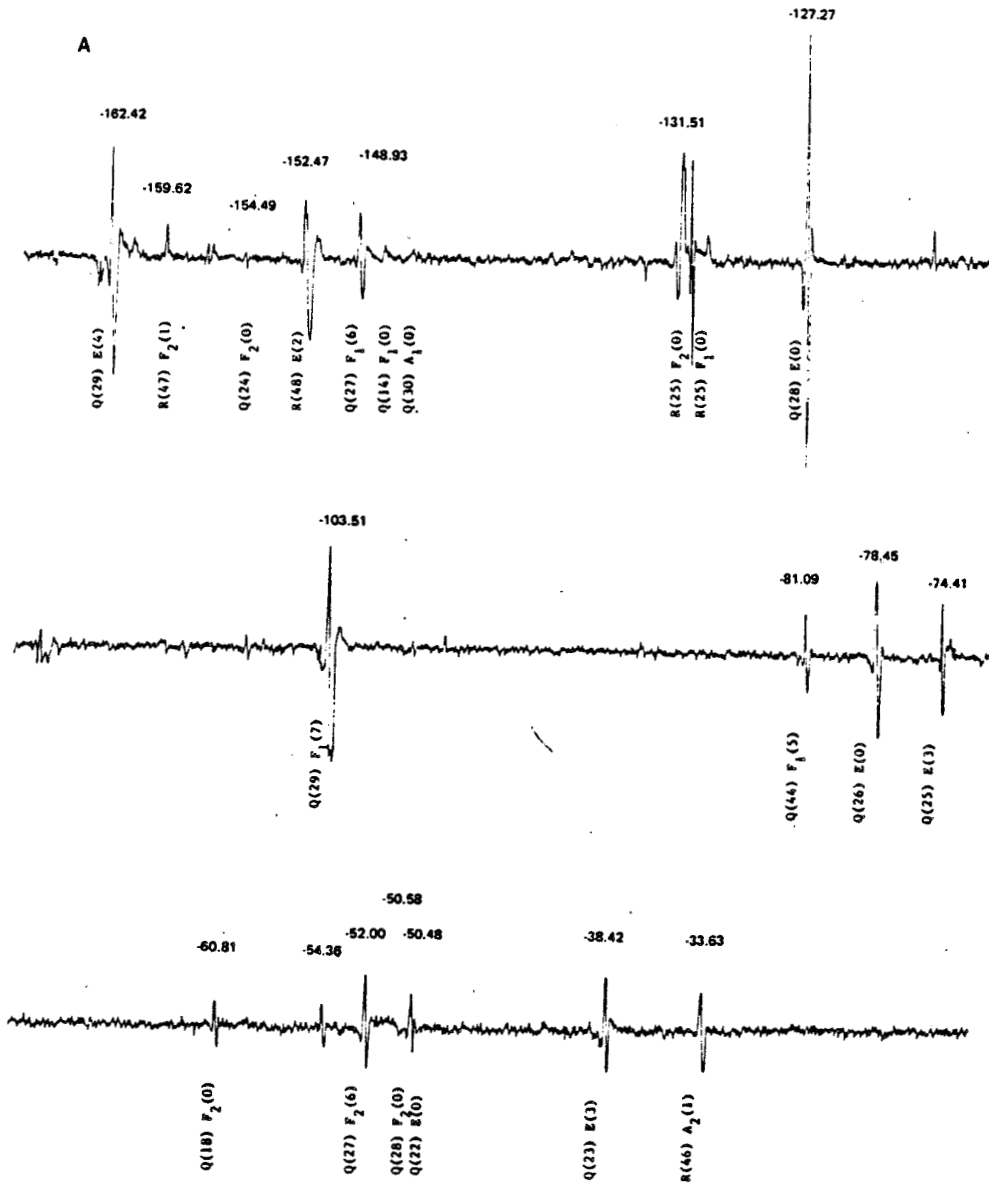


FIG. 3. Doppler-free two-photon spectra near the 10P16 CO₂ emission line. Detuning of the laser from the CO₂ line center is given in megahertz. Third harmonic detection filters out ν_3 saturation spectra broadened by the high-intensity laser wave. All transitions are to the $l = 2$ vibrational subband of $2\nu_3$ of SF₆.

The Hamiltonian for the ground state is given simply by

$$H_0 = B_0 J^2 - D_0^2 J^4 + (120)^{1/2} D_1^0 T^{044}. \quad (5)$$

For details of evaluating the above operators, $T^{K_1 K_2 K}$, in our coupled basis

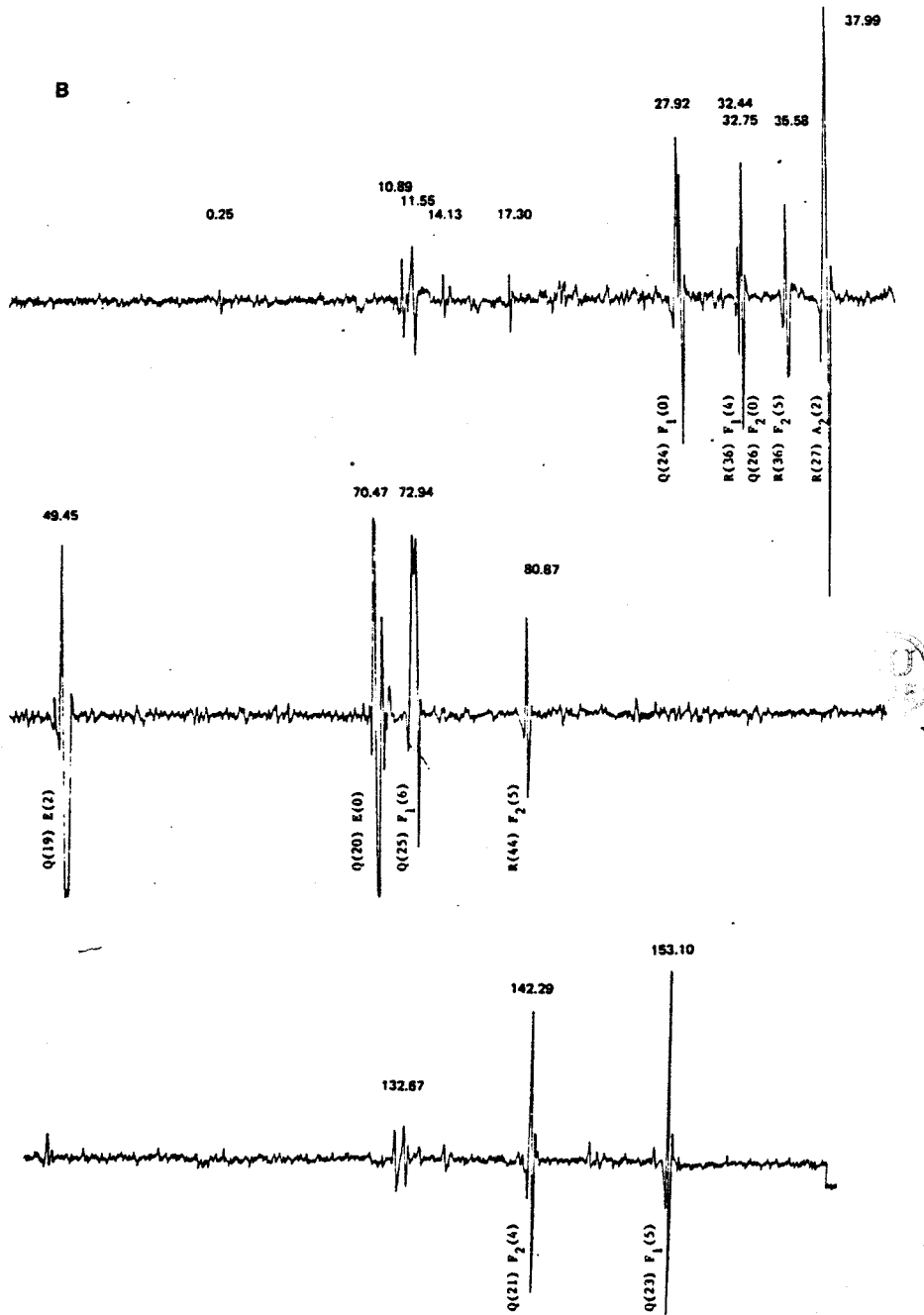


FIG. 3—Continued.

$|l, J, R, C(n)\rangle$, see Ref. (8). Here, the rotor angular momentum, R , is given in terms of the total and vibrational angular momentum by

$$R = J - l, \tag{6}$$

and $C(n)$ designates a given octahedral species with n a counting index for repeated species for a given R . For $2\nu_3$ the vibrational angular momentum can have values $l = 0$ and $l = 2$ with a degeneracy of one and five, respectively.

Using Eqs. (1)–(5), we were able to identify most of the two-photon resonances observed near the $P(14)$ – $P(20)$ CO_2 laser lines, as listed in Table I. Only transitions with $J \leq 56$ were identified due to computing limitations. Also listed in Table I is the detuning Δ of the CO_2 laser line from the nearest allowed transition to ν_3 . The transitions assigned near the CO_2 $P(14)$ –(18) lines are all to the $l = 2$ vibrational sublevel of $2\nu_3$, while the transitions assigned near the CO_2 $P(20)$ line are all to the $l = 0$ vibrational sublevel of $2\nu_3$. Only transitions for which $\Delta R = 0$ are observed, so that only O , P , Q , R , and S transitions to $R = J + 2$, $J + 1$, J , $J - 1$, and $J - 2$ Coriolis sublevels, respectively, occur in the $l = 2$ sublevel of $2\nu_3$, while only Q -branch transition to $R = J$ occurs in the $l = 0$ sublevel of $2\nu_3$. In Figs. 3 and 4 we show the DFTP spectrum near the $P(16)$ and $P(20)$ CO_2 line, respectively, with their line assignments. Lines not assigned are probably transitions with $J > 56$ or perhaps transitions arising from hot bands. Four-photon transitions are also possible but should be very weak.

Included in Table I are the 56 transitions, indicated by (*), which were used in the least-squares fit to the data. We included only those lines for which the frequency was well determined and for which the matrix diagonalizations of the fit could be computed with our limited storage capacity. The overall standard deviation of the fit to the lines listed is 0.47 MHz, whereas in some cases the experimental accuracy

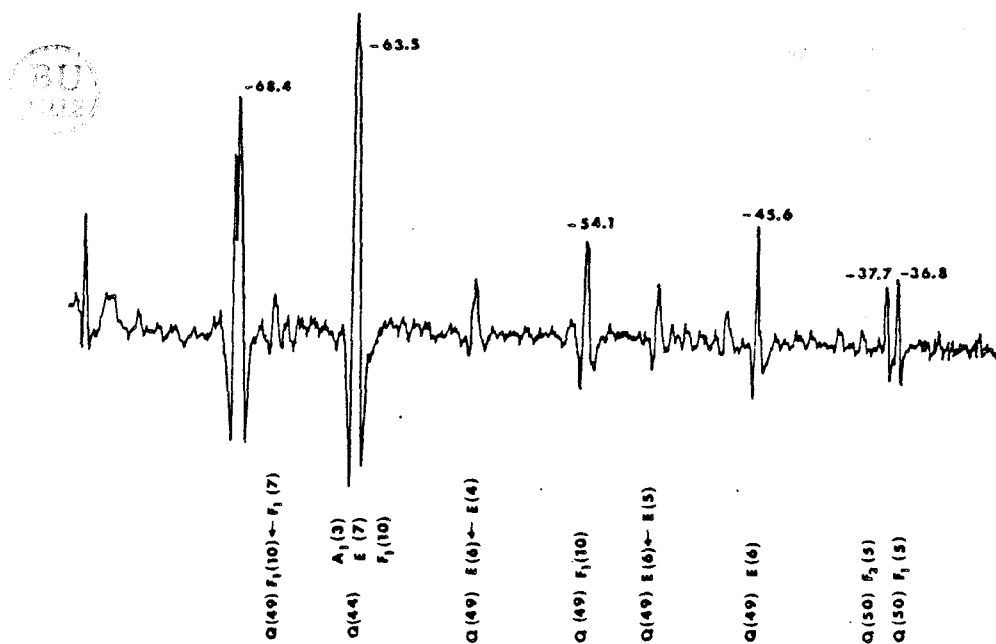


FIG. 4. Doppler-free two-photon spectra near the 10P20 CO_2 emission line. Detuning of the laser from the CO_2 line center is given in megahertz. All transitions are to the $l = 0$ vibrational subband of $2\nu_3$ of SF_6 .

is quoted to 0.01 MHz. Presumably, one needs to include terms of higher order in the Hamiltonian to account for this discrepancy. However, this is about the same accuracy of fit as was seen in the saturation spectroscopy of the ν₃ band (6).

Power shifts have not been investigated experimentally, but they could also be at the origin of the deviation of some lines. Nevertheless, no saturation effects have been observed for DFTP lines, and the ν_{calc} - ν_{exp} values do not seem to be correlated with 1/Δ² so that power shifts should not contribute significantly to the overall standard deviation.

From the fit we directly determined 12 spectroscopic constants along with 5 derived constants. These are listed in Table II where they are compared to those constants derived from the ν₃ and 3ν₃ bands. In many cases the agreement is to

TABLE II
Spectroscopic Constants of 2ν₃ of SF₆ (cm⁻¹)^a

2ν ₃ constants obtained from fit:	
(2ν ₃) = 1889.0137(10)	Z _{3g} = 9.059(4) × 10 ⁻⁵
G ₃₃ = 0.924986(13)	Z _{3t} = 3.7346(5) × 10 ⁻⁵
T ₃₃ = -0.248651(2)	D _g ⁰ - D _t ⁰ = -6.2(11) × 10 ⁻¹⁰
(Bζ ₃) ² = 0.0629117(8)	D _t = 1.54(10) × 10 ⁻¹⁰
B ₂ = 0.0908036(8)	D _t ⁰ = 1.814(13) × 10 ⁻¹⁰
B ₀ = 0.0910686(8)	F _{3g} = 1.82(4) × 10 ⁻⁸
2ν ₃ derived constants:	
X ₃₃ = -1.7456(5)	(Bζ ₃) ¹ = 0.063019(4)
Y ₃ = -1.325(8) × 10 ⁻⁴	
M ₃₃₃ = 1.08(2) × 10 ⁻⁴	
Selected ν ₃ constants: ^b	
Y ₃ = -1.3099(2) × 10 ⁻⁴	F _{3g} = 7.65 × 10 ⁻⁸
Z _{3g} = 9.167(5) × 10 ⁻⁵	(Bζ ₃) ¹ = 0.063098
Z _{3t} = 3.751(3) × 10 ⁻⁵	
Selected 3ν ₃ constants: ^c	
G ₃₃ = 0.918805(13)	Y ₃ = -1.3028(4) × 10 ⁻⁴
T ₃₃ = -0.246351(3)	Z _{3g} = 9.285(9) × 10 ⁻⁵
X ₃₃ = -1.74256	Z _{3t} = 3.6977(15) × 10 ⁻⁵
(Bζ ₃) ³ = 0.062804(2)	F _{3g} = -6.3(20) × 10 ⁻⁹
B ₀ = 0.091083(2)	

^a Standard deviations in parentheses, in units of the last decimal place given.

^b Ref. (6).

^c Ref. (8).



10^{-6} cm^{-1} . The anharmonicity constants X_{33} , G_{33} , and T_{33} differ somewhat between the $2\nu_3$ and $3\nu_3$ bands most likely because of a sextic order anharmonicity constant which was not included in the fit. We were not able to determine the F_{3l} constant in our fit.

The ground state centrifugal distortion tensor constant D_l^0 was determined directly from different ground state transitions to common rovibrational levels of the $l = 0$ vibrational subband of $2\nu_3$ near the $P(20)$ CO_2 line. Seven such normally "forbidden" $Q(49)$ transitions, for which the index n of species C changes, were included in the fit giving

$$D_l^0 = 5.44 \pm 0.04 \text{ Hz.} \quad (7)$$

Our value of D_l^0 is comparable to the value ($D_l^0 = 5.7 \pm 0.7 \text{ Hz}$) derived by Bordé (17) from line profiles of observed cross-over resonances arising from hyperfine mixing. Our "forbidden" transitions are not caused by hyperfine mixing, but by mixing of different quantum numbers n for a given species C due to local resonances of the $R = J - 1$ Coriolis levels of $l = 2$ with the $l = 0$ $R = J$ levels. Our value of D_l^0 is in close agreement with the value ($D_l^0 = 5.6 \text{ Hz}$) predicted by Berger (17). Unfortunately, we cannot observe clear-cut effects of hyperfine mixing since cross-over resonances do not appear in the two-photon spectra, and our resolution is not high enough to resolve "forbidden" transitions due to hyperfine mixing that appear as satellites of the main allowed lines (17).

The line strengths resulting from the mixing of the Coriolis sublevels in the $2\nu_3$ band are proportional to the intensity factors (I.F.) listed in Table I. These factors are simply the square of the wavefunction expansion coefficients resulting from the matrix diagonalization of the Hamiltonian in Eq. (1). The two-photon line strengths are also proportional to the population in the ground state, and inversely proportional to the square of the detuning, Δ , from the intermediate ν_3 state. Unfortunately, due to the strong nonlinearity of the CO_2 laser gain, it is only possible to discern the general trends of expected intensities in the recorded spectra. We have not succeeded in obtaining quantitative intensity information which would have made assignments of lines easier.

The splitting of the $2\nu_3$ $l = 2$ level of SF_6 into a E and F_2 octahedral vibrational sublevel can be determined from the anharmonic constants in Table II. We find that the subband origins of the $l = 2$ E and F_2 levels are at 1891.58 and 1896.68 cm^{-1} , respectively, while the $l = 0$ A_1 subband origin is at 1889.01 cm^{-1} . Thus, the CO_2 $P(20)$ emission line at 944.194 cm^{-1} is slightly to the red of the two-photon $l = 0$ subband origin, and pumps high- J two-photon resonances as seen in Table I and Fig. 4. It has been shown previously that SF_6 can then be pumped further up the vibrational ladder by sequential single-photon absorption, so that this two-photon resonance with the $P(20)$ CO_2 emission line provides the best pathway for dissociating SF_6 (9, 10, 18-20).

RECEIVED: January 13, 1984

REFERENCES

1. R. S. MCDOWELL, H. W. GALBRAITH, N. G. NERESON, C. D. CANTRELL, AND E. D. HINKLEY, *J. Mol. Spectrosc.* **68**, 288-298 (1977).

2. H. KILDAL, *J. Chem. Phys.* **67**, 1287-1288 (1977).
3. A. ALIMPIEV, N. V. KARLOV, SM. M. NIKIFOROV, A. M. PROKHOROV, B. G. SARTAKOV, E. M. KHOKHLOV, AND A. L. SHTARKOV, *Opt. Commun.* **31**, 310-312 (1979).
4. W. FUSS, *Chem. Phys. Lett.* **71**, 77-82 (1980).
5. M. LOETE, A. CLAIRON, A. FRICHT, R. S. MCDOWELL, H. W. GALBRAITH, J.-C. HILICO, J. MORET-BAILLY, AND L. HENRY, *C. R. Acad. Sci. (Paris) B* **285**, 175-178 (1977).
6. CH. J. BORDÉ, M. OUHAYOUN, A. VAN LERBERGHE, C. SALOMON, S. AVRILLIER, C. D. CANTRELL, AND J. BORDÉ, "Laser Spectroscopy IV" (H. Walther and K. W. Rothe, Eds.), pp. 142-153, Springer-Verlag, New York/Berlin, 1979.
7. A. S. PINE AND A. G. ROBIETTE, *J. Mol. Spectrosc.* **80**, 388-402 (1980).
8. C. W. PATTERSON, B. J. KROHN, AND A. S. PINE, *J. Mol. Spectrosc.* **88**, 133-166 (1981).
9. C. W. PATTERSON, B. J. KROHN, AND A. S. PINE, *Opt. Lett.* **6**, 39-41 (1981).
10. C. W. PATTERSON AND A. S. PINE, *Opt. Commun.* **44**, 170-174 (1983).
11. P. F. MOULTON, D. M. LARSEN, J. N. WALPOLE, AND A. MOORADIAN, *Opt. Lett.* **1**, 51-53 (1977).
12. F. HERLEMONT, M. LYSZYK, AND J. LEMAIRE, *Appl. Phys.* **24**, 369-374 (1981).
13. C. W. PATTERSON, R. S. MCDOWELL, P. F. MOULTON AND A. MOORADIAN, *Opt. Lett.* **6**, 93-95 (1981).
14. F. HERLEMONT, J. FLEURY, J. LEMAIRE, AND J. DEMAISON, *J. Chem. Phys.* **76**, 4705-4714 (1982).
15. K. T. HECHT, *J. Mol. Spectrosc.* **5**, 355-389 (1960).
16. C. FREED, L. C. BRADLEY, AND R. G. O'DONNELL, *IEEE J. Quantum Electron.* QE-16, 1195-1206 (1980).
17. J. BORDÉ, CH. J. BORDÉ, C. SALOMON, A. VAN LERBERGHE, M. OUHAYOUN, AND C. D. CANTRELL, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 14-17 (1980).
18. D. P. HODGKINSON, A. J. TAYLOR, AND A. G. ROBIETTE, *J. Phys. B* **14**, 1803-1814 (1981).
19. D. P. HODGKINSON, A. J. TAYLOR, D. W. WRIGHT, AND A. G. ROBIETTE, *Chem. Phys. Lett.* **90**, 230-234 (1982).
20. C. D. CANTRELL AND W. M. LEE, *Chem. Phys. Lett.* **93**, 267-272 (1982).

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne, associé au C.N.R.S., de l'Université de Lille I, dirigé par Monsieur le Professeur MACKE. Je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude et à le remercier pour l'honneur qu'il me fait de présider le jury de cette thèse.

Mes remerciements vont également à Monsieur le Professeur WERTHEIMER, créateur du laboratoire de Spectroscopie Hertzienne et directeur de ce laboratoire pendant le développement de ce travail, qui a accepté d'être membre du jury.

Chercheur débutant, j'ai été accueilli au sein de l'équipe dirigée par Monsieur le Professeur LEMAIRE, qui a assuré la direction de ce travail. Je profite de cette occasion pour l'assurer de ma plus vive reconnaissance pour le goût de la recherche qu'il a su me communiquer et pour les conseils et encouragements qu'il m'a prodigués.

Je suis très sensible à l'honneur que me font Monsieur FAYT, professeur à l'Université de Louvain-La-Neuve, Monsieur MORET-BAILLY, professeur à l'Université de Dijon et Monsieur PATTERSON de l'Université de Californie qui ont accepté de rapporter sur ce travail.

Monsieur le Professeur CONSTANT a accepté de se joindre au jury pour examiner les études présentées. Qu'il trouve ici l'expression de mes remerciements.

A la présentation de cette thèse, j'associe tous mes collègues et amis du laboratoire de Spectroscopie Hertzienne de Lille ainsi que le personnel technique du laboratoire de l'U.E.R. qui a permis la réalisation de ce travail.

J'adresse enfin mes plus vifs remerciements à ceux qui ont contribué à la confection matérielle du présent mémoire. Mesdames BOEREZ, DUPONT et GYSEMBERG qui ont bien voulu se charger de la tâche ingrate de la frappe, Monsieur RAFFAUD qui s'est chargé du graphisme et Messieurs FAUQUEMBERGUE et LLORET qui en ont assuré le tirage.



MOTS CLEFS : Laser IR - Laser guide d'onde. Spectrométrie intracavité -
Spectrométrie sans effet Doppler - Saturation absorption -
Absorption multiphotonique - Spectrométrie Fabry-Perot.

RESUME : La spectroscopie haute résolution dans la cavité du laser à CO_2 est une méthode de spectroscopie utilisée maintenant dans divers laboratoires. La mise au point de lasers à CO_2 guide d'onde ayant des caractéristiques fort différentes des lasers à onde libre nous a conduit à exploiter ses spécificités en spectroscopie intracavité haute résolution.

Deux types de spectroscopie subDoppler ont ainsi été développés :

- La spectroscopie de saturation.

Dans ce cas, c'est la gamme d'accord importante du laser à CO_2 guide d'onde qui est exploitée. Le Bromure de Méthyle a servi de gaz test. Les nombreuses observations ont permis une analyse détaillée de la bande de vibration ν_6 des deux espèces isotopiques.

- La spectroscopie à deux photons à effet Doppler compensé.

Cette technique de spectroscopie haute résolution est surtout utilisée dans le domaine visible. Son extension au domaine infrarouge n'est pas sans poser de problèmes. Nous montrons comment la disposition intracavité de gaz absorbant associée à l'utilisation d'un amplificateur à CO_2 guide d'onde réalise un compromis entre les différents paramètres interviennent dans le processus d'absorption à deux photons (densité de puissance, gamme d'accord, résolution). Nous avons appliqué cette méthode de spectroscopie à l'étude de la bande de vibration $\nu_3 = 0 \rightarrow \nu_3 = 2$ de SF_6 , molécule type pour les expériences d'excitation multiphotonique.

Par ailleurs, une nouvelle voie de recherche permettant l'étude d'absorptions à deux photons a été mise au point : le gaz absorbant est placé dans une cavité passive en dehors de la cavité laser. Cette configuration originale fournit une phénoménologie riche dont les principaux aspects sont abordés.

Au cours de ces études, de nombreux effets ont été observés et analysés : régime de Q-Switch (automodulation de la puissance du laser), régime de bistabilité dispersive, dispersion à deux photons.