

N° d'ordre : 1401

50376  
1987  
173

50376  
1987  
173

# THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE FLANDRES ARTOIS

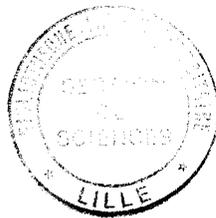
pour obtenir le titre de

**DOCTEUR DE TROISIEME CYCLE**

**Discipline : Physique de la Matière et du Rayonnement**

par

Mohammed KHEDDAR



## **CONTRIBUTION A LA DETERMINATION EXPERIMENTALE POUR LA VAPEUR D'EAU DES INTENSITES D'ABSORPTION LOIN DE LA RESONANCE ET DES ELARGISSEMENTS COLLISIONNELS EN ONDES MILLIMETRIQUES**

Soutenu le 6 Juillet 1987 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury :

M.	G.	JOURNAL	Président
Mlle	A.	BAUER	Rapporteur
M.	J.	LEMAIRE	Examineur
M.	G.	TURRELL	Examineur

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne de l'Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres Artois, laboratoire associé au C. N. R. S., dirigé par Monsieur le Professeur B. MACKE. Je le prie de trouver ici le témoignage de ma profonde gratitude pour m'avoir accueilli dans ce laboratoire.

Ce travail a été dirigé et suivi par Mademoiselle A. BAUER, chargée de Recherches au C. N. R. S. Je voudrais lui exprimer ici toute ma reconnaissance pour son aide et les conseils qu'elle m'a prodigués depuis mon entrée au laboratoire.

Je suis très sensible à l'honneur que me fait Monsieur G. JOURNEL, Professeur à l'USTLFA, en acceptant la présidence du jury et je l'en remercie respectueusement.

J'exprime tous mes remerciements à Messieurs les Professeurs J. LEMAIRE et G. TURRELL à l'USTLFA d'avoir accepté d'examiner ce travail et d'honorer de leur présence le jury de ma thèse.

Mes remerciements vont également à Monsieur M. GODON, membre de l'équipe, qui a contribué à la réalisation de ce mémoire, à Madame B. DUTERAGE, Maître de conférence à l'USTLFA, pour sa collaboration au travail sur le plan théorique.

Je voudrais également remercier Madame J. BONAMY, Monsieur D. ROBERT, Professeurs à l'Université Franche-Comté de Besançon, et Monsieur J.-M. HARTMANN de l'Ecole Centrale des Arts et Manufactures pour leur participation au travail au niveau théorique.

Je dois aux liens qui unissent l'Université à la Région Nord - Pas-de-Calais, en particulier en la personne du Professeur J. BELLET, d'avoir pu réaliser une partie de cette étude grâce à l'acquisition par le Centre Commun de Mesures de l'Université d'un carcinotron submillimétrique.

Je ne saurais oublier Messieurs P. ROSSELS et J.-M. LAPAUW, ingénieurs C. N. R. S., pour leur collaboration technique, et N. MONNANTEUIL et J.-M. COLMONT, dont les encouragements amicaux et la constante bonne humeur m'ont stimulé à la réalisation de ce travail.

C'est avec plaisir que j'adresse un amical remerciement à Monsieur RAFFAUD qui s'est chargé de l'illustration de ce travail, et au personnel du service de photocopie de l'U. E. R. qui en a assuré la reproduction.

Je voudrais que l'ensemble des techniciens du laboratoire trouvent ici l'expression de mes remerciements et de ma sympathie pour leur contribution à la réalisation de ce travail.

## INTRODUCTION

### 1ère PARTIE

#### MESURE DU COEFFICIENT D'ABSORPTION DANS L'AILE

DE LA RAIE  $3_{1,3} \leftarrow 2_{2,0}$

## INTRODUCTION

### I - DISPOSITIF EXPERIMENTAL

- 1 - INTERFEROMETRE, MESURE DE PRESSION ET DE TEMPERATURE
- 2 - SOURCES ET DETECTION

### II - PRINCIPE DE L'EXPERIENCE

- 1 - TRAITEMENT DU SIGNAL
- 2 - EXTRACTION DES INTENSITES ABSOLUES DE RAIES
- 3 - MODELES ET DONNEES THEORIQUES RETENUS

### III - RESULTATS D'EXPERIENCES ET COMPARAISONS

- 1 - CAS DE L'EAU PURE
- 2 - CAS DU MELANGE  $H_2O-N_2$
- 3 - DISCUSSION ET CONCLUSION

### 2ème PARTIE

#### ELARGISSEMENT COLLISIONNEL DE RAIES DE LA VAPEUR D'EAU

## INTRODUCTION

### I - MONTAGES EXPERIMENTAUX

- 1 - CELLULES ET MONTAGES ANNEXES
  - à 183 et 380 GHz
- 2 - SOURCES HYPERFREQUENCES, STABILISATION ET DETECTION
  - à 380 GHz
  - à 183 GHz

### II - PRINCIPES DES EXPERIENCES

- 1 - DOMAINE DE PRESSION ET DE TEMPERATURE
- 2 - ACQUISITION ET TRAITEMENT DU SIGNAL

### III - RESULTATS DES EXPERIENCES A 380 ET 183 GHz

#### 1 - MESURES DE FREQUENCE ET DU PARAMETRE DE DEPLACEMENT

#### 2 - ELARGISSEMENTS A 380 GHz DE LA RAIE $4_{1,4} \leftarrow 3_{2,1}$

- Cas de l'autoélargissement
- Cas de  $H_2O$  perturbé par :  $N_2$ ,  $O_2$ , Air, Ar et He
- Evolution du coefficient d'élargissement avec la température

#### 3 - ELARGISSEMENT A 183 GHz de la raie $3_{1,3} \leftarrow 2_{2,0}$

- Cas de l'autoélargissement
- Cas des systèmes  $H_2O-O_2$ ,  $H_2O-N_2$ ,  $H_2O-Air$
- Dépendance en température

### IV - ESSAIS D'INTERPRETATION THEORIQUE DES ELARGISSEMENTS COLLISIONNELS

- Hypothèses de la théorie ATC
- Modèle R.B.
- Discussion

### CONCLUSION

### BIBLIOGRAPHIE

## **INTRODUCTION**

La vapeur d'eau est le constituant atmosphérique dont la concentration est la plus grande après l'azote et l'oxygène. L'humidité standard est en effet, sous nos latitudes et au niveau de la mer, définie par une densité de  $7,5 \text{ g/m}^3$  soit  $p = 7,8 \text{ Torr}$  pour une pression atmosphérique totale de  $760 \text{ Torr}$  et à  $20^\circ\text{C}$ .

Ce constituant joue un rôle important, d'une part car ses variations de concentration donnent des indications météorologiques essentielles, d'autre part car ses raies d'absorption intenses en microondes et infrarouge peuvent empêcher la transmission de ces rayonnements ; l'absorption résiduelle dans les intervalles entre les raies (fenêtres atmosphériques) reste en effet notable et perturbe en particulier l'observation du spectre d'autres composants mineurs.

La faible densité du spectre de la vapeur d'eau et l'intensité de ses raies en ondes millimétriques, ainsi que l'évolution rapide des technologies dans ce domaine de longueurs d'ondes, incite de plus en plus à des observations dans cette zone. Ces observations peuvent se faire à partir du sol - si l'absorption n'est pas trop intense - ou à partir de capteurs embarqués (avion, ballon, satellite).

Les mesures peuvent se faire au proche voisinage du sommet d'une raie ; la connaissance préalable des coefficients d'élargissement collisionnels à partir de mesures en laboratoire est alors essentielle et permet de remédier aux insuffisances de la théorie où tous les paramètres, parfois insuffisamment connus eux-mêmes, ne peuvent être pris en compte qu'au prix de calculs monstrueux.

Les mesures d'absorption se font également loin du centre des raies de la vapeur d'eau, et l'absorption résiduelle ne peut être connue préalablement, actuellement, qu'à partir de mesures expérimentales en laboratoire ou de modèles théoriques réajustés à partir de ces données expérimentales, car on verra que la confrontation dans le domaine des ailes lointaines avec les profils théoriques même les plus récents fait apparaître de nombreuses anomalies.

Toutes ces raisons ont motivé les études effectuées au LSH dans ce domaine pour la vapeur d'eau. Ce travail est le prolongement de ces études et comporte deux parties expérimentales en laboratoire effectuées en spectroscopie millimétrique : étude d'absorption absolue dans l'aile de la raie de rotation  $3_{1,3} \leftarrow 2_{2,0}$  à 183 GHz, et mesure des élargissements collisionnels des raies  $4_{1,4} \leftarrow 3_{2,1}$  et  $3_{1,3} \leftarrow 2_{2,0}$  respectivement à 380 et 183 GHz.

## PARTIE I

Mesure du coefficient d'absorption

dans l'aile de la raie  $3_{1,3} \leftarrow 2_{2,0}$

## **Introduction**

Nous nous sommes intéressés dans cette première partie à l'intensité d'absorption loin du centre des raies, pour la vapeur d'eau.

L'intensité d'absorption absolue mesurée en laboratoire (1-4) ou dans l'atmosphère (5-7) est plus élevée dans les ailes des raies que celle prédite par les théories (8-14). D'autres comportements anormaux, à savoir la variation en température et en pression ont été constatés par l'unanimité des auteurs. Cette différence d'absorption anormale - sur laquelle on bute acutellement - est attribuée, d'après Bignell (15) et Grassl (16) à des dimères de la vapeur d'eau. Carlon (17,18) pense qu'elle est due à des polymères d'ordres plus élevés et des agrégats de molécules de vapeur d'eau autour d'ions. D'autres auteurs, tels Burch et Gryvnak (19,20) remettent en cause les théories employées (basées sur l'approximation d'impact) pour décrire la forme des raies loin de la résonance.

Ce désaccord entre théories et expériences illustre clairement les besoins de nos mesures. Dans un souci donc d'améliorer les données spectroscopiques de base, souvent anciennes, cette première partie sera consacrée aux mesures d'intensité absolue dans l'aile de la raie de rotation de la vapeur d'eau.

Cette étude sera menée avec de l'eau pure ou en mélange avec de l'azote à pression atmosphérique à des fréquences allant jusqu'à  $183.310 + 11.7$  GHz. Notons que ce travail constitue un prolongement d'une étude antérieure (1) qui a fait l'objet d'un contrat d'ATP "Physique de l'Atmosphère" concernant la forme d'absorption de la vapeur d'eau, à des fréquences éloignées de 0.4, 1 et 3 GHz du centre de la raie  $3_{1,3} \leftarrow 2_{2,0}$  à 183 GHz.

## I - DISPOSITIF EXPERIMENTAL

### 1 - INTERFEROMETRE, MESURES DE PRESSION ET DE TEMPERATURE

Cette étude a été effectuée à l'aide d'un dispositif déjà mis en place pour de précédentes expériences (1) . Cependant, nous avons dû procéder à l'amélioration de quelques éléments de l'interféromètre ; en référence (1,21) , cet interféromètre est décrit en détail ; aussi nous nous bornerons à en rappeler les principaux éléments.

La cellule est un cylindre en acier inoxydable de 0.3m de diamètre et 1m de long, fermée aux extrémités par deux flasques. L'une des deux flasques d'étanchéité supporte un miroir sphérique traversé par deux guides d'ondes (RG 99/U) servant au couplage d'entrée/sortie de l'énergie hyperfréquence ; l'autre flasque supporte, par l'intermédiaire d'une platine mobile un miroir plan.

Les commandes de déplacement longitudinal et d'orientation des miroirs sont effectuées de l'extérieur à l'aide de bras à passage étanche (figure 1), ce qui permet de réaliser le réglage du parallélisme et d'obtenir l'accord de la cavité sur une fréquence donnée.

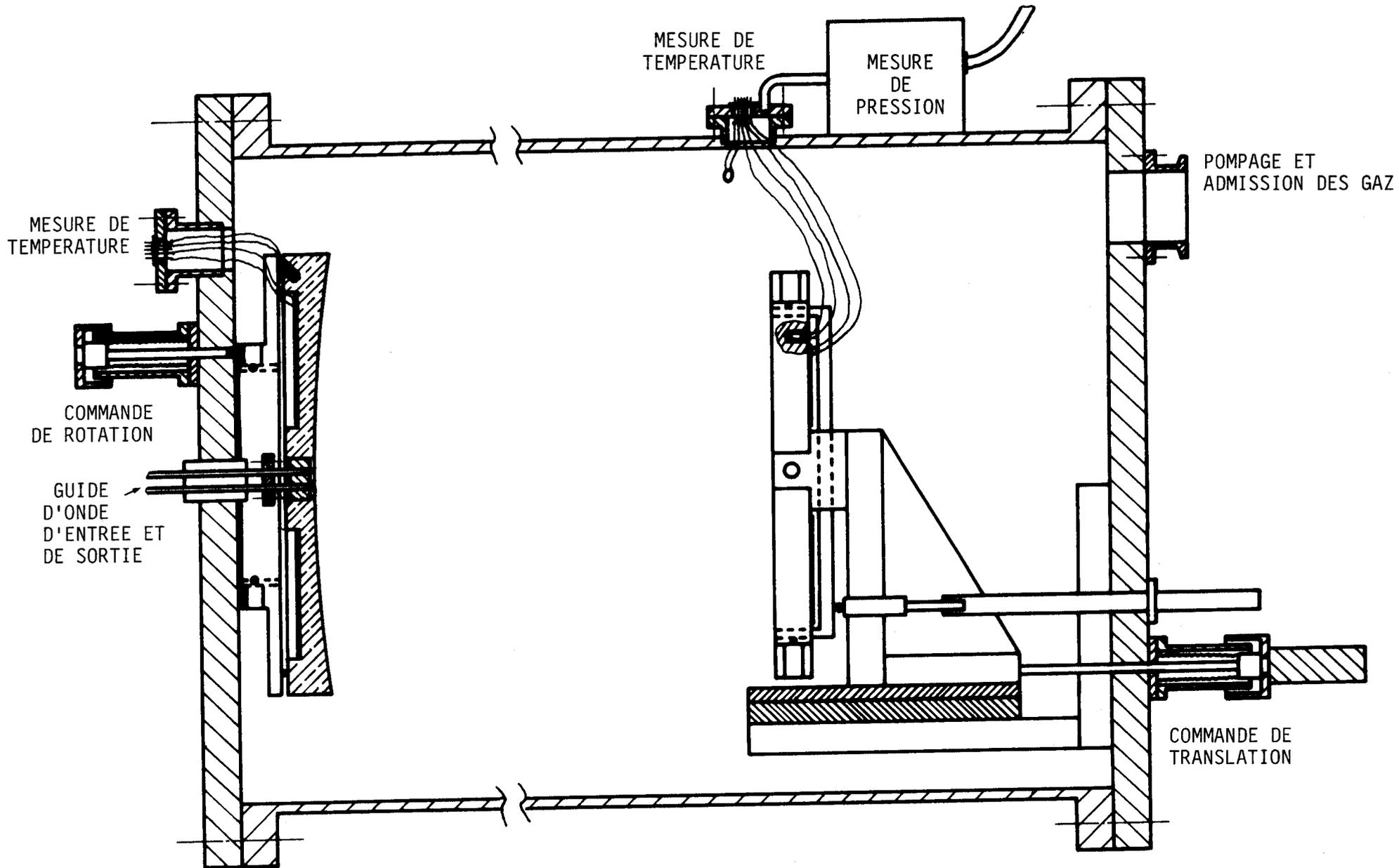
Le revêtement intérieur de la cuve ainsi que toutes les parties mécaniques intérieures ont été traités pour réduire les inconvénients d'adsorption par les parois, spécifique à la vapeur d'eau.

Pour obtenir une bonne sensibilité de cet interféromètre, en tenant compte de la faible puissance disponible à l'entrée, nous nous sommes attachés à optimiser son coefficient de qualité afin d'augmenter le trajet optique équivalent.

Pour s'affranchir des vibrations mécaniques, l'ensemble de l'installation a été fixé sur une table reposant sur des chambres à air.

Le chauffage de l'ensemble de la cuve n'a pas été modifié ; par contre, celui des miroirs, prévu pour éviter toute condensation et qui présentait certaines anomalies, a été revu. Sur ces miroirs, nous avons fixé de nouveaux feuil-

FIGURE 1  
INTERFEROMETRE



lets résistants ( $R = 90$  et  $54\Omega$ ), offrant un faible coefficient de dégazage.

Le circuit de pompage comporte : une pompe primaire de débit  $35 \text{ m}^3/\text{h}$ , une pompe secondaire à diffusion d'huile et un piège à azote liquide. Celui-ci, interposé entre la cuve et la pompe, est destiné à recueillir l'eau pour éviter toute émulsion avec l'huile de pompe.

Le vide secondaire contrôlé par une jauge de Penning peut atteindre  $10^{-5}$  Torr à température ambiante. La pression absolue est mesurée à l'aide d'un manomètre capacitif, MKS Baratron type 315, muni d'un capteur 1000 Torr étuvable, dont la température est maintenue au voisinage de celle régnant à l'intérieur de la cuve pour éviter tout gradient thermique et point de condensation.

La précision des mesures de pression est de l'ordre de 1 %. La régulation en température de l'ensemble cellule-miroirs est de type "Proportionnelle-Dérivée -Intégrale". La stabilité obtenue est au 1/10ième de degré Kelvin près.

## 2 - SOURCE ET DETECTION (figure 2)

La source permettant la génération des fréquences est un Klystron Varian accordable sur 6 GHz, autour de 62 GHz. Sa fréquence est multipliée par trois grâce à un multiplicateur à diode Schottky. Cette multiplication de fréquences se fait avec une perte d'environ 25 dB par rapport à la puissance du Klystron. Le passage dans l'interféromètre fait subir au signal une perte d'environ 20 dB supplémentaires. La faible puissance (estimée à quelques  $\mu\text{W}$ ) disponible à la sortie de l'interféromètre nécessite un détecteur de grande sensibilité. Un détecteur muni d'une diode Schottky a donc été placé sur le guide de sortie. Les plaquettes Schottky du multiplicateur et du détecteur ont été fournies par le Laboratoire de Radioastronomie de l'observatoire de Meudon. De nombreux essais de contact des diodes, du multiplicateur et du détecteur ont été nécessaires pour l'obtention de caractéristiques favorables. La loi de détection du détecteur (linéarité en puissance) a été vérifiée à l'aide d'un atténuateur étalonné à 183 GHz.

Enfin la source (Klystron) est stabilisée par un procédé couramment utilisé au laboratoire. Celui-ci est l'asservissement en phase à partir de la fréquence d'un synthétiseur.

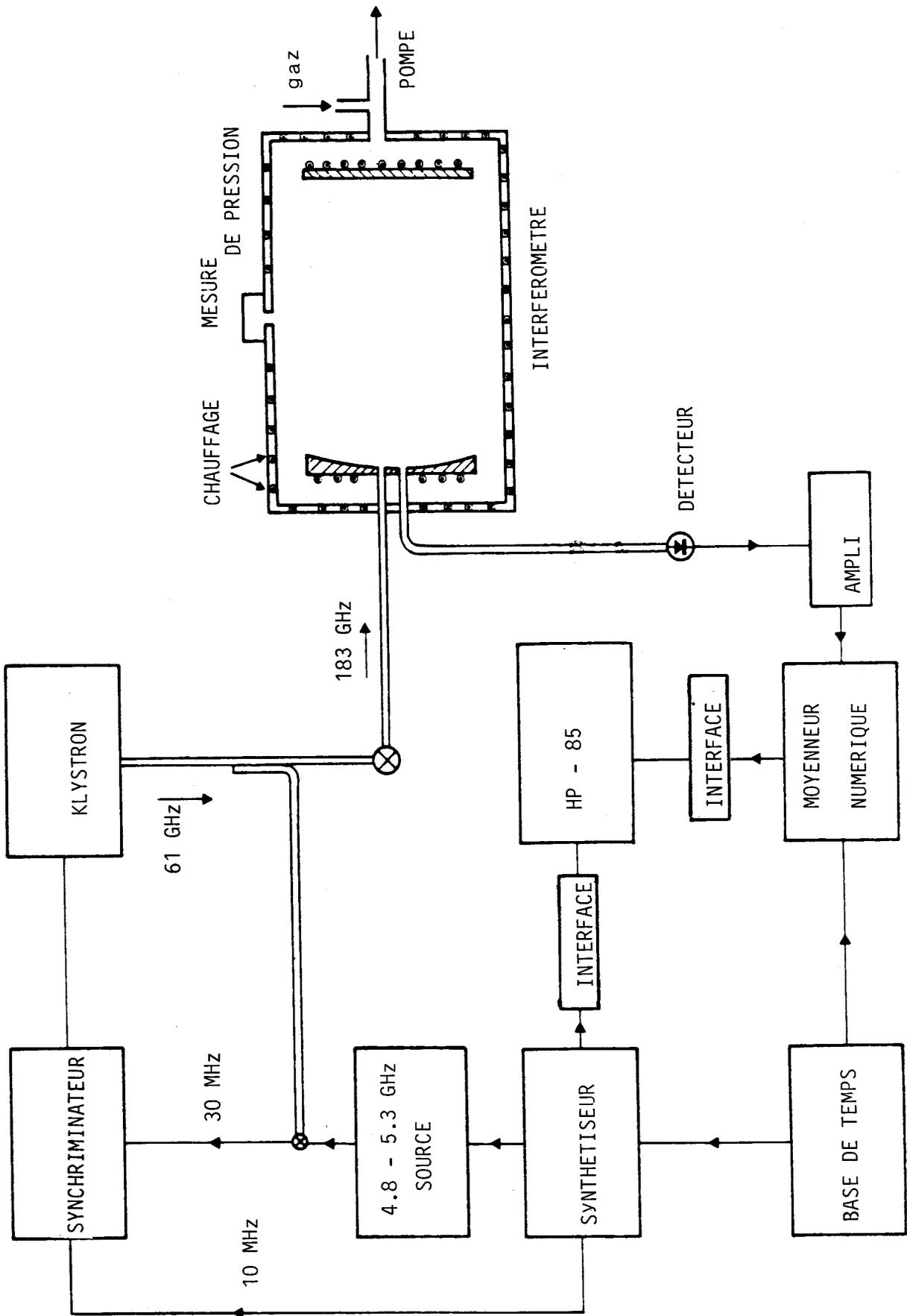


FIGURE 2



## II - PRINCIPE DE L'EXPERIENCE

### 1 - TRAITEMENT DU SIGNAL

Le signal issu du détecteur - dont le seuil de détection est atteint grâce à un faible courant de polarisation - passe par un amplificateur de gain variable ( $G = 750$  à  $15000$ ,  $BP = 90$  Hz à  $36$  KHz). Il est ensuite appliqué à un moyennneur numérique fonctionnant sur 256 canaux (Schlumberger - MN2V-256) balayé en synchronisme avec la fréquence issue du synthétiseur. Les signaux ainsi moyennés sont transférés dans des fichiers de données du calculateur HP85 relié au moyennneur par une interface entrée/sortie (HP GPIO). L'échelle en fréquence de ses signaux est obtenue grâce à un interfaçage BCD avec l'interpolateur du synthétiseur.

### 2 - EXTRACTION DES INTENSITES ABSOLUES DE RAIES

Pour la détermination du coefficient d'absorption  $\alpha$ , nous avons repris la méthode mise au point pour des mesures précédentes (1). Nous nous bornerons à passer brièvement en revue les étapes essentielles de cette méthode.

Le coefficient d'absorption du gaz polaire est :

$$\alpha = \frac{2\pi f}{c} \left( \frac{1}{Q_1} - \frac{1}{Q_0} \right) \quad (1)$$

où  $Q_0$  et  $Q_1$  sont les coefficients de qualité de la cavité avant et après introduction du gaz absorbant ( $H_2O$ ). Puisque la réponse du détecteur est quadratique en tension on a :  $\frac{Q_0}{Q_1} = \left( \frac{A_0}{A_1} \right)^{\frac{1}{2}}$  où  $A$  est l'amplitude maximale de la courbe de

réponse du résonateur. Cela nous permet d'écrire le coefficient d'absorption, à la fréquence  $f$ , sous cette forme :

$$\alpha = \frac{2\pi f}{c Q_0} \left( \sqrt{\frac{A_0}{A_1}} - 1 \right) \quad (2)$$

La lorentzienne qui représente la courbe de réponse en puissance de l'interféromètre pour un mode centré en  $f_0$  est donnée par :

$$p = \frac{P_{\max}}{1 + 4 Q^2 (f/f_0 - 1)^2}$$

Cette courbe est décrite dans nos expériences par balayage de la fréquence de la source autour de la fréquence de résonance  $f_0$ . Le coefficient de surtension  $Q$  est alors :

$$Q = f_0 / \Delta f$$

La valeur de  $\Delta f$  - largeur à mi-hauteur - nous donne directement le coefficient de qualité  $Q$  à la fréquence  $f_0$ . Nous avons ainsi obtenu des valeurs de  $Q$  voisines de 500 000 à  $f = 190$  GHz, ce qui correspond à une longueur équivalente en absorption  $l = 125$  m, avec  $l = cQ/2\pi f$ .

Pour l'exploitation des résultats, la relation (2) a été mise sous la forme suivante :

$$\alpha = \frac{2\pi f}{c Q_0} \sqrt{A_0} y - \frac{2\pi f}{c Q_0} \quad \text{où } y = \frac{1}{\sqrt{A}}$$

Durant les expériences, on relève  $1/\sqrt{A}$  à des pressions différentes, on obtient alors une courbe  $y = f(p)$ . Dans le cas où cette courbe est une droite, on a alors :

$$\alpha = K x \quad \text{avec} \quad \begin{cases} x = p^2 & \text{pour } H_2O - H_2O \\ x = p & \text{pour } H_2O - N_2 \end{cases}$$

$$\text{d'où } y = \frac{K c Q_0}{2\pi f \sqrt{A_0}} x + \frac{1}{\sqrt{A_0}} = a x + b$$

Pour obtenir le coefficient d'absorption à pression unité :  $K = \frac{2\pi f}{c Q_0} \cdot \frac{a}{b}$ , un programme numérique basé sur une méthode de moindres carrés détermine les deux paramètres : l'ordonnée à l'origine "b" et la pente de la droite "a".

Le choix de la pression de vapeur d'eau est limité par sa tension de vapeur à la température de travail. En mélange, les mesures sont effectuées à des pressions proches des conditions atmosphériques ( $P_{\text{totale}} \approx 760$  Torr). Les pressions sont également limitées par les possibilités de mesures de la variation d'amplitude du signal puisque la présence du gaz absorbant dans la cuve entraîne une diminution de l'amplitude du signal et du coefficient de qualité et, par voie de conséquence, une perte de sensibilité.

Afin d'éviter des déplacements mécaniques dûs à des variations de pression trop importantes, les valeurs  $A_0$  et  $Q_0$  correspondant au gaz non absorbant sont en fait obtenues avec 20 ou 750 Torr d'azote pur. La détermination de  $Q_0$  se fait à partir de l'enregistrement du signal expérimental qu'on ajuste sur la forme lorentzienne (relation 3) par un calcul de moindres carrés (figure 3).

Les valeurs de  $A_0$  et  $Q_0$  étant préalablement déterminées, on procède de la façon suivante pour la détermination des valeurs de  $A$  aux diverses pressions.

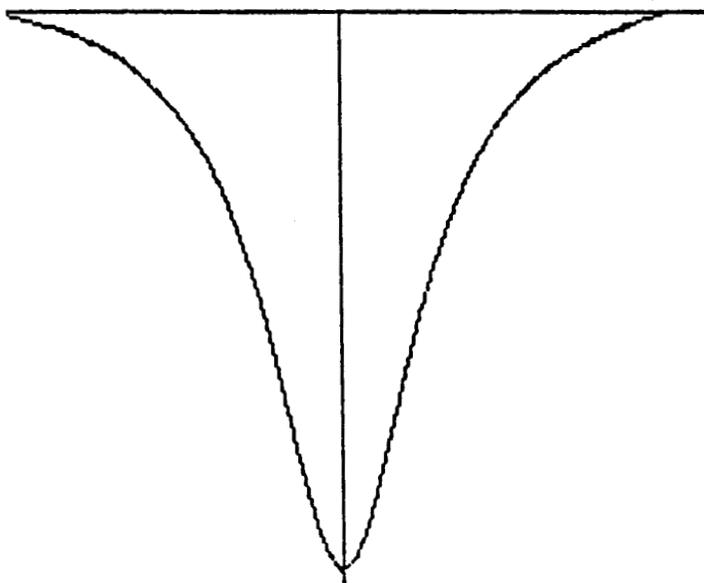


FIGURE 3

$\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$  ,  $T = 305 \text{ K}$

SUPERPOSITION DU PROFIL OBSERVE ET CALCULE DU MODE EN RESONATEUR

A 190 310 MHz



Pour la vapeur d'eau pure, après avoir rincé la cuve de toute trace d'eau avec de l'argon desséché, nous introduisons lentement une certaine quantité d'eau préalablement chauffée ; les mesures sont effectuées à pression décroissante. Pour les mesures en mélange, la vapeur d'eau est préalablement introduite. Lorsque les stabilités en température et pression sont atteintes, le gaz étranger est introduit très rapidement afin de favoriser l'homogénéité du mélange. Les mesures sont faites à pression d'eau décroissante, la pression d'azote étant chaque fois réajustée à 750 Torr.

L'introduction des gaz entraîne chaque fois un déplacement en fréquence de la courbe de réponse du résonateur par suite de la variation d'indice du milieu. Le mode est ramené à la fréquence de travail par une simple translation du miroir plan.

Le signal obtenu est enregistré sur une plage de fréquence suffisamment large pour une bonne détermination du zéro (ligne de base). L'amplitude du signal est alors obtenue numériquement après moyennage.

### 3 - MODELES ET DONNEES THEORIQUES RETENUS

Le coefficient d'absorption qui caractérise une transition entre deux niveaux d'énergie  $E_i$  et  $E_j$  à la fréquence  $\nu$  s'écrit :

$$\alpha = \frac{8\pi^{5/2} h^{1/2} p_{ic} |\mu|^2 \sigma f_v \sqrt{ABC} S g e^{-E_i/kT} (1 - e^{-h\nu_0/kT})}{3c k^{5/2} T^{5/2}} \mathbf{F}$$

avec  $f_v$  : fraction de molécules dans un état de vibration donnée

$p_{ic}$  : concentration isotopique

$\mu$  : le moment dipolaire électrique

$\sigma$  : le nombre de symétrie ( $\sigma = 2$  pour  $H_2O$ )

A, B, C : les constantes de rotation

$E_j$  : l'énergie de rotation du niveau inférieur de la transition  $i \rightarrow j$

$g$  : la dégénérescence due au spin de ce niveau

S : représente la "force de raie"

$\mathbf{F}$  : facteur de forme

Nos résultats expérimentaux sont comparés aux valeurs théoriques de Van Vleck-Weisskopf (VW) (10) de Zhevakin-Naumov (ZN) (12) (ces deux derniers ont adapté les travaux de Gross (11) ), Clough et coll. (CK) (13, 14, 22), ainsi qu'à ceux donnés par Thomas-Nordstrom qui ont été modifiés récemment (nTN) (8,9)

$$\bullet F_{v\bar{v}w} = \frac{1}{\pi} \frac{v}{v_0} \left[ \frac{\Delta v}{(v - v_0)^2 + \Delta v^2} + \frac{\Delta v}{(v + v_0)^2 + \Delta v^2} \right]$$

$$\bullet F_{ZN} = \frac{1}{\pi} \frac{4 v v_0 \Delta v}{(v^2 - v_0^2)^2 + 4 v^2 \Delta v^2}$$

$$\bullet F_{nTN} = J_C q + J_{FW} (1-q)$$

avec  $q = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cos\left(\frac{\pi}{5}(v - v_0)\right)$  si  $|v - v_0| < 5 \text{ cm}^{-1}$

$$q = 0 \text{ si } |v - v_0| \geq 5 \text{ cm}^{-1}$$

$J_C$  étant la forme près de la résonance et  $J_{FW}$  la forme loin de la résonance. Leur expression est donnée dans les articles (8,9)

$$\bullet F_{CK} \approx \frac{1}{\pi} \left[ \frac{1 + e^{-h v_0 / kT}}{1 - e^{-h v_0 / kT}} \frac{1 - e^{-h v / kT}}{1 + e^{-h v / kT}} \right] \left[ \frac{\Delta v}{(v - v_0)^2 + \Delta v^2} + \frac{\Delta v}{(v + v_0)^2 + \Delta v^2} \right]$$

auquel il faut ajouter un continuum empirique donné par :

$$\bullet F_{CK}^C = \frac{1 + e^{-h v_0 / kT}}{1 - e^{-h v_0 / kT}} \frac{1 - e^{-h v / kT}}{1 + e^{-h v / kT}} \left[ \frac{\Delta v}{y_-^2 + \Delta v^2} \chi(y_-) + \frac{\Delta v}{y_+^2 + \Delta v^2} \chi(y_+) \right] \frac{1}{\pi}$$

où  $y_{\mp} = 25 \text{ cm}^{-1}$  si  $v \pm v_0 \leq 25 \text{ cm}^{-1}$

$$y_{\mp} = v \pm v_0 \text{ si } v \pm v_0 > 25 \text{ cm}^{-1}$$

$\chi(y_{\mp})$  sont des termes correctifs ajustables pour les ailes très lointaines.

$\Delta v$  est la demi-largeur à mi-hauteur, sa dépendance en température et en pression est généralement décrite par :

$$\left(\frac{\Delta v}{P}\right)_T = \left(\frac{\Delta v}{P}\right)_{T_0} \times \left(\frac{T}{T_0}\right)^{-N}$$

où  $N$  est l'exposant de la température.

- Données utilisées :

Les valeurs utilisées dans les calculs théoriques sont :  $N(\text{H}_2\text{O} - \text{N}_2) = 0.65$  et  $N(\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}) = 1.17$  (23), cette dernière valeur étant différente de celle que l'on trouve dans la littérature c'est-à-dire  $N(\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}) = 0.62$ .

Dans le calcul de  $\alpha$ , la contribution des raies jusqu'à 12 000 GHz, soit 429 raies, a été prise en compte.

Les constantes rotationnelles nécessaires au calcul de  $\alpha$  théorique sont groupées dans le tableau ci-dessous :

Constantes		Auteurs
A	835839.876 MHz	Messer et coll. (24)
B	435346.811 "	" "
C	278140.481 "	" "
$\mu_{H_2O}$	1.8546 Debye	Clough et coll. (25)
ic	0.9973	
fv	0.99959	Flaud et coll. (26)

Les autres données, en particulier les forces de raies, les niveaux d'énergie les plus bas des transitions de rotation et les fréquences de résonance ont été relevées à partir des travaux de Messer et coll. (24).

Les valeurs de  $\Delta\nu$  utilisées sont les valeurs théoriques calculées par Gamache et Davies (27,28) par la méthode QFT (Quantum Fourier Transform) préconisée par Davies et Oli (29). Cependant, pour les raies voisines de nos fréquences de travail soit : 22, 183, 325 et 380 GHz, nous avons utilisé les derniers résultats expérimentaux disponibles (23, 31, 32). Les calculs de modélisation, effectués par B. Dutérage et A. Bauer permettent une comparaison avec nos résultats expérimentaux.

### III - RESULTATS D'EXPERIENCES ET COMPARAISONS

Toutes nos mesures ont été effectuées à des températures allant de 296 à 376 °K par pas de 10 °K.

La fréquence de travail était essentiellement de 190.310 GHz soit  $f_0 + 7$  GHz,  $f_0$  étant la fréquence du maximum d'absorption de la transition de rotation  $3_{1,3} \leftarrow 2_{2,0}$  à 183 GHz.

#### 1 - CAS DE L'EAU PURE

Pour cette fréquence, les pressions de travail étaient fixées de 0 à

17 Torr à 296 °K et de 0 à 30 Torr pour 376 °K, les courbes donnant  $\alpha$  théorique et expérimentale à 296 K en fonction de  $p^2$  sont représentées par la figure 4. Les figures 5 et 6 reproduisent l'absorption  $\alpha$  en fonction de  $p^2$  à d'autres températures et l'on constate une linéarité entre  $\alpha$  et  $p^2$ .

La variation de l'absorption expérimentale et théorique en fonction de la température à la fréquence  $f_0 + 7$  GHz est représentée par la figure 7. Celle-ci illustre un net décalage entre l'expérience et la théorie.

La variation de  $\alpha$  avec la température est donnée par :

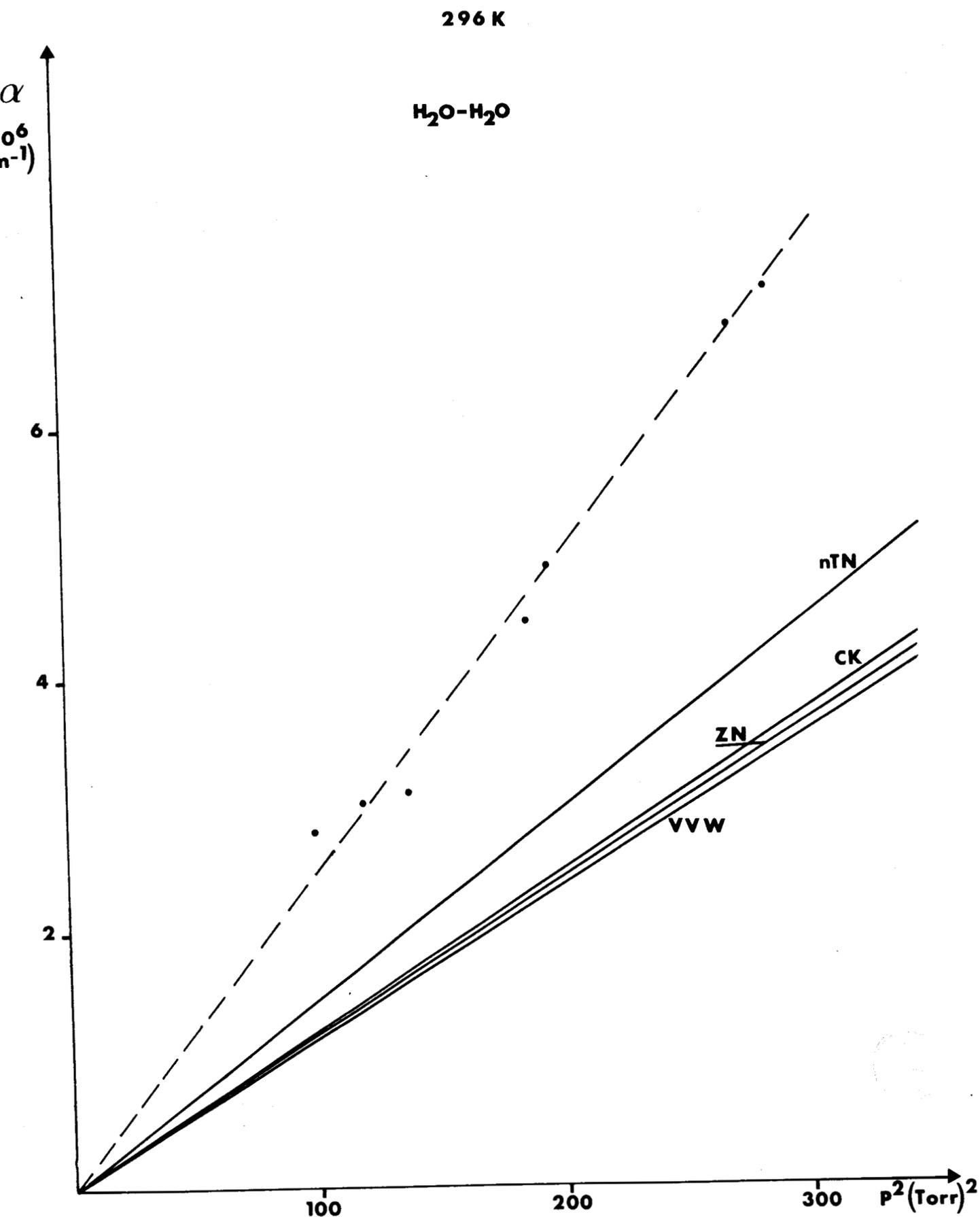
$$\alpha(T) = \alpha(T_0) (T/T_0)^n$$

Si la fréquence n'est pas trop éloignée de celle d'un maximum d'absorption, le calcul indique  $n = -3,5$ , si l'on ne tient compte que de l'absorption due à cette raie seule. Si l'on tient compte de toutes les raies prises en compte par la modélisation - soit 429 raies - on obtient  $n = -4,07$  à  $-4,69$ . La valeur expérimentale illustrée par la figure 8 est bien plus élevée :  $n = -6,7$ .

Ces résultats illustrent l'important rôle joué par les ailes lointaines lorsqu'on s'éloigne du centre. Le tableau I regroupe les valeurs de  $\alpha$  obtenues en fonction de la température.

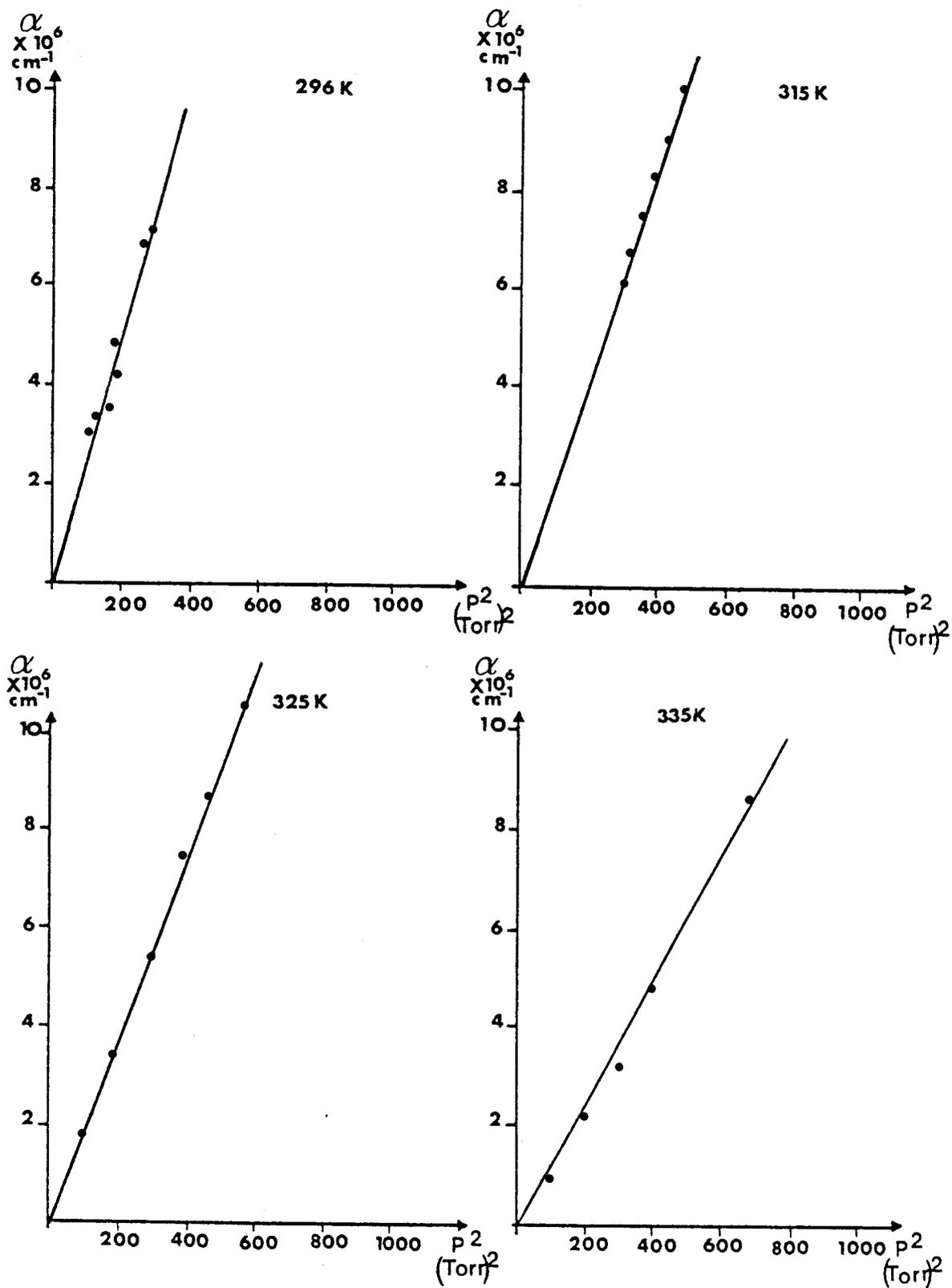
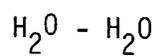
L'évolution de l'absorption  $\alpha$  en fonction de la fréquence à deux températures 296 et 375 K est reproduite sur la figure 9. Sur cette figure, on a inséré des résultats antérieurs pour mettre en évidence l'écart entre la théorie et l'expérience au fur et à mesure que l'on s'éloigne du maximum d'absorption, cet écart est de l'ordre de 170 % à température ambiante et à  $f = 183.310 + 7$  GHz.

Des mesures ont été effectuées également à  $f_0 + 9,4$  et  $11,7$  GHz. La faiblesse de l'absorption n'a pas pu permettre la détermination de la loi de variation avec la pression et la température. La moyenne des mesures à température ambiante indique des absorptions expérimentales 3 à 4 fois plus importantes que les absorptions théoriques.



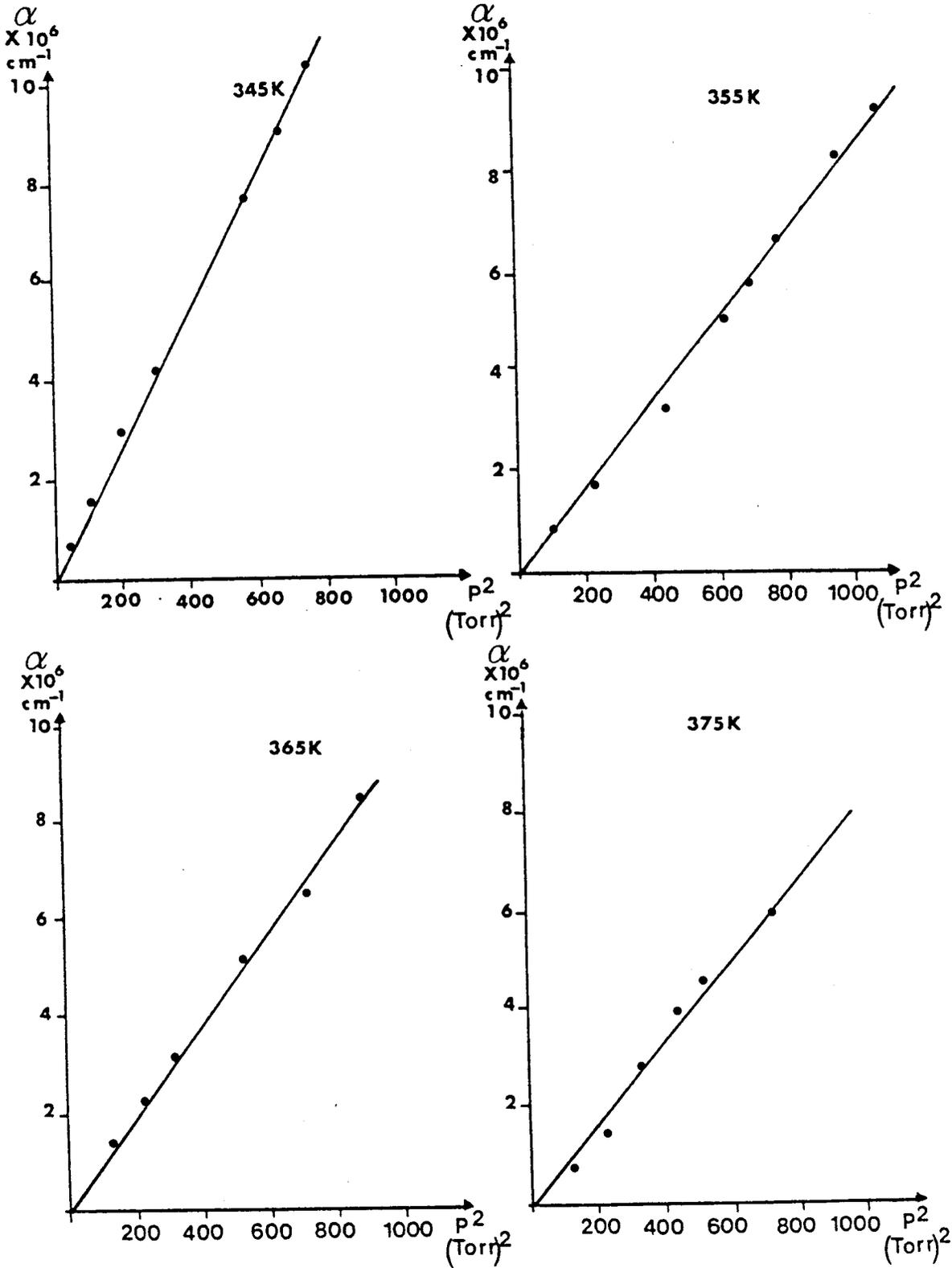
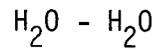
$f = 190310 \text{ MHz}$

FIGURE 4



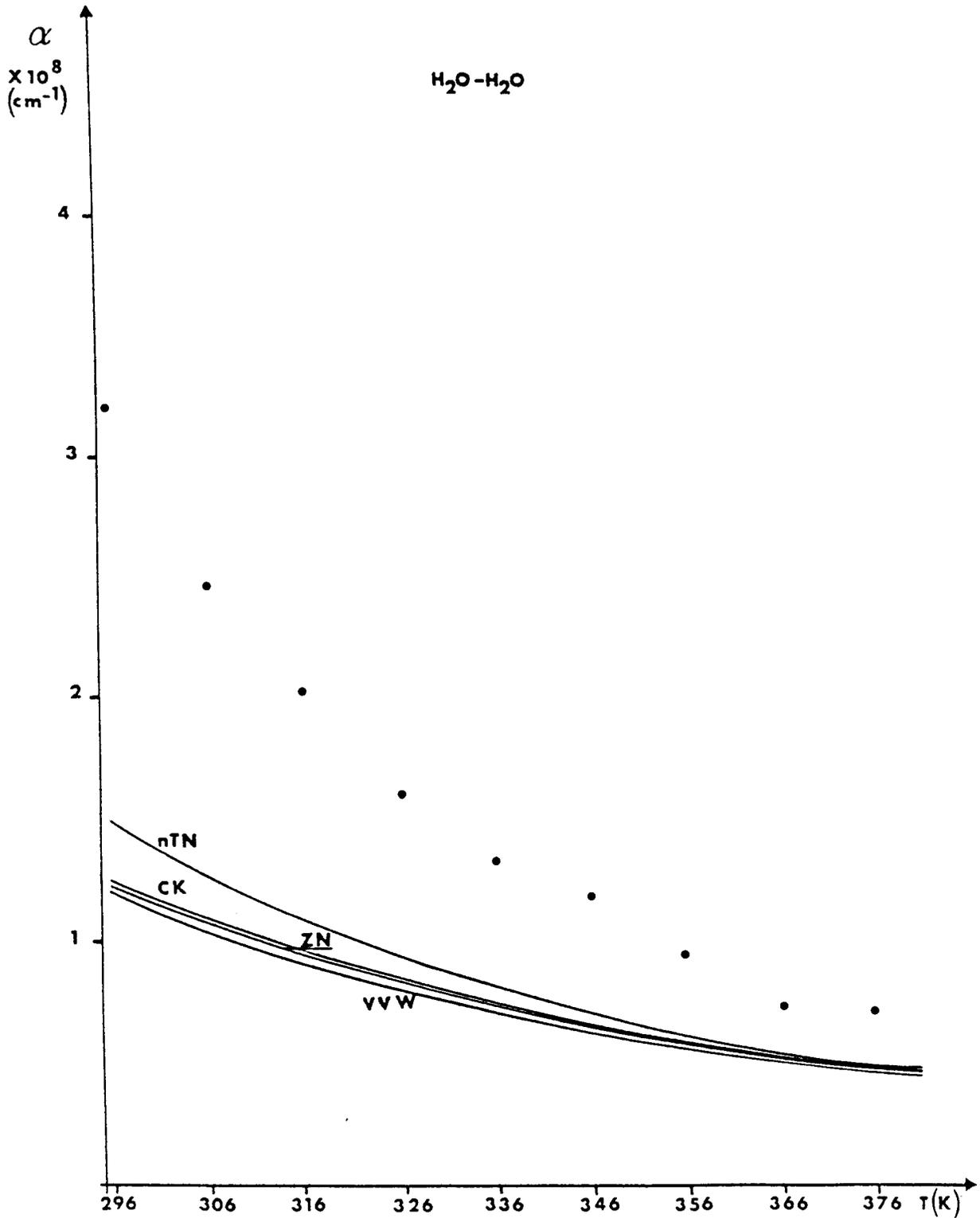
$$\alpha = f(p)$$

**FIGURE 5**

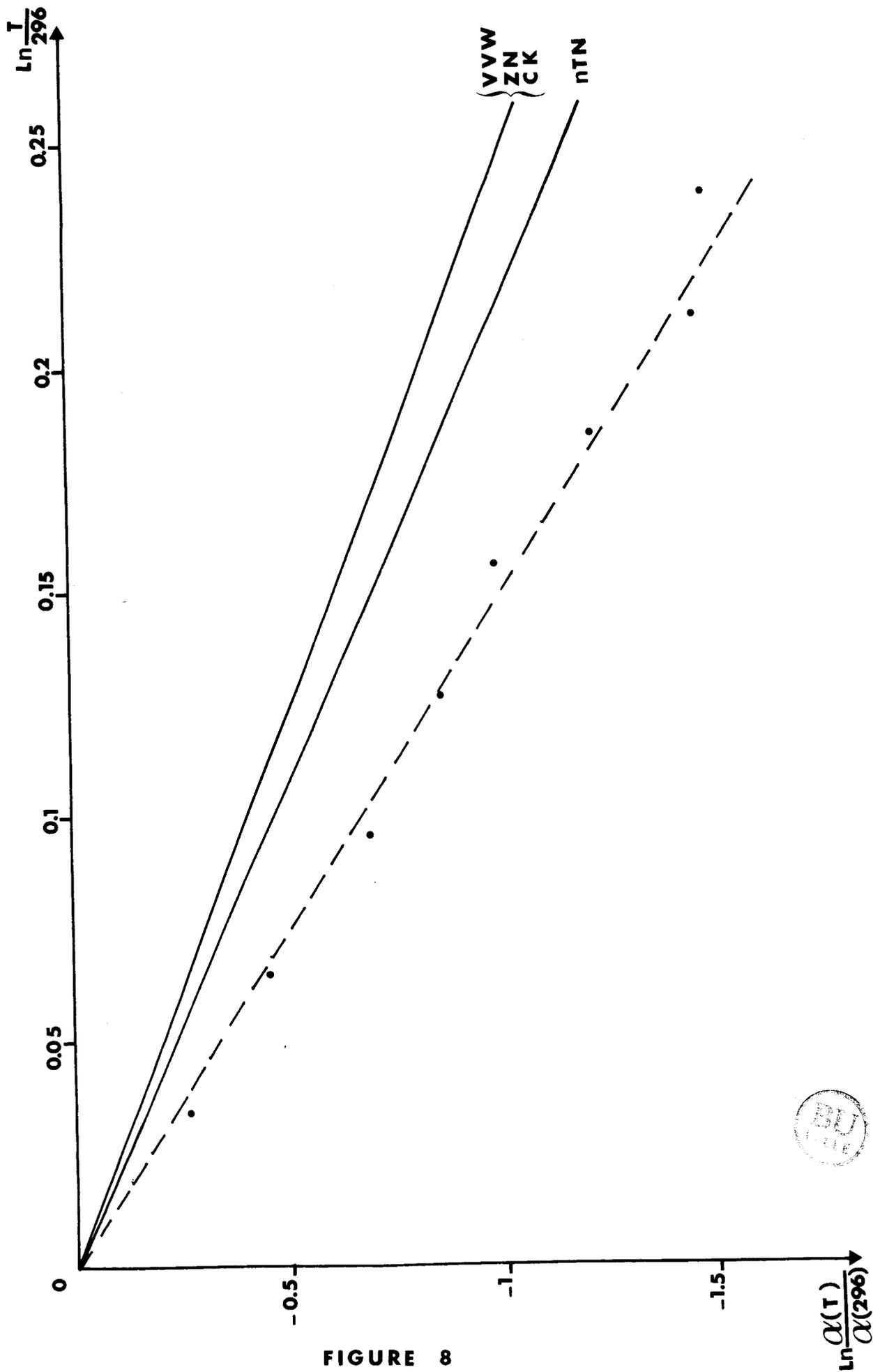
$\alpha = f(p)$

FIGURE 6



$$\alpha = f(T)$$

**FIGURE 7**



H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>O

FIGURE 8

T (K)	$\alpha_{\text{exp}}^*$ ( $\times 10^8 \text{ cm}^{-1}$ )	$\alpha_{\text{calc}}^*$ ( $\times 10^8 \text{ cm}^{-1}$ )	VW	ZN	nTN	CK
296	3.20	1.2290	1.1936	1.2290	1.4936	1.2539
306	2.46	1.0759	1.0449	1.0759	1.2686	1.0979
316	2.04	0.9453	0.9181	0.9453	1.0866	0.9648
326	1.61	0.8335	0.8094	0.8335	0.9375	0.8507
336	1.35	0.7373	0.7160	0.7373	0.8141	0.7527
346	1.19	0.6542	0.6353	0.6542	0.7109	0.6680
356	0.94	0.5823	0.5653	0.5823	0.6240	0.5946
366	0.74	0.5197	0.5045	0.5197	0.5502	0.5307
376	0.72	0.4651	0.4515	0.4651	0.4872	0.4750

Tableau I  $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$  ,  $f = 190 \text{ 310 MHz}$  ,  $P = 1 \text{ Torr}$

\* Intensité absolue ramenée à une pression  $\text{H}_2\text{O}$  égale à 1 Torr



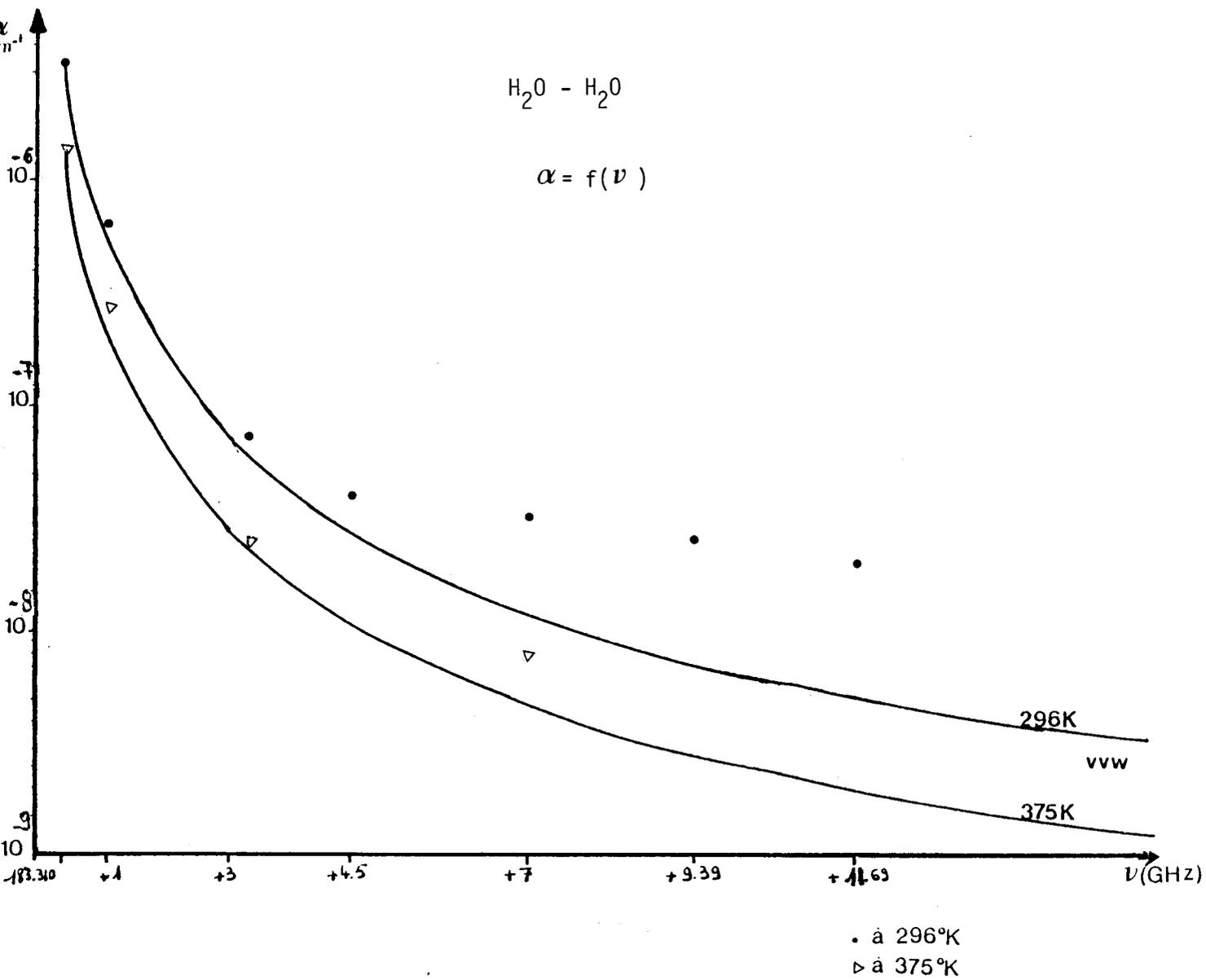


FIGURE 9

## 2 - CAS DU MELANGE H<sub>2</sub>O-N<sub>2</sub>

La fréquence de travail a également été de 190.310 GHz avec une pression d'azote voisine de la pression atmosphérique soit 750 Torr. Ces mesures ont été effectuées avec une pression de vapeur d'eau telles que :

$$P_{H_2O} = 0 \text{ à } 17 \text{ Torr à } 297 \text{ K}$$

et

$$P_{H_2O} = 0 \text{ à } 30 \text{ Torr à } 376 \text{ K.}$$

Les absorptions  $\alpha$  théorique et expérimentale en fonction de la pression à 297 K sont représentées par la figure 10.

Les figures 11 et 12 reproduisent la variation expérimentale de  $\alpha$  en fonction de la pression pour différentes températures. Toutes ces courbes confirment la linéarité entre  $\alpha$  et  $p$ . Le tableau II regroupe les valeurs de  $\alpha$  théorique et expérimentale pour différentes températures et les courbes correspondantes sont illustrées dans la figure 13. La variation avec la température est moins importante et présente moins d'écart par rapport à la théorie que pour la vapeur d'eau pure.

La figure 14 montre la variation de l'absorption en fonction de la fréquence à 296 K. Les absorptions expérimentales sont supérieures aux absorptions théoriques d'environ 35 à 60 % selon la fréquence. Le tableau III regroupe tous ces résultats.

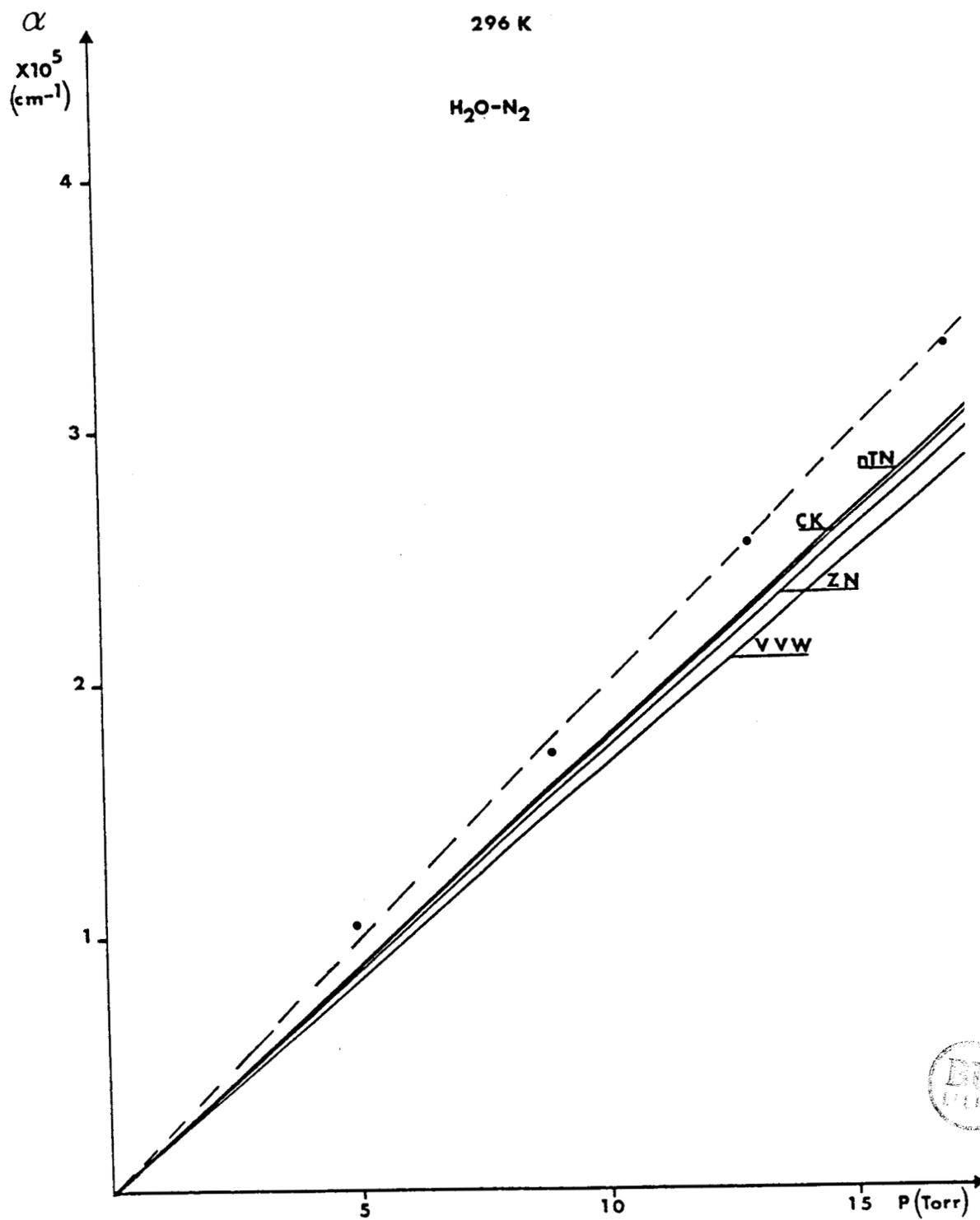
Enfin, les deux séries de mesures effectuées de l'absorption en fonction de la pression sont représentées par les figures 15 et 16, pour des fréquences allant jusqu'à 183.310 + 11.7 GHz et à température ambiante.

L'écart en valeur absolue de  $\alpha$  entre théorie et expérience est également manifeste. La linéarité de l'absorption avec la pression est cependant toujours bien reproduite pour les deux fréquences, soit 192.700 et 195 GHz.

## 3 - DISCUSSION ET CONCLUSION

Parmi les causes d'erreurs possibles - qui sont difficilement évaluables en termes rigoureux - sur la détermination absolue de  $\alpha$ , on peut citer :

- les problèmes dûs aux condensations sur les parties hyperfréquences ;



$$\alpha = f(p)$$

FIGURE 10

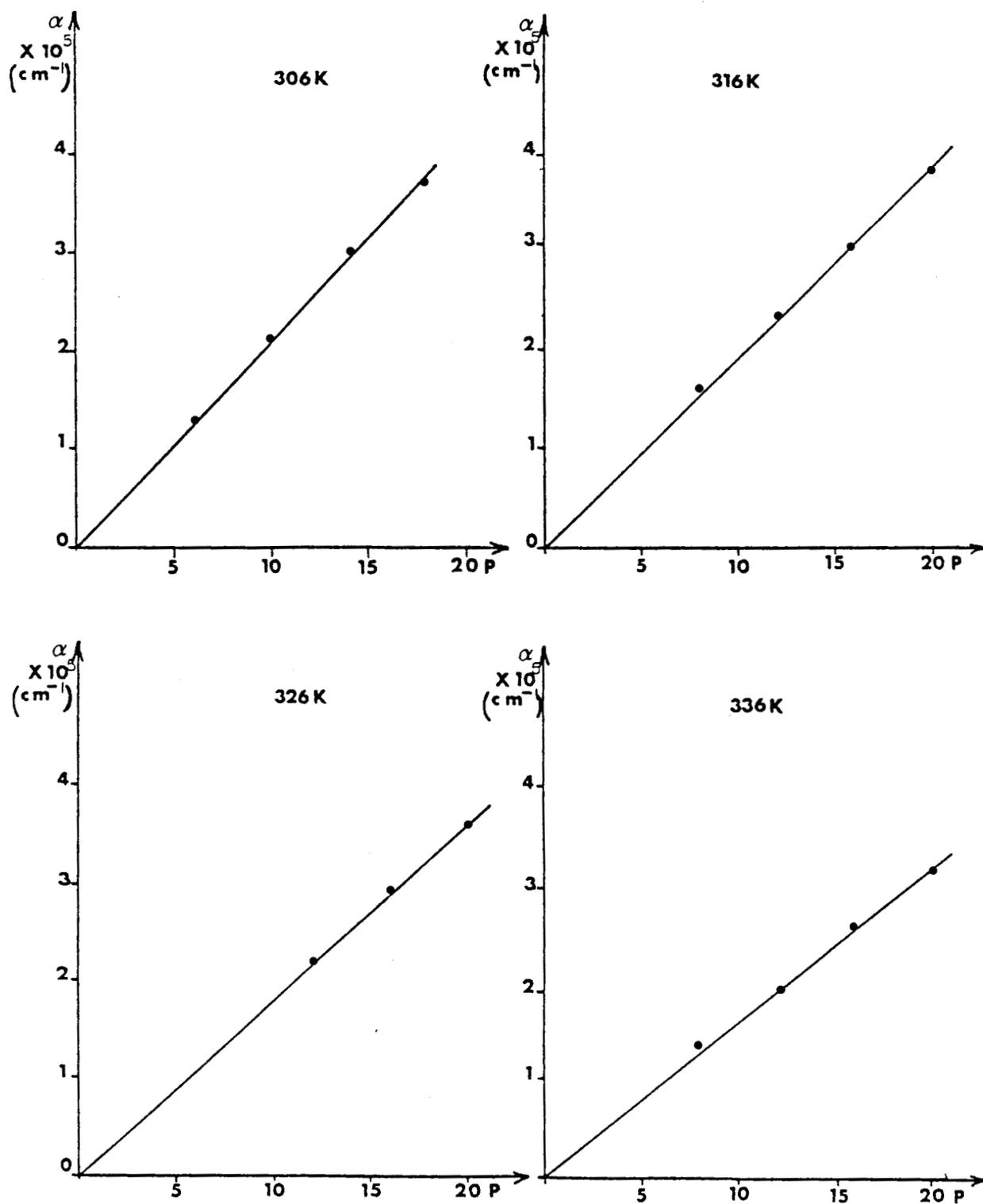
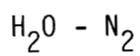


FIGURE 11  $\alpha = f(p)$  190310 MHz



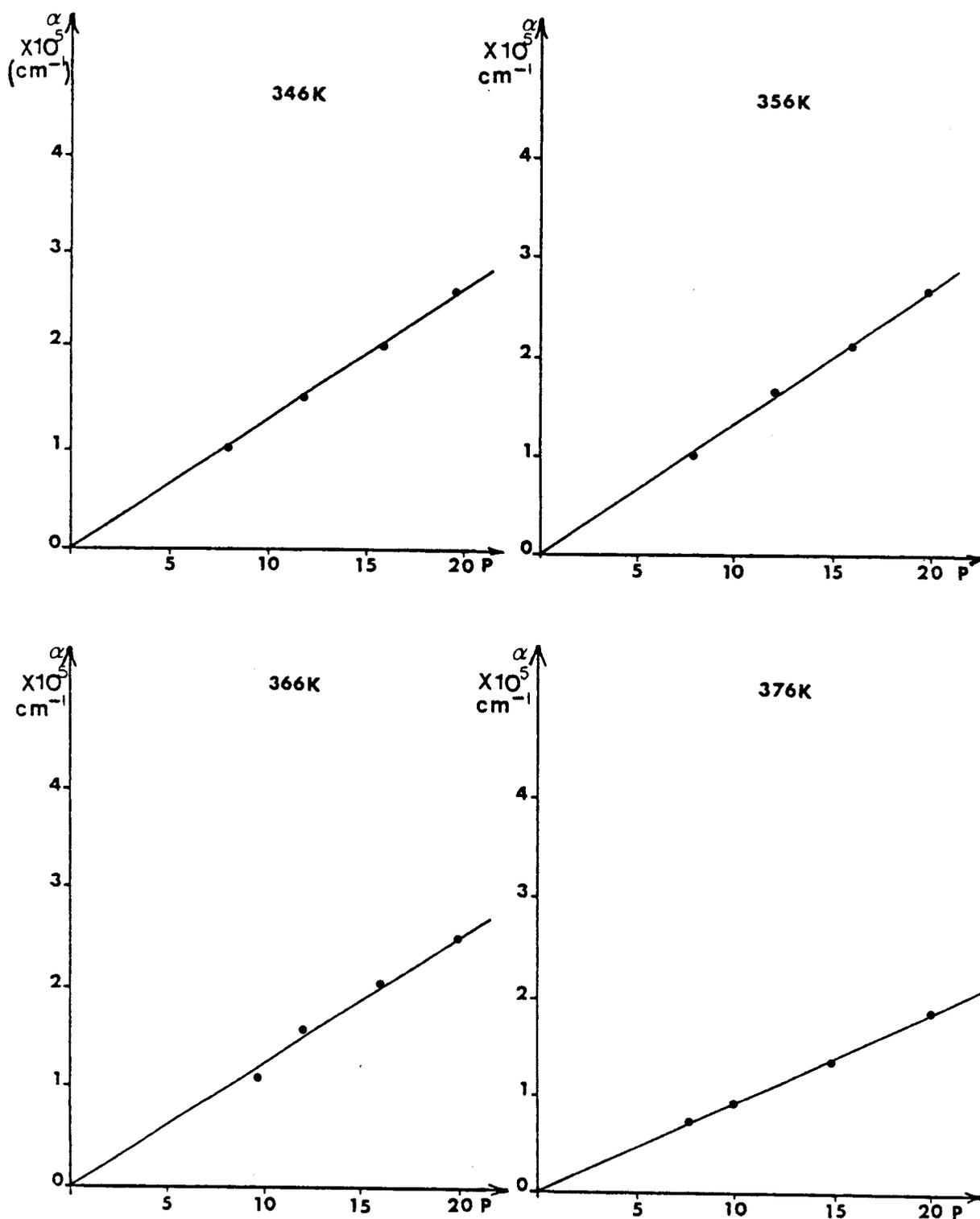
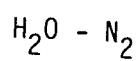


FIGURE 12

$$\alpha = f(p)$$

190310 MHz



T (K)	$\alpha_{\text{exp}}^*$ ( $\times 10^6 \text{ cm}^{-1}$ )	$\alpha_{\text{calc}}^*$ ( $\times 10^6 \text{ cm}^{-1}$ )			
		VVW	ZN	nTN	CK
296	2.23	1.5962	1.6501	1.6643	1.6873
306	2.10	1.4315	1.4792	1.4912	1.5127
316	1.93	1.2871	1.3296	1.3398	1.3599
326	1.81	1.1603	1.1981	1.2069	1.2257
336	1.59	1.0485	1.0824	1.0898	1.1074
346	1.32	0.9496	0.9801	0.9864	1.0029
356	1.13	0.8620	0.8895	0.8949	0.9102
366	1.09	0.7841	0.8090	0.8136	0.8279
376	0.92	0.7147	0.7373	0.7412	0.7546

Tableau II  $\text{H}_2\text{O-N}_2$   $f = 190 \text{ 310 MHz}$  ,  $\text{PH}_2\text{O} = 1 \text{ Torr}$

\* Même légende que le tableau I



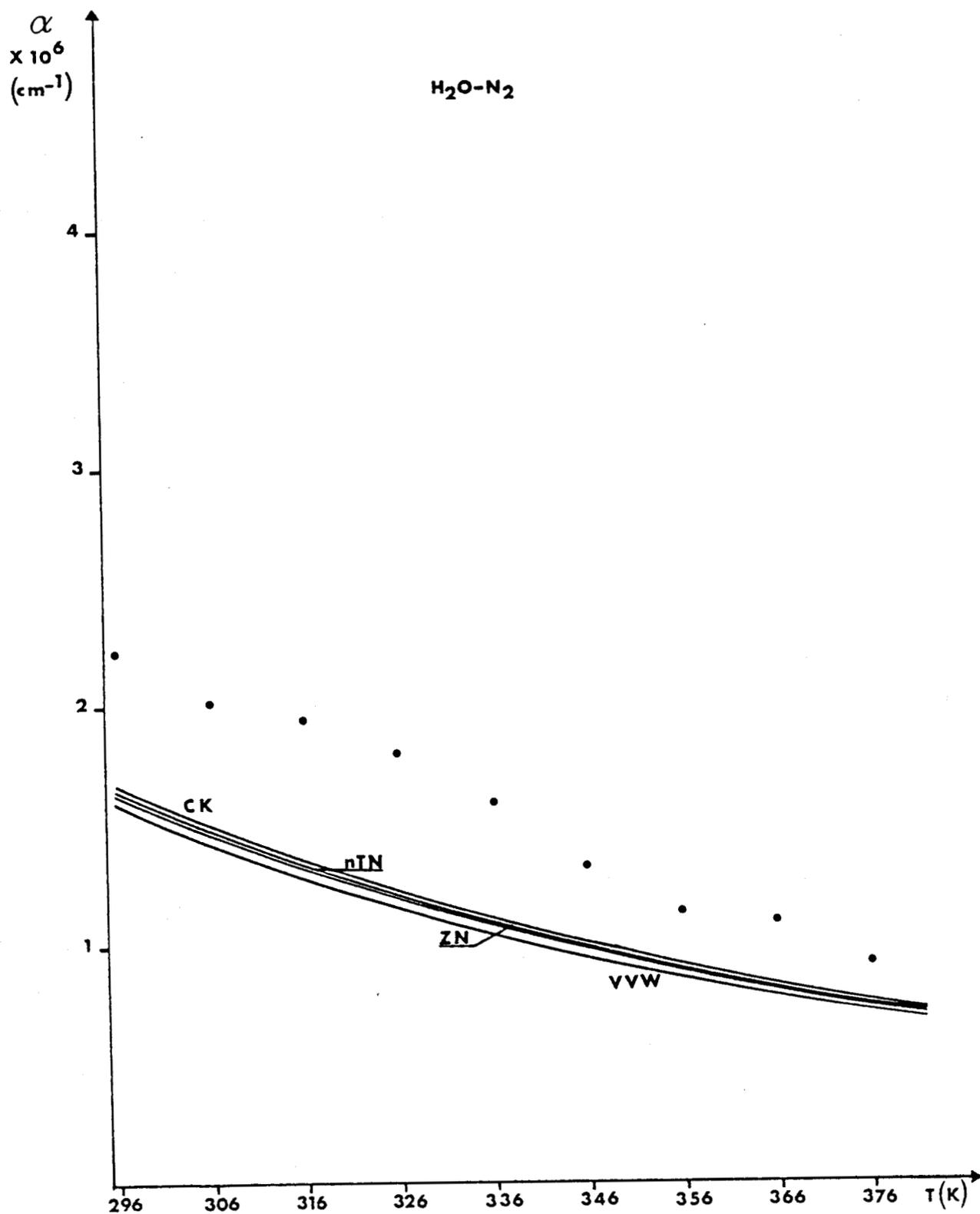


FIGURE 13

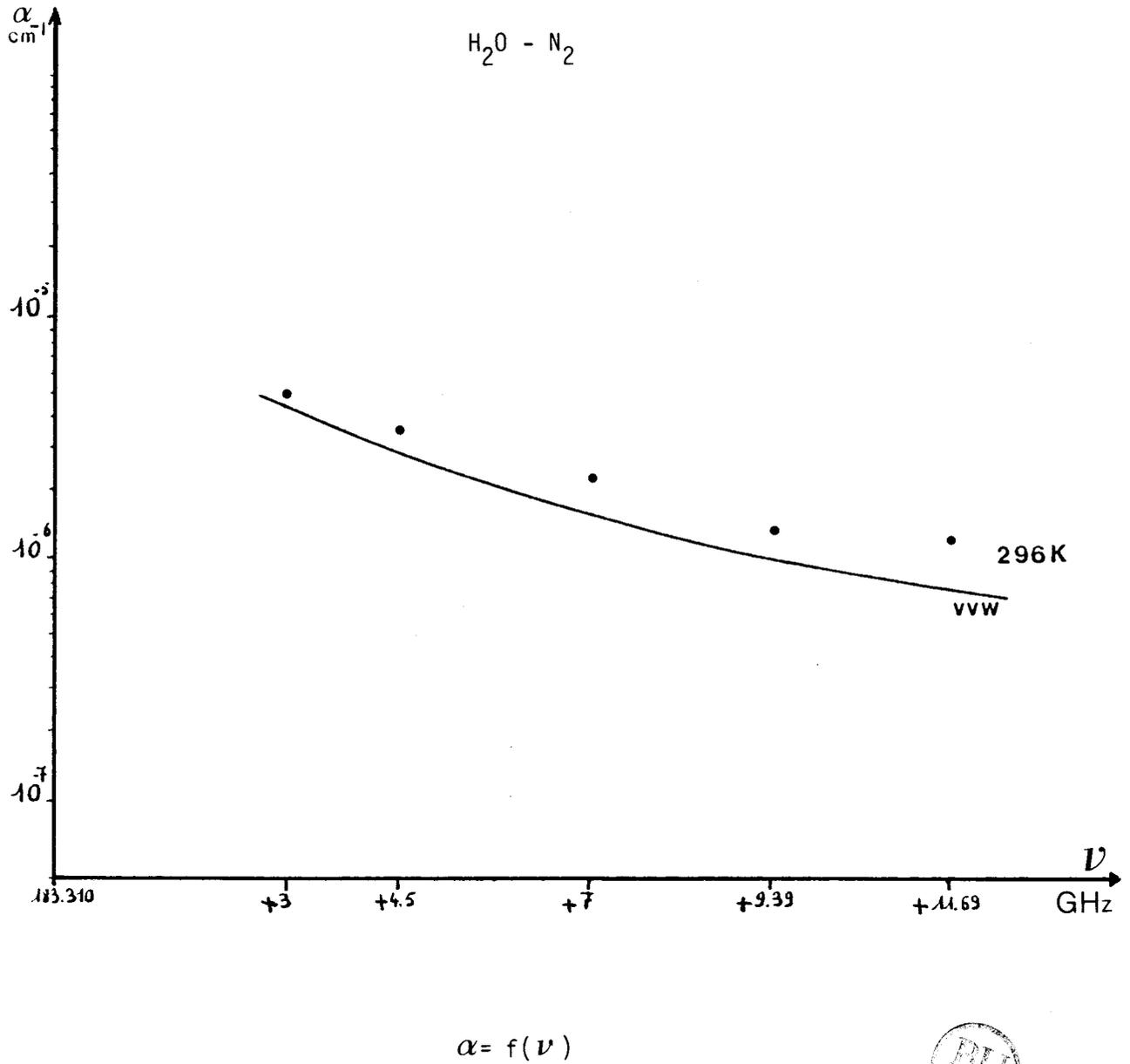


FIGURE 14

f (MHz)	$\alpha_{\text{exp}}^*$ ( $\times 10^6 \text{ cm}^{-1}$ )	$\alpha_{\text{calc}}^*$ ( $\times 10^6 \text{ cm}^{-1}$ )	VW	ZN	nTN	CK
187 810 ■	3.42	2.8855	2.8594	2.8855	2.9379	2.9481
190 310	2.23	1.6501	1.5962	1.6501	1.6643	1.6873
192 700	1.40	1.1199	1.0482	1.1199	1.1086	1.1417
195 000	1.22	0.8548	0.7712	0.8548	0.8265	0.8669

■ résultat antérieur

Tableau III      H<sub>2</sub>O-N<sub>2</sub>      296 K      p (H<sub>2</sub>O) = 1 T      p (N<sub>2</sub>) = 750 T

\* Même légende que le tableau I



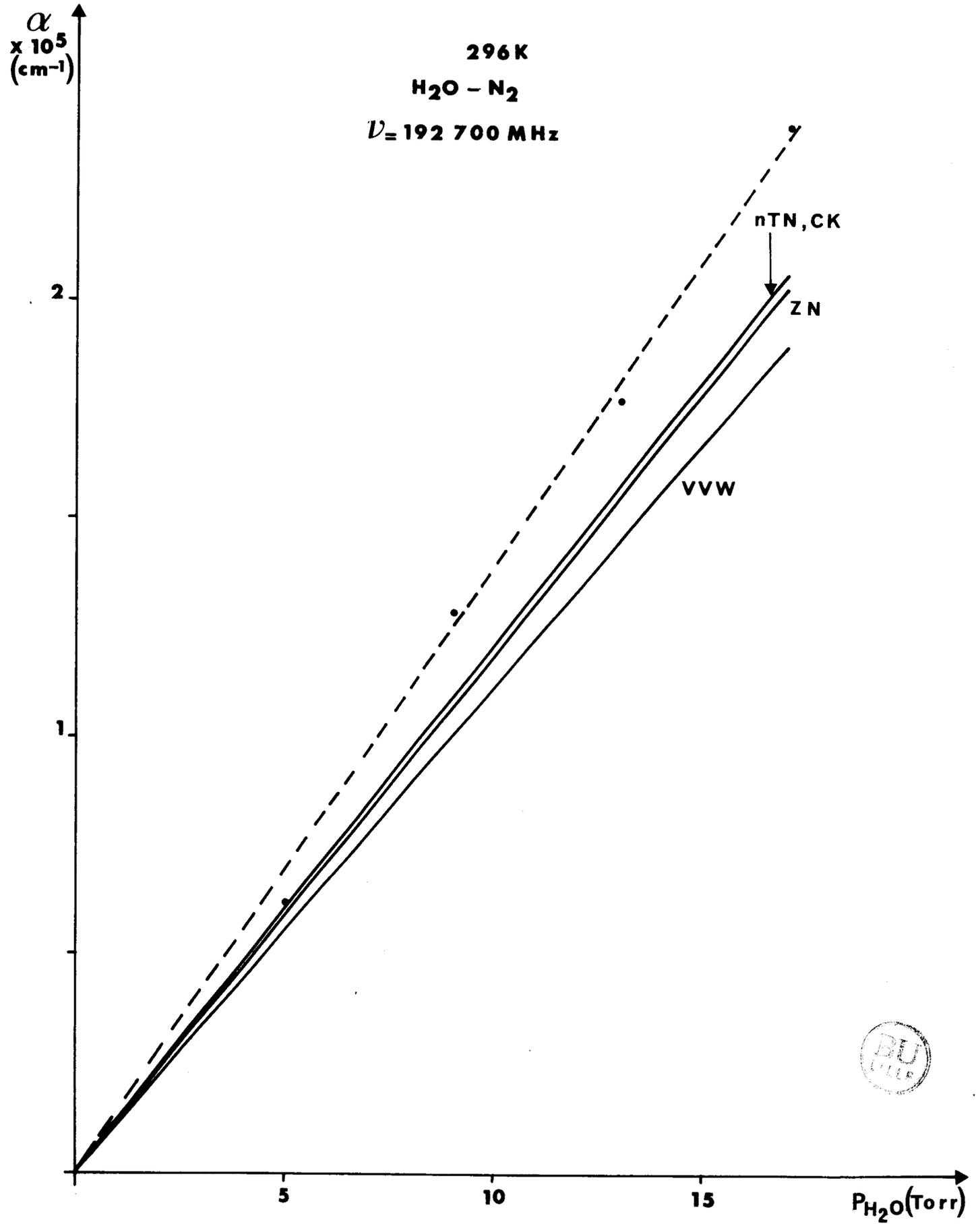


FIGURE 15

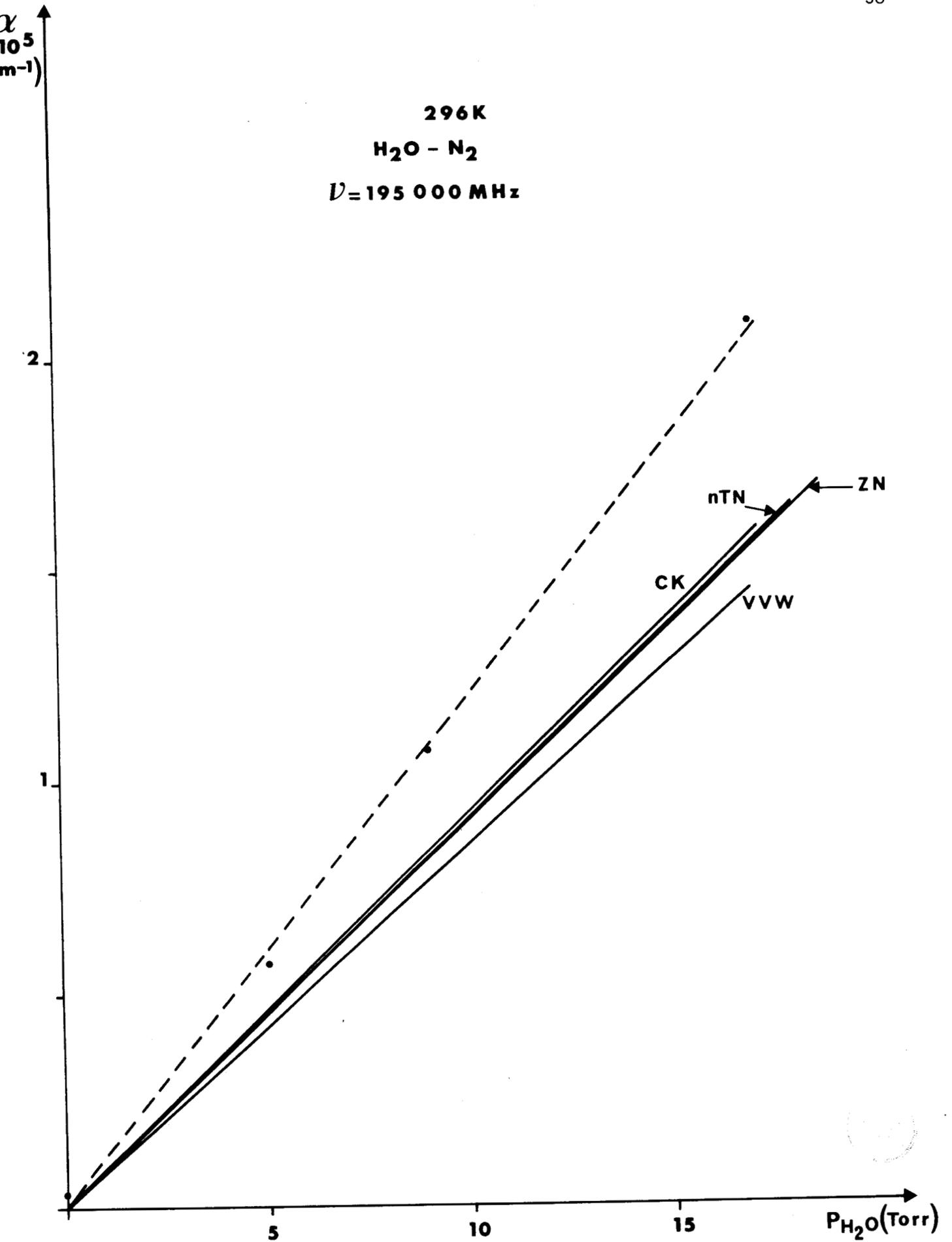


FIGURE 16

- les déformations dues aux contraintes mécaniques lors des variations de la pression ;
- les pertes dues au couplage, qui sont difficilement évaluables, et peuvent varier avec la fréquence.

En ce qui concerne le premier point, le problème a été résolu par le chauffage des miroirs et l'introduction des fenêtres hyperfréquence d'entrée et de sortie à l'intérieur de la cuve. De plus, les pressions d'utilisation ont été choisies suffisamment éloignées de la pression de vapeur saturante de l'eau.

En ce qui concerne les variations de géométrie de la cuve, nous les avons minimisées en effectuant les zéros d'absorption avec des pressions non nulles de gaz non absorbant.

Pour le troisième point, c'est-à-dire les pertes dues au couplage, nous n'avons pu les contrôler étant donné la limite de sensibilité à laquelle nous avons souvent travaillé. Les résultats indiqués résultent de la moyenne de nombreuses mesures effectuées avec des couplages légèrement différents et parfois des modes de résonateur différents.

Au terme de cette étude, nous avons constaté que la linéarité entre l'absorption et la pression, dans le cas de l'eau pure ( $P^2$ ) ou en mélange avec l'azote (p), est parfaitement reproduite, alors que pour d'autres auteurs (2, 34-38) cette dépendance est quadratique comme l'indique le tableau IV.

Nous avons également constaté que la variation en température est plus importante que celle prédite par les théories. Cette anomalie a été relevée également par d'autres auteurs (3, 36, 39). Par contre, pour Fedoseev et coll. (41) ainsi que Liebe (40), cette anomalie n'a pas été observée.

Que ce soit avec de l'eau pure ou en mélange avec de l'azote, l'écart entre les mesures - effectuées dans les laboratoires (1 - 4) ou dans l'atmosphère (5 - 7) - et les calculs actuellement disponibles subsiste ; néanmoins celui-ci est plus accentué pour  $H_2O - H_2O$  que pour  $H_2O - N_2$ .

On note également que :

$$\alpha_{\text{exp}} > \alpha_{\text{nTN}} > \alpha_{\text{ZN}} > \alpha_{\text{Vvw}}$$

fréquence (GHz)	site	conditions	$\alpha = f(p)$	auteurs	réf.
70,80	?	trajet horizontal	quadr.	Hogg	1978
213	Laboratoire	H <sub>2</sub> O-N <sub>2</sub>	quadr.	Llewellyn Jones et al.	1978
20,31	Denver	émission.ciel clair	~ quadr.	Hogg-Guiraud	1979
110	Laboratoire	H <sub>2</sub> O - air	quadr.	Llewellyn Jones	1981
212, 230 287, 344	Tenerife	{ émission.alt. 2400 m ciel clair	linéaire	Zammit-Ade	1981
252	Tenerife	{ émission.alt. 2400 m ciel clair	linéaire	Zammit et al.	1982
138	Laboratoire	H <sub>2</sub> O-N <sub>2</sub>	linéaire	Liebe	1984
80, 240	Tokyo	trajet horiz.	quadr.	Manabe et al.	1985
340, 410	Laboratoire	H <sub>2</sub> O-air	quadr.	Furashov-Katkov	1985

Tableau IV Observations de l'absorption par H<sub>2</sub>O-air ou H<sub>2</sub>O-N<sub>2</sub> en fonction de la concentration en H<sub>2</sub>O (ondes millimétriques).



Cet écart entre expérience et théorie augmente lorsque l'on s'éloigne du sommet  $f_0$  de la raie. L'absorption théorique au sommet et à son proche voisinage, où toutes les approximations sont valables, est bien reproduite par l'expérience. C'est dans ces conditions qu'ont été déterminés des élargissements et leurs coefficients de variation en température  $N$ .

La valeur de  $N = 1.17$  utilisée dans les calculs est antérieure à nos mesures plus récentes (voir deuxième partie). Ces calculs ont montré qu'une valeur plus faible que 1.17, 0.62 par exemple, reproduit moins bien l'expérience. Cette même valeur de  $N$  déterminée à partir de mesures doit être entachée d'une incertitude importante en raison de la faible étendue du domaine de température sondée (251 - 296 K). Celui-ci sera doublée dans la seconde partie de ce rapport.

L'ensemble de ces résultats, en particulier l'absence de composante quadratique dans la variation avec la pression, dans le cas de  $H_2O-N_2$ , ainsi que l'ensemble des données expérimentales antérieures, tant en millimétrique qu'en infra-rouge, nous conduisent à pencher pour l'hypothèse de l'insuffisance des modèles théoriques (9,22) pour décrire la forme des raies loin de la résonance plutôt que pour l'hypothèse de dimères ou d'agrégats (42, 43).

**PARTIE II**

---

**Elargissement collisionnel  
de raies de la vapeur d'eau**

## **Introduction**

Si nous nous sommes principalement intéressés, dans cette deuxième partie, à la mesure des coefficients d'élargissement de la vapeur d'eau pure ou en mélange avec d'autres gaz étrangers, c'est que la connaissance expérimentale de ces coefficients était très limitée ou incomplète pour les raies microondes ou infrarouge ; ces mesures sont très importantes pour les applications en physique de l'atmosphère, en particulier pour la télédétection embarquée, et sont également essentielles pour les calculs prédictifs en vue d'établir un profil standard d'absorption pour l'ensemble du spectre, ainsi que nous l'avons vu dans la première partie de ce travail.

Pour répondre partiellement à ces propos, nous avons mesuré les coefficients d'élargissement collisionnel de deux raies en fonction de la température pour en déduire leur dépendance.

La maîtrise des techniques millimétriques au laboratoire et l'opportunité de l'acquisition d'un carnotron submillimétrique par le Centre Commun de Mesures de l'Université nous ont permis de faire cette étude pour deux raies de la vapeur d'eau : la transition de rotation  $4_{1,4} \longleftarrow 3_{2,1}$  à 380 GHz, et la transition  $3_{1,3} \longleftarrow 2_{2,0}$  à 183 GHz. Pour ce faire, deux cellules adaptées aux conditions expérimentales ont été construites. La gamme de température sondée s'échelonne de 300 à 373 °K par pas de 24 °K pour la raie microonde à 380 GHz et de 300 à 390 °K tous les 30 °K pour la raie à 183 GHz. Les gaz perturbateurs, de grande pureté, sont : l'azote, l'oxygène, l'argon et l'hélium pour les expériences à 380 GHz, l'azote et l'oxygène à 183 GHz.

La plupart des données théoriques disponibles sont issues d'un modèle de Anderson - Tsao et Curnutte (ATC) qui se trouve mis en défaut dans certains cas. Pour s'affranchir des lacunes de ce modèle, un nouveau développement établi par Robert-Bonamy (RB), auquel nos résultats à 380 GHz seront confrontés, présente à l'heure actuelle la forme la plus élaborée de la théorie dite ATC.

En ce qui concerne les mesures à 183 GHz, qui sont en fait un prolongement d'un travail déjà effectué au laboratoire, nos résultats seront comparés à ceux d'autres auteurs car à l'heure actuelle nous ne disposons pas de calculs issus du modèle RB. D'autres paramètres ont été déterminés, tels que la mesure de fréquence de la transition  $4_{1,4} \longleftarrow 3_{2,0}$  ainsi que le déplacement de la

fréquence par pression pour la raie à 380 GHz.

Ce travail est enfin clôturé par un essai d'interprétation théorique de l'ensemble des résultats obtenus.

## I - MONTAGES EXPERIMENTAUX

### 1 - CELLULES ET MONTAGES ANNEXES à 380 et 183 GHz

Les spectromètres utilisés sont de type vidéo à cellule à propagation libre. Ils permettent l'observation directe de la forme des raies d'absorption à condition que le milieu soit optiquement fin (loi de Beer-Lambert).

Compte tenu des coefficients d'absorption maximum respectifs des raies à 380 et 183 GHz :  $1.210^2$  et  $1.210^3 \text{ cm}^{-1}$  ( 83 ) des cuves de longueur 14 et 50 cm ont été construites. Leur section (25 cm) a été choisie volontairement de grande dimension par rapport à celle des fenêtres (7 cm) afin d'isoler au maximum des parois la zone d'interaction molécules-rayonnement.

Les cellules, en acier inoxydable, sont fermées aux deux extrémités par deux lentilles plan-convexe de PTFE, munies de couteaux pour assurer l'étanchéité. L'optimisation de la transmission par alignement et modification de la figure d'onde stationnaire est assurée par le déplacement, à l'aide de platines micrométriques, de la source (fixe pour les expériences à 380 GHz) et du détecteur. Le couplage d'entrée et de sortie des hyperfréquences est assuré par deux cornets pyramidaux. Le groupe de pompage est constitué d'une pompe primaire suivie d'une pompe secondaire à diffusion d'huile. La mesure de pression est la même que celle équipant l'interféromètre dans la première partie de ce rapport. Cependant, elle est munie d'un capteur 10 Torr, étuvable également, maintenu à une température voisine à celle de la cuve. La validité de l'étalonnage à toutes températures est assurée grâce à un dispositif de compensation électroélectronique. L'ajustement du zéro de ce manomètre est réalisé par comparaison avec la réponse d'une jauge de Penning. La précision des mesures de pression est de l'ordre de 1 %.

La régulation en température est la même que celle utilisée avec l'interféromètre. Un enroulement extérieur, de fils chauffants, est appliqué à la cuve pour assurer l'élévation en température. L'ensemble cuve, capteur de pression, vanne est recouvert de laine de verre pour assurer l'isolement thermique avec l'extérieur. Compte tenu des gradients de température à l'intérieur de la cellule, une fois l'équilibre atteint, il semble raisonnable d'admettre que le repérage de la température se fait à  $\pm 1^\circ\text{C}$ .

## 2 - SOURCES HYPERFREQUENCES, STABILISATION ET DETECTION

### \* à 183 GHz

La source hyperfréquence utilisée est un Klystron permettant de couvrir dans leur mode fondamental les fréquences comprises entre 60 et 65 GHz. La fréquence de 183 GHz est obtenue par multiplication à l'aide d'un multiplicateur à diode Schottky. Le Klystron est balayé en fréquence sur quelques mégahertz tout en restant stabilisé en phase.

Le signal correspondant à l'absorption est détecté à l'aide d'un détecteur également équipé d'une diode Schottky. Un test préliminaire nous a permis de nous assurer que la réponse du détecteur est bien quadratique en tension. Ceci a été réalisé à l'aide d'un atténuateur étalonné à 183 GHz. Le signal ainsi obtenu est appliqué à l'entrée d'un amplificateur à bande large (90 Hz-36 KHz) et de gain compris entre 750 et 15 000, puis traité par un moyennneur numérique. La durée de l'accumulation sur 256 canaux prédéterminée est de 15 s, la fréquence de balayage est d'environ 300 Hz. Cette technique d'échantillonnage permet d'améliorer le rapport signal sur bruit dont les origines sont multiples.

La figure 17 donne une vue de l'ensemble du montage.

### \* à 380 GHz

La source millimétrique utilisée est un carcinotron Thomson CSF dans la gamme 330-406 GHz. Cette source délivre une puissance de 10 à 100 mW. Différentes chaînes de stabilisation ont été proposées par divers auteurs (44-46), qui diffèrent par la nature de l'oscillateur local et du mélangeur ; nous nous sommes servi d'une stabilisation en phase conçue et réalisée au laboratoire par P. Rossels. Ce procédé utilise un Klystron Varian accordable sur 6 GHz, autour de 62 GHz comme source locale, lui-même stabilisé en phase par le procédé habituel. Le mélange de la fréquence  $F_c$  du carcinotron et de l'harmonique 6 de la fréquence  $F_k$  du Klystron est obtenu à l'aide d'un multiplicateur à guides croisés RG 99/U et 137/U. Grâce à une lame séparatrice, une partie de la puissance issue du carcinotron est prélevée pour effectuer le mélange, l'autre partie du faisceau est envoyée vers la cellule d'absorption. Le signal  $I_F$  issu du mélange à 520 MHz est ensuite amplifié puis divisé par 32 pour être appliqué à un discriminateur de phase. Un deuxième synthétiseur produit la fréquence  $R_F$  de référence. La fréquence du carcinotron est balayée en fréquence tout en demeurant stabilisée en phase par une simple intervention sur les fréquences  $F_k$  ou  $R_F$ . La fréquence de la source submillimétrique ainsi verrouillée est alors :

$$F_c = N F_k \pm 32 R_F \text{ avec } N = 6 \text{ et } R_F = 16.25 \text{ MHz.}$$

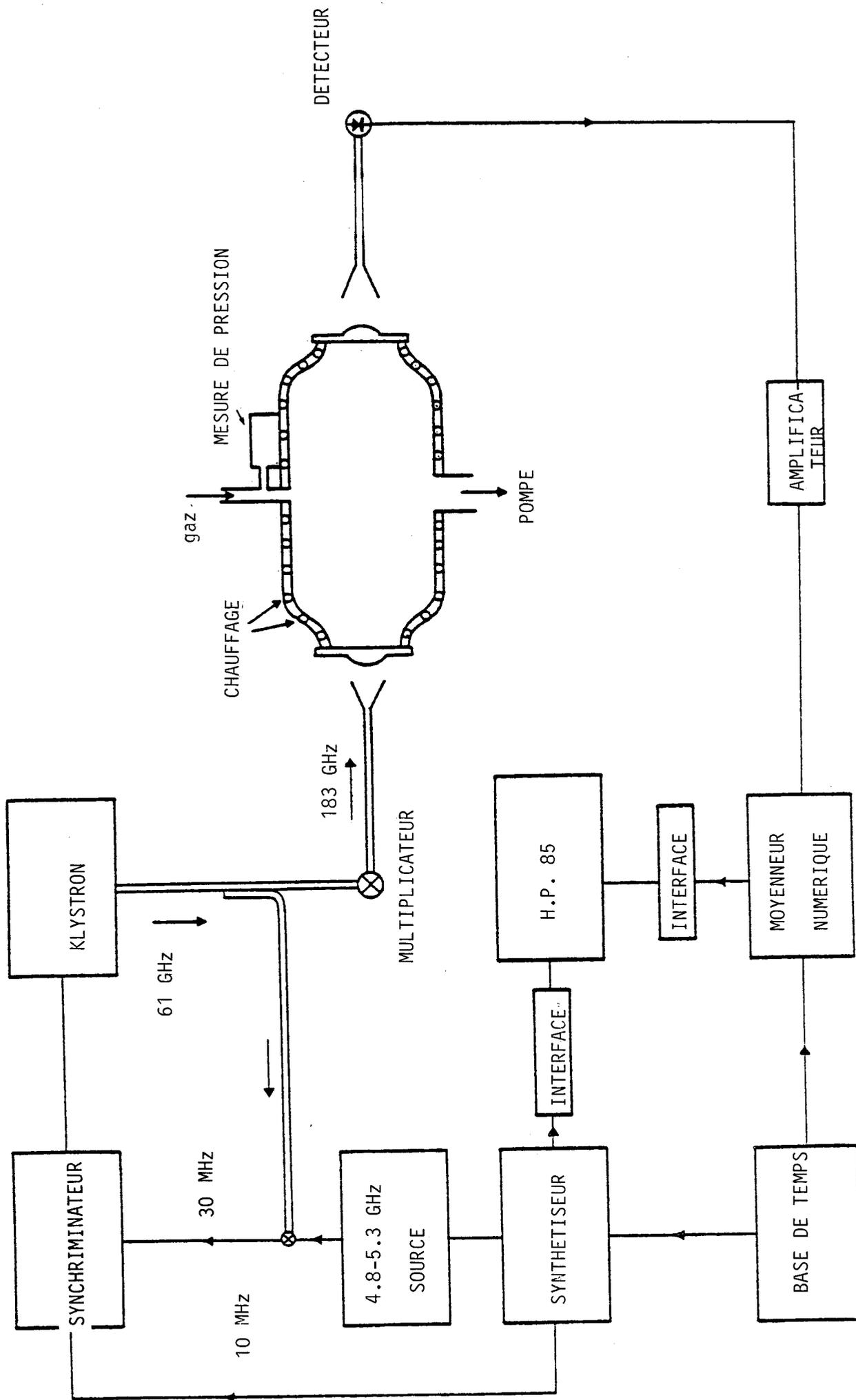


FIGURE 17

Notons qu'un balayage en dents de scie de 200 à 400 Hz a été utilisé, celui de  $R_F$  nous permet une excursion de largeur maximum 50 MHz.

Deux cornets, l'un placé à l'entrée, l'autre à la sortie (celui-ci est muni d'une lentille) concentrent le faisceau des deux côtés. Cette concentration est également accentuée par l'installation de lentilles sur les fenêtres de la cuve qui, en même temps, assurent l'étanchéité.

Un détecteur muni de plaquettes Schottky, placé à la sortie permet de recueillir le faisceau. La suite de la chaîne, amplification et traitement du signal, est la même que celle décrite précédemment. L'ensemble, sources, stabilisations, cuve et traitement du signal, est reproduit sur la figure 18.

## II - PRINCIPES DES EXPERIENCES

### 1 - DOMAINE DE PRESSION ET DE TEMPERATURES

La théorie des collisions fortes développées par Van Vleck Weiskopf (VWV) dans laquelle les molécules sont supposées isolées entre les collisions, introduit la notion de temps moyen  $\tau$  entre deux chocs :

$\tau = 1 / 2\pi\Delta\nu$  où  $\Delta\nu$  est la demi-largeur à mi-hauteur. La théorie d'impact représente une approximation tout à fait valable dès que le temps moyen  $\tau$  devient grand devant la durée des chocs les plus efficaces. Dès lors, la forme de raie est correctement décrite par une forme lorentzienne, sous réserve toutefois de se limiter à un domaine de fréquences ne s'étendant pas aux ailes trop lointaines, où la description lorentzienne devient inadéquate ainsi que d'autres (8, 9, 12, 22). Cet inconvénient est à écarter puisque les fréquences de travail se situent au voisinage de l'absorption maximale ; notons que les raies étudiées sont suffisamment isolées pour qu'il n'y ait pas d'interférences entre raies. Cependant, il convient de vérifier la validité de la première hypothèse par un calcul approximatif. La durée moyenne des chocs les plus efficaces est de l'ordre de 1,2 ps (les interactions de plus longue portée  $\approx 10 \text{ \AA}$  sont associées au couple  $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ ). Pour une pression de 2000 mT par exemple,  $\tau$  est évalué à :

$\tau = (\Delta\nu p / 2\pi c)^{-1} = 3000 \text{ ps}$ , avec un  $\Delta\nu \approx 20.5 \text{ MHz/Torr}$  pour le système  $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$  à 300 K, par conséquent l'hypothèse est largement vérifiée. Cependant, pour que l'approximation d'impact soit totalement justifiée, il faut

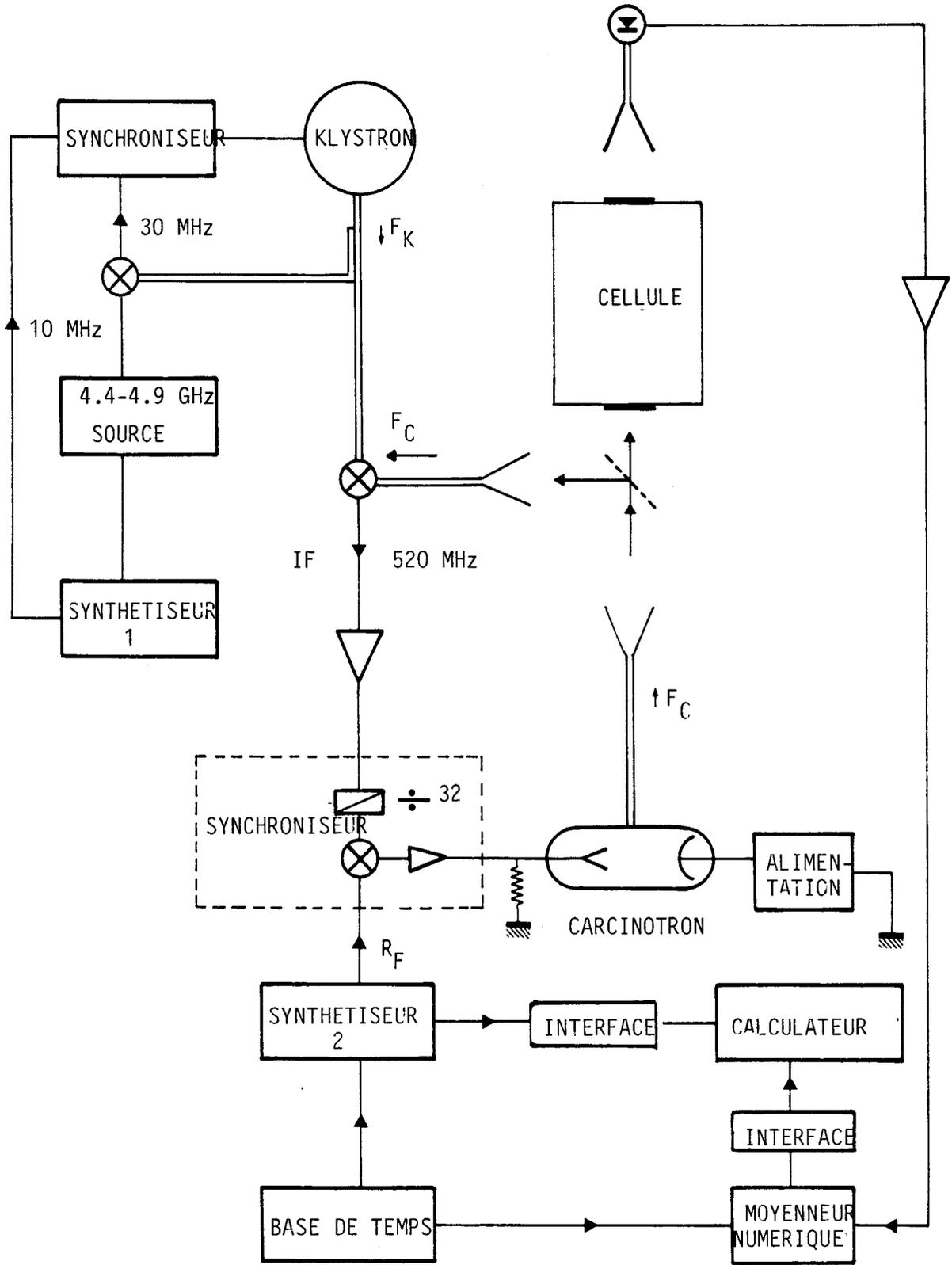


FIGURE 18



que les collisions aient une durée négligeable devant la valeur minimale du "temps d'intérêt physique  $\tau_{\omega}$  ( $\tau_{\omega}$  est inversement proportionnel à l'écart en fréquence  $|\nu - \nu_0|$  au centre de la raie) soit  $|\nu - \nu_0| \tau_{\omega} \ll 1$ . Cette condition sera toujours vérifiée lors de nos expériences pour lesquelles  $|\nu - \nu_0| \rightarrow 0$ . La valeur limite de  $|\nu - \nu_0|$  est de l'ordre de 15 GHz (47) selon les partenaires collisionnels et leur pression.

Cependant, le choix de la pression est aussi limité par l'excursion maximum en fréquence de la source stabilisée. En effet, pour enregistrer une figure d'absorption et obtenir une ligne de base correcte, il est nécessaire de réaliser une excursion en fréquence d'au moins cinq fois la largeur totale à mi-hauteur de la raie observée. Ainsi, une limitation en amplitude de balayage de la source se traduit par une limitation en pression totale de gaz dans la cuve. Le tableau ci-après résume la gamme de pressions des perturbateurs en tenant compte des conditions précédemment citées.

H <sub>2</sub> O perturbé par	380 GHz pression (mTorr)	183 GHz pression (mTorr)
H <sub>2</sub> O	50 à 300	10 à 150
N <sub>2</sub>	100 à 400	30 à 300
O <sub>2</sub>	100 à 400	30 à 300
Ar	100 à 700	
He	200 à 2000	

Dans le cas des mélanges, la pression de H<sub>2</sub>O est fixée à 45 mTorr à 380 GHz et 30 mTorr à 183 GHz. Etant donné ces valeurs de pression et vu la faible puissance délivrée par le Klystron (environ 100 mW) plus les pertes d'environ 25 dB, la puissance à l'entrée de la cellule est très faible ; dans ces conditions le risque de saturation est à écarter.

Enfin, le domaine de température a été choisi entre 300 et 373°K par pas de 24°K pour les élargissements à 380 GHz et de 300 à 390°K à 183 GHz tous les 30°K et éventuellement à des températures intermédiaires.

## 2 - ACQUISITION ET TRAITEMENT DU SIGNAL

La contribution des chocs molécules-parois à l'élargissement est négligeable. Cette affirmation est justifiée par : le choix du diamètre de grande dimension de la cuve et par l'utilisation des lentilles plan-convexe. L'expression de cette contribution est donnée par la théorie cinétique des gaz :

$$\Delta \nu_p = \frac{1}{2\pi} \frac{S}{V} \sqrt{\frac{RT}{2\pi M}}$$

où S est la surface totale de la cellule, V son volume et R la constante des gaz parfaits. Dans notre cas,  $\Delta \nu_p$  à 300 K est au maximum égale à 0.5 KHz, négligeable devant la contribution Doppler. Cette dernière est en effet donnée par :

$$\Delta \nu_D = \frac{\nu}{c} \sqrt{\frac{2kTN_o}{M} \text{Log}2}$$

où  $N_o$  est le nombre d'Avogadro, M la masse molaire et T la température absolue. Pour la raie de l'eau à 380 GHz et T = 300 K,  $\Delta \nu_D = 0.556$  MHz et 0.268 MHz à 183 GHz. En ce qui concerne l'élargissement collisionnel pur, nous avons vu dans la première partie que différents profils d'absorption avaient été proposés (8, 9, 12 - 14, 22) ; cependant, au voisinage du centre de la raie et dans les conditions de pression de travail, ces profils deviennent indiscernables et se réduisent à une lorentzienne symétrique de demi-largeur  $\Delta \nu_L$ , donnée par :

$$F = \left[ \frac{\Delta \nu_L}{(\nu - \nu_o)^2 + \Delta \nu_L^2} \right] \frac{1}{\pi}$$

où  $\nu_o$  est la fréquence de résonance.

Dans nos conditions de travail (basse pression), le temps moyen entre deux chocs est inversement proportionnel à la pression (33). On peut donc écrire que :

$$\Delta \nu_L = \mathcal{V} \cdot p$$

Dans le cas d'un mélange gazeux, nous écrivons pour le constituant i :

$$\Delta \nu_L = \sum_j \mathcal{V}_{ij} \cdot P_j$$

où  $P_j$  est la pression partielle de chaque constituant.

Pour l'autoélargissement, le paramètre  $\mathcal{V}(H_2O)$  est obtenu à partir du relevé des  $\Delta v_L$  en fonction de la pression. Les autres cas, c'est-à-dire le mélange  $H_2O$  - gaz étrangers, le paramètre  $\mathcal{V}(H_2O - X)$ , à une pression fixée  $P_{H_2O}$ , est obtenu indépendamment des mesures de  $\mathcal{V}(H_2O)$  et de leur précision à partir du relevé des élargissements collisionnels en fonction de la pression de gaz étranger.

Ainsi que le montre la figure (19), les pressions de travail sont telles que la contribution Doppler n'est pas négligeable devant l'élargissement collisionnel, et le profil de raie est une forme de Voigt, convolution entre une gaussienne et une lorentzienne.

La largeur collisionnelle  $\Delta v_L$  est extraite de la forme de Voigt grâce à l'expression de Whiting (48) modifiée par Olivero et Longbothum (49), et mise sous la forme :

$$\Delta v_V = \frac{1}{2} \left[ 1.0692 \Delta v_L + (0.86639 \Delta v_L^2 + 4 \Delta v_D^2)^{\frac{1}{2}} \right]$$

dont la précision annoncée est de 0.02 %.

La procédure expérimentale pour une observation optimale du profil de raie est la suivante :

- moyennage du signal de raie du gaz absorbant ou éventuellement du mélange, à la pression  $p$
- moyennage pendant le même temps du signal sans gaz (ou avec un gaz non absorbant à la pression  $p$ )
- rapport entre les deux signaux obtenus.

Cette méthode, assez longue compte tenu des temps de pompage, est utilisée afin d'éliminer les ondulations de la ligne de base dues aux ondes stationnaires. Cette technique suppose que la longueur de la cellule ne subisse aucune variation au cours de la durée de l'expérience.

Les signaux ainsi obtenus sont transférés dans des fichiers de données du calculateur HP 85 relié au moyenneur par une interface entrée-sortie (HPGPI0). L'échelle en fréquence de ces signaux est obtenue grâce à un interfaçage BCD avec l'interpolateur du synthétiseur servant d'étalon à la stabilisation du Klystron. Tous les signaux sont analysés sur 256 canaux.

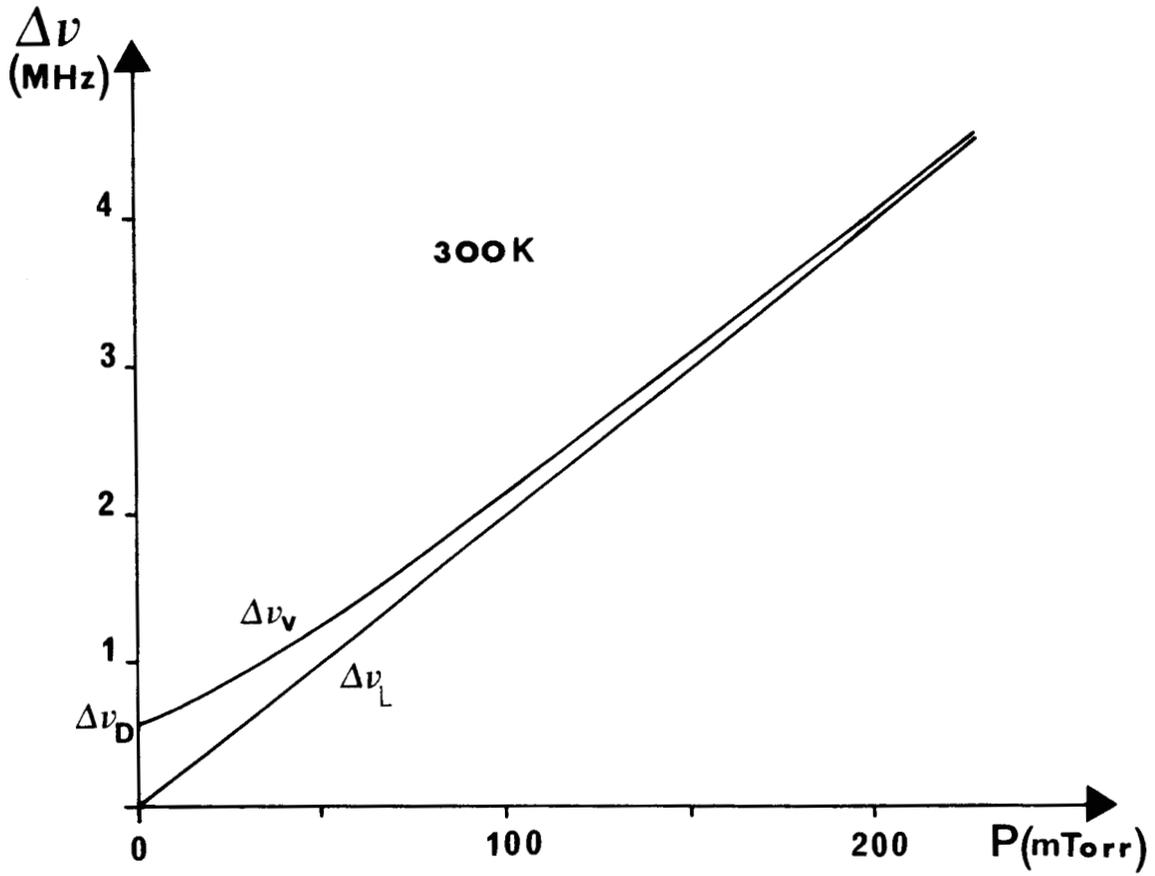


FIGURE 19



Les raies retenues sont alors ajustées à une forme de Voigt grâce à un programme établi par Colmont-Monnanteuil pour l'étude d'élargissements de l'ozone (50).

Outre ces mesures d'élargissement, nous avons également pu mesurer la fréquence précise de résonance de transition  $4_{1,4} \leftarrow 3_{2,1}$  de la raie de l'eau et le paramètre  $\delta\nu/P$  du déplacement de la fréquence centrale.

### III - RESULTATS DES EXPERIENCES A 380 ET 183 GHz.

#### 1 - MESURES DE FREQUENCE ET DU PARAMETRE DE DEPLACEMENT $\delta\nu/P$ A 380 GHz

Ces mesures ont été effectuées pour la vapeur d'eau pure. Le paramètre de déplacement en fréquence étant très faible, nous avons élargi la gamme de pression jusqu'à 700 mTorr. Dans ce cas, seule la fréquence du sommet de la raie est enregistrée en fonction de la pression.

La précision des mesures devait nous permettre une détermination très précise de  $\delta\nu/P$  grâce aux pentes des droites  $\delta\nu = f(p)$  obtenues. Malheureusement, nous avons constaté pour plusieurs séries de mesures une dispersion assez importante due à la grande influence de la position de la raie sur le profil d'onde stationnaire, constatée par STORY et Coll. (52).

Les courbes données à 300 et 373 K (figure 20) représentent une moyenne de mesures, leur précision permet cependant de mettre en évidence le seuil de pression correspondant à la largeur Doppler.

Nous avons obtenu les valeurs suivantes :  $\delta\nu/P = 0.7 \pm 0.1$  MHz/Torr à 300 K et  $0.5 \pm 0.1$  MHz/Torr à 373 K. La première valeur peut être comparée à celle calculée par Gamache et Coll. (28) : 0.936 MHz/Torr. La valeur obtenue de la fréquence centrale est  $380197.38 \pm 0.03$  MHz, en très bon accord avec la valeur  $380197.372 \pm 0.150$  MHz obtenue par De Lucia et Coll. (54).

#### 2 - ELARGISSEMENT A 380 GHz DE LA RAIE $4_{1,4} \leftarrow 3_{2,1}$

Ce travail a été réalisé avec la collaboration théorique de D. Robert et J. Bonamy (RB) de l'Université de Franche Comté, ainsi que de J. M. Hartmann, de l'Ecole Centrale des Arts et Manufactures. Cette étude a fait l'objet d'un

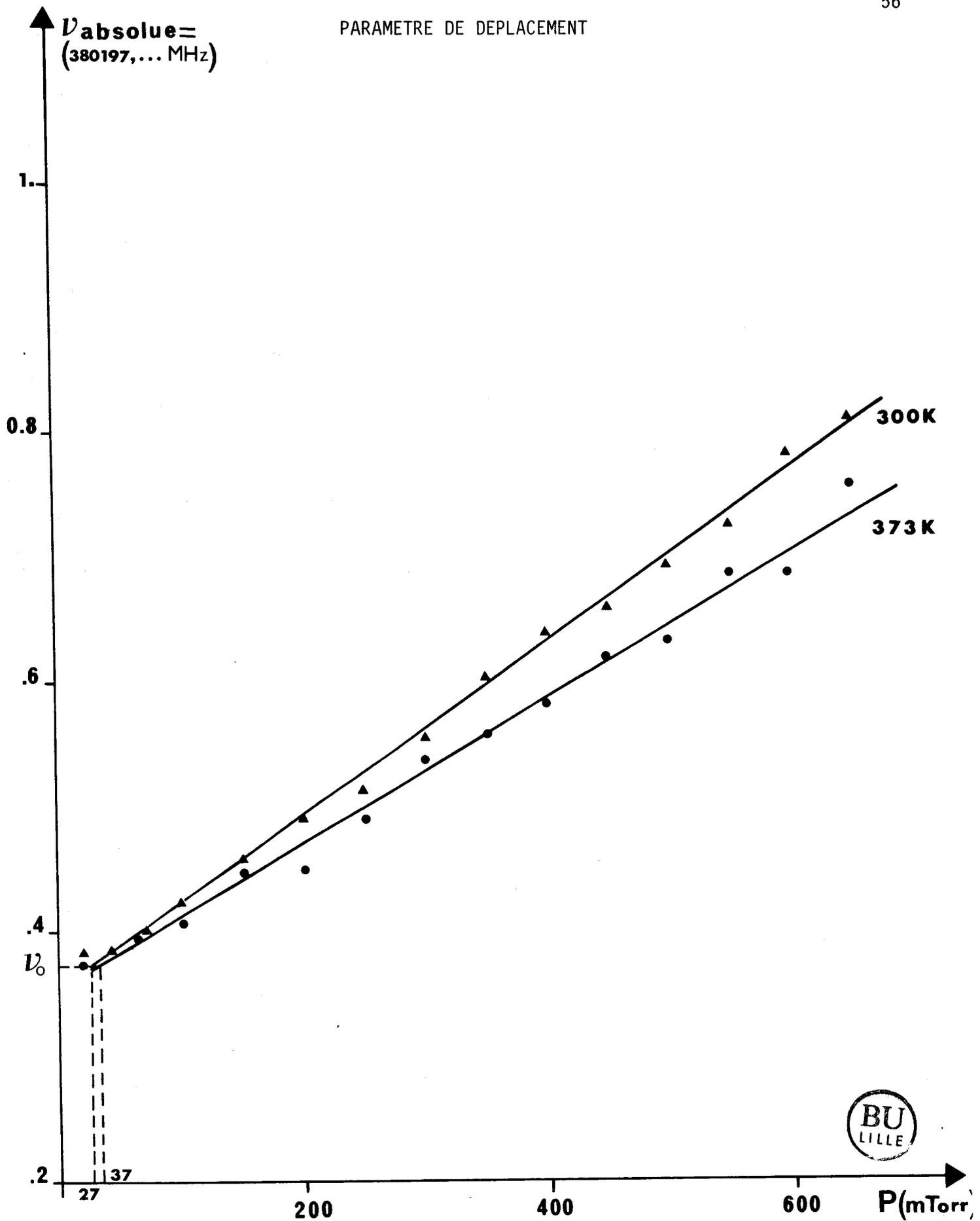
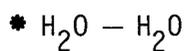


FIGURE 20

article au J. Quant. Spectros. Radiat. Transfer qui paraîtra sous peu (55) et a été présentée à une conférence internationale (56).



Le tableau V résume les résultats antérieurs, tant expérimentaux que théoriques. La seule mesure expérimentale disponible est peu précise, et la dépendance en température n'a jamais été déterminée pour cette raie.

	T (°K)	$\Delta\nu/P$ (MHz/Torr)	Auteurs
Expériences	296	$21.7 \pm 2$	Emery 1972 (62)
	300	$20.54 \pm 0.06$	notre résultat
Calculs	296	20.59	Mandin (Méthode ATC) (63)
	296	19.96	" (Méthode QFT) (63)
	296	22.15	Gamache 1983 (28)
	300	20.83	Benedict-Kaplan (64)
	300	20.9	RB (Méthode ATC) (65)

TABLEAU V

Sur le plan théorique, la plupart des résultats sont issus de l'approche d'Anderson - Tsao et Curnutte dite ATC (57) ou dérivée de celle-ci, telle que Davies et Oli (29) et Murphy et Boggs (58) désignées respectivement par QFT et MB pour n'en citer que deux. Ces théories apportent des résultats valables à température ambiante pour l'autoélargissement. Cependant, cette validité est remise en question dès que l'on s'éloigne fortement de cette température ou lorsque les collisions deviennent peu et moyennement efficaces. Une première tentative pour s'affranchir des défauts de ces approches classiques est l'adaptation du modèle Robert-Bonamy (59 - 61) au cas des toupies asymétriques perturbées par des atomes ou molécules diatomiques. Ce modèle tient compte de tous les cas possibles d'interaction (61) et présente à l'heure actuelle la forme la plus élaborée de la théorie ATC, grâce principalement à deux améliorations que nous détaillerons plus loin. Par la suite, nos résultats seront essentiellement confrontés aux calculs prédictifs donnés par cette méthode. Il est prévu par ces auteurs d'étendre ce formalisme au système  $H_2O - H_2O$ .

Afin de combler les lacunes des données expérimentales, nous avons mesuré les élargissements de la raie de la vapeur d'eau autoperturbée à quatre températures allant de 300 à 373°K par pas de 24°K pour préciser la variation du coefficient d'élargissement par pression avec la température.

Les résultats obtenus sont consignés sur la figure (21) qui représente l'élargissement en fonction de la pression de H<sub>2</sub>O à quatre températures. Cette figure illustre la distribution linéaire des points expérimentaux avec une ordonnée à l'origine passant par la pression zéro. La pente des droites obtenues nous donne directement les élargissements en MHz/Torr, ( $1 \text{ cm}^{-1} \text{ atm}^{-1} = 39.446376 \text{ MHz/Torr}$ , pour la comparaison avec l'infrarouge).

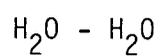
Le tableau VI récapitule ces valeurs à quatre températures. Les erreurs indiquées correspondent aux écarts-types issus des moindres carrés et ne peuvent rendre compte d'éventuelles erreurs systématiques. Pour rendre la comparaison plus facile, nous avons fait figurer sur ce tableau les valeurs théoriques calculées par RB à partir de la méthode ATC. De cette comparaison, il se dégage que nos valeurs expérimentales sont en accord total avec les calculs.

• H<sub>2</sub>O - N<sub>2</sub>

A partir du bilan rapide des résultats, des études expérimentales (peu nombreuses) et des calculs prédictifs (abondants) du mélange H<sub>2</sub>O - N<sub>2</sub> (tableau VII), qui existent dans la littérature, nous constatons une assez bonne cohérence des résultats. Cependant, aucune mesure n'a été faite pour cette raie au-delà de 300°K pour permettre une analyse concluante de l'évolution de l'élargissement avec la température. Par contre, des calculs ont été réalisés par Benedict et Kaplan (BK) à 300 et 360°K ainsi que par RB à nos températures expérimentales.

	T (°K)	$\Delta\nu/P$ (MHz/Torr)	Auteurs	Observations
Expériences	299	$3.75 \pm 0.03$	Emery (32)	
	300	$4.23 \pm 0.07$	ce travail	
Calculs	297	4.165	Davies (29)	Méthode ATC: $Q=3.0010^{26}$ esu
	297	4.094	" "	" QFTI, $Q=4.61$ "
	297	4.119	" "	" QFTII, $Q=3.04$ "
	297	4.13	Gamache (66)	
	300	4.155	Lam (67)	
	300	3.95	RB (55)	
	300	3.742	BK (68)	Dipole-Quad uniquement

Tableau VII



Autoélargissement de la raie  $4_{1,4} \leftarrow 3_{2,1}$

$$f = 380\,197.38 \text{ MHz}$$

T (°K)	$\Delta\nu/P$ (MHz/Torr)	
	mesurés	calculés (RB-méthode A.T.C.)
300	$20.54 \pm 0.06$	20.9
324	$19.23 \pm 0.03$	19.6
348	$17.95 \pm 0.03$	18.4
373	$17.00 \pm 0.05$	17.3

TABLEAU VI



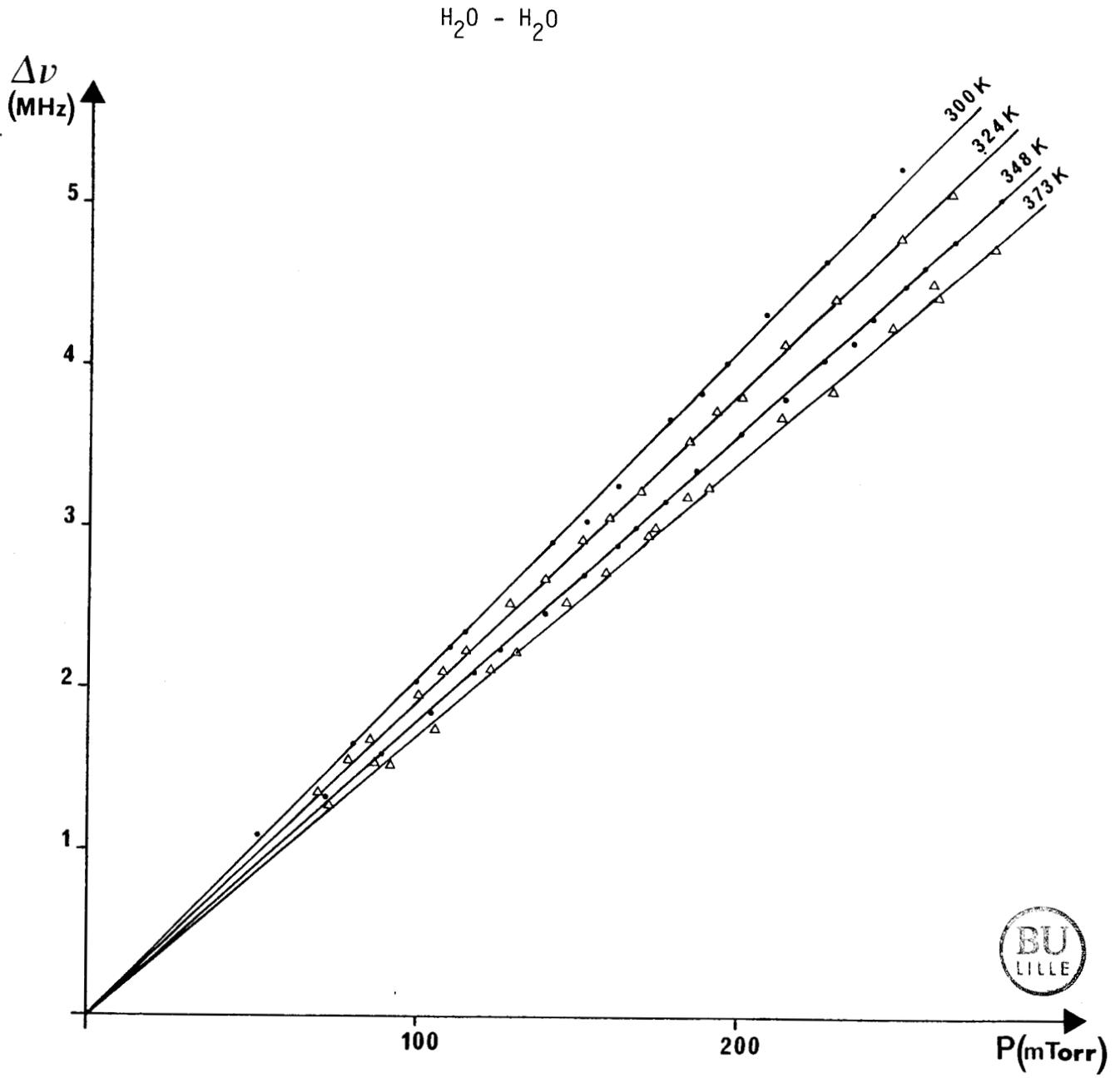


FIGURE 21

Nous avons effectué des mesures aux mêmes températures que précédemment, pour une pression constante de  $H_2O$  (45mT) avec une pression d'azote (grande pureté) comprise entre 100 et 400 mTorr.

Les courbes obtenues sont représentées par la figure (22). Les mêmes remarques que pour l'eau pure peuvent être formulées en ajoutant que les ordonnées à l'origine de ces droites correspondent aux autoélargissements à 45 mT avec un écart de l'ordre de 1mTorr. Cet écart est attribué à la différence entre pression de  $H_2O$  lue et pression réelle observée précédemment dans les expériences d'autoélargissement. Les valeurs de  $\Delta\nu/P$  déduites de ces mesures par ajustement à des droites sont regroupées dans le tableau VIII. Nos résultats sont supérieurs de 7 à 11 % à ceux obtenus à partir des calculs de RB.

T (°K)	$\Delta\nu/P$ (MHz/Torr)	
	mesurés	calculés (RB)
300	$4.23 \pm 0.07$	3.95
324	$4.08 \pm 0.05$	3.74
348	$3.93 \pm 0.02$	3.56
373	$3.78 \pm 0.05$	3.39

Tableau VIII

\*  $H_2O - O_2$

Contrairement au cas des systèmes  $H_2O - H_2O$  ou  $H_2O - N_2$ , l'élargissement de  $H_2O$  par  $O_2$  n'a été que peu étudié. Les seuls résultats disponibles dans la littérature sont regroupés dans le tableau IX.

	T (°K)	$\Delta\nu/P$ (MHz/Torr)	Auteurs
Expérimental	300	$2.33 \pm 0.04$	ce travail
Théorique	300	2.693	Lam(67)
	300	2.63	RB(55)



Tableau IX

Les courbes de la figure (23) montrent les résultats de nos mesures obtenues aux températures 300, 324, 348 et 373°K. Les remarques faites pour le cas de  $H_2O - N_2$  sont valables également ici. Cependant, nos valeurs de  $\Delta\nu/P$  sont

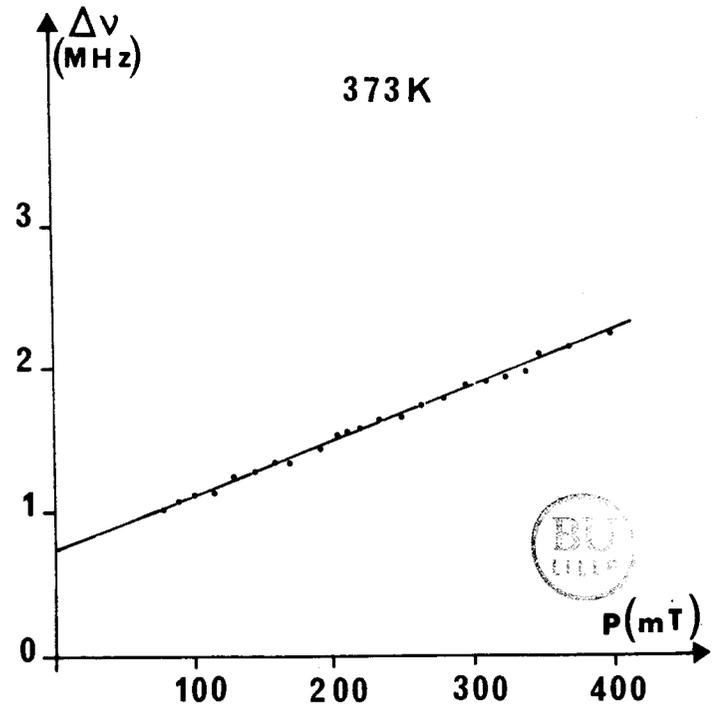
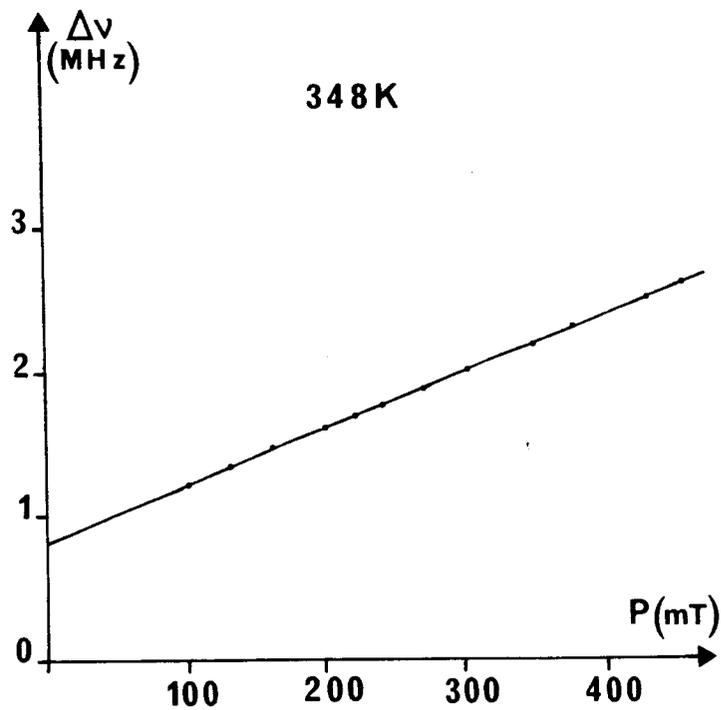
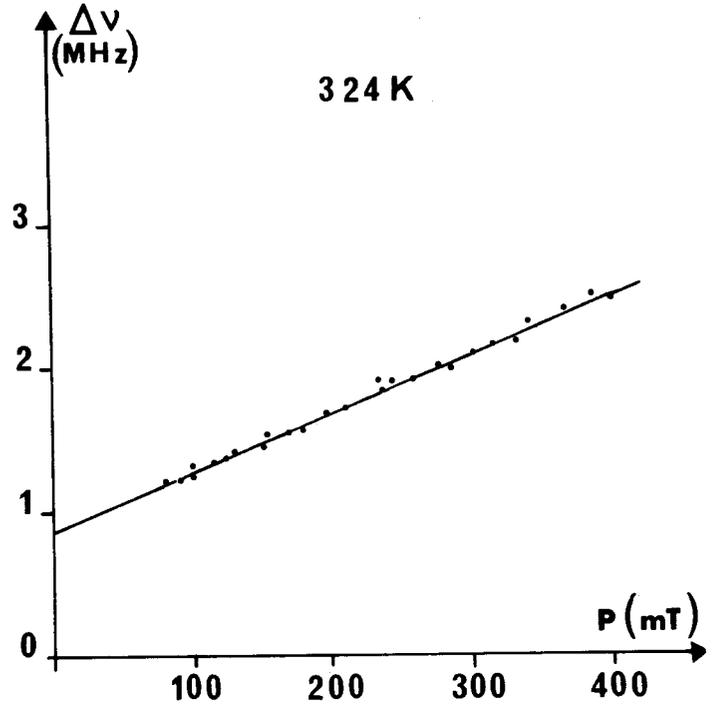
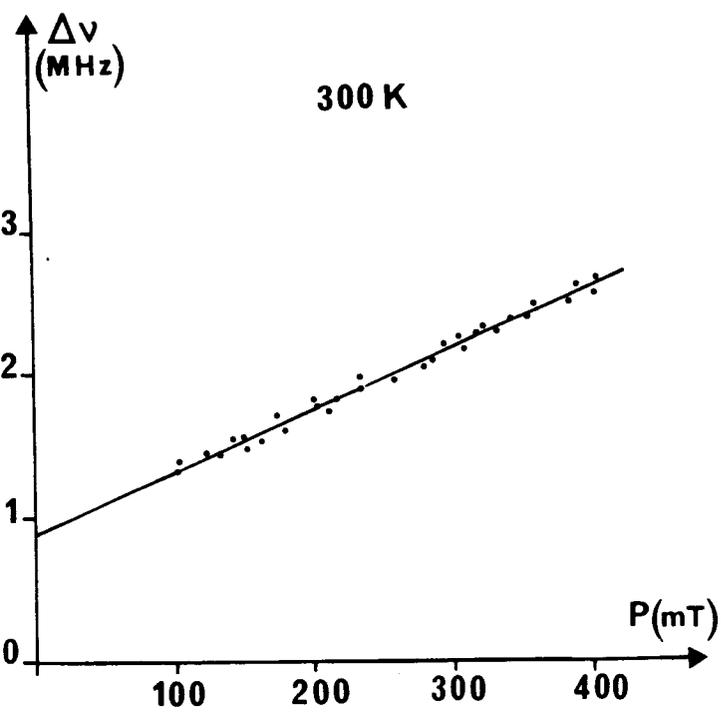
$\text{H}_2\text{O} - \text{N}_2$ 

FIGURE 22

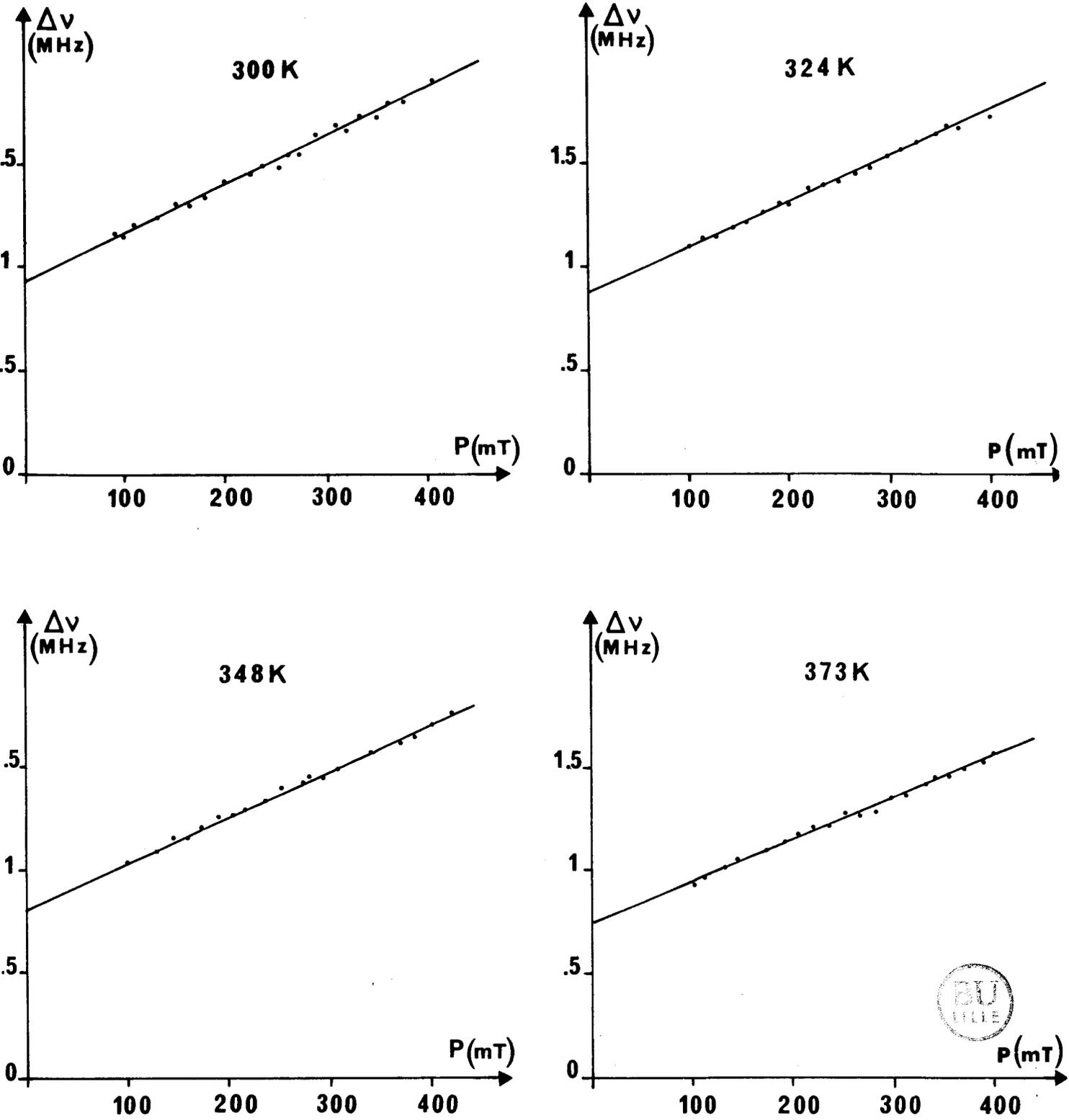
$\text{H}_2\text{O} - \text{O}_2$ 

FIGURE 23

plus faibles que celles données par la méthode RB d'environ 11 %, tableau X.

T (°K)	$\Delta\nu/P$ (MHz/Torr)	
	mesure	calcul (RB) (55)
300	$2.33 \pm 0.04$	2.63
324	$2.20 \pm 0.03$	2.49
348	$2.13 \pm 0.04$	2.37
373	$2.03 \pm 0.03$	2.96

Tableau X

\* H<sub>2</sub>O - air

L'intérêt de ces deux dernières séries de mesures est de combiner l'expérience et l'analyse théorique pour une application atmosphérique directe. Notons que c'est l'azote qui contribue majoritairement à l'élargissement par l'air.

Etant en possession des résultats des largeurs de raies de H<sub>2</sub>O perturbé par O<sub>2</sub> et N<sub>2</sub>, il est aisé d'établir les coefficients d'élargissement par l'air en utilisant la relation :

$$\frac{\Delta\nu}{P} (\text{H}_2\text{O-air}) = 0.79 \frac{\Delta\nu}{P} (\text{H}_2\text{O-N}_2) + 0.21 \frac{\Delta\nu}{P} (\text{H}_2\text{O-O}_2)$$

Par commodité, nous désignerons les valeurs ainsi obtenues par  $\Delta\nu/P(\text{H}_2\text{O-air})$  mesurées. Pratiquement, il est possible de déterminer  $\Delta\nu/P(\text{H}_2\text{O-air})$  en effectuant le mélange H<sub>2</sub>O-N<sub>2</sub> et O<sub>2</sub> avec une contribution respective de 79 et 21 %, mais faute de temps nous n'avons pu vérifier expérimentalement la relation précédente avec la vapeur d'eau. Certains auteurs (69) utilisent la relation donnée par :

$$\Delta\nu/P (\text{H}_2\text{O-air}) = 0.9 \Delta\nu / P (\text{H}_2\text{O-N}_2)$$

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau XI où l'on constate que les deux relations donnent des résultats cohérents. Cela nous permet de vérifier a posteriori la validité des mesures de l'élargissement de H<sub>2</sub>O par O<sub>2</sub>.

T (°K)	$\frac{\Delta\nu}{P}$ (H <sub>2</sub> O-air) (MHz/Torr)		
	mesure*	mesure**	calcul RB*
300	3.83 ± 0.07	3.81 ± 0.07	3.67
324	3.69 ± 0.05	3.67 ± 0.05	3.48
348	3.55 ± 0.03	3.54 ± 0.03	3.31
373	3.41 ± 0.05	3.40 ± 0.05	3.15

\* calculé à partir de la contribution 79/21  
 \*\* calculé à partir de  $\frac{\Delta\nu}{P}(\text{H}_2\text{O-air}) = 0.9 \frac{\Delta\nu}{P}(\text{H}_2\text{O-N}_2)$

Tableau XI

A titre de comparaison, le tableau XII donne des résultats rencontrés dans la littérature.

	T (°K)	$\Delta\nu/P$ (MHz/Torr)	Auteurs
Exp	286	4.02 ± 0.16	Ryadov-Furashov (78)
	297	3.75 ± 0.28	Pearson et coll. (71)
	300	3.83 ± 0.06	notre résultat
Cal	300	3.806	Lam (67)
	300	3.67	RB (55)

Tableau XII

\* H<sub>2</sub>O-Ar

Aucun résultat expérimental ni calcul prédictif concernant l'élargissement par l'argon n'a été publié en ondes millimétriques. Les résultats de mesures à 300 et 373 °K sont représentés par la figure (24). Les valeurs de  $\Delta\nu/P$  obtenues à partir des pentes de ces droites aux deux températures sont regroupées dans le tableau XIII. Ces valeurs sont cohérentes avec les calculs donnés par la méthode RB.

T	$\Delta\nu/P$ (MHz/Torr)	
	mesure	calcul
300	1.79 ± 0.03	1.83
324		1.74
348		1.65
373	1.61 ± 0.03	1.57

Tableau XIII



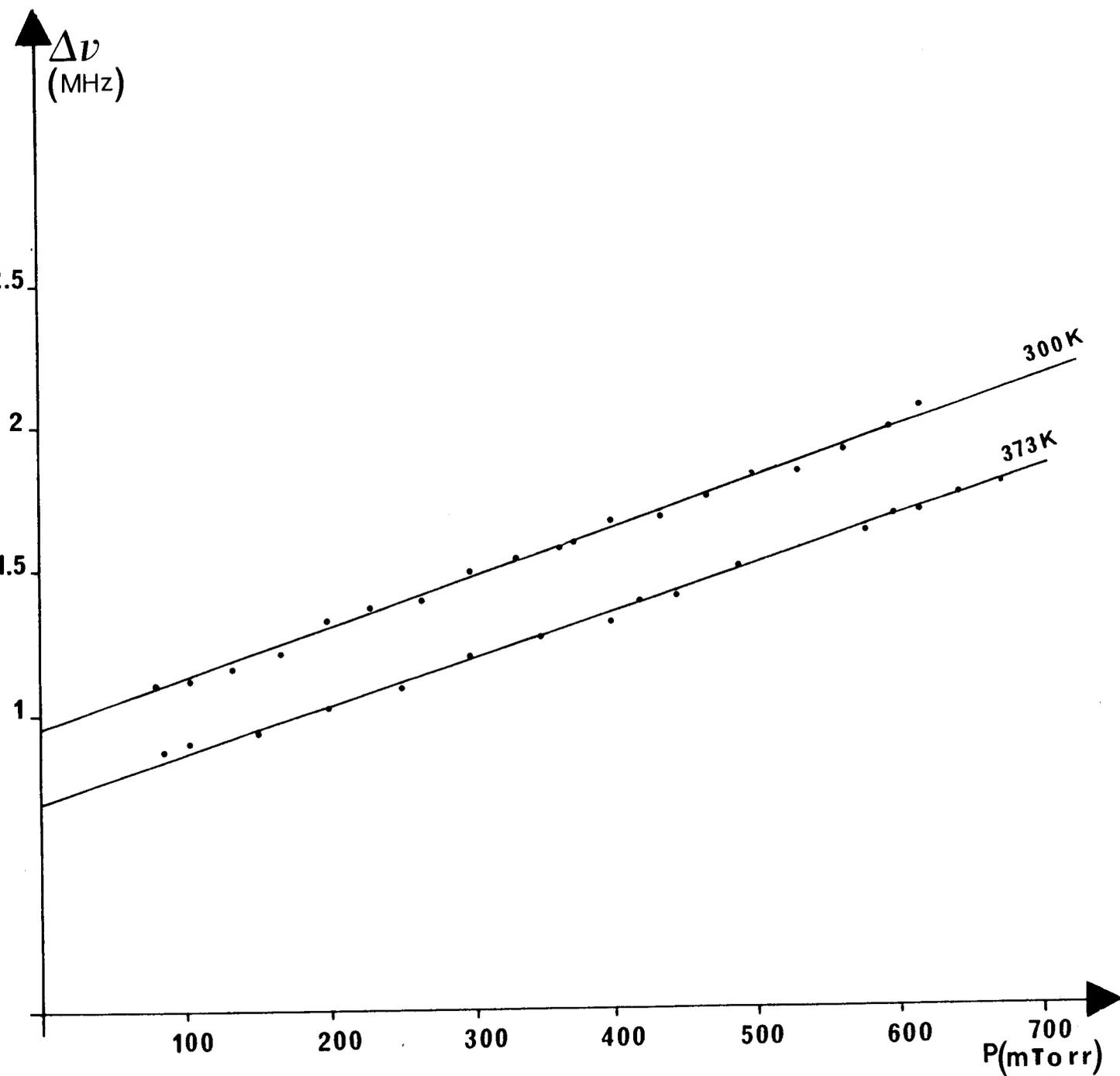


FIGURE 24

\* H<sub>2</sub>O - He

Là encore, nous ne disposons d'aucun terme de comparaison avec des résultats antérieurs. La figure (25) montre un enregistrement de raie pour une pression d'hélium de 1.499 Torr, à 348°K, suivi de la figure indiquant la différence (mesurée-calculée) avec pour échelle  $3\sigma$  ( $\sigma$  = écart type).

Les courbes obtenues sont représentées par la figure (26). Le tableau ci-dessous regroupe les résultats obtenus.

T (°K)	$\Delta\nu/P$ (MHz/Torr)
300	0.80 $\pm$ 0.01
324	0.78 "
348	0.76 "
373	0.74 "

On pourra remarquer la faible valeur du coefficient d'élargissement ; ceci indique que le perturbateur He agit faiblement en comparaison avec N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> et Ar.

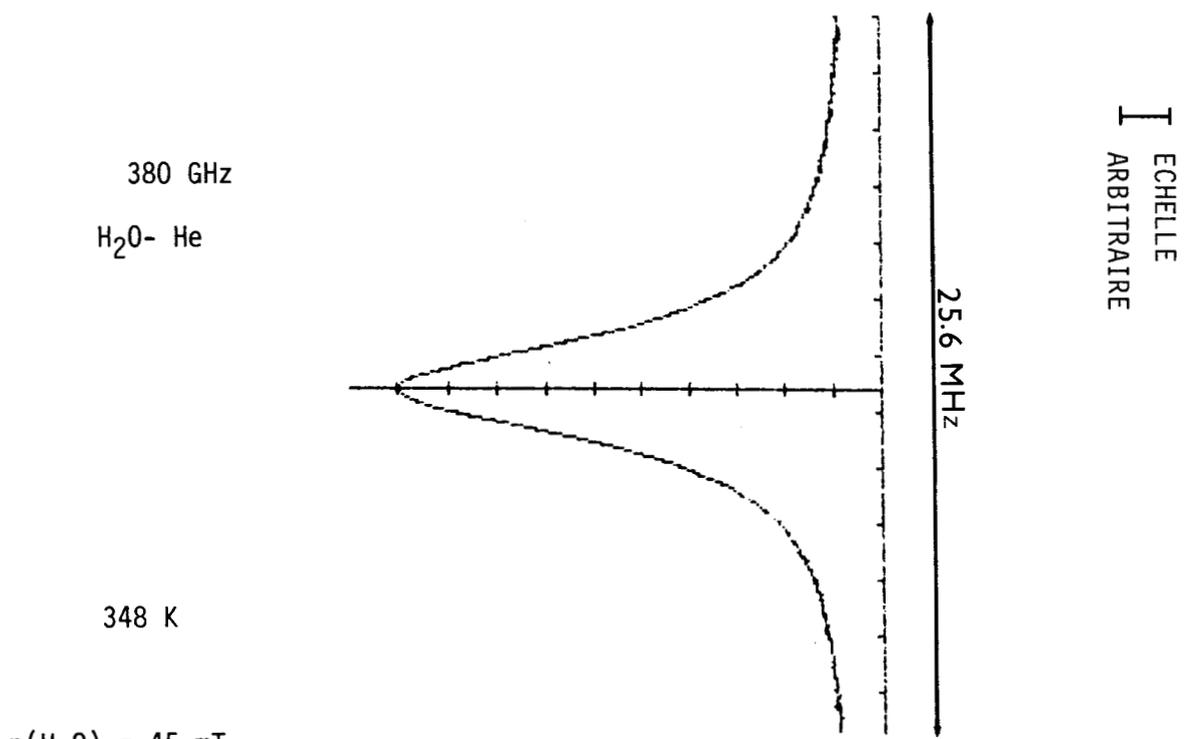
\* Evolution du coefficient d'élargissement avec la température

La dépendance en température du coefficient d'élargissement collisionnel est mal connue, les seules études expérimentales fiables sont relatives à l'autoélargissement. Sur le plan théorique, l'étude a été menée par BK (1969) pour l'eau pure ou en mélange avec O<sub>2</sub> ou N<sub>2</sub> en utilisant la méthode ATC. Depuis cette date, la valeur de l'exposant de température N, déduite de leurs calculs, faisait d'ailleurs autorité et elle a été introduite dans la banque de données AFGL (72).

Cette étude a permis de connaître les effets de la pression et de la température sur les largeurs de raie. Leurs résultats conduisent à adopter une expression de la demi-largeur à mi-hauteur de la forme :

$$\nu(T) = \nu(T_0) \left( \frac{T}{T_0} \right)^{-N} \text{ en MHz/Torr}$$

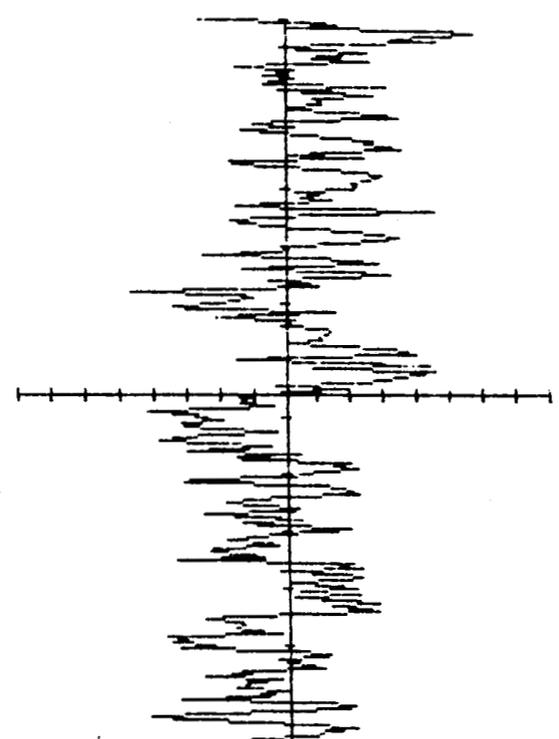
où  $\nu(T_0)$  représente la demi-largeur de raie à mi-hauteur à la température T<sub>0</sub>.



348 K

p(H<sub>2</sub>O) = 45 mT

p(He) = 1499 mT



ecart quad= 137

S=-248651                      pre.S=    196

1/2 largeur coll. = 2.005  
   +/- .003    MHz  
1/2 largeur VOIGT = 2.181    MHz  
1/2 largeur DOPP. = .599    MHz  
1 porte = .100    MHz



FIGURE 25

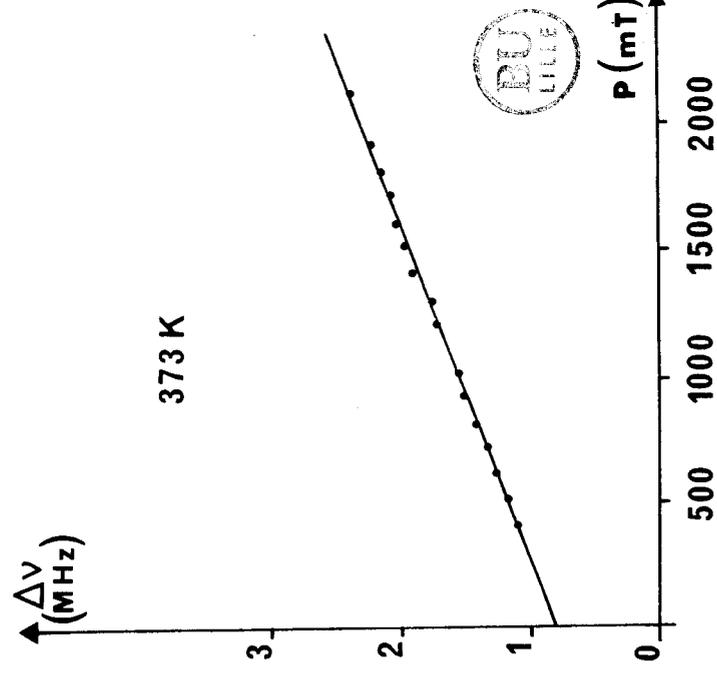
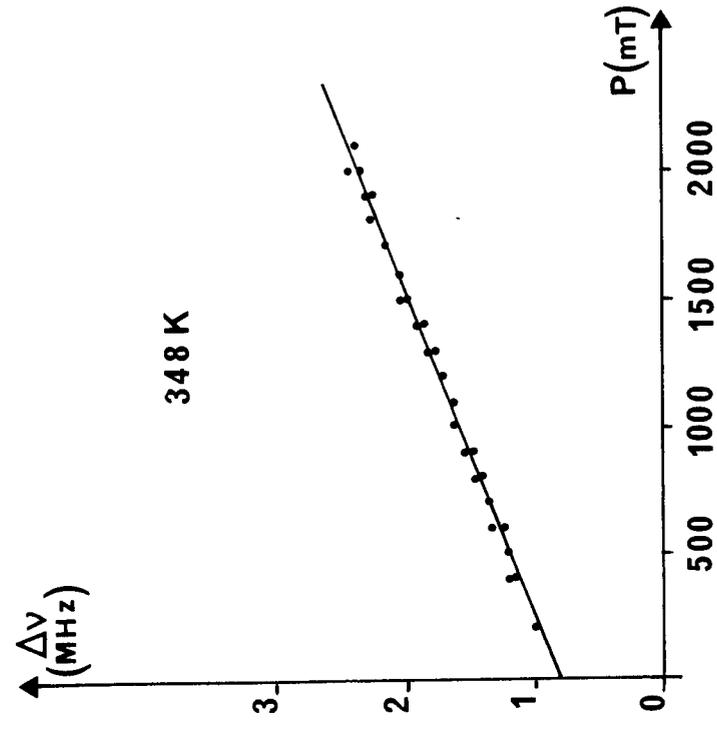
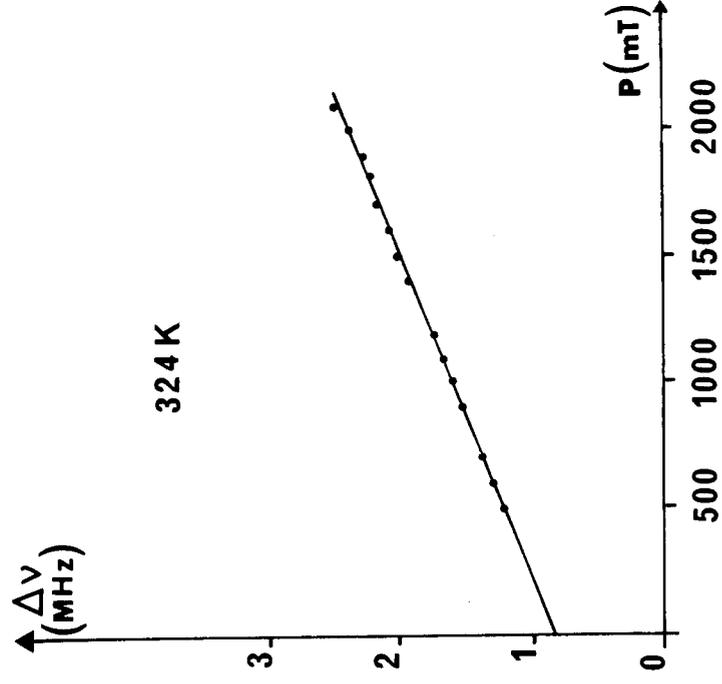
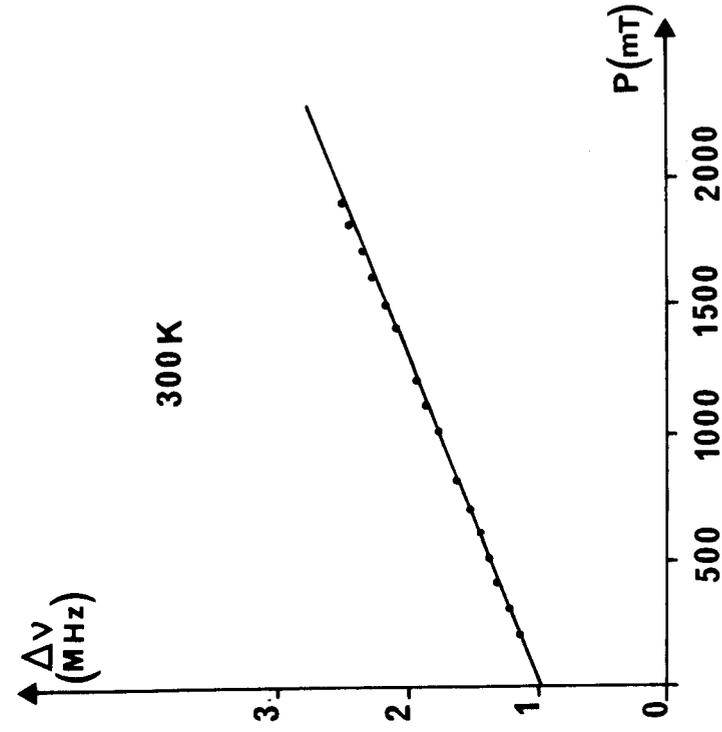
$\text{H}_2\text{O} - \text{He}$ 

FIGURE 26

et  $N$ , un exposant relatif à chacune des transitions. Par suite, on utilisera cette expression, bien que des lois plus compliquées aient été proposées par Zhevakin et Coll. (84), Hall (85) ainsi que Pack (73). Le coefficient  $N$  est obtenu par la pente de la droite  $\text{Log} \left( \frac{\nu(T)}{\nu(T_0)} \right)$  en fonction de  $\text{Log}(T/T_0)$ .

La figure (27) en donne une illustration dans les cas de  $H_2O$  perturbée par  $H_2O$ ,  $O_2$ ,  $N_2$  et Ar. Notons que les valeurs de l'autoélargissement ont été divisées par 4 pour être intégrées sur la figure. Les points mesurés sont alignés moyennant une marge d'erreur issue du calcul de moindres carrés. On peut donc considérer que la relation précédente se trouve validée.

De la figure (27), on peut dégager plusieurs remarques :

. Pour l'autoélargissement, nos résultats sont en parfait accord avec le calcul donné par la méthode ATC. Ce résultat est prévisible car l'approche ATC est parfaitement adaptée au cas des collisions très efficaces, si  $T$  et le nombre quantique  $J$  sont peu élevés (RB).

. par contre, pour les cas de l'élargissement de  $H_2O$  par  $N_2$  et  $O_2$ , la méthode RB sous-estime les mesures de 11 % dans le cas de  $N_2$  et les surestime de la même quantité dans le cas de  $O_2$ . Un exposé explicatif pour ce cas de figure sera donné plus loin.

Les résultats pour l'élargissement par l'Ar sont très satisfaisants, du moins pour les deux points dont on dispose, comparés aux calculs donnés par RB. Nous n'avons pas représenté sur cette figure les résultats obtenus pour  $H_2O$ -He, car nous ne disposons d'aucun terme de comparaison (figure 28).

La lecture du tableau XIV, dans lequel on a fait apparaître tous les résultats d'expériences, les calculs effectués par RB ainsi que les valeurs de  $N$  (exposant de température) théoriques et expérimentales, met en évidence les remarques citées plus haut. Les valeurs de  $N$  sont obtenues par calcul de moindres carrés effectué sur tous les résultats du tableau XIV avec une valeur de référence à 300°K.

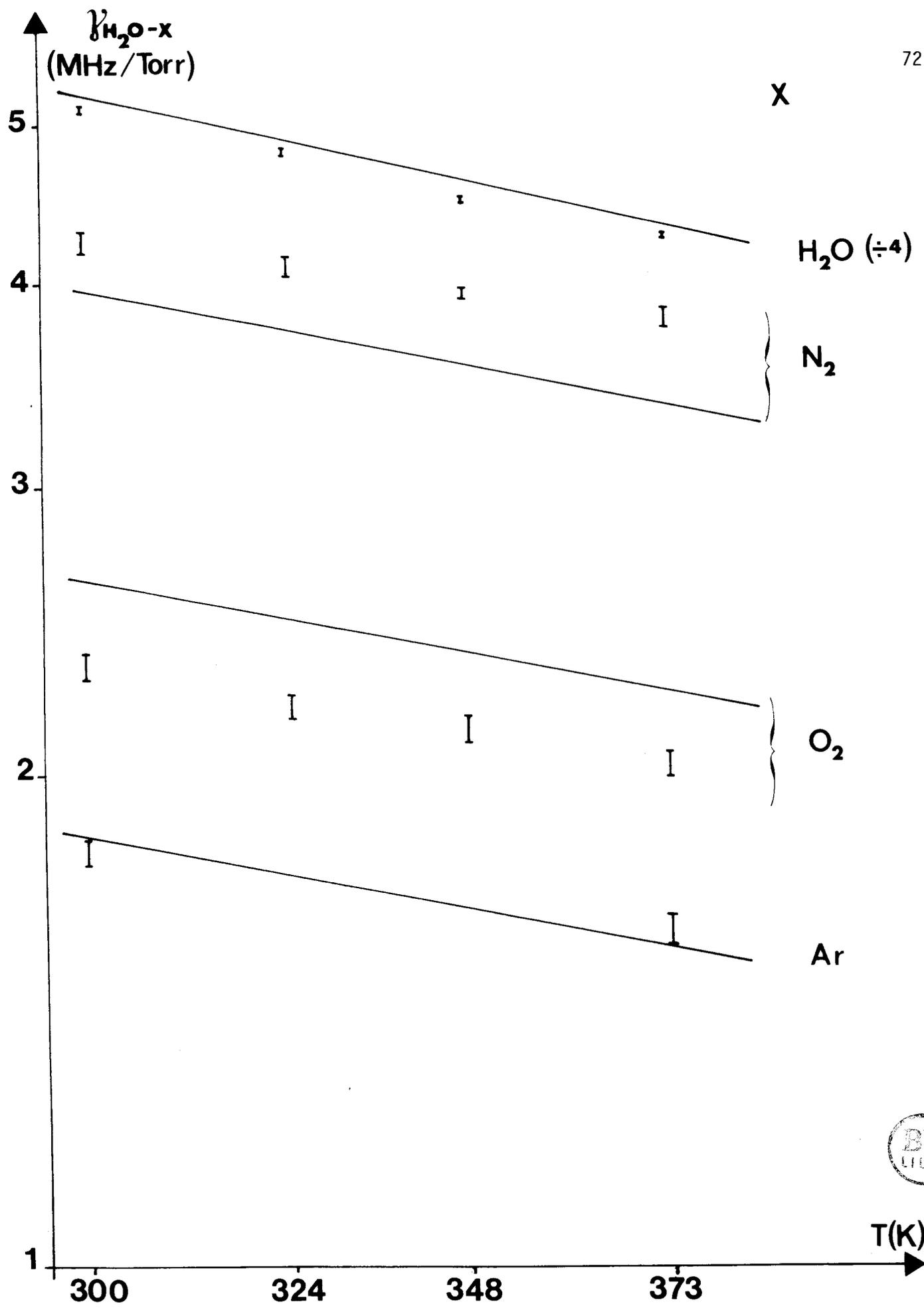


FIGURE 27

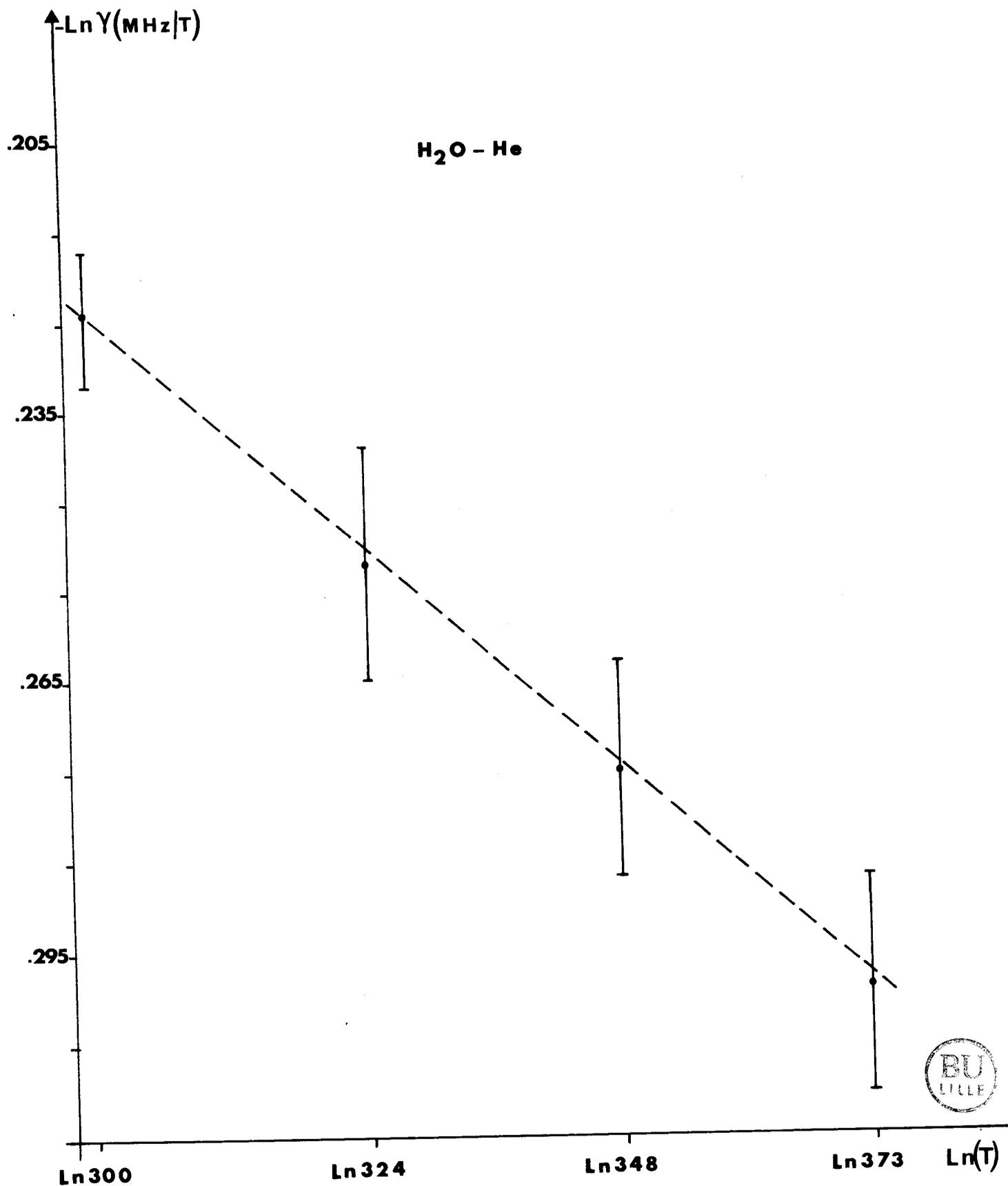


FIGURE 28

ELARGISSEMENT COLLISIONNEL DE LA RAIE DE L'EAU A 380 GHz

$\Delta\nu/P$  (MHz/Torr)

T(K)	H <sub>2</sub> O - H <sub>2</sub> O		H <sub>2</sub> O - N <sub>2</sub>		H <sub>2</sub> O - O <sub>2</sub>		H <sub>2</sub> O - Ar		H <sub>2</sub> O - He		H <sub>2</sub> O - Air		
	mes	cal ATC	mes	cal RB	mes	cal RB	mes	cal RB	mes		mes*	cal*	mes**
300	20.54 ± 0.06	20.9	4.23 ± 0.07	3.95	2.33 ± 0.04	2.63	1.79 ± 0.03	1.83	0.80 ± 0.01		3.83 ± 0.07	3.67	3.81 ± 0.07
324	19.23 ± 0.03	19.6	4.08 ± 0.05	3.74	2.20 ± 0.03	2.49	1.74		0.78	"	3.69 ± 0.05	3.48	3.67 ± 0.05
348	17.95 ± 0.03	18.4	3.93 ± 0.02	3.56	2.13 ± 0.04	2.37	1.65		0.76	"	3.55 ± 0.03	3.31	3.54 ± 0.03
373	17.00 ± 0.05	17.3	3.78 ± 0.05	3.39	2.03 ± 0.03	2.26	1.16 ± 0.03	1.57	0.74	"	3.41 ± 0.05	3.15	3.40 ± 0.05
N	0.89 ± 0.01	0.84	0.52 ± 0.14	0.69	0.64 ± 0.14	0.69	0.49 ± 0.16	0.69	0.37 ± 0.04		0.54 ± 0.14		0.52 ± 0.14

\* calculé à partir de la contribution 79/21

\*\* calculé à partir de la relation  $\frac{\Delta\nu}{P}(H_2O - Air) = 0.9 \frac{\Delta\nu}{P}(H_2O - N_2)$



TABLEAU XIV

### 3 - ELARGISSEMENT A 183 GHz

La procédure expérimentale pour la détermination de l'élargissement à 183 GHz est identique à celle utilisée durant les expériences à 380 GHz. Cependant, la gamme de température sondée s'échelonne de 300 à 390 K par pas de 30 K et éventuellement à des températures intermédiaires. Pour les mélanges, la pression partielle de la vapeur d'eau a été fixée constamment à 30 mT. Les gaz étrangers utilisés sont l'azote et l'oxygène.

Afin d'éviter d'alourdir ce rapport avec l'ensemble des courbes de variation de l'élargissement avec la pression, nous nous sommes contentés de présenter uniquement le détail des résultats obtenus à 300 et 390 K.

Nous avons cependant fait figurer dans ce travail la dépendance en température, qui était l'un des principaux objectifs de cette étude. Un tableau récapitulatif de l'ensemble des résultats obtenus sera donné également.

#### \* H<sub>2</sub>O perturbé par H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> et air

Sur le tableau XV, nous avons représenté quelques résultats théoriques et expérimentaux antérieurs disponibles dans la littérature autour de la température ambiante. Nous avons également inséré dans ce tableau les résultats que nous avons obtenus à 300K.

La lecture de ce tableau met en évidence l'homogénéité des résultats pour l'eau pure ou en mélange avec N<sub>2</sub> ou O<sub>2</sub>.

Par commodité, nous avons désigné  $\Delta\nu(\text{H}_2\text{O-air})$  par  $\Delta\nu(\text{mesuré})$  en utilisant la relation  $\frac{\Delta\nu(\text{H}_2\text{O-air})}{P} = 0.79\frac{\Delta\nu(\text{H}_2\text{O-N}_2)}{P} + 0.21\frac{\Delta\nu(\text{H}_2\text{O-O}_2)}{P}$ .

Les courbes obtenues de l'élargissement en fonction de la pression à 300 et 390 K sont consignées dans les figures 29, 30 et 31 où l'on constate que la distribution des points est parfaitement linéaire.

#### \* Dépendance en température

La dépendance en température, déduite à partir de l'ensemble des résultats obtenus (tableau XVI), est représentée par les figures 32, 33 et 34. Les barres d'erreurs indiquées sont issues du calcul de moindres carrés. Les valeurs de N obtenues figurent dans le tableau XVI.

	T (°K)	$\Delta\nu/P$ (MHz/Torr)	AUTEURS	Réf.
H <sub>2</sub> O-H <sub>2</sub> O	300	19.47	B.K	(64)
	296	20.47	Mandin et coll. (méthode ATC)	(63)
Calculés	"	19.72	" " (méthode QFT)	(63)
	"	21.31	Gamache et coll.	(28)
Mesurés	296	20.55 $\pm$ 0.17	Bauer et coll.	(23)
	300	19.06 $\pm$ 0.2	Rusk	(72)
	300	22.0 $\pm$ 2	Frenkel et coll.	(53)
	293	21.7 $\pm$ 4	Emery	(32)
H <sub>2</sub> O-N <sub>2</sub>	296	4.201	Gamache et coll. (méthode QFT)	(27)
	297	4.214	Davies et coll. (méthode ATC)	(29)
Calculés	297	4.185	" " (méthode QFT)	(29)
	303	4.098	Lam	(67)
Mesurés	295	4.38 $\pm$ 0.2	Emery	(32)
	300	3.76 $\pm$ 0.05	Rusk	(72)
	"	4.4 $\pm$ 0.2	Frenkel et coll.	(53)
	"	4.07 $\pm$ 0.07	Ce travail	
H <sub>2</sub> O-O <sub>2</sub>	300	2.19	Murphy et coll.	(73)
	"	2.657	Lam	(67)
Calculés	"	2.01	Mandin et coll.	(63)
	300	2.72 $\pm$ 0.03	Rusk	(72)
Mesurés	"	2.7 $\pm$ 0.2	Frenkel et coll.	(53)
	"	2.54 $\pm$ 0.02	Ce travail	
H <sub>2</sub> O-air	300	3.51	Murphy et coll.	(73)
	"	3.754	Lam	(67)
Mesurés	299	4.48 $\pm$ 0.11	Bauer et coll.	(23)
	284	4.02 $\pm$ 0.24	Ryadov et coll.	(74)
	300	3.75 $\pm$ 0.06	Ce travail	

TABLEAU XV



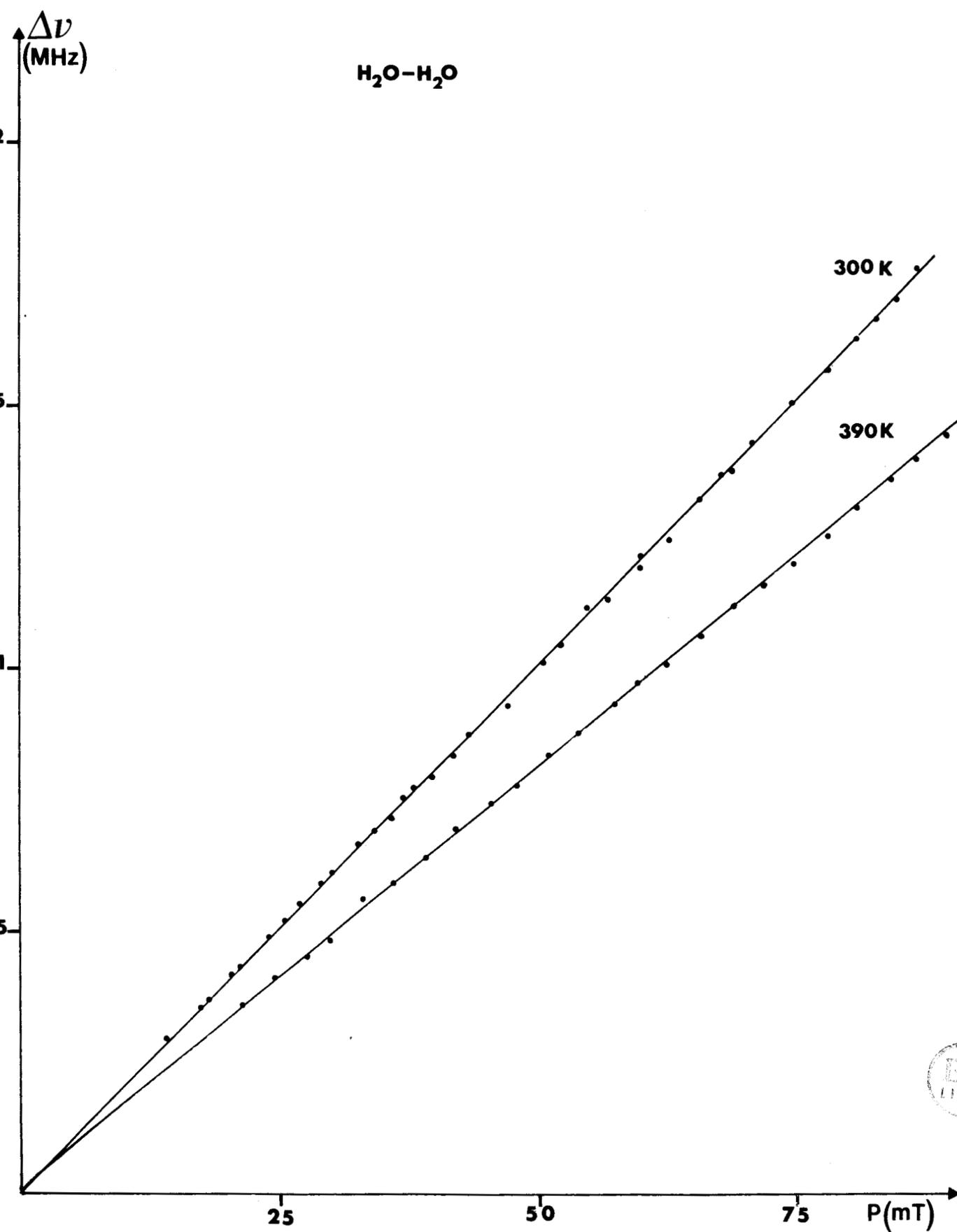


FIGURE 29



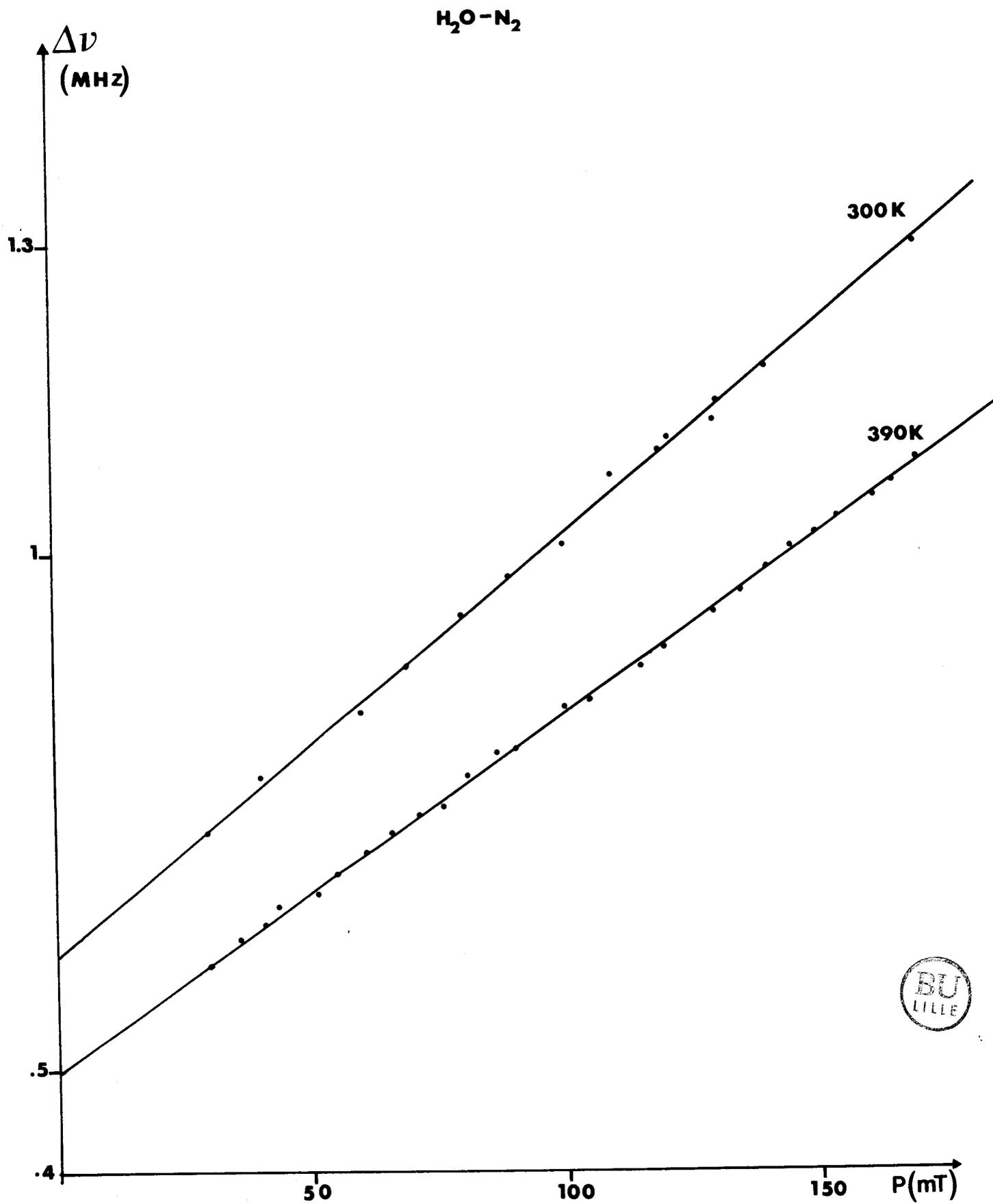


FIGURE 30

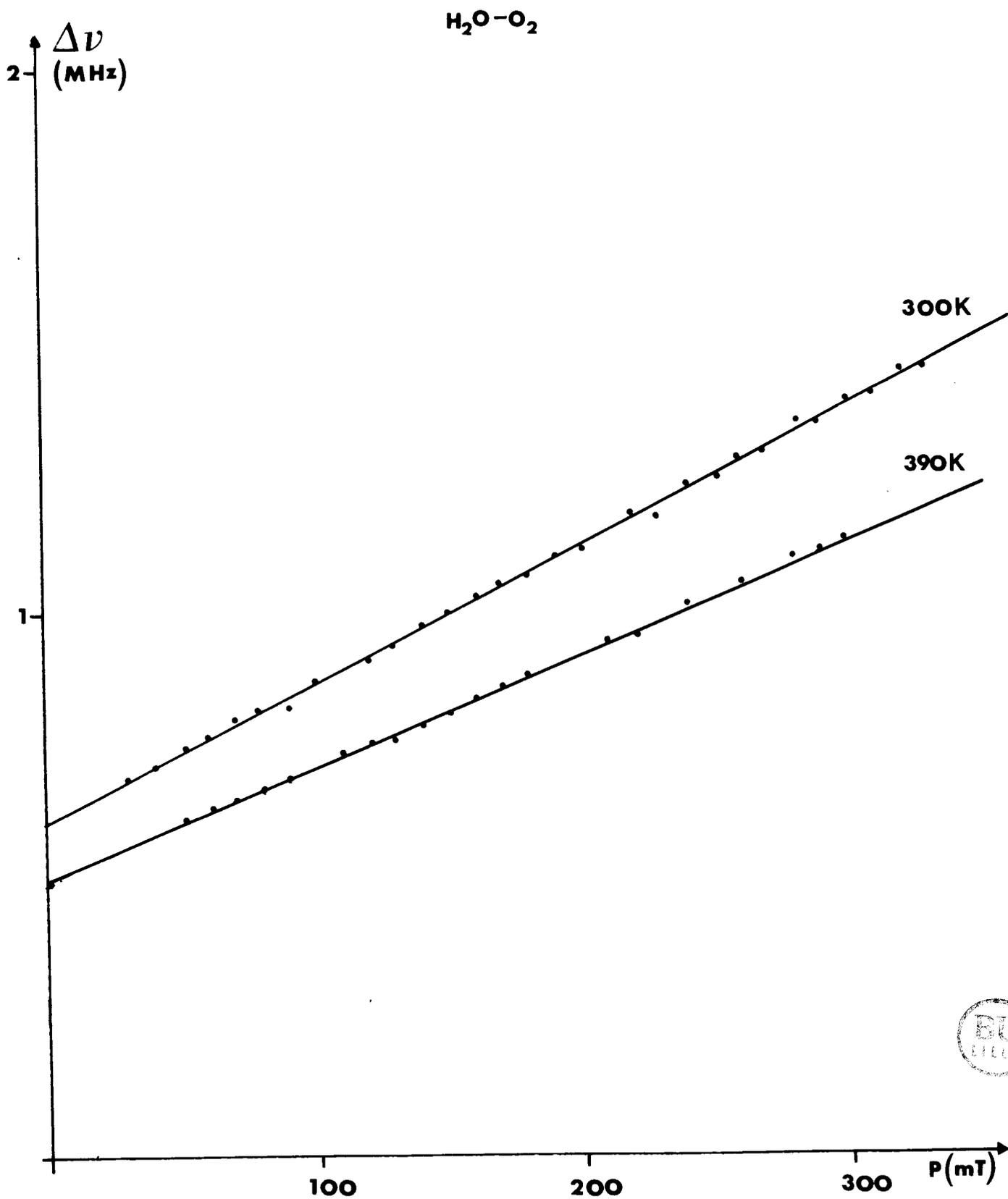


FIGURE 31



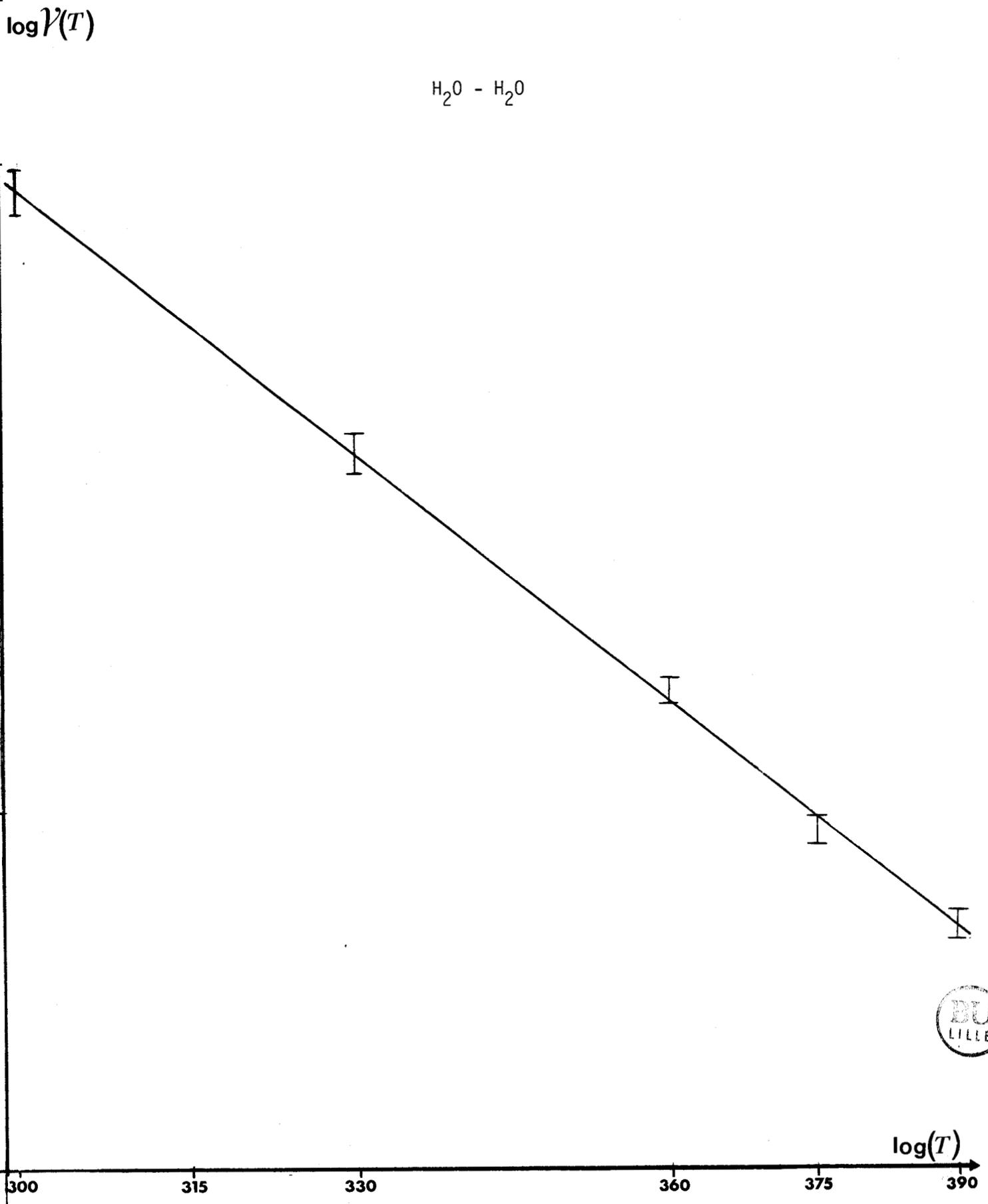


FIGURE 32

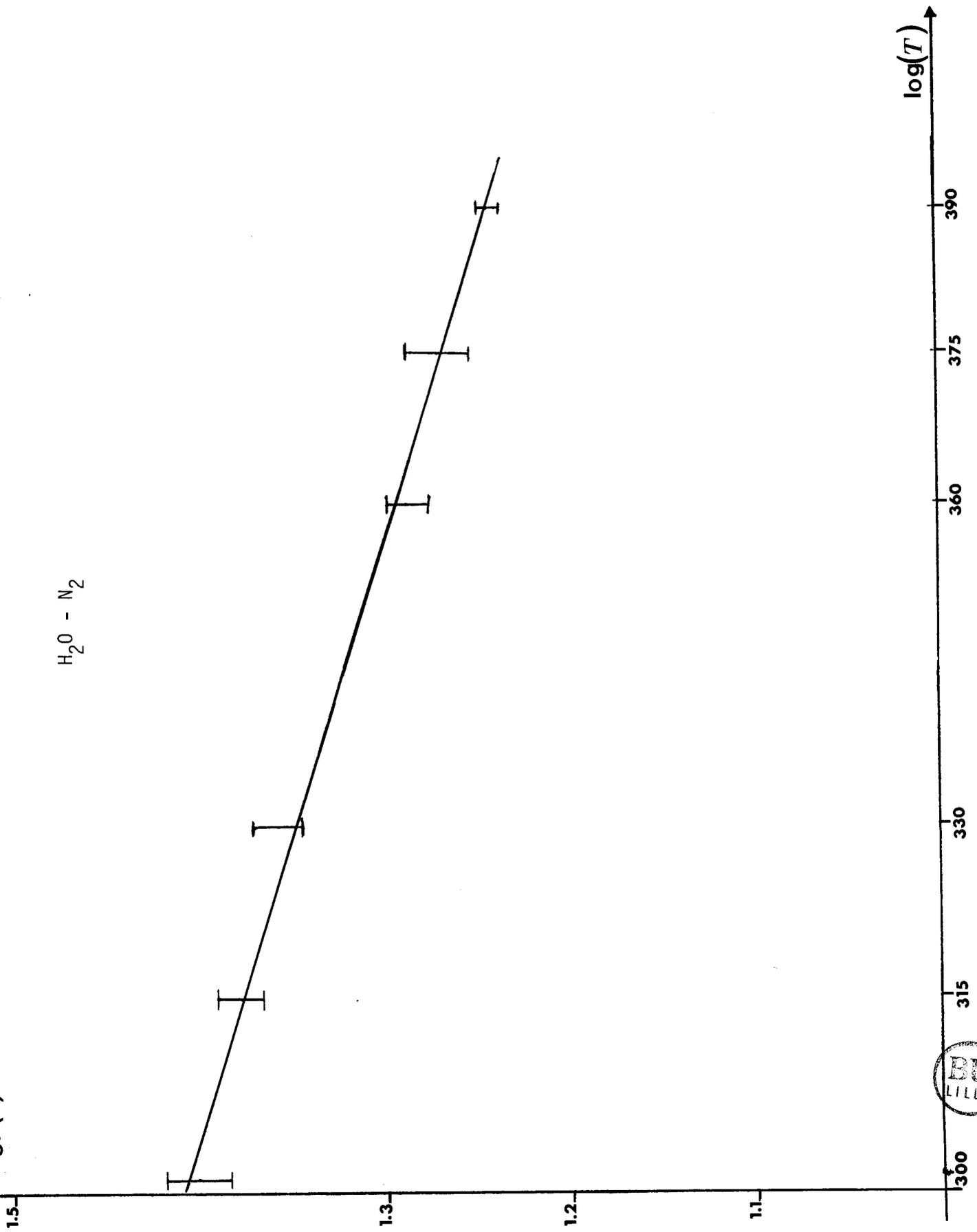


FIGURE 33



H<sub>2</sub>O - O<sub>2</sub>

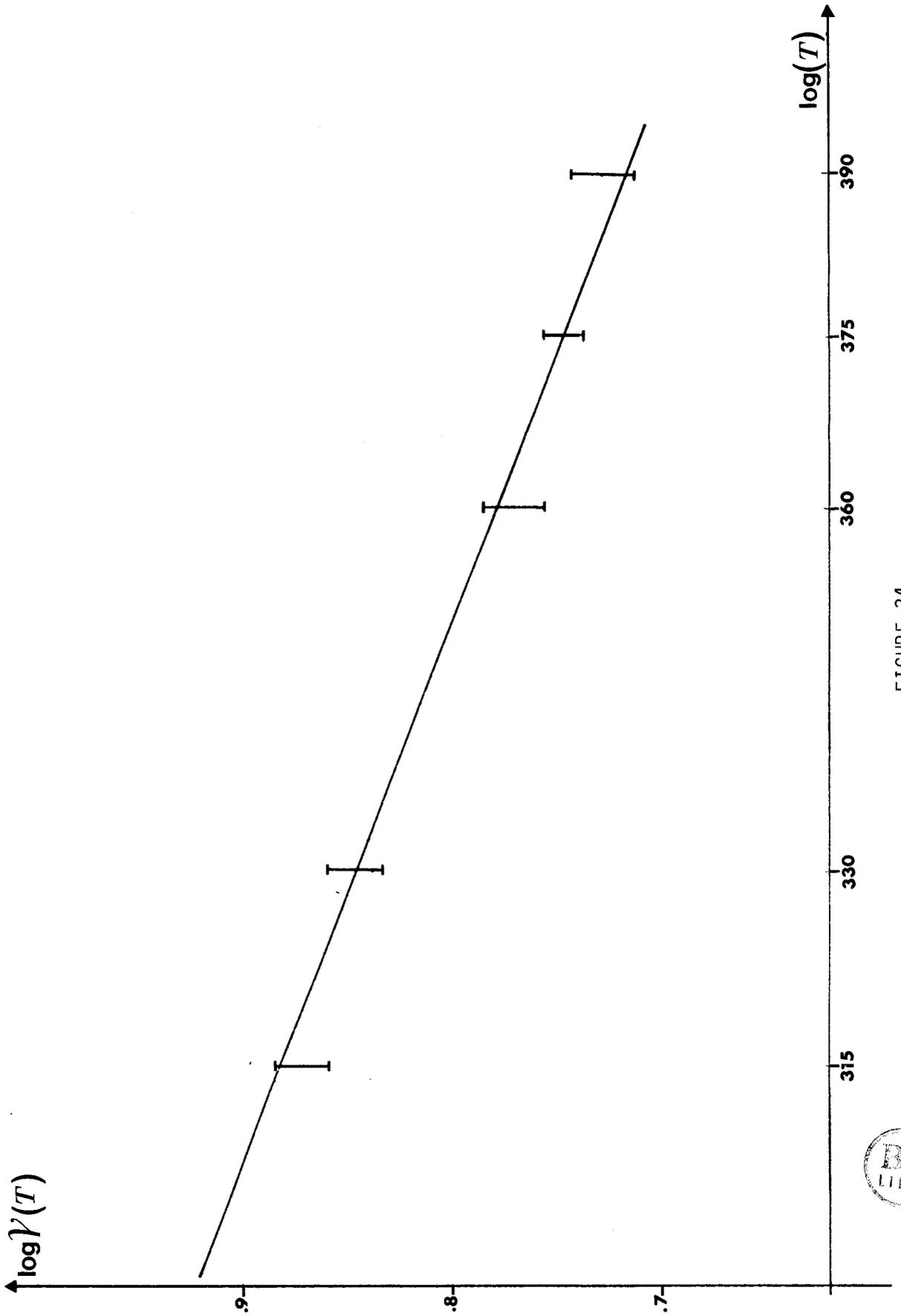


FIGURE 34



## ELARGISSEMENT COLLISIONNEL DE LA RAIE DE L'EAU A 183 GHz

 $\Delta\nu/P$  (MHz/Torr)

T (°K)	H <sub>2</sub> O - H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O - N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O - O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O - air*
300	19.88 ± 0.1	4.07 ± 0.07	2.54 ± 0.02	3.75 ± 0.06
315	18.66 ± 0.07	3.97 ± 0.05	2.39 ± 0.03	3.64 ± 0.05
330	18.16 ± 0.1	3.89 ± 0.05	2.33 ± 0.03	3.56 ± 0.05
360	17.00 ± 0.06	3.62 ± 0.04	2.16 ± 0.03	3.31 ± 0.04
375	16.35 ± 0.06	3.56 ± 0.06	2.11 ± 0.02	3.26 ± 0.05
390	15.93 ± 0.06	3.46 ± 0.02	2.07 ± 0.03	3.17 ± 0.02
N	0.85 ± 0.05	0.63 ± 0.03	0.77 ± 0.1	0.64 ± 0.1

\* calculé à partir de la contribution 79/21 de N<sub>2</sub> et O<sub>2</sub>

TABLEAU XVI

#### IV - ESSAIS D'INTERPRETATION THEORIQUE DES ELARGISSEMENTS COLISIONNELS

La théorie d'Anderson, reprise par Tsao et Curnutte fournit l'expression de la demi-largeur et du déplacement de la lorentzienne représentant le coefficient d'absorption de la raie isolée en s'appuyant sur certaines hypothèses et approximations.

Il n'est pas dans notre objectif d'explicitier en détail cette théorie. Celle-ci est en particulier présentée de façon simplifiée par Birnbaum (75).

Le fondement de cette théorie est fourni par l'hypothèse dite "approximation d'impact". Celle-ci trouve sa justification dans le cadre des études expérimentales présentées dans ce rapport par un calcul approché donné précédemment. Cette approximation entraîne, en particulier, la linéarité des effets d'élargissement et de déplacement en fonction de la pression.

Ces auteurs, ATC, proposent une description semi-classique dans laquelle les mouvements de rotation et de vibration sont traités quantiquement et les mouvements de translation (trajectoire) classiquement. Cette trajectoire est décrite par un mouvement rectiligne à vitesse constante.

En outre, cette théorie ne s'applique qu'aux raies isolées ; elle devra être écartée chaque fois qu'un risque de recouvrement partiel pourrait être encouru.

Toutefois, le choix d'une trajectoire rectiligne à vitesse constante est très discutable puisqu'il ne traduit pas le fait physique réel. En effet, dans le cas particulier d'un mélange  $H_2O-X$  ( $X$  peut être  $O_2$ ,  $N_2$ , Ar ou He) où les collisions correspondent à des paramètres d'impact faibles ou moyens, les trajectoires sont inévitablement déviées à cause du potentiel intermoléculaire très ou moyennement répulsif. Cependant, si le paramètre d'impact est assez grand devant la dimension de la molécule (collision  $H_2O-H_2O$ ), la trajectoire peut être supposée rectiligne avec une très bonne approximation.

Sur la base de ces hypothèses, la théorie ATC permet d'obtenir la demi-largeur à mi-hauteur et le déplacement des raies données par les expressions :

$$\Delta \nu = \frac{10^{12} N \bar{v} \sigma_r}{2 \pi} \quad \text{demi-largeur à mi-hauteur en MHz}$$

et

$$\delta\nu = \frac{10^{12} N \bar{v} \sigma_i}{2\pi} \quad \text{déplacement de la fréquence du maximum central en MHz}$$

où  $N$  est le nombre de molécules perturbatrices par unité de volume,  $\bar{v}$  la vitesse relative moyenne du couple molécule active-perturbatrice. Celle-ci est donnée par :

$$\bar{v} = \int_0^{\infty} v F(v) dv = \left( \frac{8 kT}{\pi m} \right)^{\frac{1}{2}}$$

où  $F(v)$  est la distribution des vitesses de Maxwell-Boltzmannet  $m$  la masse réduite des deux molécules.

On pose  $\sigma = \sigma_r + i \sigma_i = \sum_{j_2} \rho_{j_2} \sigma_{j_2}$ , où  $\rho_{j_2}$  est le taux de peuplement du niveau  $j_2$  des molécules pertrubatrices ;  $\sigma_{j_2}$ , la section efficace d'une collision entre molécule active et molécule perturbatrice dans l'état  $j_2$ , s'exprime par :

$$\sigma_{j_2} = \int_0^{\infty} 2\pi b S(b) db$$

$b$  est un "paramètre d'impact" qui identifie la collision ;  $S(b)$  est la fonction "d'interruption" ou la "section différentielle de choc", elle détermine l'influence du choc sur le processus radiatif.

Dans cette théorie où  $S(b)$  est approchée par son développement limité à l'ordre deux en  $V$  (potentiel), on constate que  $S \rightarrow \infty$  quand  $b \rightarrow 0$ , ce qui n'a pas de sens physique. Pour lever partiellement cette difficulté, cette théorie fait appel à une méthode de coupure qui consiste à arrêter la croissance de  $S$ . Cette approche est connue sous le nom de cut-off d'Anderson.  $S(b)$  est alors prise égale à l'unité pour  $b \leq b_0$ ,  $b_0$  étant tel que  $S(b_0) = 1$ . On obtient ainsi :

$$\sigma_{j_2} = \pi b_0^2 + \int_{b_0}^{\infty} 2\pi b S(b) db$$

Le calcul de la demi-largeur implique une bonne connaissance du potentiel intermoléculaire. Les forces contribuant à ce potentiel sont classées dans la catégorie des forces à long rayon d'action.

Lorsque les deux molécules se rapprochent au point où leurs nuages élec-

troniques commencent à se recouvrir, on doit tenir compte de forces à court rayon d'action. L'ensemble de ces cas de figure est schématisé par la figure (35).

Dans la théorie ATC, les potentiels d'interaction qui régissent les collisions doivent être obligatoirement du type longue distance. Le fait d'admettre que l'on puisse traiter par le même formalisme des collisions suffisamment rapprochées qui font intervenir des potentiels répulsifs constitue une contradiction avec la réalité physique.

Plusieurs auteurs ont proposé des méthodes (29, 58) pour suppléer à certaines insuffisances, d'autres ont proposé des cut-off différents (76, 77) ou bien tiennent compte de la loi de distribution des vitesses (78, 51) ou font intervenir des potentiels intermoléculaires dans le cas des collisions à court ou moyen rayon d'action avec ajustement des paramètres sur des résultats expérimentaux (67).

Le formalisme développé par RB présente actuellement la modification de la théorie ATC permettant l'approche la plus réaliste de l'expérience. Cette théorie, d'abord appliquée aux collisions de molécules linéaires simples, a été étendue aux collisions de molécules de type  $H_2O$ -atome ou  $H_2O$ -diatomique (59) et est actuellement étendue aux molécules de type  $H_2O-H_2O$  (82).

Cette méthode ne fait appel à aucune procédure de cut-off. Elle tient compte des interactions à courte distance modélisées par un potentiel atome-atome, et calcule la dynamique des collisions à l'aide de trajectoires paraboliques, dans le cas des collisions à court et moyen rayon d'action. La figure (35) proposée par RB illustre les trois types de collisions possibles :

- 1) COLLISIONS LONGUES (CL). Elles répondent aux hypothèses ATC et correspondent à  $b_0 > 2R_{\min}(v)$  (avec  $R_{\min}$  : distance d'approche minimum) ; elles s'appliquent en général à des interactions électrostatiques à longue distance, des températures et des  $J$  faibles.
- 2) COLLISIONS MOYENNES (CM). Elles correspondent à  $R_{\min}(v) \leq b_0 \leq 2R_{\min}(v)$ , et impliquent déjà une courbure de trajectoire.

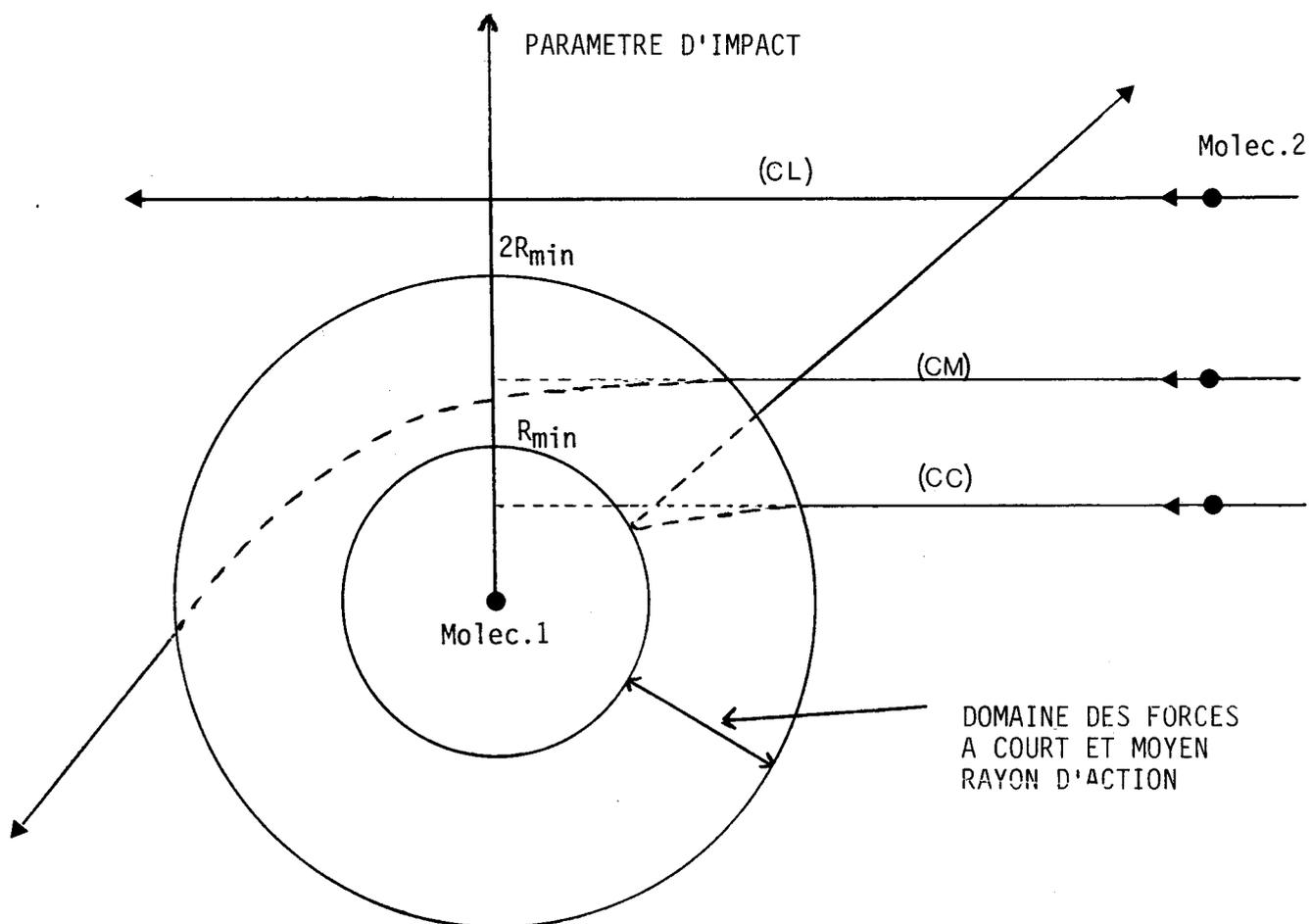


ILLUSTRATION DES TROIS TYPES DE TRAJECTOIRE



FIGURE 35

3) COLLISIONS A COURT RAYON D'ACTION (CC). Dans ce cas,  $b_0 < R_{\min}(v)$ . Les contributions des forces répulsives et attractives jouent un rôle important et les trajectoires sont paraboliques.

Le tableau (XVII) proposé par RB résume dans le cas de  $H_2O-X$  les types de collisions impliqués dans les diverses situations physiques.

On peut constater que la théorie ATC peut convenir dans le cas des collisions  $H_2O-H_2O$  dans nos conditions expérimentales.

Pour la dépendance en température, la loi déduite par Birnbaum (75) à partir de la théorie ATC est décrite par :

$$P(T)^{ATC} = P(T_0) \left( \frac{T}{T_0} \right)^{N^{ATC}}$$

où  $N^{ATC} = 0,5 + \frac{1}{n-1}$ ,  $n$  est la puissance en  $1/r$  dans l'élément du potentiel d'interaction supposé prépondérant.

Dans le cas de conditions physiques nécessitant la prise en compte du formalisme RB, deux termes correctifs s'ajoutent à  $N^{ATC}$  :

$$N = N_{res}^{ATC} + N_{cin} + N_{nres}$$

où  $N_{cin}$  est une contribution cinématique associée aux changements de vitesses durant la collision, et  $N_{nres}$  une contribution non résonnante dépendant, selon la disposition des niveaux, du défaut d'énergie  $\Delta E$  de la collision.

Le tableau (XVIII) résume pour la transition  $4_{1,4} \leftarrow 3_{2,1}$  de rotation de  $H_2O$  les valeurs obtenues pour  $N$  à partir des théories ATC et RB, comparées à nos valeurs expérimentales.

Les élargissements par  $N_2$  et Ar impliquent des mécanismes très différents, d'après RB.

Pour  $H_2O-N_2$ , c'est le terme correctif  $N_{nres}$  qui est prépondérant, et négatif. Pour  $H_2O-Ar$ , les hypothèses de la théorie ATC ne sont pas vérifiées.

Le potentiel d'interaction électrostatique est en  $\frac{1}{r^3}$  ; le terme correctif prépondérant est  $N_{cin} > 0$ , qui est dû aux fortes modifications de trajec-

TYPE DE COLLISION	<i>L.C</i>	<i>M.C</i>	<i>C.C</i>
<i>H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>O</i>	<p><b>J</b> FAIBLE ET MOYEN</p> <p>- DOMAINE DE TEMPERATURE ATMOSPHERIQUE</p>	<p><b>J</b> ELEVE</p> <p>- DOMAINE DE TEMPERATURE ATMOSPHERIQUE</p>	<p><b>J</b> ELEVE</p> <p><b>T</b> ELEVE</p>
<i>H<sub>2</sub>O-N<sub>2</sub></i>	<p><b>J</b> FAIBLE ET MOYEN</p> <p>- DOMAINE DE TEMPERATURE ATMOSPHERIQUE</p>	<p><b>J</b> ELEVE</p> <p>- DOMAINE DE TEMPERATURE ATMOSPHERIQUE</p>	<p><b>J</b> ELEVE</p> <p>ET/OU</p> <p><b>T</b> ELEVE</p>
<i>H<sub>2</sub>O-O<sub>2</sub></i>	<p><b>J</b> FAIBLE</p> <p>- DOMAINE DE TEMPERATURE ATMOSPHERIQUE</p>	<p><b>J</b> MOYEN (ET ELEVE)</p> <p>- DOMAINE DE TEMPERATURE ATMOSPHERIQUE</p>	<p><b>J</b> ELEVE</p> <p>QUEL QUE SOIT <b>T</b></p>
<i>H<sub>2</sub>O-Ar</i>		<p>- QUEL QUE SOIT <b>J</b></p> <p>- QUEL QUE SOIT <b>T</b></p>	<p>QUEL QUE SOIT <b>J</b></p> <p>QUEL QUE SOIT <b>T</b></p>



TABEAU XVII

SYSTEME	$N_{res}^{ATC}$	$N_{calc}$	$N_{exp}$
$H_2O-H_2O$	1.0	.84	.89 ± .01
$H_2O-N_2$	.83	.69	.52 ± .14
$H_2O-O_2$	.83	.69	.64 ± .14
$H_2O-Ar$	.58	.69	.49 ± .16



toire.

Le cas du perturbateur  $O_2$  est intermédiaire et implique à la fois une contribution non résonnante et une contribution cinématique.

## CONCLUSION

La première partie de ce travail a été consacrée à la mesure du coefficient d'absorption absolue dans l'aile de la raie de  $H_2O$  correspondant à la transition  $3_{1,3} \leftarrow 2_{2,0}$ , à la fois pour la vapeur d'eau pure et pour son mélange avec l'azote dans des conditions atmosphériques. La précision avec laquelle les dépendances en pression et en température ont été relevées a permis de confirmer certaines anomalies observées par d'autres auteurs, en particulier dans d'autres domaines de fréquence ; actuellement aucun modèle théorique disponible ne rend compte de ces anomalies.

En ce qui concerne l'absence de composante quadratique dans la dépendance en pression de  $H_2O$ , elle semble infirmer les hypothèses de présence de dimères ou d'agrégats avancées par certains auteurs. Une insuffisance théorique semble donc la plus probable, ou du moins prépondérante ; la confrontation de ces travaux avec les études théoriques en cours ou prochaines (Rosenkrantz, Birnbaum, Boulet-Robert, Zuev) apportera une contribution importante à la résolution de ce problème qui excite à la fois théoriciens et spécialistes de l'atmosphère.

La seconde partie de ce travail a été consacrée à l'étude des élargissements collisionnels pour deux raies de la vapeur d'eau, à 380 et 183 GHz. La bonne précision des mesures a permis de mettre en évidence les comportements très différents des divers perturbateurs ( $H_2O$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ , Ar, He), tant pour les valeurs des élargissements eux-mêmes que pour leur dépendance en température ; ces comportements ont été confirmés par la confrontation avec les calculs théoriques de Robert-Bonamy, Hartmann selon un modèle (RB) que ces auteurs ont éten- du récemment au cas des toupies assymétriques.

D'autre part, ces élargissements jouent un rôle dans la modélisation de l'atmosphère pour la résolution du problème évoqué dans la première partie, rôle d'autant plus important que les raies concernées sont plus intenses et mieux isolées, ce qui est le cas pour les raies étudiées. Signalons encore l'apport important de ces mesures de laboratoire au problème de la télédétection atmosphérique : dans ce domaine, plus classique, ces mesures sont d'un grand intérêt pour les prochains programmes satellitaires, comportant des canaux aux fréquences étudiées (UARS en particulier).

## **BIBLIOGRAPHIE**

- (1) A. BAUER, B. DUTERAGE and M. GODON, *JQRST* 36, 307 (1986).
- (2) D.T. LLEWELLYN-JONES, R.J. KNIGHT and H.A. GEBBIE - *Nature* 274-876 (1978).
- (3) G.G. GIMMESTAD and H.A. GEBBIE - *Int.J.Infrared MM. Waves* 3-77 (1982).
- (4) H.J. LIEBE, 6<sup>th</sup> Int. Conference on Infrared and MM. Waves, Miami T4, 7 (1981).
- (5) B.H. LAMBRIGTSEN and R.K. KAKAR, *J.Clim.Appl.Meteor.* 24-266(1985)
- (6) J.W. WATERS, MLS dans mission UARS (mai 1985).
- (7) P.D. BATELAAN, M.A. FRERKING, T.B.H. KUIPER, H.M. PICKETT, M. SCHAEFER, P. ZIMMERMANN and N.C. LUHMANN Jr Tenth International Conference on Infrared and Millimeter Waves - Lake Buena Vista-1985 - IEEE : 85CH2204-6.
- (8) M.E. THOMAS AND R.J. NORDSTROM - *JQRST* 28-81 (1982), 28-103(1982)
- (9) M.E. THOMAS and R.J. NORDSTROM - *Appl.Opt.* 24-3526 (1985).
- (10) J.H. VAN VLECK and V.F. WEISSKOPF - *Rev.Mod.Phys.* 25 - 269(1953).
- (11) E.P. GROSS - *Phys.Rev.* 97 - 395 (1955).
- (12) S.A. ZHEVAKIN and A.P. NAUMOV - *Izv. Vysshik U chebn.Zaradenii Radiofiz.* 6, 674 (1983).
- (13) S.A. CLOUGH, F.X. KNEIZYS, R. DAVIES, R. GAMACHE and R. TIPPING-  
Atmospheric Water Vapor - A Deepak, T.D. Witkerson and L.H. Ruhnke eds. Academic Press - New-York (1980).
- (14) S.A. CLOUGH, F.X. KNEIZYS, L.S. ROTHMAN and W.O. GALLERY - *SPIE* 27 - Atmospheric Transmission - 152 (1981).
- (15) K.J. BIGNELL, *Quart.J.Roy.Meteorol.Soc.* 96, 390 (1970).

- (16) H. GRASSL - A new type of absorption infrared continuum -  
Quart.J.R.Met.Soc 96 (1970).
- (17) H.R. CARLON - Infrared Phys.22 - 43 (1982).
- (18) H.R. CARLON - Appl.opt.17, 3192 (1978).
- (19) D.E. BURCH, Semi-Annual Technical Report-contract F19628-69-  
C-0263. Aeronutronic Report U-4784 (Jan.1970).
- (20) Continuum absorption by H<sub>2</sub>O vapour in the infrared and milli-  
meter regions. Atmospheric water vapour. Eds.Academic Press,  
595 (1980).
- (21) A. DELDALLE, J. BELLET, J.P. SPLINGARDet D. DANGOISSE -  
Colloque "optique hertzienne et dielectriques" Clermont-Ferrand  
(1977).
- (22) R.W. DAVIES, R.H. TIPPING and S.A. CLOUGH Phys.Rev.A26 -  
3378 (1982).
- (23) A. BAUER, M. GODON and B. DUTERAGE, JQRST 33 167 (1985).
- (24) J.K. MESSER, F.C. DE LUCIA and P. HELMINGER, Int.J.Infrared  
M M. Wave 4 505 (1983).
- (25) S. CLOUGH, Y. BEERS, G.P. KLEIN and I.S. ROTHMAN, J. Chem.  
Phys. 59 2254 (1973).
- (26) J.M. FLAUD, C. CAMY-PEYRET and R.A. TOTH, Water Vapor Line Para-  
meters from Microwave to Medium Infrared - Pergamon, New-York  
(1983).
- (27) R.R. GAMACHE and R.W. DAVIES, Appl.Opt.22, 4013 (1983).
- (28) R.R. GAMACHE and R.W. DAVIES, H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>O broadening table - voir  
ref .(27).
- (29) R.W. DAVIES and B.A. OLI - JQRST 20 - 95 (1978).

- (31) D. MROWINSKI, Z Angew.Phys. 29, 323 (1970).
- (32) R. EMERY, Infrared Phys. 12 65 (1972).
- (33) HIRSCHFELDER J.O., CURTISS C.F., BIRD R.B., Molecular Theory of Gases and liquids, Willey and Sons. Inc. New York.
- (34) D.C. HOGG, URSI National Radio Science Meeting - Boulder - CO (1978).
- (35) D.C. HOGG and F.O. GUIRAUD, Nature 279, 408 (1979).
- (36) D.T. LLEWELLYN-JONES and R.J. KNIGHT-6 IEE Conf.Publ.n°195 - ICAP 81 (1981).
- (37) N.I. FURASHOV and V.YU. KATKOV, Int.J.Infrared MM. Waves 6, 751 (1985).
- (38) T. MANABE, Y. FURUHAMA and T. IHARA, S. SAITO, H. TANAKA and A. ONO, Int.J.Infrared MM. Waves, 6 313 (1985).
- (39) R.J. EMERY, A.M. ZAVODY and H.A. GEBBIE, J.Atm.Terrest.Phys. 42 801 (1980).
- (40) H.J. LIEBE - Int.J.Infrared MM. Waves 5-207 (1984).
- (41) L.I. FEDOSEEV and L.M. KOUKIN, Int.J.Infrared MM.waves 5 953 (1984).
- (42) S.H. SUCK, A.E. WETMORE, T.S. CHEN and J.L. KASSNER, Jr.Appl. Opt.21 1610 (1982).
- (43) H.A. GEBBIE - Infrared Phys. 24 - 429 (1984).
- (44) A.F. KRUPNOV, Modern Aspects of Microwave spectroscopy; G.W Chantry Ed Academic Press (London) p.217, 1979.
- (45) E. BAVA, A. GODONE and G.D. ROVERA, Infrared Phys. 23 157(1983).
- (46) C.O. WEISS, Appl.Phy. B.34 63 (1984).

- (47) C. BOULET, D. ROBERT and L. GALMERY, J. Q.R.S.T. 20, 371 (1978).
- (48) E.E. WITTING, JQRST, 8, 1379 (1968).
- (49) J.J. OLIVERO and R.L. LONGBOTHUM, JQRST 17-1233 (1977).
- (50) N. MONNANTEUIL and J.M. COLMONT, JQRST 20 - 131 (1983).
- (51) R.M. HERMAN and R.H. TIPPING. J.Q.R.S.T. 10, 881 (1970);  
J.Q.R.S.T., 10, 897; (1970).
- (52) I.C. STORY, V.I. METCHNIK and R.W. PARSONS, J.Phys.B. 4 593  
(1971).
- (53) L. FRENKEL and D. WOODS, Proc, IEEE 54, 498 (1966)
- (54) F.C. DE LUZIA, P. HELMINGER, R.I. COOK and W. GORDY - Phys.Rev.  
A5 487 (1972).
- (55) A. BAUER, M. GODON, M. KHEDDAR, J.M. HARTMANN, J. BONAMY and  
D. ROBERT, JQRST (sous presse).
- (56) 11<sup>th</sup> International Conference on infrared and Millimeter waves  
PISA (1986).
- (57) C.J. TSAO and B. CURNETTE - JQRST 2 - 41 (1962).
- (58) J.S. MURPHY and J.E. BOGGS, J. Chem Phys. 47, 691 (1967)  
J. Chem. Phys 51, 3891 (1969).
- (59) B. LABANI, J. BONAMY and D. ROBERT, J.M. HARTMANN and J. TAINE.  
J.Chem.Phys. 84 4256 (1986).
- (60) D. ROBERT and J. BONAMY, J. de Phys. 40 923 (1979).
- (61) J. BONAMY, D. ROBERT and C. BOULET, JQRST 31 23 (1984).
- (62) R.J. EMERY, Infrared Physics 12, 65 (1972).

- (63) J.Y. MANDIN, J.I. FLAUD, C. CAMY-PEYRET and G GUELACHVILI, JQRST 23 351 (1980).
- (64) W.S. BENEDICT and L.D. KAPLAN, JQRST.4 453 (1964).
- (65) J.M. HARTMANN, J. TAINE, J. BONAMY, B. LABANI and D. ROBERT - J.Chem.Phys. (sous presse).
- (66) R.R. GAMACHE and R.W. DAVIES. Applied Optics 22, 4013 (1983)
- (67) K.L. LAM, JQRST 18-351 (1977).
- (68) W.S. BENEDICT and L.D. KAPLAN, J.Chem.Phys. 30 388 (1959).
- (69) R.S. ENG, R.L. KELLEY, A.R. CALAWA, T.C. HARTMANN, and K.W. NILL, Mol.Phys. 28, 653 (1974).
- (70) V.Y. RYADOV and N.I. FURASHOV, Opt.Spektrosk. 24 186 (1968).
- (71) J.E. PEARSON, D.T. ILEWELLYN-JONES and R.J. KNIGHT, Infrared Phys. 9 53 (1969).
- (72) J.R. RUSK, J. Chem. Phys. 42, 493 (1965).
- (73) J.S. MURPHY and J.E. BOGGS. J.Chem. Phys. 54, 2443 (1971).
- (74) V.YA. RYADOV and N.I. FURASHOV, Radiophys. & Quant. Electron. 18, 256 (1975).
- (75) G. BIRNBAUM, Advances inchemical Physics, 12, 487 (1967).
- (76) R.A. Mc CLATCHEY, and J.S. GARING, Appl. Opt. 12, 2545 (1973).
- (77) J. FIUTAK and J. VAN KRANENDONK, Can. J. Phys. 40, 1085, (1962); Can J. Phys, 41, 21, (1963).
- (78) G. YAMAMOTO, M. TANAKA and T. AOKI, J.Q.R.S.T. 9, 371, (1969).

- (79) H.J. LIBBE - Int.J.Infrared MM. Waves 5-207 (1984).
- (80) C.C. ZAMMIT and P.A.R. ADE - Nature 293-550 (1981).
- (81) C.C. ZAMMIT, R.E. HILL and R.W. ZARBER, Int.J.Infrared MM. Waves 3, 189 (1982).
- (82) B. LABANI, J. BONAMY, D. ROBERT and J.W. HARRMAN. J.Chem. Phys. (sous presse).
- (83) A.V. BURENIN and S.W. SHCHAFIN. Opt.Spektrosk. 59, 673 (1985).
- (84) S.A. ZHEVAININ and NALMOV M.F.. On the absorption coefficient of electromagnetic  $10\mu$ -2 cm(en Russe) Izv.VUZ Radiofiz. 6, 674 (1963).
- (85) J.P. HALL. Attenuation of millimeter wave-length radiation by gaseous water. Appl.Opt. 6, 1371 (1967).

