Nº d'ordre : 87

080

33



50376 1984

33

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE FLANDRES ARTOIS

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE

Discipline : Physique de la matière et du rayonnement

par

Dominique DEROZIER



SPECTROSCOPIE MILLIMETRIQUE DE COMPOSANTS POLAIRES DES ATMOSPHERES PLANETAIRES DETERMINATIONS EXPERIMENTALE ET THEORIQUE DE LA DEPENDANCE EN TEMPERATURE DE LA RELAXATION COLLISIONNELLE

Soutenue le 29 Janvier 1987 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury :

M. B. MACKE Mme J. BONAMY MM. P. GLORIEUX F. ROHART D. GAUTIER R. WERTHEIMER Président Rapporteur Rapporteur Directeur du Travail Examinateur Examinateur

"Raffiniert ist Gott, aber bősartig ist er nicht"

A.E.

Ce travail a été réalisé à l'U.E.R. de Physique Fondamentale de l'Université des Sciences et Techniques de Lille-Flandres-Artois, dans le laboratoire de Spectroscopie Hertzienne associé au C.N.R.S., dirigé, au début de ce travail, par Monsieur le Professeur Wertheimer ; je tiens à lui exprimer toute ma gratitude pour tout ce dont il m'a fait bénéficier depuis mon arrivée dans l'U.E.R., et pour l'honneur qu'il me fait de se joindre au jury pour examiner les études présentées. Les résultats de ce travail sont les fruits d'une étroite collaboration au sein de l'équipe que dirigeait Monsieur Macke, actuel Directeur du Laboratoire : par son aide et son esprit critique, il a beaucoup contribué aux développements expérimentaux et théoriques de ce travail ; je lui en suis très reconnaissant et le remercie très sincèrement pour l'honneur qu'il me fait de présider le jury de cette thèse.

Je tiens à remercier particulièrement Madame Bonamy, Professeur à l'Université de Besançon et Monsieur Glorieux, Professeur à l'Université de Lille I, qui ont accepté de rapporter sur ce travail. Mes remerciements vont également à Monsieur Gautier, Directeur de Recherches à l'Observatoire de Meudon, qui a accepté d'examiner les études présentées.

Ce travail s'inscrit dans le cadre d'une ATP Planétologie sous la direction de Monsieur Rohart, Maître de Conférences à Lille I, qui n'a cessé de suivre mon travail et de me prodiguer ses conseils depuis mon entrée au Laboratoire, ce dont je le remercie infiniment.

A la présentation de cette thèse, j'associe Monsieur Legrand qui a collaboré à la réalisation technique et s'est investi dans la fabrication des produits chimiques utilisés, Monsieur Lapauw, pour l'aide efficace qu'il a apportée à la solution de nombreux problèmes électroniques et toute l'équipe du "3ème étage", pour leur sympathique collaboration qui m'a permis de surmonter les difficultés rencontrées dans cette étude ; je suis heureux de les remercier.

Je suis très reconnaissant envers le personnel technique du laboratoire et de l'U.E.R., qui a permis la réalisation de ce travail et je remercie le personnel administratif qui m'a aidé à la réalisation matérielle de ce mémoire. Je remercie Madame Rambier de la Thomson CSF pour les diodes Gunn dont nous avons pu disposer ainsi que Monsieur Rolland du Laboratoire c.H.S. de Lille I, pour l'aide qu'il nous a apportée dans leur mise en oeuvre et Monsieur Veermersch, Ingénieur à la S.C.E.I. de Roubaix pour sa compréhension et son aide technique, lors de la réalisation de la cellule.

Je veux remercier enfin ma soeur Bernadette qui a bien voulu se charger de la dactylographie de ce manuscrit.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION			1	
Chapitre I : MESURE DE LA RELAXATION COLLISIONNELLE :				
Principe de la nutation interrompue				
I – 1	Méthodes	de mesure de la relaxation collisionnelle	9	
	I-1-1	"Fréquence résolue"	9	
	I-1-2	"Temps résolu"	11	
	I-1-3	Relaxation des cohérences et des populations	14	
I – 2	Principe	de la nutation interrompue	16	
	I-2-1	modèle simple du vecteur R	17	
	I-2-2	méthodes de mesure	18	
I - 3	I - 3 Etude théorique de la nutation interrompue dans un cas réel			
	I-3-1	équations de Bloch-Maxwell	20	
	I-3-2	influence de la valeur finie de la saturation	24	
		I-3-2-1 traitement du signal de nutation interrompue	24	
		I-3-2-2 une nouvelle séquence de mesure	25	
		I-3-2-3 avantages de la nouvelle séquence	29	
	I-3-3	généralisation de l'approximation du système à 2 niveaux	31	
Chapitre II : <u>DIS</u>	POSITIF E	XPERIMENTAL :	35	
II - 1	Projet	de Cellule Stark refroidie	37	
	II-1-1	cahier des charges	37	
	II-1-2	solution de principe	79	
II - 2	Rôle de	l'effet de transpiration thermique	40	
	II-2-1	description théorique	41	
		II-2-1-1 théorie de Knudsen	41	
		II-2-1-2 théorie de la transpiration thermique	43	

 II-2-2-1 Détermination des paramètres moléculaires II-2-2-2 Effet du diamètre et de la température II-2-3 Cas des mesures de relaxation II-2-3-1 Influence de la transpiration thermique II-2-3-2 Correction des effets de transpiration thermique Description et performances de la cellule Stark refroidie II-3-1 Description du dispositif expérimental II-3-1-1 La cellule II-3-1-2 Mesure de pression et mise en oeuvre des gaz étudiés II-3-1-3 Mesures de température II-3-1-4 Le système de refroidissement II-3-2 Performances de la cellule II-3-2-1 Etanchéité au vide du système II-3-2-3 Homogénéisation de la température II-3-2-4 Stabilisation de la température II-4-2-1 Le générateur Stark II-4-2-3 L'amplificateur II-4-3-4 Le boxcar 		II - 2-2	Etude num	érique	47
 II-2-2-2 Effet du diamètre et de la température II-2-3 Cas des mesures de relaxation II-2-3-1 Influence de la transpiration thermique II-2-3-2 Correction des effets de transpiration thermique 3 Description et performances de la cellule Stark refroidie II-3-1 Description du dispositif expérimental II-3-1 La cellule II-3-1-1 La cellule II-3-1-2 Mesure de pression et mise en oeuvre des gaz étudiés II-3-1-4 Le système de refroidissement II-3-2 Performances de la cellule II-3-2.1 Etanchéité au vide du système II-3-2-3 Homogénéisation de la température II-3-2-4 Stabilisation de la température II-4-2 Le générateur Stark II-4-2 Le détecteur II-4-3 Automatisation de la séquence de mesure II-4-3-2 Le microprocesseur II-4-3-3 Le boxcar 			II-2-2-1	Détermination des paramètres moléculaires	47
 II-2-3 Cas des mesures de relaxation II-2-3-1 Influence de la transpiration thermique II-2-3-2 Correction des effets de transpiration thermique 3 Description et performances de la cellule Stark refroidie II-3-1 Description du dispositif expérimental II-3-11 La cellule II-3-1-2 Mesure de pression et mise en oeuvre des gaz étudiés II-3-1-3 Mesures de température II-3-1-4 Le système de refroidissement II-3-2 Performances de la cellule II-3-2-1 Etanchéité au vide du système II-3-2-2 Pertes thermiques II-3-2-3 Homogénéisation de la température II-3-2-4 Stabilisation de la température II-4-1 Sources microondes II-4-2 Le générateur Stark II-4-2-3 L'amplificateur II-4-3-1 L'horloge II-4-3-2 Le microprocesseur II-4-3-3 Le boxcar 			II-2-2-2	Effet du diamètre et de la température	52
 II-2-3-1 Influence de la transpiration thermique II-2-3-2 Correction des effets de transpiration thermique Description et performances de la cellule Stark refroidie II-3-1 Description du dispositif expérimental II-3-1-1 La cellule II-3-1-2 Mesure de pression et mise en oeuvre des gaz étudiés II-3-1-3 Mesures de température II-3-1-4 Le système de refroidissement II-3-2 Performances de la cellule II-3-2-1 Etanchéité au vide du système II-3-2-2 Pertes thermiques II-3-2-3 Homogénéisation de la température II-3-2-4 Stabilisation de la température II-4-1 Sources microondes II-4-2 Modulation et détection II-4-2-1 Le générateur Stark II-4-2-2 Le détecteur II-4-2-3 L'amplificateur II-4-3-1 L'horloge II-4-3-4 Le boxcar 		II-2-3	Cas des m	esures de relaxation	53
 II-2-3-2 Correction des effets de transpiration thermique 3 Description et performances de la cellule Stark refroidie II-3-1 Description du dispositif expérimental II-3-1 La cellule II-3-1-2 Mesure de pression et mise en oeuvre des gaz étudiés II-3-1-3 Mesures de température II-3-1-4 Le système de refroidissement II-3-2 Performances de la cellule II-3-2-1 Etanchéité au vide du système II-3-2-2 Pertes thermiques II-3-2-3 Homogénéisation de la température II-3-2-4 Stabilisation de la température 4 Description générale du spectromètre II-4-1 Sources microondes II-4-2 Le générateur Stark II-4-2-3 L'amplificateur II-4-3 Automatisation de la séquence de mesure II-4-3-2 Le microprocesseur II-4-3-3 Le boxcar 			II - 2-3-1	Influence de la transpiration thermique	53
 3 Description et performances de la cellule Stark refroidie II-3-1 Description du dispositif expérimental II-3-1-1 La cellule II-3-1-2 Mesure de pression et mise en oeuvre des gaz étudiés II-3-1-3 Mesures de température II-3-1-4 Le système de refroidissement II-3-2 Performances de la cellule II-3-2-1 Etanchéité au vide du système II-3-2-2 Pertes thermiques II-3-2-3 Homogénéisation de la température II-3-2-4 Stabilisation de la température II-4-2 Modulation et détection II-4-2-1 Le générateur Stark II-4-2-2 Le détecteur II-4-3 Automatisation de la séquence de mesure II-4-3-1 L'horloge II-4-3-2 Le microprocesseur II-4-3-3 Le boxcar 			II -2-3- 2	Correction des effets de transpi- ration thermique	57
 II-3-1 Description du dispositif expérimental II-3-1-1 La cellule II-3-1-2 Mesure de pression et mise en oeuvre des gaz étudiés II-3-1-3 Mesures de température II-3-1-4 Le système de refroidissement II-3-2 Performances de la cellule II-3-2-1 Etanchéité au vide du système II-3-2-2 Pertes thermiques II-3-2-3 Homogénéisation de la température II-3-2-4 Stabilisation de la température II-4-1 Sources microondes II-4-2 Modulation et détection II-4-2-1 Le générateur Stark II-4-2-2 Le détecteur II-4-2-3 L'amplificateur II-4-3-1 L'horloge II-4-3-2 Le microprocesseur II-4-3-3 Le boxcar 	3	Descript refroidi	ion et perf e	ormances de la cellule Stark	61
 II-3-1-1 La cellule II-3-1-2 Mesure de pression et mise en oeuvre des gaz étudiés II-3-1-3 Mesures de température II-3-1-4 Le système de refroidissement II-3-2 Performances de la cellule II-3-2-1 Etanchéité au vide du système II-3-2-2 Pertes thermiques II-3-2-3 Homogénéisation de la température II-3-2-4 Stabilisation de la température 4 Description générale du spectromètre II-4-1 Sources microondes II-4-2 Modulation et détection II-4-2-1 Le générateur Stark II-4-2-2 Le détecteur II-4-2-3 L'amplificateur II-4-3 Automatisation de la séquence de mesure II-4-3-2 Le microprocesseur II-4-3-3 Le boxcar 		II-3-1	Descripti	on du dispositif expérimental	61
 II-3-1-2 Mesure de pression et mise en oeuvre des gaz étudiés II-3-1-3 Mesures de température II-3-1-4 Le système de refroidissement II-3-2 Performances de la cellule II-3-2-1 Etanchéité au vide du système II-3-2-2 Pertes thermiques II-3-2-3 Homogénéisation de la température II-3-2-4 Stabilisation de la température 4 Description générale du spectromètre II-4-1 Sources microondes II-4-2 Modulation et détection II-4-2-1 Le générateur Stark II-4-2-2 Le détecteur II-4-2-3 L'amplificateur II-4-3 Automatisation de la séquence de mesure II-4-3-1 L'horloge II-4-3-3 Le boxcar 			II-3-1-1	La cellule	61
 II-3-1-3 Mesures de température II-3-1-4 Le système de refroidissement II-3-2 Performances de la cellule II-3-2-1 Etanchéité au vide du système II-3-2-2 Pertes thermiques II-3-2-3 Homogénéisation de la température II-3-2-4 Stabilisation de la température Description générale du spectromètre II-4-1 Sources microondes II-4-2 Modulation et détection II-4-2-1 Le générateur Stark II-4-2-2 Le détecteur II-4-2-3 L'amplificateur II-4-3 Automatisation de la séquence de mesure II-4-3-1 L'horloge II-4-3-3 Le boxcar 			II-3-1-2	Mesure de pression et mise en oeuvre des gaz étudiés	71
 II-3-1-4 Le système de refroidissement II-3-2 Performances de la cellule II-3-2-1 Etanchéité au vide du système II-3-2-2 Pertes thermiques II-3-2-3 Homogénéisation de la température II-3-2-4 Stabilisation de la température Description générale du spectromètre II-4-1 Sources microondes II-4-2 Modulation et détection II-4-2-1 Le générateur Stark II-4-2-2 Le détecteur II-4-2-3 L'amplificateur II-4-3-1 L'horloge II-4-3-2 Le microprocesseur II-4-3-3 Le boxcar 			II-3-1-3	Mesures de température	74
 II-3-2 Performances de la cellule II-3-2-1 Etanchéité au vide du système II-3-2-2 Pertes thermiques II-3-2-3 Homogénéisation de la température II-3-2-4 Stabilisation de la température Description générale du spectromètre II-4-1 Sources microondes II-4-2 Modulation et détection II-4-2-1 Le générateur Stark II-4-2-2 Le détecteur II-4-2-3 L'amplificateur II-4-3-1 L'horloge II-4-3-2 Le microprocesseur II-4-3-3 Le boxcar 			II-3-1-4	Le système de refroidissement	75
 II-3-2-1 Etanchéité au vide du système II-3-2-2 Pertes thermiques II-3-2-3 Homogénéisation de la température II-3-2-4 Stabilisation de la température Description générale du spectromètre II-4-1 Sources microondes II-4-2 Modulation et détection II-4-2-1 Le générateur Stark II-4-2-2 Le détecteur II-4-2-3 L'amplificateur II-4-3 Automatisation de la séquence de mesure II-4-3-1 L'horloge II-4-3-2 Le microprocesseur II-4-3-3 Le boxcar 		II-3-2	Performan	ces de la cellule	79
 II-3-2-2 Pertes thermiques II-3-2-3 Homogénéisation de la température II-3-2-4 Stabilisation de la température Description générale du spectromètre II-4-1 Sources microondes II-4-2 Modulation et détection II-4-2 Modulation et détecteur II-4-2-1 Le générateur Stark II-4-2-2 Le détecteur II-4-2-3 L'amplificateur II-4-3 Automatisation de la séquence de mesure II-4-3-1 L'horloge II-4-3-2 Le microprocesseur II-4-3-3 Le boxcar 			II-3-2-1	Etanchéité au vide du système	79
II-3-2-3 Homogénéisation de la température II-3-2-4 Stabilisation de la température 4 Description générale du spectromètre II-4-1 Sources microondes II-4-2 Modulation et détection II-4-2-1 Le générateur Stark II-4-2-2 Le détecteur II-4-2-3 L'amplificateur II-4-3 Automatisation de la séquence de mesure II-4-3-1 L'horloge II-4-3-2 Le microprocesseur II-4-3-3 Le boxcar			II-3-2-2	Pertes thermiques	80
II-3-2-4 Stabilisation de la température 4 Description générale du spectromètre II-4-1 Sources microondes II-4-2 Modulation et détection II-4-2-1 Le générateur Stark II-4-2-2 Le détecteur II-4-2-3 L'amplificateur II-4-3 Automatisation de la séquence de mesure II-4-3-1 L'horloge II-4-3-2 Le microprocesseur II-4-3-3 Le boxcar			II - 3 - 2-3	Homogénéisation de la température	83
 4 Description générale du spectromètre II-4-1 Sources microondes II-4-2 Modulation et détection II-4-2-1 Le générateur Stark II-4-2-2 Le détecteur II-4-2-3 L'amplificateur II-4-3 Automatisation de la séquence de mesure II-4-3-1 L'horloge II-4-3-2 Le microprocesseur II-4-3-3 Le boxcar 			II-3-2-4	Stabilisation de la température	87
<pre>II-4-1 Sources microondes II-4-2 Modulation et détection II-4-2-1 Le générateur Stark II-4-2-2 Le détecteur II-4-2-3 L'amplificateur II-4-3 Automatisation de la séquence de mesure II-4-3-1 L'horloge II-4-3-2 Le microprocesseur II-4-3-3 Le boxcar</pre>	4	Descript	ion général:	e du spectromètre	90
<pre>II-4-2 Modulation et détection II-4-2-1 Le générateur Stark II-4-2-2 Le détecteur II-4-2-3 L'amplificateur II-4-3 Automatisation de la séquence de mesure II-4-3-1 L'horloge II-4-3-2 Le microprocesseur II-4-3-3 Le boxcar</pre>		II-4-1	Sources m	nicroondes	91
 II-4-2-1 Le générateur Stark II-4-2-2 Le détecteur II-4-2-3 L'amplificateur II-4-3 Automatisation de la séquence de mesure II-4-3-1 L'horloge II-4-3-2 Le microprocesseur II-4-3-3 Le boxcar 		II-4-2	Modulatio	on et détection	93
II-4-2-2 Le détecteur II-4-2-3 L'amplificateur II-4-3 Automatisation de la séquence de mesure II-4-3-1 L'horloge II-4-3-2 Le microprocesseur II-4-3-3 Le boxcar			II-4-2-1	Le générateur Stark	93
<pre>II-4-2-3 L'amplificateur II-4-3 Automatisation de la séquence de mesure II-4-3-1 L'horloge II-4-3-2 Le microprocesseur II-4-3-3 Le boxcar</pre>			II-4-2-2	Le détecteur	95
II-4-3 Automatisation de la séquence de mesure II-4-3-1 L'horloge II-4-3-2 Le microprocesseur II-4-3-3 Le boxcar			II-4-2-3	L'amplificateur	95
II-4-3-1 L'horloge II-4-3-2 Le microprocesseur II-4-3-3 Le boxcar		II-4-3	Automatis	ation de la séquence de mesure	95
II-4-3-2 Le microprocesseur II-4-3-3 Le boxcar			II-4-3-1	L'horloge	95
II-4-3-3 Le boxcar			II - 4-3-2	Le microprocesseur	96
			II-4-3-3	Le boxcar	97

II -

II -

	II-4-4	Traitement	informatique	98
		II-4-4-1	traitement des enregistrements	98
		II -4- 4-2	traitement des résultats expé- rimentaux	99
Chapitre III :	ETUDES EXPERIMEN	TALES :		101
III -	1 Quelques d	caractéristiq	ues des corps étudiés	103
	III-1-1	Fabrication	des produits	103
	III-1-2	Propriétés	physico-chimiques	105
	III-1-3	Propriétés	spectroscopiques	107
	III-1-4	Limite de s	ensibilité du spectromètre	109
III - I	2 Fonctionne	ement du spec	tromètre	111
	III-2-1	Méthode de	variation du temps de latence	111
	III-2-2	Méthode de gaz tampon	variation de la pression de	115
	III-2-3	Discussion	des résultats	117
III - S	3 Résultats	expérimentau	x	117
	III-3-1	Résultats	sur l'acide cyanhydrique	117
		III-3-1-1	Protocole expérimental	117
		III-3-1-2	Présentation des résultats	119
		III-3-1-3	Discussion des résultats	119
	III-3-2	Résultats s	ur l'acétonitrite	125
		III-3-2-2	Faisabilités des mesures	125
		III - 3-2-2	Résultats expérimentaux	129
Chapitre IV :	ETUDE THEORIQUE	:		131
IV - 1	L Méthode d'	Méthode d'ANDERSON, TSAO et CURNUTTE		
	IV-1-1	La théorie par pressio	d'Anderson des raies élargies n	134
		IV-1-1-1	Principe du calcul	134
		IV-1-1-2	Calcul de la fonction d'inter- ruption	136
	IV-1-2	Le potentie	l intermoléculaire	139
		IV-1-2-1	Expression du potentiel	139
		IV-1-2-2	Calcul de S <mark>J² (</mark> b)	144

	IV-1-3	Simplification de la théorie d'Anderson	146
IV -	2 Calcul num	mérique par la méthode ATC	149
	IV-2-1	Présentation de l'Algorithme ATC	149
		IV-2-1-1 Le sous programme SDEB (B,NG)	149
		IV-2-1-2 Le programme principal	151
	IV-2-2	Quelques caractéristiques des sections efficaces partielles σ _{J2}	151
		IV-2-2-1 Elargissement de HCN par N ₂	151
		IV-2-2-2 Elargissement de HCN par d'autres gaz tampons	156
IV -	3 Discussion	n des résultats théoriques et expérimentaux	161
	IV-3-1	Comparaison des résultats théoriques et expérimentaux	161
	IV-3-2	Discussion du modèle de trajectoire	165
	IV-3-3	Calculs prévisionnels pour d'autres tran- sitions de HCN d'intérêt planétologique	169
CONCLUSION			173
REFERENCES			179
ANNEXE 1 : Rés	olution des équa	ations de Bloch : Signaux de nutation	189
ANNEXE 2 : Helium-broadened width of the 0-1 and 1-2 rotational lines of			

<u>ANNEXE 2</u> : Helium-broadened width c CO at low temperatures

INTRODUCTION

FIGURE A



Première radiodétection de HCN(J:0-1) à 89 GHz dans l'atmosphère de Titan, d'aprés PAUBERT et al(1986)

INTRODUCTION

Avant même les missions "Voyager" de 1980-81, Titan a toujours été considéré comme un astre très particulier du système solaire. Son atmosphère, composée majoritairement d'azote, semble en effet très favorable à la réalisation de synthèses organiques. De ce fait, Titan représente un modèle pour l'étude de l'évolution chimique, de la cosmochimie et de l'exobiologie (RAULIN et al - 1981).

L'instrument infrarouge IRIS à basse résolution embarqué sur Voyager a permis de préciser la composition de l'atmosphère de Titan (SAMUELSON et al -1981) : en plus de l'azote (\approx 80%), du méthane (\approx 5%), de l'hydrogène moléculaire (\approx 0,2 %) et probablement de l'argon (\approx 10%), un certain nombre de composés organiques ont été mis en évidence (HANEL et al - 1981, 1982 ; KUNDE et al - 1981), notamment des hydrocarbones et des nitriles dont l'intérêt prébiotique a été souligné (RAULIN et al - 1981).

Aucun programme de type Voyager n'étant prévu à moyen terme, la radio-astronomie à partir du sol terrestre semble, dans le cas des composants polaires de l'atmosphère de Titan, l'outil le mieux adapté pour confirmer la présence de molécules déjà identifiées, en détecter de nouvelles et surtout préciser les profils de concentration en fonction de l'altitude. Avec un interferomètre à deux antennes de 10 mètres, MUHLEMAN et al (1984) ont effectué la première observation d'une transition moléculaire dans l'atmosphère de Titan : il s'agit de la transition à 115 GHz de l'oxyde de carbone CO, ce qui a permis d'en préciser la fraction molaire ($z 7.5 \, 10^{-5}$; PAUBERT et al - 1984). Récemment, grâce au radio-télescope de 30 m de l'IRAM, PAUBERT et al (1986) ont réalisé la première observation millimétrique de l'acide cyanhydrique HCN (figure A) : ce composé, qui se forme dans la haute atmosphère (altitude $\ge 200 \text{ km}$) où règnent une pression de $z 1 \, 10^{-7}$.

Parallèlement à ces premières observations, la détectabilité à partir de radio-télescopes terrestres, d'autres composants polaires de l'atmosphère de Titan a été analysée (PAUBERT et al - 1984) : il devrait être possible d'observer en ondes millimétriques, en plus de l'oxyde de carbone CO et de l'acide cyanhydrique HCN

déjà mentionnés, le cyanoacétylène HC₃N et l'acétonitrile CH₃CN. Il faut noter par ailleurs que ces composés sont également ou probablement présents dans les atmosphères de Jupiter (composée principalement d'hydrogène et d'hélium) et de Saturne (hydrogène), et que leur détection semble possible (LELLOUCH et al - 1984 a et b). Enfin certains de ces composés pourraient exister dans les enveloppes cométaires, notamment l'acide cyanhydrique HCN qui vient d'être observé dans la comète de Halley grâce au radio-télescope de l'IRAM (DESPOIS et al - 1986).

La préparation et l'exploitation de telles observations nécessitent une connaissance précise du spectre rotationnel des molécules recherchées et de l'élargissement collisionnel des raies qui, aux pressions régnant sur ces astres, fixe principalement la forme des profils d'émission millimétrique. Alors que les fréquences des raies intéressantes sont bien connues, il n'existe que peu de résultats sur leurs élargissements collisionnels, en particulier aux basses températures rencontrées sur ces astres ($\geq 120^{\circ}$ K sur Jupiter, $\geq 80^{\circ}$ K sur Saturne et Titan). Or de tels paramètres sont indispensables pour déduire les profils de concentration en fonction de l'altitude à partir des spectres observés. De plus, il a été souligné (WANG - 1984) que ces données doivent être déterminées avec une bonne précision pour éviter des incertitudes importantes lors de l'analyse des données.

Le travail que nous présentons a été entrepris, dans le cadre de l'ATP -Planétologie, pour répondre aux besoins des radio-astronomes. Il s'agit principalement de 'étude de la relaxation collisionnelle induite par l'azote (ainsi que d'autres gaz tampons) sur l'acide cyanhydrique HCN qui s'avère être le meilleur candidat pour les premières observations dans l'atmosphère de Titan. D'une part des expériences ont été réalisées sur la transition J: 0 - 1 qui se prête favorablement à l'utilisation d'une méthode de transitoires cohérents induits par commutation Stark; elles ont nécessité la construction d'une cellule d'absorption permettant de travailler à des températures comparables à celle régnant sur Titan ($\ge 100^{\circ}$ K). D'autre part une analyse théorique des processus de relaxation a été réalisée : elle est en bon accord avec les résultats expérimentaux obtenus, ce qui permet de prévoir la valeur des coefficients de relaxation d'autres transitions.

Le chapitre I est consacré à la méthode de mesure des temps de relaxation collisionnelle induite par un gaz tampon. Nous mettons en évidence les avantages que présente la méthode de nutation interrompue par rapport aux techniques habituelles, en particulier vis-à-vis de l'effet Doppler et de la sensibilité. Deux possibilités

de mesure nous seront offertes, notamment une méthode directe dans laquelle on suit l'évolution de l'amplitude du signal en fonction de la pression partielle du gaz tampon. Nous discuterons ensuite du signal obtenu dans un cas réel, ce qui permettra de définir une séquence de transitoires originale et particulièrement efficace, puisque applicable au cas de transitions présentant une faible structure.

Le spectromètre refroidi que nous avons réalisé sera décrit au chapitre II. Nous présenterons d'abord le phénomène de transpiration thermique qui peut entacher les mesures de pression d'une erreur systématique liée au gradient de température qui existe entre la zone d'étude et le manomètre. Nous décrirons ensuite, la cellule réalisée ainsi que ses performances, en particulier au niveau stabilisation de température grâce à un flux d'azote gazeux refroidi. On terminera en décrivant le système d'acquisition et de traitement des signaux qui a permis de mettre en oeuvre la séquence de transitoires proposée et d'automatiser les expériences et le traitement des mesures.

Les résultats sur la relaxation collisionnelle de HCN induite par les gaz tampons N_2 , H_2 , D_2 , Ar et He sont présentés dans le chapitre III. Nous montrerons tout d'abord la fiabilité de la technique de nutation interrompue avant de présenter les résultats sur la dépendance en température des coefficients de relaxation collisionnelle. On vérifiera, en particulier, le bon accord avec la loi habituelle en T⁻ⁿ. Enfin, on présentera les premiers résultats obtenus sur CH₃CN ce qui montrera la faisabilité des mesures sur des transitions dégénérées.

Nous effectuerons enfin dans le chapitre IV une étude théorique de la relaxation collisionnelle par la méthode d'ANDERSON-TSAO et CURNUTTE que nous commencerons par décrire avant de présenter le programme de calcul utilisé. Les résultats numériques seront détaillés et comparés aux résultats expérimentaux ; le bon accord obtenu nous permettra d'effectuer un certain nombre de calculs pré-visionnels pour d'autres transitions de HCN.

Nous concluerons en insistant sur l'intérêt des études faites et nous présenterons les possibilités offertes par la technique de nutation et le spectromètre réalisé.



CHAPITRE I



I - MESURE DE LA RELAXATION COLLISIONNELLE :

PRINCIPE DE LA NUTATION INTERROMPUE

L'intérêt porté aux temps de relaxation collisionnelle par les astronomes ou les théoriciens des collisions, a fait se développer un grand nombre de méthodes de mesure. La première partie de ce chapitre est consacrée à quelques rappels de ces différentes méthodes. On présente ; ensuite, le principe de la nutation interrompue qui permet d'envisager deux possibilités différentes de mesure de la relaxation. La troisième partie de ce chapitre discute du signal de nutation utilisé et des différentes paramètres qui peuvent y intervenir ; on décrira en particulier une séquence originale d'impulsions transitoires bien adaptée pour s'affranchir de nombreuses difficultés.

I - 1 METHODES DE MESURE DE LA RELAXATION COLLISIONNELLE

I - 1-1 "Fréquence résolue"

Les premières expériences ont été réalisées en observant l'absorption en régime stationnaire au voisinage de la fréquence de résonnance des transitions étudiées. Parmi des travaux récents, on peut citer en spectroscopie infrarouge (VARGHESE et HANSON - 1984) et microonde (LUIJENDIJK - 1977) ou millimétrique (MONNANTEUIL et COLMONT - 1983). De cette façon, a pu être analysée l'évolution de la section efficace de collision en fonction des transitions d'absorption, de la température ou des partenaires de collision.

Des phénomènes plus fins peuvent également être mis en évidence, notamment le rétrécissement par le mouvement qui apparait en présence d'un effet Doppler important (ENG et al - 1972) ou l'influence du recouvrement des raies qui se produit à haute pression (LAVOREL et al - 1986). Ce dernier processus a été également analysé récemment, dans le cas de composantes stark : on observe alors une augmentation de l'élargissement collisionnel en présence d'une levée de dégénérescence (BUFFA G. et al - 1986).

Il faut cependant noter que ces méthodes de spectroscopie en régime stationnaire donnent accès à la forme de la raie qui dépend à la fois des collisions moléculaires et des processus d'élargissement inhomogènes, notamment léffet Doppler qui entraîne un profil de Voigt : pour atteindre la seule contribution collisionnelle, il faut



utiliser une forme de raie adaptée et un calcul de déconvolution qui peut s'avérer difficile.

I - 1-2 "Temps résolu"

Les expériences en régime transitoire cohérent, analogues optiques de la résonnance magnétique nucléaire (ABRAGAM - 1961), ont connu un important développement depuis une vingtaine d'années avec la venue des sources lasers et des systèmes électroniques rapides de traitement des signaux. Des articles de revues récents décrivent en détail ces méthodes utilisées en spectroscopie microonde (SCHWENDEMAN - 1978) et millimétrique (MACKE - 1983) ou en spectroscopie infrarouge (SHOEMAKER - 1978) et optique (MOSSBERG et al - 1980), et qui se sont révélées particulièrement efficaces pour des études de relaxation. Elles permettent, grâce à des séquences d'impulsions adaptées, d'étudier sélectivement divers processus, comme la relaxation des populations ou des cohérences, les collisions avec changement de vitesse ou de phase, les effets de vol libre ...

Pour ne pas compliquer inutilement la discussion, on se limite, dans ce qui suit, au domaine millimétrique : on considère un système quantique à deux niveaux d'énergie et une commutation Stark de la fréquence d'absorption qui permet de conserver une puissance sensiblement constante sur le détecteur ; il faut noter que les résultats resteraient cependant valables dans le cas d'une commutation de fréquence (MATSUO Y. et al - 1985)

Trois types de séquence peuvent être envisagés pour la mesure des temps de relaxation moléculaire T₁ et T₂ qui décrivent phénoménologiquement la décroissance de la différence de population et de la polarisation induite :

a) la nutation optique

L'absorption transitoire ou nutation s'obtient quand le système initialement à l'équilibre thermodynamique est brusquement mis en résonnance avec la radiation cohérente. En cas de forte saturation, le signal est proportionnel à la différence de population entre les deux niveaux ; il oscille à la fréquence de Rabi $\omega_1 \ (\omega_1 = \frac{\mu \epsilon}{\hbar}$; μ : élément de matrice du moment dipolaire, E : amplitude du champ électromagnétique) ; l'amplitude des oscillations s'amortit et tend vers une valeur limite qui représente l'absorption en régime stationnaire : elle devient nulle en cas de saturation infinie. L'amortissement du signal de nutation est de nature exponentielle de temps caractéristique $\tau^{-1}=2(T_1^{-1}+T_2^{-1})$. Il est difficile à mesurer car les inhomogénéités du champ électromagnétique conduisent à un amortissement beaucoup plus rapide (GLORIEUX - 1976). De façon analogue aux méthodes de résonnance magnétique nucléaire (ABRAGAM - 1961), on peut s'affranchir de ce problème en observant des signaux d'absorption successifs séparés par un temps de latence T : méthode de nutation



interrompue.

Le système se trouve initialement et depuis un temps très long en résonnance avec le champ électromagnétique ; en cas de forte saturation, la différence de population entre les deux niveaux est nulle. Il est brusquement mis hors résonnance en un temps court devant les temps de relaxation moléculaire et on laisse la différence de population se reconstruire pendant une durée T. Le système est alors rapidement mis en résonnance et on observe un nouveau signal de nutation (Fig I-1). L'amplitude du premier maximum de ce signal peut s'écrire (GLORIEUX - 1976) :

$$S = S_0 (1 - e^{-T/T_1})$$
 (I-1)

où S_0 est l'amplitude du premier maximum du signal de nutation pure obtenue après un temps de latence T infini et qui ne dépend que du nombre d'absorbeurs. L'évolution du signal de nutation interrompue, en fonction du temps de latence, permet alors une mesure de T₁.

b) précession optique

L'émission transitoire ou précession optique est observée quand le système est brusquement mis hors résonnance (Fig I-2). Le signal S(t) qui est observé sur le détecteur peut être interprété comme le battement de la radiation électromagnétique de la source externe avec le champ émis par les molécules potarisées de la cellule, il peut s'écrire (MADER et al - 1979) :

$$S(t) = S(o). e^{-t/T_2} . e^{-t^2/\tau_D^2} . \cos (\Delta \omega t + \varphi)$$
 (I-2)

où S(0)est la valeur initiale du signal d'émission, τ_D caractérise l'effet Doppler, $\Delta \omega$ représente le désaccord de fréquence pendant la phase d'émission et φ est la phase du signal. La mesure de T_2 en precession optique est l'analogue de la détermination des largeurs de raie en fréquence résolue : la transformé de Fourrier de l'équation I-2 redonne, en effet, le profil de Voigt. On retrouve alors le même inconvénient qu'en fréquence résolue : il est nécessaire d'effectuer une déconvolution de l'effet Doppler pour mesurer uniquement T_2 .

Des traitements théoriques récents, incluant la dépendance en vitesse des taux de relaxation (COY - 1980) et les effets de collisions sur les parois (MADER - 1984), prédisent un décroissement non exponentiel ; toutefois les mesures expérimentales ne présentent pas d'écarts significatifs par rapport à l'équation I-2.

c) écho de photons

La méthode des échos de photons a été envisagée pour s'affranchir des effets d'amortissement inhomogène (effet Doppler) lors de la mesure du temps de relaxation T₂ (SHOEMAKER - 1978). Dans une première phase, le gaz, initialement à l'équilibre thermodynamique, est mis en résonnance avec le champ électromagnétique et acquiert, à l'issue d'un pulse appelé $\frac{\pi}{2}$, une polarisation maximale. Il est ensuite mis hors résonnance pendant une durée T et on observe un signal de précession optique rapidement amorti par les effets inhomogènes. La phase suivante consiste en un pulse π qui inverse la polarisation et le sens d'évolution du déphasage des cohérences microscopiques dû aux effets inhomogènes : la polarisation redécrit alors, à l'envers, la phase de précession optique et un signal d'émission dû à la reconstruction de la cohérence (écho), apparaît après un temps T (BERMAN et al - 1975) (Fig I-3). L'amplitude S de l'écho dépend du temps de latence T et donc des collisions qui se sont produites, elle évolue suivant :

$$S \sim \exp(-\frac{2T + T_{\pi}}{T_2})$$
 (I-3)

Ce signal dépend également des effets de temps de transit (collision sur les parois, effet Doppler transversal). L'évolution de l'amplitude de l'écho en fonction de T permet de mesurer T_2 ; C'est une méthode très puissante pour analyser de façon détaillée les processus de relaxation mais elle semble assez difficile à automatiser pour des mesures en série des temps de relaxation collisionnelle dans le domaine millimétrique. Elle a permis, en particulier, la mise en évidence de collision avec changement de vitesse (BERMAN et al - 1975) ou de phase (MOSSBERG et al - 1980).

La méthode la plus avantageuse pour une automatisation des mesures semble être la nutation interrompue qui permet de façon simple de mesurer T_1 . Les largeurs de raie collisionnelles s'expriment à partir de T_2 ($\Delta \nu = \frac{1}{2}\pi T_2$), se pose alors le problème de la différence entre T_1 et T_2 .

I - 1-3 "Relaxation des cohérences et des populations

La différence entre les paramètres T_1 et T_2 qui interviennent dans les équation de Bloch pour décrire la relaxation des populations et la relaxation des cohérences peut apparaître en exprimant ceux-ci par différents processus**(SCHWENDEMAN - 1978)**

$$T_1^{-1} = 2\Gamma^n + \Gamma^b$$

 $T_2^{-1} = \Gamma^n + \Gamma^a + \Gamma^b$ (I-4)

Dans ces expressions, Γ^n représente le taux de transition induit par collisions entre les 2 états i et f de la transition étudiée (de i vers f et de f vers i); Γ^b est la demi somme du taux de transition induit par collisions de i ou f vers un autre

état k (k \neq i et f); et Γ^{a} prend en compte les processus adiabatiques qui tendent à détruire la cohérence des fonctions d'onde mais pas la population des états. Il est généralement admis que Γ^{a} reste petit pour un grand nombre de systèmes et que : si $\Gamma^{n} \gg \Gamma^{b}$ on a $T_{2} / T_{1} \simeq 2$, par contre si $\Gamma^{n} \ll \Gamma^{b}$ on a $T_{2} \simeq T_{1}$ (SCHWENDE-MAN - 1978)

Les premières vérifications expérimentales ont porté sur OCS et NH₃ pour vérifier les conclusions d'une étude théorique de OKA (1968) : pour les doublets d'inversion de NH₃, apparemment du fait de l'écart énergétique important entre les différents états, on obtiendrait un système à deux niveaux pour lequel Γ^n dominerait. Des expériences sur plusieurs transitions d'inversion de NH₃ n'ont pas permis de mettre clairement en évidence une différence entre T₁ et T₂ (WAGNER et al - 1981 ; AMANO et SCHWENDEMAN - 1976) alors que des calculs numériques (PETERSON et SCHWENDEMAN - 1981) prévoyaient : T₂ / T₁ \approx 1,4.

Par opposition, OCS possédant un grand nombre de niveaux rotationnels proches, le paramètre Γ^{b} devait dominer et conduire à une égalité entre T_{1} et T_{2} . COY (1975) a mesuré T_{1} et T_{2} en temps résolu pour la transition J :**0**-1, $\Delta M=0$ de OCS sans obtenir de différence significative. Des calculs numériques (TURFA et al - 1977) ainsi que des mesures expérimentales sur OCS et HCN (MADER et al -1975, DEROZIER - 1984, COLMONT - 1985) obtiennent également $T_{1} \simeq T_{2}$. Des calculs et des observations similaires sur CH₃F (BERMAN et al - 1975, ROHART et MACKE - 1981) confirment le même résultat.

L'ensemble des résultats expérimentaux montrent donc que Γ^{b} domine dans un grand nomb $\underline{\cdot}$ de système moléculaire surtout pour les molécules présentant un grand nombre de niveaux relativement proches : HCN, CH₃ CN, HC₃N Il semble donc possible d'employer la méthode de nutation interrompue pour déterminer les largeurs de raie collisionnelle sans commettre d'erreurs significatives et l'on admettra , dans la suite, qu'il n'y a qu'un seul temps de relaxation collisionnelle ; on notera alors : $\tau = T_1 = T_2$. Fig I-4 évolution du vecteur R en régime d'absorption saturée à la résonnance exacte (le systeme est initialement à l'équilibre thermodynamique)

Cas général "Pulse "

2



I - 2 PRINCIPE DE LA NUTATION INTERROMPUE

I - 2-1 Modèle simple du vecteur R

L'analogie entre un système à deux niveaux d'énergie et un système de spin 1/2 a permis de proposer un modèle géométrique (FEYNMANN et al - 1957) qui reprend la méthode de Bloch (1946) pour les transitions dipolaires magnétiques et nous permet de donner une image simple des phénomènes transitoires. Il est alors possible de décrire l'évolution d'un système quantique de N molécules indépendantes à deux niveaux d'énergie (de pulsation propre ω_0) interagissant avec une onde électromagnétique de pulsation ω , comme équivalent au mouvement d'un vecteur \vec{R} (R_1 , R_2 , R_3) dans un espace fictif à trois dimensions dans un référentiel ($\vec{1'}, \vec{2}, \vec{3}$) tournant autour de la direction $\vec{3}$ à la vitesse angulaire - ω . La projection du vecteur \vec{R} sur l'axe $\vec{3}$ représente la différence de population entre les deux niveaux ; sur l'axe $\vec{1'}$ et $\vec{2'}$, la polarisation induite : sur l'axe $\vec{1'}$, on obtient la partie en quadrature avec le champ qui peut être détecté. A l'équilibre thermodynamique, le vecteur \vec{R} est confondu avec l'axe $\vec{3}$. Ce modèle simple permet de décrire les phénomènes transitoires d'absorption, d'émission et de nutation interrompue :

a) nutation

Le champ est parfaitement en résonnance avec la fréquence de transition $(\omega = \omega_0)$ et le mouvement de \vec{R} est une rotation autour de l'axe $-\vec{2}$ 'à la pulsation de Rabi ω_1 . Si on néglige les phénomènes de relaxation $(\omega_1 \tau \gg 1)$, on peut examiner l'évolution du système initialement à l'équilibre thermodynamique (Fig I-4). A l'instant initial, \vec{R} n'a qu'une composante sur l'axe $\vec{3}$ et se met à tourner dans le plan $(\vec{1'}, \vec{3})$ à la pulsation ω_1 . A l'instant $\omega_1 t = \frac{\pi}{2}$ ("pulse $\frac{\pi}{2}$ "), \vec{R} est purement transversal : il n'y a plus de différence de population et la composante du moment dipolaire oscillant est maximale (maximum du signal de nutation). Pour $\omega_1 t = \pi$ ("pulse π "), \vec{R} est de nouveau sur l'axe $\vec{3}$ symétrique par rapport à sa position initiale : la différence de population est renversée et le moment dipolaire oscillant est nul.

Si on attend un temps très long devant le temps de relaxation, il n'y a plus d'absorption ni de différence de population et $\vec{R} = \vec{0}$.

b) précession optique

Lorsque le champ n'est plus en résonnance avec la transition ($\alpha = \omega - \omega_0$), le vecteur \vec{R} effectue un mouvement de précession autour de l'axe $\vec{3}$ à la vitesse angulaire α . On n'obtient un signal de précession que si le vecteur \vec{R} a une composante initiale suivant $\vec{1'}$ ou $\vec{2'}$, ce qui nécessite une préparation du système ("pulse $\frac{\pi}{2}$ "). La composante R_3 évolue vers l'équilibre thermodynamique avec un temps caractéristique T_1 ; R_1 et R_2 évoluent harmoniquement à la pulsation α : on obtient un signal oscillant à cette pulsation dont l'amplitude décroit avec un temps caractéristique T_2 .

c) nutation interrompue

Regardons maintenant ce qui se passe au cours d'une expérience de nutation interrompue (Fig I-1) : le gaz initialement en résonnance avec le champ électromagnétique fortement saturant ($\omega_1 \tau \gg 1$) a atteint son régime d'absorption stationnaire $\vec{R} = \vec{0}$, il est mis brusquement hors résonnance pendant une durée T ; la différence de population se reconstruit avec une constante de temps T_1 sans aucun signal de précession optique, puisque la polarisation induite est alors nulle. Lorsque le gaz est remis en résonnance, le premier maximum du signal de nutation S ("pulse $\frac{\pi}{2}$ ") est proportionnel à la différence de population reconstruite (éq I-1) :

$$S = S_0 (1 - e^{-T/T_1})$$
 (I-1)

 S_0 est le signal de nutation interrompue obtenu pour un temps de latence infini ou signal de nutation pure qui ne dépend que du nombre d'absorbeurs. Cette équation (éq I-1) permet alors d'envisager plusieurs méthodes de mesure de T₁ et donc du coefficient d'élargissement collisionnel si $\tau = T_1 = T_2$.

I - 2-2 Méthodes de mesure

a) expression du coefficient d'élargissement collisionnel

Le coefficient d'élargissement collisionnel d'un gaz est relié au paramètre de relaxation :

$$\tau^{-1} = 2\pi (\Delta v_{par} + C_{w}^{a-a} P_{a} + C_{w}^{a-b} P_{b})$$
 (I-5)

avec :

par: élargissement dû aux collisions sur les parois de la cellule

- ; coefficient d'autoélargissement du gaz actif
- ^{-p} : coefficient d'élargissement du gaz actif par un gaz tampon
- a : pression partielle du gaz actif

P_b : pression partielle du gaz tampon

On peut alors envisager deux cas différents : la mesure du coefficient d'autoélargissement du gaz actif et la mesure du coefficient d'élargissement du gaz actif par un gaz tampon.

b) coefficient d'autoélargissement

Pour obtenir le coefficient d'autoélargissement du gaz étudié, on enregistre l'évolution du premier maximum du signal de nutation interrompue en fonction du temps de latence T (éq I-1) pour différentes pressions de gaz pur. On obtient une exponentielle dont le temps d'amortissement donne accès à la largeur de raie collisionnelle. La courbe représentant la largeur de raie en fonction de la pression de gaz pur est une droite (éq I-5) dont la pente permet une mesure du coefficient d'autoélargissement (méthode avec variation du temps de latence).

c) élargissement par un gaz tampon

Pour obtenir le coefficient d'élargissement du gaz actif par un gaz tampon, on peut pratiquer de la même façon que pour un gaz pur (méthode avec variation du temps de latence); mais pour ce type de mesure, une seconde méthode, beaucoup plus rapide et analogue à celle employée par MOSSBERG et al (1980) pour étudier par une technique d'écho de photons les collisions avec changement de phase induit par l'helium sur le sodium, peut être utilisée. On enregistre l'évolution du premier maximum du signal de nutation interrompue en fonction de la pression partielle de gaz tampon, pour une pression partielle de gaz actif et un temps de latence constant. Cette méthode avec variation de la pression de gaz tampon repose sur le fait que, dans la limite de la saturation infinie, le signal de nutation pure S_0 ne dépend que de la densité de gaz actif : on obtient alors une exponentielle (éq I-1 et éq I-5) dont la constante d'amortissement permet d'atteindre directement le coefficient d'élargissement :

$$S = S_{o} \left[1 - e^{-2\pi} (\Delta v_{par} + C_{w}^{a-a} P_{a}) \cdot e^{-C_{w}^{a-b}} (2\pi T) P_{b} \right]$$
(I-6)

On dispose donc de deux méthodes de mesure des coefficients d'élargissement collisionnel ; la seconde (méthode avec variation de la pression de gaz tampon) est très intéressante puisqu'elle permet, après une unique expérience, de donner le coefficient cherché et se prête très bien à une automatisation des mesures : il suffit d'introduire lentement le gaz tampon dans la cellule et de mesurer simultanément la valeur de la pression et du signal de nutation.

Le modèle simple du vecteur R a permis de définir deux techniques de mesure des coefficients d'élargissement collisionnel, il est cependant nécessaire de faire une étude plus complète du signal de nutation interrompue.

I - 3 ETUDE THEORIQUE DE LA NUTATION INTERROMPUE DANS UN CAS REEL

I - 3-1 Equations de BLOCH-MAXWELL

L'interaction d'une radiation électromagnétique cohérente avec un système quantique est régie par des équations de type Bloch-Maxwell qui ont été obtenues depuis longtemps (TANG et SILVERMAN - 1966). On présente les résultats dans l'approximation d'une onde plane polarisée traversant dans la direction z un gaz dilué composé de système à deux niveaux d'énergie. On note ω_0 (respectivement ω) la pulsation associée à la transition (respectivement au champ) et L la longueur de la cellule ($\mathbf{0} \leq \mathbf{z} \leq \mathbf{L}$). Il est intéressant d'exprimer le champ E (z, t) et la polarisation induite P (z, t) en introduisant leurs amplitudes complexes \tilde{E} (z,t) et \tilde{P} (z,t) dans le repère tournant à la pulsation ω :

$$E(z,t) = R_{e} [\stackrel{\circ}{E}(z,t) \exp(i\omega(t-z/c))]$$

$$(I-7)$$

$$P(z,t) = R_{e} [\stackrel{\circ}{P}(z,t) \exp(i\omega(t-z/c))]$$

où $\tilde{E}(z, t)$ et $\tilde{P}(z, t)$ sont des fonctions complexes variant lentement à l'échelle de la période et de la longueur d'onde. Avec cette condition de l'amplitude variant lentement (LAMB - 1964), en faisant l'approximation du milieu optiquement fin et en né-

gligeant la durée de propagation ($\simeq L/c \simeq 3 \text{ ns}$) à travers la cellule devant tous les temps caractéristiques de l'expérience (temps de montée du champ stark $\simeq 100 \text{ ns}$; temps de relaxation $\tau \ge 1 \mu \text{s}$), les équations de Bloch-Maxwell pour une classe moléculaire de vitesse Vz deviennent :

$$\frac{\partial n_{v}}{\partial t} = -\frac{iE_{o}}{2\hbar} \left(\stackrel{\sim}{P}_{v} - \stackrel{\sim}{P}_{v}^{*} \right) - \frac{(n_{v} - n_{ov})}{T_{1}}$$

$$\frac{\partial \stackrel{\sim}{P}_{v}}{\partial t} = -i \frac{\mu^{2}E_{o}}{\hbar} n_{v} + i \left(\omega_{o} - \omega + kv_{z} \right) \stackrel{\sim}{P}_{v} - \frac{\stackrel{\sim}{P}_{v}}{T_{2}} \quad (1-8)$$

$$\frac{\partial \stackrel{\sim}{E}}{\partial Z} = -i \frac{\omega}{2\epsilon_{o}c} \stackrel{\sim}{P}$$

où μ est l'élément de matrice du dipole de la transition, \mathbf{n}_{v} la différence de population par unité de volume pour la classe de vitesse considérée (\mathbf{n}_{ov} à l'équilibre thermodynamique), \mathbf{E}_{o} le champ électromagnétique incident, $\mathbf{\tilde{P}}_{v}$ est la polarisation induite sur la classe de vitesse Vz et $\mathbf{\tilde{P}}$ la polarisation totale obtenue en faisant la moyenne sur toutes les classes de vitesse ($\mathbf{\tilde{P}} = \langle \mathbf{\tilde{P}}_{v} \rangle$ vitesse). La puissance détectée $\Delta \mathbf{P}$, à l'aide d'un détecteur quadratique, est proportionnelle à la partie imaginaire de la polarisation que l'on peut écrire :

$$\Delta P(t) = \frac{-\omega Ln_o \mu E_o}{\varepsilon_o C} \cdot S_1(t)$$

(I-9)

(1 - 10)

 $S_1(t) = \frac{i}{2n_0\mu} (\tilde{p} - \tilde{p}^*)$

où S₁ (t) est une grandeur sans dimension reliée à la polarisation maximale disponible $\mathbf{n}_{0} \mu$. On peut alors écrire le signal de nutation interrompue en déterminant S₁ (t) : le gaz initialement en résonnance avec le champ microonde depuis une durée très importante devant les temps de relaxation, est mis hors résonnance pendant une durée T; on observe alors le signal de nutation à l'instant t successif au pulse T. En négligeant l'effet Doppler, en considérant la résonnance exacte pendant la phase d'absorption ($\boldsymbol{\omega} = \boldsymbol{\omega}_0$) et en négligeant les effets hors résonnance du champ électromagnétique pendant l'émission libre, on obtient (Annexe 1) :

$$S_{1}(t) = \frac{m}{1+m^{2}} \left[1 + [m(1-e^{-T/\tau}) \sin \omega_{1} t + (\cos \alpha_{0} T e^{-T/\tau} - 1) \cos \omega_{1} t] e^{-t/\tau} \right]$$

avec : $\omega_1 = \frac{\mu E_o}{\hbar}$ (pulsation de Rabi)

 $\mathbf{m} = \boldsymbol{\omega}_{\mathbf{1}} \boldsymbol{\tau}$ (paramètre de saturation)

$$\alpha_{o} = \omega - \omega_{o}$$
 (écart à la résonnance pendant la phase d'émission)

Dans le cas d'une saturation infinie ($\mathbf{m} \rightarrow \infty$), le signal obtenu après un "pulse $\frac{\pi}{2}$ " ($\omega_1 \mathbf{t} = \frac{\pi}{2}$) se simplifie et permet de retrouver le modèle simple du vecteur \mathbf{R} (éq I-1):

$$S_1(t) = (1 - e^{-T/\tau})$$
 (I-11)

On peut maintenant discuter les différentes approximations qui ont été faites pour obtenir cette simplification ; pour faciliter l'exposé, on traitera séparément les divers effets.

a) onde plane et temps de transit

Le modèle d'onde plane permet une résolution analytique et donne un résultat correct pour la première oscillation du signal de nutation que l'on exploite ici (GLORIEUX - 1976). Il faut noter également que le traitement du signal que nous allons utiliser (§ I-3-2-2) va permettre de limiter l'influence de la distribution du champ électromagnétique liée au mode de propagation dans la cellule.

Les effets de temps de transit sont liés à l'existence d'un mode de propagation : les molécules se déplaçant dans la cellule ne voient pas à tout instant le même champ électromagnétique. Ces effets sont pratiquement éliminés dans nos expériences ; la préparation des molécules, en cas de forte saturation, est en effet indépendante de leur position. Ce n'est plus le cas des expériences de double nutation (MADER - 1979), la préparation des molécules effectuée par un "pulse π " (inversion de population) dépend en effet de leur position dans la cellule, et elles se sont évidemment déplacées lors de l'observation du signal de seconde nutation.

b) milieu optiquement fin

L'approximation du milieu optiquement fin nécessite que le champ réémis par les molécules ne perturbe pas le système : il faut qu'il reste petit par rapport au champ incident. En utilisant les équations de Bloch-Maxwell (éq I-9) et en majorant la polarisation induite par la polarisation maximale disponible, il faut avoir :

$$E_{o}^{>>} \frac{\omega L n_{0} \mu}{2 \varepsilon_{0} C}$$
(I-12)

en introduisant le coefficient d'absorption à pression infinie :

$$\beta_{\infty} = \frac{\omega n_{0} \mu^{2} \tau}{\varepsilon_{0} \hbar C} \qquad (I - 13)$$

(I - 14)

il vient :

Dans nos expériences sur HCN, on a toujours gardé un paramètre de saturation supérieur à 10 alors que β_{∞} L est de l'ordre de 0,5.

 $2 \omega_1 \tau >> \beta_{\infty} L$

c) effets hors résonnance

Les effets hors résonnance sont à regarder pendant la phase d'émission où la valeur finie de l'effet stark intervient de façon prépondérante et pendant la phase de nutation où l'effet Doppler ne permet pas d'être à la résonnance pour toutes les classes moléculaires.

L'effet de la valeur finie de l'effet **S**tark peut être supprimé dans la phase de latence quand le déplacement stark α_0 est beaucoup plus important que la largeur par saturation ω_1 ; cela amène des termes supplémentaires au second ordre en $\alpha_0 \omega_1$ dans la phase de nutation, qui peuvent être négligés : dans le cas des expériences sur HCN, on a ($\alpha_0 \omega_1$)² < 3 ‰

L'effet Doppler, pour être négligé, doit être considéré successivement dans la phase de préparation et lors des pulses T et $\frac{\pi}{2}$. La durée importante de la phase de préparation comparée aux temps de relaxation conduit à l'obtention du régime stationnaire d'absorption. Lorsque la largeur par saturation ω_1 est beaucoup plus importante que la largeur Doppler α_d , on obtient dans le régime stationnaire des termes du second ordre en $\alpha_d \omega_1$ qui peuvent être négligés. Il reste cependant un terme du premier ordre qui induit dans le signal de nutation interrompue, des termes oscillant en **COS** α T et **Sin** α T ($\alpha = \alpha_0 + \mathbf{k} \mathbf{v}_z$). Si on calcule la valeur moyenne de ces termes sur la distribution de vitesse et pour des temps de latence supérieurs au temps caractéristique de l'effet Doppler τ_d , on obtient des termes comme $< \cos \alpha T >_v = \cos \alpha_0 T \cdot \exp(-(T/\tau_d)^2)$ que l'on peut également négliger puisque $\tau_d \approx 3 \ \mu s$ et que les temps de latence T sont supérieurs à 10 μs .

Dans la phase de nutation interrompue, si on ne s'intéresse qu'au début du signal, pour des temps très courts ($\omega_1 t = \frac{\pi}{2}$) devant le temps caractéristique de l'effet Doppler τ_d , on vérifie qu'il n'y a pas d'effet de distribution de vitesse sur l'oscillation du signal qui s'effectue à une pulsation effective Ω (annexe 1):

$$\Omega \neq \sqrt{\omega_1^2 + \alpha_d^2}$$

C'est-à-dire très peu différente de ω_1 puisque $(\alpha_d / \omega_1)^2 \simeq 1\%$

En vérifiant que les effets hors résonnance pouvaient être négligés, on a constaté que l'on pouvait également supprimer le terme oscillant en $\cos \alpha_0 T$ de l'équation I-10 pour donner finalement :

$$S_1(t) = \frac{m}{1+m^2} \left[1 + [m(1-e^{-T/\tau}) \sin \omega_1 t - \cos \omega_1 t] e^{-t/\tau} \right]$$
 (I-15)

La simplification suivante qui permet de retrouver le modèle simple du vecteur \vec{R} (éq I-11) consiste à considérer une saturation infinie ($\mathbf{m} \rightarrow \boldsymbol{\infty}$) qui n'est pas réalisable expérimentalement.

I - 3-2 Influence de la valeur finie de la saturation

La valeur finie du paramètre de saturation avait conduit, lors d'expériences précédentes (DEROZIER - 1984), à considérer pour le signal de nutation interrompue une équation approchéedifférente de l'équation I-10. Une nouvelle méthode de traitement nous a permis d'éliminer pratiquement les effets de saturation finie et a mis en évidence un grand nombre d'avantages.

I - 3-2-1 traitement du signal de nutation interrompue

Si on considère un paramètre de saturation fini, l'amplitude du signal de nutation interrompue peut s'écrire :

$$S_1(T) = \alpha(m) - \beta(m) e^{-T/\tau}$$
 (I-16)

où les coefficients α (m) et β (m) sont des fonctions de m uniquement et tendent vers 1 lorsque m tend vers l'infini. Lors des expériences de variation du temps de latence (I-2-2), le paramètre de saturation reste constant et on obtient bien une exponentielle dont le temps d'amortissement est τ . Pour des expériences de variation de la pression du gaz tampon, le paramètre $m = \omega_1 \tau$ évolue avec τ (éq I-5) et la courbe obtenue n'est plus parfaitement exponentielle. Dans ce cas, il est nécessaire de tenir compte de l'évolution de m ; pour des valeurs du paramètre de saturation importante (m > 10), on peut se contenter d'un développement limité au second ordre en $\frac{1}{m}$ des fonctions α (m) et β (m) pour ajuster les courbes théorique et expérimentale ; soit :

$$\alpha (m) = 1 + (1 - \frac{\pi}{2}) \frac{1}{m} + (\frac{\pi^2}{8} - 1) \frac{1}{m^2}$$

$$\beta (m) = 1 - \frac{\pi}{2} \frac{1}{m} + (\frac{\pi^2}{8} - 1) \frac{1}{m^2}$$
 (I-17)

Ce traitement ne reste valable que pour des valeurs suffisamment grandes du paramètre de saturation (DEROZIER - 1984) et reste approché puisqu'il est impossible d'obtenir la valeur exacte de ω_1 qui dépend de la position de la molécule dans le champ électromagnétique, de plus la valeur de τ est fixée par approximation successive dans le traitement numérique du signal. Enfin, le fait d'avoir une courbe expérimentale non exponentielle rend difficile l'ajustement des résultats expérimentaux et théoriques et ne permet pas toujours un traitement automatique des résultats.

Pour ces raisons, on a cherché une nouvelle séquence de mesure permettant d'éliminer les effets de la saturation finie.

I- 3-2-2 une nouvelle séquence de mesure

En étudiant le signal de nutation interrompue (éq I-10), on remarque qu'il est facile de mettre en évidence le signal de nutation pure $S_o(t)$ obtenu après un temps de latence T infini (ou très grand devant τ) et le signal d'absorption en régime stationnaire A_s obtenu pour un temps t infini (ou très grand devant τ). On peut aussi exprimer le signal de nutation interrompue à partir des deux signaux précédents :



C^{***}:(7.00 +/- 0.07) kHz/mT

$$A_{s} = \frac{m}{1+m^2}$$

$$S_{0}(t) - A_{s} = A_{s} m \sin \omega_{1} t e^{-t/\tau} (1 - \frac{1}{m t g \omega_{1} t})$$
 (I-18)

$$S_{0}(t) - S_{1}(t) = A_{s} m \sin \omega_{1} t e^{-t/\tau} (1 - \frac{\cos \alpha_{0} T}{m t g \omega_{1} t}) e^{-T/\tau}$$

on en déduit facilement la relation :

$$\frac{S_{o}(t) - S_{1}(t)}{S_{o}(t) - A_{s}} = \frac{1 - \frac{\cos \alpha_{o}^{-1}}{m \ tg \ \omega_{1}t}}{1 - \frac{1}{m \ tg \ \omega_{1}t}} \cdot e^{-T/\tau}$$
(I-19)

Cette équation est le "résultat clé" qui a permis de définir la procédure expérimentale à utiliser et une nouvelle séquence de mesure consistant à prendre successivement S_1 , S_0 et A_s (§ II-4-3). Elle se réduit au second terme $e^{-T/\tau}$ pour les conditions habituelles des expériences de nutation interrompue lorsque le paramètre de saturation est important ($m \gg 1$) et que l'amplitude du signal est mesurée à son maximum ($\omega_1 t = \frac{\pi}{2}$). Ce résultat est particulièrement important pour les expériences de variation de la pression du gaz tampon qui étaient affectées des effets de saturation finie.

Pour illustrer l'intérêt de ce résultat, on compare Fig I-5 et Fig I-6, une mesure du coefficient de relaxation de la transition J : 0-1 de HCN par l'azote à la température ambiante par la méthode de variation de la pression de gaz tampon : sur la Fig I-5, le signal est traité grâce aux équations I-16 et I-17 ; on remarque la pente importante de l'asymptote qui peut conduire à une erreur importante sur l'estimation de C_w^{a-b} . Il faut noter que la pente de l'asymptote n'est pas uniquement due à la saturation finie, elle contient également la dérive du zéro de signal dû à l'utilisation d'un amplificateur alternatif (§ II-4-2). Il est donc nécessaire d'introduire cette pente dans la méthode d'ajustement par moindres carrés (§ II-4), ce qui empêche un traitement automatique. Sur la Fig I-6, la même expérience est traitée grâce à la nouvelle séquence de mesure (éq I-19) : on obtient alors une courbe parfaitement exponentielle qui permet d'obtenir de façon tout à fait automatique une excellente détermination de C_w^{a-b} et une erreur standard sensiblement améliorée.


I - 3-2-3 Avantages de la nouvelle séquence

Outre l'avantage de supprimer les effets de saturation finie, la nouvelle séquence permet, en cas de saturation suffisante, d'éliminer l'importance du réglage de l'instant de prise d'information : il est alors beaucoup moins critique et à la limite des fortes saturations il est possible de s'écarter d'une façon importante de l'instant idéal $\omega_1 t = \frac{\pi}{2}$ ("pulse $\frac{\pi}{2}$ ").

Cette propriété permet de réanalyser l'influence du mode de propagation du champ électromagnétique dans la cellule. En effet, la distribution du mode intervient essentiellement dans la phase de nutation interrompue : la molécule, suivant sa position dans la cellule, oscille à une pulsation de Rabi différente et possède un paramètre de saturation différent qui n'interviennent plus dans le signal obtenu dans la limite d'une saturation suffisante (éq I-19). Ainsi, on peut éliminer l'influence du mode de propagation sur le signal traité expérimentalement.

Des calculs numériques qui résolvent exactement les équations de Bloch-Maxwell (éq I-8), ont permis de simuler les différents effets pouvant intervenir sur le signal de nutation interrompue et sur le signal obtenu à partir de la nouvelle séquence (Annexe 1). On a pu ainsi vérifier que l'influence de la saturation finie disparaissait pour le nouveau signal dans le cas d'un "pulse $\frac{\pi}{2}$ " exact. On a également regardé l'influence de l'écart à la résonnance pendant la phase d'absorption (Fig I-7), d'un déplacement Stark insuffisant (Fig I-8) et d'un pulse différent de $\frac{\pi}{2}$ (Fig I-9). Les courbes présentées correspondent au signal de nutation interrompue (* points calculés - trait plein : courbe théorique éq I-16 et I-17) et au signal obtenu grâce à la nouvelle séquence (+ points calculés - trait pointillé : exponentielle théorique) en fonction de $\frac{1}{m}$ ce qui est l'analogue des expériences en fonction de la pression de gaz tampon. Dans tous les cas, le nouveau signal ne présente pas d'écart sensible avec les calculs numériques tandis que le signal de nutation interrompue est fortement affecté des différents effets; on retrouve, en particulier, la pente de l'asymptote liée à la saturation insuffisante. Ces calculs ont été également faits dans le cas d'expériences de variation du temps de latence : le nouveau signal conserve l'allure de l'exponentielle idéale pour des conditions sur le déplacement Stark ou les écart à la résonnance encore moins exigeantes.



I - 3-3 Généralisation de l'approximation du système à 2 niveaux

L'ensemble des calculs précédents a été réalisé pour un système quantique à deux niveaux d'énergie qui ne correspond pas forcément à la réalité expérimentale. On présente successivement les deux cas différents de l'acide cyanhydrique et de l'acétonitrile.

a) acide cyanhydrique : HCN

L'étude de HC ¹⁴N a fait apparaître sur la transition J : 0 - 1, un ensemble de 3 systèmes à 3 niveaux lié au quadripole de l'azote (DEROZIER - 1984) ; l'écart entre les transitions (\approx 1,5 MHz) reste trop important devant la largeur par saturation que l'on peut obtenir (\approx 0,5 MHz) pour permettre une étude expérimentale.

Le cas de HC¹⁵N permet de s'affranchir de la structure quadripolaire mais il reste une structure hyperfine due au spin de l'hydrogène qui fait également apparaître des systèmes à 3 niveaux ; l'écart entre les transitions reste très petit devant la largeur collisionnelle et devant la largeur par saturation. Des calculs analytiques par une méthode perturbative au second ordre, en bon accord avec des calculs numériques exacts, montrent que ce système est équivalent au système à 2 niveaux avec un dipole unique, ceci au second ordre près en $\Delta \omega_{\omega_1} (\Delta \omega$: écart entre les transitions, ω_1 : pulsation de Rabi), qui reste négligeable (ZEMMOURI - 1987) dans notre cas pour lequel $(\Delta \omega / \omega_1)^2 \simeq 2\%$

b) acétonitrile : CH₃CN

Les avantages obtenus par la nouvelle séquence (§ I-3-2-3) permettent d'extrapoler les résultats pour un ensemble de transitions dégénérées où chaque transition ne présente pas le même élément de matrice du moment dipolaire ni le même déplacement Stark : dégénérescence M sur la transition J : 4-5 K = 3 de CH₃CN. En effet, le signal ne dépend plus du déplacement Stark si celui-ci est suffisant, ni de l'instant de prise d'information et donc de la pulsation de Rabi si la saturation est correcte. Dans ce cas, si on admet que le temps de relaxation est identique pour toutes les transitions M, on obtient le même résultat que précédemment (éq I-19) en sommant l'ensemble des signaux correspondants à des valeurs de M différentes :

$$\frac{\sum_{M} S_{0}^{M}(t) - \sum_{M'} S_{0}^{M}(t)}{\sum_{M} S_{0}^{M}(t) - \sum_{M'} A_{s}^{M}} = e^{-T/\tau}$$
(I-20)



Dans le cas de l'existence d'une structure quadripolaire de CH_3C^4N , on peut espérer le même résultat si on sature l'ensemble de la transition puisque les effets hors résonnance pendant la phase d'absorption influent peu sur le signal final (§ I - 3-2-3). Des calculs numériques ont été réalisés dans le cas de la transition J: 4-5 K = 3 de CH_3C^4N prenant en compte les transitions prépondérantes (F \rightarrow F + 1 : voir chap III-1-3) dans une situation proche du cas expérimental. Il faut noter que vue la largeur par saturation importante obtenue devant l'écart entre les transitions, on a fait l'approximation de 3 transitions pour 3 systèmes à 2 niveaux. La figure I-10 présente le signal de nutation interrompue (trait plein : courbe théorique, éq I-16 et I-17 - * points calculés) et le signal correspondant à la nouvelle séquence (trait pointillé : exponentielle idéale - + points calculés) en fonction du temps de latence.

On constate que le signal de nutation interrompue est très différent de la courbe idéale attendue tandis que le signal correspondant à la nouvelle séquence est en très bon accord avec les points calculés et permet une déterminantion correcte du taux de relaxation collisionnel.

CONCLUSION

La méthode de nutation interrompue grâce à une séquence adaptée qui consiste à mesurer successivement les signaux de nutation interrompue, de nutation pure et d'absorption stationnaire, permet une mesure rapide du taux de relaxation collisionnelle. De plus, on peut attendre une grande sensibilité de ces expériences comparées aux mesures en régime stationnaire d'absorption. Ce résultat provient de l'amplitude importante du champ électromagnétique incident qui crée un signal transitoire beaucoup plus important que le signal d'absorption stationnaire (SHOEMAKER – 1978).



CHAPITRE II



II - DISPOSITIF EXPERIMENTAL

La détermination des coefficients d'élargissement collisionnel par une méthode de nutation retardée, a fait l'objet de travaux précédents qui ont donné de très bons résultats à température ambiante (DEROZIER - 1984). Afin de déterminer la dépendance en température de ces coefficients, une nouvelle cellule pouvant être refroidie a été réalisée. La première partie de ce chapitre est consacrée au projet qui a servi de base à la réalisation technique de cette cellule. La nécessité de connaître parfaitement la pression de travail, nous a fait étudier, en seconde partie, le phénomène de transpiration thermique ou la différence de pression qui peut exister quand il y a un gradient de température entre la zone de mesure et l'enceinte contenant le gaz étudié. La description ainsi que l'étude du dispositif expérimental seront traités, en troisième partie, avant de présenter le système de prise d'informations et de traitement des signaux qui a été sensiblement amélioré par rapport au dispositif précédent (DEROZIER - 1984).

II - 1 PROJET DE CELLULE STARK REFROIDIE

II - 1-1 CAHIER DES CHARGES

Avant de concevoir une nouvelle cellule Stark refroidie, il a été nécessaire de fixer ses caractéristiques essentielles : dimensions - gamme de température à couvrir - performances importantes.

Les dimensions de la cellule et des plateaux Stark ont été choisies sur la base des expériences précédemment effectuées dans une cellule de type "plateaux parallèles" insérée dans un cylindre de verre (DEROZIER - 1984) :

Dimensions de la cellule en verre :	Diamètre	Ξ	110 mm
	Longueur	· =	500 mm

Dimensions des plateaux Stark :

Longueur = 500 mm Largeur = 80 mm Ecartement = 15 mm

Expérimentalement, la longueur des plateaux s'avère suffisante pour une bonne absorption sur les raies étudiées ($\beta \propto \sum 10^{-3} \text{cm}^{-1}$) et les autres dimensions permettent d'obtenir une propagation hyperfréquence tout à fait satisfaisante.

La gamme des températures à obtenir a été déterminée par les besoins des radioastronomes pour l'étude de l'atmosphère de Titan (PAUBERT - 1984). La température la plus basse à atteindre a ainsi été fixée à 120° Kelvin et, pour disposer d'une marge de sécurité suffisante, la température de l'azote liquide (77° Kelvin) a été choisie comme valeur limite pour la tenue en température des divers composants.

En plus de ces caractéristiques, il est possible d'établir une liste des qualités et des performances les plus importantes auxquelles doit satisfaire la réalisation technique :

- i) Vide : l'étude du mélange gaz actif plus gaz tampon nécessite une enceinte convenablement vidée (~ 10⁻⁶Torr) dont les fuites sont suffisamment faibles (remontée de pression ≤ 10⁻⁴ Torr/minute) devant les quantités de gaz utilitées (0,1 à 10 mTorr) et pour les durées expérimentales (~ 1 minute).
- ii) Système de refroidis
 ia conception du système de refroidissement doit per sement
 mettre d'atteindre la température de l'azote liquide.

 Il doit réaliser une bonne thermalisation du gaz étudié
 ainsi qu'une bonne homogénéisation de la température.

 iii) Isolation Thermique
 : les pertes thermiques doivent rester suffisamment faibles de manière à obtenir une bonne stabilisation de la température ; le cout du refroidissement est ainsi diminué et l'homogénéisation de la température plus fafacile.

A l'ensemble de ces points doivent s'ajouter les nécessités plus habituelles de l'expérimentation (mesure de pression, mesure de température, isolation électrique).

II - 1-2 SOLUTION DE PRINCIPE

Les caractéristiques dégagées précédemment nous ont conduits à adopter une cellule à double enceinte. L'enceinte intérieure constituée d'une double enveloppe permettant la circulation du fluide frigorifique, contient les plateaux Stark et le gaz à étudier ($\mathbf{0} \approx 100 \text{ mm}$ - Longueur $\approx 500 \text{ mm}$). La deuxième enceinte sous vide permet de réaliser l'isolation thermique de l'ensemble. De façon à obtenir une bonne homogénéisation de la température, il est nécessaire que la double enveloppe soit fabriquée dans un métal bon conducteur thermique ; pour cette raison, il a été choisi de réaliser la cellule intérieure en cuivre plutôt qu'en inox, même si le prix de revient d'une telle fabrication est beaucoup plus important. D'autre part, la capacité calorifique importante du cuivre permet une meilleure stabilisation de la température du système.

Les plateaux Stark doivent également être refroidis par le fluide frigorifique, de manière à permettre un contrôle de leur température. Ce refroidissement favorise en outre la thermalisation du gaz à étudier.

Le refroidissement de l'ensemble, plateaux Stark et double enveloppe, s'effectue par une circulation d'un fluide refroidi. L'absence de liquide conservant ses propriétés dans la gamme de température désirée (de l'azote liquide à la température ambiante) nous a fait opter pour une circulation d'azote gazeux préalablement refroidi dans l'azote liquide puis amenée à la température d'utilisation, procédé qui a déjà été décrit et utilisé avec succès par LUIJENDIJCK (1973).

Avant de décrire la réalisation technique basée sur ce projet initial, il est apparu nécessaire de porter une attention particulière à la mesure de pression. En effet, la pression est mesurée dans une zone où la température est différente de celle du gaz étudié, et, associé au gradient de température, il peut exister un gradient de pression qui conduirait à une erreur systématique sur nos résultats. L'étude de ce phénomène fait l'objet de la partie suivante.

FIG II-1

la transpiration thermique description théorique (schéma de principe)





II - 2 ROLE DE L'EFFET DE TRANSPIRATION THERMIQUE

La mesure des coefficients d'élargissement collisionnel nécessite la détermination précise de la pression de travail pour différents gaz dont la température peut varier entre la température de l'azote liquide et l'ambiante. Le manomètre ne pouvant être placé dans la zone refroidie, on mesure la pression dans une zone à température ambiante. Associé au gradient de température entre l'enceinte contenant le gaz étudié et la zone de mesure, il peut apparaître un gradient de pression (KNUDSEN - 1910) qui conduirait à une erreur systématique sur les coefficients d'élargissement. Afin de cerner le problème, connu sous le nom de transpiration thermique, on présentera une étude théorique du phénomène puis une étude numérique que nous appliquerons, ensuite, aux mesures de largeurs de raie. Ainsi, on pourra en déduire les conditions de réalisation du montage expérimental et le type d'appareillage à utiliser.

II - 2-1 DESCRIPTION THEORIQUE

Dans la suite, nous considérons deux enceintes E_1 et E_2 , aux températures respectives T_1 et T_2 , reliées entre elles par une conduite de diamètre D (Fig^{III-1}).

II - 2-1-1 Loi de KNUDSEN

Si on reprend le raisonnement de KNUDSEN (1910), on peut facilement comprendre les effets de transpiration thermique dans les deux cas limites des basses et hautes pressions :

a) à basse pression

Le libre parcours moyen λ des molécules de gaz est beaucoup plus grand que les dimensions de l'enceinte ; le déplacement des molécules est essentiellement dû à l'agitation thermique ; les chocs binaires deviennent négligeables comparés aux chocs sur les parois qui thermalisent instantanément le gaz. A l'équilibre, le flux de particules traversant une section de la conduite S est nul ; ce flux peut se décomposer en un flux direct (les molécules changent d'enceinte sans collision sur les parois de la conduite), et un flux indirect (après collision sur les parois de la conduite, les molécules traversent la section S). Si le diamètre D est beaucoup plus petit que le libre par-

cours moyen λ aux deux températures considérées et que la longueur de la conduite est suffisamment petite pour négliger le flux indirect (cas de deux enceintes séparées par une paroi infiniment fine percée d'un trou de diamètre D) on obtient, en écrivant que le flux direct est nul :

$$n(T_1) v (T_1) = n (T_2) v (T_2)$$
 (II-1)

où \mathbf{n} (T_i) est la densité de particule à la température T_i et \mathbf{v} (T_i) la vitesse moyenne à la température T_i. Compte tenu de la théorie cinétique des gaz, on en déduit le rapport des pressions P₁ et P₂ qui obéit à la loi de KNUDSEN :

$$\frac{P_1}{P_2} = \sqrt{\frac{T_1}{T_2}} \qquad (\lambda \gg D) \tag{II-2}$$

b) à haute pression

Le libre parcours moyen des molécules est beaucoup plus petit que les dimensions de l'enceinte, la théorie cinétique des gaz peut totalement s'appliquer : il existe un gradient de concentration associé au gradient de température et la différence de pression tend vers zéro, d'où :

$$\mathbf{P_1} = \mathbf{P_2} \tag{II - 3}$$

A très haute pression, il n'y a pas d'effet sensible de transpiration thermique, mais à basse pression, zone où l'on travaille expérimentalement, il peut exister une différence de pression importante : si l'on prend pour T_1 la valeur la plus basse atteinte dans la cellule Stark $T_1 \simeq 135^\circ$ K et pour $T_2 \simeq 300^\circ$ K la température ambiante, on obtient une erreur supérieure à 30 % sur les mesures de pression (éq II-2) :

$$\frac{P_1}{P_2} = 0.67$$

Les effets de transpiration thermique deviennent très importants à basse température et basse pression, il est nécessaire d'en tenir compte pour nos mesures expérimentales et d'étudier plus particulièrement les cas intermédiaires.

La transpiration thermique peut être décrite de plusieurs façons pour aboutir à des résultats analogues (TAKAISHI et SENSUI - 1963 ; HOBSON - 1969 ; GENOT et HAUPERT - 1974). On a choisi la présentation de MALINAUSKAS et al (1970) qui présente l'avantage de permettre un calcul complet pour l'ensemble des gaz étudiés. La transpiration thermique peut s'exprimer par la différence de pression $\Delta P = P_2 - P_1$ correspondant aux températures absolues T_2 et T_1 avec $T_2 \ge T_1$. On obtient ΔP en tenant compte des propriétés moléculaires, des conditions physiques et du diamètre du tube (MALINAUSKAS et al - 1970) ; ce qui s'écrit :

$$\Delta P = \frac{2\alpha_{L}(1-R_{m})P_{2}}{A_{1}P_{2}^{2} + A_{2}P_{2} + 1}$$
(II-4)

 $R_{m} = \sqrt{\frac{T_{1}}{T_{2}}}$ $A_{1} = \frac{2\alpha_{L}}{96\pi} \left(\frac{D}{\eta} \sqrt{\frac{2m\pi}{kT}}\right)^{2} = \overline{A_{1}} \left(\frac{D}{T^{S+1}}\right)^{2}$ $A_{2} = \frac{4\pi \alpha_{L} + 3}{24 \pi} \frac{D}{\eta} \sqrt{\frac{2m\pi}{kT}} = \overline{A_{2}} \frac{D}{T^{S+1}}$ $T = \frac{1}{2} \left(T_{2} + \sqrt{T_{1}T_{2}}\right)$

où m est la masse moléculaire du gaz étudié, α_{L} un paramètre caractéristique des collisions sur les parois, T une température effective et η le coefficient de viscosité du gaz à la température T. On admet que η peut être décrit par une loi du type :

$$\eta (T) = \eta_0 T^{s+1/2}$$
 (II-5)

avec :



FIG II-2 : représentation de la différence de pression $\triangle P=P_2-P_1$ entre 2 enceintes contenant de l'azote, une à la température $T_1 = 77$ K et à la pression P_1 , l'autre à la température $T_2 = 300$ K et à la pression P_2 . une conduite de diamètre D=10mm réunit les 2 enceintes.



où η_o et s sont des paramètres moléculaires. Une formulation intéressante est présentée par LUIJENDIJK (1973) qui fait apparître les coordonnées P* et Δ P* du maximum de la courbe Δ P = f (P₂). Celle-ci se déduit facilement de l'équation II-4 :

$$\Delta P = \frac{2\alpha_{L}(1 - R_{m}) P_{2}}{\left(\frac{P_{2}}{P^{*}} - 1\right)^{2} + \frac{2\alpha_{L}(1 - R_{m})P_{2}}{\Delta P^{*}}}$$
(II-6)

avec :

$$P^{*} = \frac{1}{\sqrt{A_{1}}}$$
$$\Delta P^{*} = \frac{2\alpha_{L}(1-R_{m})}{2\sqrt{A_{1}} + A_{2}}$$

Un exemple de courbe est calculée en utilisant les paramètres obtenus par MALINAUSKAS et al (1970) qui déterminent α_{L} , A_{1} , A_{2} en ajustant les résultats expérimentaux sur la courbe théorique (éq II-4) par une méthode de moindres carrés. On présente le cas de l'azote gazeux à la température $T_{1} = 77^{\circ}$ Kelvin pour $T_{2} =$ 300° Kelvin et pour un diamètre D = 10 mm de la conduite réunissant les deux enceintes (Fig II-2)

La pente à l'origine (limite des basses pressions) diffère de la loi de KNUDSEN (éq IV-2) par l'intermédiaire du paramètre α_{L} qui traduit le caractère spéculaire des chocs sur les parois :

$$\frac{\Delta P}{P_2} = 2\alpha_L (1 - \sqrt{\frac{T_1}{T_2}}) \qquad (\lambda \gg D) \qquad (II-7)$$

Dans le cas de la diffusion élastique isotrope, α_{L} prend la valeur particulière 1/2 et permet de retouver la loi de KNUDSEN. Dans ce cas, l'erreur relative au maximum $\frac{\Delta P^{*}}{P^{*}}$ est indépendante du gaz et du diamètre du tube ; on obtient :



$$\frac{\Delta P^{*}}{P^{*}} = 0.3 (1 - \sqrt{\frac{T_{1}}{T_{2}}})$$

(II-**8**)

soit pour $T_1 = 77^{\circ} K$, $T_2 = 300^{\circ} K$

Si les pressions sont inférieures à P^* , l'erreur relative augmente et tend vers la valeur limite de l'équation II-7. Pour des valeurs de pression supérieures à P^* , l'erreur relative décroit rapidement comme l'inverse du produit de P_2 et de D au carré.

Pour minimiser les effets de transpiration thermique, on peut travailler à des pressions supérieures à P* et il est nécessaire de limiter au maximum l'erreur introduite. La valeur de P* est inversement proportionnelle au diamètre D (éq II-6 - II-4); la différence de pression ΔP est d'autant plus petite que les pagmètres A₁ et A₂ qui varient dans le même sens que D, sont importants : il faut donc utiliser un tube de grand diamètre pour réunir l'enceinte refroidie et la zone où se trouve le manomètre. Ce résultat concorde avec le fait que si le libre parcours moyen des mo-lécules diminue devant les dimensions de l'enceinte, la différence de pression tend vers zéro.

Le diamètre D de la conduite réunissant les deux enceintes, est limité dans la réalisation technique ; des calculs numériques sur les gaz utilisés vont permettre de définir une valeur possible de ce diamètre et l'erreur qui est alors introduite.

II - 2-2 ETUDE NUMERIQUE

II - 2-2-1 Détermination des paramètres moléculaires

Les corrections de transpiration thermique peuvent s'obtenir expérimentalement ou en utilisant un calcul théorique. Ne possédant pas un dispositif expérimental comme celui de LUIJENDIJK (1973) ou de MALINAUSKAS et al (1970), on a choisi une détermination théorique des paramètres moléculaires. La méthode choisie est celle de MALINAUSKAS et al (1970) qui permet, à partir des propriétés des gaz,

Gaz	α_{L}	S	mT ⁻² °K ^{2(s+1)} mm ⁻²	mT ⁻¹ °K ^(§-1) mm ⁻¹
PARTIE 1 *			······································	
He	0,382	0,2054	1,123	1,325
Ne	0,357	0,1555	1,201	1,541
Ar	0,342	0,2386	11,06	4,438
Kr	0,337	0,2923	34,43	7,448
Xe	0,349	0,3734	162,8	17,57
N ₂	0,343	0,2062	9,064	4,325
0 ₂	0,327	0,2275	10,45	4,262
C0 ₂	0,324	0,2100	10,20	4,348
СО	0,347	0,3750	148,0	18,82
PARTIE 2	<u></u>			
H ₂	0,33	0,20	2,17	2,99
D ₂	0,33	0,17	1,54	2,52
PARTIE 3				
CHACN	0.33	0,67	10.4 10 ³	207

TABLEAU II-1

PARAMETRES MOLECULAIRES DE TRANSPIRATION THERMIQUE

* Résultats de MALINAUSKAS et AL (1970)

TABLEAU II-2

PROPRIETES MOLECULAIRES RELATIVES A LA TRANSPIRATION THERMIQUE

C	iaz	m g	η ₀ μPoise _(S+1/2)	S
Η₂	(1)	2	1,64	0,20
D ₂	(1)	4	2,78	0,17
CH ₃ CN	(2)	41	0,108	0,67

(1) Encyclopédie des gaz - l'Air Liquide - Handbook of Chemistry an Physics 59th

(2) Calculé par la méthode des "états correspondants" (REID et SHERWOOD - 1956)



d'obtenir les paramètres cherchés ; ce qui n'est pas le cas pour d'autres formulations (TAKAISHI et SENSUI - 1963 ; GENOT et HAUPERT - 1974). Le calcul des effets de transpiration thermique nécessite la détermination de trois paramètres (éq II-4) : α_{L} A₁ et A₂ qui s'expriment à l'aide de T , D , α_{L} , $\overline{A_{1}}$, $\overline{A_{2}}$ et **S** (éq II-4). L'ensemble des constantes nécessaires est répertorié dans le tableau II-1 pour un certain nombre de gaz qui peuvent se dissocier en 3 groupes :

- <u>i) Groupe 1</u> : Il s'agit des gaz pour lesquels on dispose de paramètres expérimentaux, le calcul de la transpiration thermique se fait directement en appliquant l'équation II-4. A toutes fins utiles, le tableau II-1, partie 1, présente l'ensemble des résultats obtenus par MALINAUSKAS et al (1970).
- ii) Groupe 2 : Pour lesgaz qui n'ont pas fait l'objet, à notre connaissance, d'une étude expérimentale, il est nécessaire de déterminer les 4 paramètres α_L , $\overline{A_1}$, $\overline{A_2}$ et **S**. α_L est paramètre qui traduit le caractère spéculaire ou non des collisions sur les parois, il reste inaccessible au calcul ; le tableau II-1, partie 1, montre cependant qu'il varie peu en fonction de la nature du gaz ; on adoptera la valeur moyenne $\alpha_L = 0.33$ pour l'ensemble des autres gaz. La connaissance de la masse molaire et du coefficient de viscosité en fonction de la température permet alors d'obtenir les autres paramètres. Cette méthode est appliquée pour obtenir les paramètres sur l'hydrogène et le deutérium (Tab II-1, partie 2) à partir de leurs propriétés molécu' ires (Tab II-2).

iii) Groupe 3

: Lorsque la viscosité en fonction de la température n'est pas connue, des méthodes de calcul théorique peuvent être employées (REID et SHERWOOD - 1966). Pour l'acétonitrile, la méthode "des états correspondants" de STIEL et THODOS appliquée au cas des molécules polaires a été employée (Tab II-2); nous avons d'ailleurs vérifié que appliquée à d'autres molécules polaires, telle que CH₃OH, elle donne une excellente concordance entre théorie et expérience. Le résultat final est reporté dans le tableau II-1, partie 3.



FIG II-3 : représentation de la différence de pression $\triangle P = P_2 - P_1$ entre 2 enceintes contenant de l'azote.une à la température T₁ = 77 K et à la pression P₁, l'autre à la température T₂ = 300 K et à la pression P₂. une conduite de diamètre D=15mm(courbe a), 30mm(b), 60mm(c) ou 120mm(d) réunit les 2 enceintes.





FIG II-4 : représentation de la différence de pression $\triangle P=P_2-P_1$ entre 2 enceintes contenant de l'azote une à la température $T_1=77$ K(courbe a). 140 K(b).210 K(c) et 280 K(d) et à la pression P.1'autre à la pression P2 et à la témperature T2.une enceinte de diamètre D=60mm réunit les 2 enceintes

Il faut noter que MALINAUSKAS et al (1970) ont montré que la détermination théorique ou expérimentale des paramètres de la transpiration thermique donnait des résultats très voisins : l'erreur commise sur les corrections à effectuer sera donc faible.

II - 2-2-2 Effet du diamètre et de la température

Pour mettre en évidence l'effet du diamètre D sur les phénomènes de transpiration thermique, on présente Fig II-3, les variations de la différence de pression ΔP en fonction de P₂ pour différents diamètres D. Les courbes sont calculées en utilisant la procédure (éq II-4) et les résultats (Tab II-1) sur l'azote de MALINAUSKAS et al (1970) pour une température T₁ = 77° Kelvin et T₂ = 300° Kelvin. Ces courbes mettent en évidence P* et ΔP * et montrent bien que P* et ΔP diminuent lorsque le diamètre augmente. On vérifie également que la pente à l'origine est indépendante du diamètre (II-2-1-2). Il faut noter que pour les petits diamètres, une variation de D conduit à une forte variation de ΔP , ce qui n'est plus aussi sensible pour des diamètres importants. Il est intéressant, pour minimiser les effets de transpiration thermique, de disposer d'un grand diamètre, mais il est alors inutile d'essayer de l'augmenter exagérément pour diminuer sensiblement la différence de pression.

On peut également examiner la dépendance en température de ΔP pour un diamètre donné. La Figure II-4 présente les courbes ΔP en fonction de P_2 pour un diamètre de 60 mm et une température $T_2 = 300^\circ$ K et pour différentes températures T_1 . On remarque que la valeur P* est peu sensible à la variation de T_1 et qu'aux basses pressions ΔP diminue rapidement avec le gradient de température. On vérifie que la pente à l'origine diminue quand T_1 augmente (loi de KNUDSEN). Il faut noter que même avec un diamètre important, l'erreur relative à basse température et basse pression reste importante.

Dans tous les cas Fig II-3 et Fig II-4, on retrouve à haute pression, la limite de KNUDSEN ($\Delta P = 0$) et que P* se trouve dans la zone de pression utilisée expérimentalement (pour l'azote : entre 0 et 10 mT). En disposant des moyens de calcul précédents, on peut regarder l'influence de la transpiration thermique sur les mesures expérimentales de relaxation collisionnelle.

II - 2-3 CAS DES MESURES DE RELAXATION

II - 2-3-1 influence de la transpiration thermique

Dans les mesures expérimentales des coefficients d'élargissement par pression, on détermine la pente de la courbe donnant les largeurs de raie en fonction de la pression de gaz utilisé. Si il existe un gradient de température et donc un gradient de pression entre la zone d'étude (P_1, T_1) et la zone de mesure (P_2, T_2) , le rapport des coefficients d'élargissement collisionnel observés et réels est égal à la pente moyenne de la courbe donnant P1 en fonction de P2 dans la même gamme de pression. La Figure II-5 présente les pentes moyennes $\Delta P_1 / \Delta P_2$ obtenues en fonction du diamètre D et pour différentes températures T1, en ajustant par moindres carrés les courbes P1 fonction de P2 sur des droites dans le cas de l'azote et pour un intervalle de pression 0 - 10 mT. On retrouve pour les petits diamètres, la limite de KNUDSEN affectée de la valeur particulière de α_1 (§ II-2-1-2) qui tend vers 1 lorsque le gradient de température diminue ; on vérifie également, qu'avec de grands diamètres, les effets de transpiration thermique disparaissent. Cette courbe permet de fixer un diamètre utile dans nos manipulations si on veut limiter l'erreur de pression ; on a pris un diamètre $D \approx 60$ mm qui reste raisonnable pour une réalisation technique.

L'étude précédente a été faite pour l'azote ; on peut également regarder pour un diamètre D = 60 mm et pour d'autres gaz étudiés, l'évolution du rapport $\Delta P_1/\Delta P_2$ en fonction de la température T_1 . La figure II-6 présente le cas de Ar , He, H₂ et N₂. La dépendance en fonction du gaz considéré est difficile à interpréter ; en effet, l'équation II-4 fait intervenir la masse molaire du gaz et son coefficient de viscosité. Cependant, si la masse augmente, le libre parcours moyen diminue, ce qui conduit à une différence de pression plus faible. L'effet de transpiration thermique doit être plus faible pour des molécules de structure similaire et plus lourdes. On retrouve cette propriété pour les couples Ar - He et H₂- N₂ (Fig II-6). Il faut noter qu'à basse température, l'erreur commise sur la mesure de pression conduit à un défaut non négligeable entre les coefficients d'élargissement collisionnel observé et réel ; il est donc nécessaire d'effectuer des corrections supplémentaires.



FIG II-5

FIG II-5:représentation de la pente moyenne △R/△P₂ (échelle linéaire) de la courbe P₁ fonction de P₂ (entre 0 et 10 mT).en fontion du diamètre D(échelle logarithmique) de la conduite réunissant 2 enceintes respectivement à la température T₁ = 300 K et T₂ = 77.140 et 210 K





FIG II-6:représentation de la pente moyenne ΔR/ΔP2 (en fonction de T1) de la courbe donnant P1 en fonction de P2 (entre 0 et 10mT).pour différents gaz et pour un diamètre D=60mm de la conduite réunissant les 2 enceintes respectivement à la température T2=300 K et T1.



FIG II-7 : élargissement de HCN par N_2 à 137 K en fonction de la pression totale dans l'enceinte (pression partielle de HCN 0.01mT) on présente les résultats sans correction des effets de transpiration

thermique(□,---) et ceux corrigés de ces effets(+,----). Les droites représentent l'ajustement par une méthode de moindres carres.



II - 2-3-2 Corrections des effets de transpiration thermique

L'erreur commise sur les mesures de pression, importante à basse température et basse pression, peut être corrigée en utilisant la formule de MALINAUSKAS et al (éq II-4) et les paramètres obtenus sur les gaz étudiés (Tab II-1). La correction n'est pas parfaite du fait d'une détermination approchée de certains paramètres moléculaires (§ II-2-2-1) et parce que la géométrie du système intervient de façon non négligeable (BALDWIN et GAERTTNER - 1973). Il faut noter que la valeur choisie pour le paramètre α_{L} (éq II-4) correspond à la valeur obtenue expérimentalement par MALINAUSKAS et al (1970) dans son montage ; HOBSON (1969) a montré une variation de α_{L} selon l'état de surface de la conduite utilisée, ceci conduirait à une erreur maximale d'environ 10 % sur nos corrections de pression à la limite de KNUDSEN. Même s'il reste une erreur sur la correction introduite sur les mesures de pression, on améliore les valeurs de pression d'une façon significative et donc le rapport des pentes $\Delta P_1/\Delta P_2$. Dans le cas le plus défavorable (Helium - Fig II-6) on peut estimer l'erreur supplémentaire introduite sur le coefficient d'élargissement collisionnel à un pourcent , c'est-à-dire comparable à l'incertitude expérimentale.

La nécessité de cette correction supplémentaire est mise en évidence quand on ajuste sur une droite par la méthode des moindres carrés, les largeurs de raie obtenues expérimentalement en fonction de la pression P_2 , donnée par le manomètre. La Figure II-7 présente d'une part les résultats sans correction des effets de transpiration sur les valeurs de P_2 (trait pointillé) et d'autre part ceux obtenus après correction des mesures de pression (trait plein), pour une mesure expérimentale du coefficient d'élargissement de HCN par N_2 à 137° Kelvin. On remarque que l'alignement des points est amélioré : ceci se traduit par une réduction de l'incertitude sur les paramètres et de l'écart type (Tab II-3). D'autre part, la valeur de Δv_C qui correspond à l'élargissement sur les parois plus l'élargissement du gaz absorbeur, est en meilleur accord avec un calcul théorique approché ($\Delta v_C \approx 2$ kHz - § III-2-1) alors que la valeur précédente $\Delta v_C \approx 0.5$ kHz n'avait aucune réalité physique. Il faut noter qu'à 137° Kelvin et pour l'azote, on a pour coordonnées du maximum de la courbe ΔP en fonction de P₂ (éq II-6) :

P* = 4,3 mTorr

 $\Delta P^* = 0.3 \text{ mTorr}$

les mesures expérimentales sont donc pour des valeurs de pression plus basses que P*, dans une zone ou ΔP augmente avec P₂ (Fig II-2). La correction que l'on effectue sur le coefficient d'élargissement collisionnel est plus importante que prévu par la Fig II-6 car l'intervalle de pression exploré est plus petit à plus basse température.

TABLEAU II-3

EFFET DE LA TRANSPIRATION THERMIQUE SUR LES COEFFICIENTS D'ELARGISSEMENT COLLISIONNEL DE

HCN par N₂ à 137° K

(ajustement des largeurs de raie HWHM en fonction de la pression P par la méthode des moindres carrés)

HWHM (P) = $C_{W}^{HCN-N_{2_{X}}} P + \Delta v c$

 $\Delta v_{\rm C}$: ordonnée à l'origine

		Sans correction des mesures de pression	Avec correction des mesures de pression
C ₩CN-N ₂ ₩	kHz/mT	11,25 ±-0,20	11,80 - 0,16
Δv_{c}	kHz	0,50 + 0,42	1,82 ⁺ 0,23
Ecart type	kHz	0,71	0,46

L'incertitude correspond à une erreur standard



Les phénomènes de transpiration thermique interviennent de façon importante dans les mesures de coefficient d'élargissement collisionnel à basse pression et basse température quand la mesure de pression s'effectue dans une zone à température ambiante. Les effets sont diminués lorsque la conduite reliant les deux zones à des températures différentes est de diamètre important, mais il reste cependant nécessaire d'effectuer une correction sur les mesures de pression. L'étude des effets de transpiration thermique nous a également permis de réanalyser les résultats récents de MESSER et DELUCIA (1984) concernant l'élargissement par pression du système CO-He à 4° Kelvin et de diminuer ainsi significativement la différence avec les calculs numériques de GREEN (1985) (voir annexe 2). TABLEAU II - 4

CARACTERISTIQUES THERMIQUES ET ELECTRIQUES

BU

	Masse Volumique kg/m³	Capacité Calorifique J/kg °K	Conductivité Thermique J/s.m. °K	Permittivité Diélectrique Fd/m	Ernissivité
Acier inoxydable	8020	451	33		0,21
Aluminium	2800	899	305		0,05
Cuivre	8910	385	210		0,02
Polytetrafluorethylene (PTFE-TEFLON)	2160	1045	0,25	2,1	
Alumine	3800	1005	5,20	9,2	
Vitrocéramique (Macor)	2520	752	1,70		
Azote	809 (liq) 4,2 (gaz)	1037	0,024		

Température d'ébullition de l'azote liquide à 1 Atm : 77° K Chaleur de vaporisation 200 kJ/kg

II - 3 DESCRIPTION ET PERFORMANCES DE LA CELLULE STARK REFROIDIE

II - 3-1 DESCRIPTION DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL

L'ensemble expérimental comporte une cellule, un dispositif d'introduction de gaz et de mesure de pression, une mesure de température et un système de refroidissement. La réalisation technique a necessité l'utilisation de différents matériaux , choisis pour leurs caractéristiques thermiques ou électriques ; on présente dans le tableau II-4 les propriétés importantes dont on se servira dans la suite de ce chapitre.

II - 3-1-1 La cellule

La cellule peut se décomposer en plusieurs parties, dont la description est faite à la fois par ordre d'importance et par ordre de montage. On présente le schéma d'ensemble de la cellule en coupe longitudinale (Fig II-8) et en coupe transversale (Fig II-9) : les plateaux Stark (a) qui délimitent la zone d'étude des gaz, sont montés dans la double enveloppe en cuivre (d) ; l'ensemble est refroidi par une circulation d'azote gazeux (b) et isolé thermiquement de l'extérieur par une enceinte en inox sous vide (j) ; de façon à limiter les pertes thermiques, un unique lien avec l'extérieur est réalisé par le puits de pompage (i).

a) les plateaux Stark

Le refroidissement des plateaux Stark a d'abord été envisagé par une circulation du fluide frigorifique dans des plateaux creux ; dans ce cas, il est impératif que le circuit de refroidissement du plateau haute tension soit isolé électriquement et que l'ensemble reste parfaitement étanche au vide. Des essais de tuyaux isolants (RILSAN) et de cales creuses en matière plastique (LEUCOFLEX - TEFLON) ont permis de réaliser une isolation électrique mais n'ont pas donné une bonne étanchéité au vide à la température de l'azote liquide. Une structure en "sandwich" comportant un isolant électrique conducteur thermique pris entre le plateau et le circuit de refroidissement a donc été retenue. Un premier essai, utilisant d'une part un vernis isolant électrique conducteur thermique (Varnish Général Electric) et d'autre part une feuille de Teflon de 1 mm d'épaisseur, a montré la possibilité d'une telle structure pour le refroidisse-





FIGURE II : Schéma de la cellule refroidie. 8 : coupe longitudinale ; 9 : coupe transversale. Dans un soucis de clarté, les échelles transversale (1/2) et longitudinale (1/4) sont différentes. a : plateaux Stark (aluminium) ; b : circulation d'azote froid ; c : feuille de téflon ; (aruminium); D : Circulation d'azote frond; C : feutifie de terron; d : cellule de cuivre à double enveloppe ; e : soufflet en inox ; f : écran thermique ; g : joint en téflon ; h : fenêtre hyperfréquence en téflon ; i : puit de pompage ; j : container en acier ; K : vers la pompe de vide d'isolation ; l : cornet hyperfréquence ; m : guide d'onde bande V ; n : fenêtre d'étanchéité en mylar ; o : joint torique ; p : (resp.p') : sonde de température au platine en contact thermique avec le matériau (resp. suspendue dans le gaz étudié) thermique avec le matériau (resp. suspendue dans le gaz étudié).


ment des plateaux. Le vernis permet un refroidissement trois fois plus rapide que le Teflon, mais provoque des problèmes de dégazage trop important.

Une plaque d'alumine aurait pu remplacer la feuille de Teflon : la conductivité thermique vingt fois supérieure à celle du Teflon (Tab II-4) améliorerait fortement le refroidissement des plateaux. Toutefois, la valeur importante de la permittivité diélectrique aurait induit une capacité électrique supplémentaire trop importante pour obtenir une montée en tension rapide des plateaux. En outre, il faut noter le prix assez élevé d'une telle réalisation (~9000 Frs/pièce). Le Teflon constitue un bon compromis entre conductivité thermique et capacité électrique – cout de revient – facilité de mise en oeuvre.

Le montage obtenu est représenté Fig II-10 ; il est constitué de deux plaques d'aluminium (500 X 80 X 5 mm) séparées par huit cylindres de Leucoflex (h : 15 mm ; ϕ : 10 mm) et bridées par un dispositif en Leucoflex, le serrage s'effectue par l'intermédiaire de ressorts rattrapant les dilatations thermiques (k \approx 40 N/mm -1 \approx 20 mm). La circulation du fluide frigorifique se fait dans deux guides d'onde en cuivre (bande X ; 400 X 25 X 12 mm) ; entre les plateaux et les guides d'onde, une feuille de Teflon de 1 mm d'épaisseur assure l'isolation électrique. La géométrie totalement symétrique du montage permet de garantir la même température sur les deux plateaux.

L'alimentation électrique est réalisée par un cable coaxial haute tension qui traverse le puits de pompage (Fig II-8 i). Pour limiter le réchauffement des plateaux par le flux de chaleur remontant par le cable, celui-ci est collé sur les guides d'onde servant au refroidissement.

La tenue en tension des plateaux nécessaire au déplacement en fréquence des transitions étudiées ($\approx 2kV$) a été vérifiée en régime statique grâce à un générateur de tension continue (10 kV - 2,5 mA). Une attention particulière a été portée aux arètes présentées dans le montage afin de minimiser les effets de pointe : bords des plateaux arrondis - plateaux polis - protections en Teflon sur les raccords des conduites du fluide frigorifique.

L'étude de la tension de claquage, en fonction de la pression et de la température dans la cellule, a permis d'obtenir les limites d'utilisation expérimentales : la Fig II-11 présente la tension de claquage en fonction de P. $(\frac{300^{\circ}K}{T})$ (p : pression dans la cellule) pour diverses températures T ; ceci permet de mettre en évidence



que la grandeur caractéristique de la tenue en tension de la cellule n'est pas la pression de gaz, mais sa densité. Il est alors possible d'extrapoler les résultats pour toutes les températures d'utilisation (77° K - pression de claquage = 12 mT). Il faut noter que les limites d'utilisations obtenues sont supérieures aux besoins expérimentaux et qu'à température ambiante, le résultat est meilleur que celui obtenu dans une précédente réalisation (DEROZIER - 1984). En régime d'impulsion, il semble que les plateaux puissent tenir des tensions plus élevées ; les risques de destruction du générateur Stark n'ont pas permis de vérifier systématiquement ce phénomène.

b) la double enveloppe

Les dimensions de la double enveloppe en cuivre rouge sont fixées par les dimensions des plateaux Stark intérieurs et par les dimensions de l'enceinte en inox (adapté à partir d'un élément récupéré au laboratoire). Le diamètre extérieur a été limité pour permettre son introduction dans l'enceinte en inox, avec les flasques d'étanchéité, les tuyaux de circulation du fluide frigorifique et l'amorce du puits d'accès vers l'extérieur.

Elle est constituée de deux cylindres concentriques (**0** extérieur : 130 et 144 mm - épaisseur : 2 mm - Longueur 500 mm) munis à chaque extrémité de brides de 170 mm de diamètre ; un puits cylindrique central (**0** intérieur : 66 mm) relie le cylindre intérieur à l'extérieur de la seconde enveloppe. Le fluide frigorifique est introduit dans la double enveloppe par deux orifices situés à la base à chaque extrémité et en ressort par un orifice supérieur situé au centre ; pour améliorer les échanges thermiques, la circulation du fluide est guidée par une hélice intérieure de pas 50 mm.

La construction de l'ensemble (réalisation à la S.C.E.I. de ROUBAIX) s'est effectuée en plusieurs étapes, de façon à contrôler la tenue au vide et la résistance auxvariations de température :

- i) l'enveloppe intérieure, le puits d'accès et les soudures de l'hélice ont été contrôlés après réalisation : contrôle au détecteur de fuites sous atmosphère d'hélium puis choc thermique à l'azote liquide et nouveau contrôle au détecteur de fuites.
 On s'est, en particulier, assuré que le phénomène de perméation à travers le cuivre était tout à fait négligeable pour notre domaine de travail (GABAD-ZAKRIAPIN et LAGOUTKIN - 1982).
- ii) Après montage de la seconde enveloppe et des brides de bout de cellule, les mêmes contrôles ont été réalisés sur l'enceinte intérieure et sur la double enveloppe de circulation du fluide frigorifique.



Le montage final comporte l'installation des plateaux Stark ; le plateau à la masse est face au puits d'accès pour éviter les perturbations électriques entre le puits et le plateau haute tension. Avant introduction, les plateaux sont fixés sur un des flasques de cellule grâce à deux équerres en Teflon ; dans ce même flasque sont aménagées quatre traversées de parois pour les tuyaux d'alimentation en fluide frigorifique (Fig II-10). Les plateaux sont ensuite positionnés par rapport à l'autre flasque par l'intermédiaire de queues d'aronde en Teflon.

Dans les flasques en dural est aménagée une fenêtre aux dimensions des plateaux pour la transmission hyperfréquence : une feuille de Teflon (épaisseur 1 mm) sert à la fois de joint d'étanchéité et de fenêtre transparente aux hyperfréquences. La fixation d'un flasque sur la cellule de cuivre s'effectue par seize vis munies de ressorts (k \approx 40 N/mm - 1 \approx 20 mm) pour rattraper les dilatations thermiques.

Après avoir entouré la double enveloppe d'une feuille d'aluminium de façon à minimiser les pertes thermiques par rayonnement, celle-ci est positionnée au centre de l'enceinte en inox grâce à six cales ajustables en Teflon (Fig II-12) qui limitent les pertes thermiques par conduction et permettent d'aligner l'axe de révolution de l'enceinte en inox et celui de la double enveloppe.

c) l'enceinte en inox

L'enceinte en inox (\emptyset intérieur : 200 mm - Longueur : 1000 mm), récupérée au laboratoire, a été modifiée pour réaliser l'isolation thermique de la double enveloppe. Un puits d'accès central constitué d'un cylindre en inox (\emptyset intérieur : 129 mm -Longueur : 115 mm) a été ajouté pour relier la double enveloppe et l'extérieur par une unique conduite qui limite les pertes thermiques et permet le pompage de la double enveloppe, l'introduction des gaz et le passage des fils reliés aux plateaux Stark ou aux sondes de température.

La conduite utilisée entre la cellule de cuivre et le dispositif de pompage ou de mise en oeuvre des gaz étudiés est représentée Fig II-9 et Fig II-13; en allant de la partie froide à la partie chaude, on trouve successivement :

i)

un écran thermique (f) destiné à minimiser les pertes par rayonnement thermique, est constitué d'une feuille de cuivre (épaisseur : 1 mm) percée d'une vingtaine de trous (ϕ : 10 mm)

ii) un soufflet en inox (e) (épaisseur : 2/10 mm - ϕ intérieur \approx 60 mm - longueur



développée : ≈ 200 mm) dont la conductivité thermique est estimée à 5 mW/° . Kelvin, permet de limiter les pertes thermiques par conduction. Le grand diamètre intérieur de ce soufflet permet de minimiser les effets de transpiration thermique (§ II-2) associés au gradient de température qui s'établit essentiellement dans cette partie de la conduite.

iii) une conduite en cuivre qui vient coulisser, à l'aide d'un joint torique, à travers
le flasque de fermeture du puits en inox ; elle est maintenue à une température voisine de l'enceinte en inox par des feuillets en cuivre faisant office de pont thermique.

Les joints de la zone froide (g) sont réalisés dans une fauille de Teflon de 1 mm d'épaisseur qui résiste aux basses températures et à la faible différence de pression entre les deux enceintes, tandis que les autres sont des joints toriques "bague R" qui restent étanches au vide jusqu'à une température de -50° Celsius.

Les flasques de fermeture de l'enceinte en inox permettent le passage et le réglage des guides d'onde utilisés pour la transmission du rayonnement hyperfréquence (Fig II-14). Les guides d'onde utilisés (bande 50-75 GHz) sont de section extérieure circulaire et ont été obtenus par dépot de cuivre (électroformage) sur un guide d'onde rectangulaire et usinage. Ils coulissent dans les flasques par l'intermédiaire d'une vis micrométrique ; des joints toriques assurent l'étanchéité au vide et autorisent la rotation autour de l'axe des guides. Le réglage dans les deux directions perpendiculaires à l'axe des guide, réalisé par déplacement 'atéral des flasques avant mise sous vide, est obtenu en alignant l'axe des guides d'onde sur l'axe de révolution de la cellule en cuivre et des plateaux Stark, par l'intermédiaire d'un laser Helium-Néon. L'étanchéité au vide des guides d'onde est obtenue par une fenêtre en mylar transparente aux hyperfréquences.

II - 3-1-2 Mesure de pression et Mise en oeuvre des gaz étudiées

L'introduction du gaz dans la double enveloppe en cuivre nécessite un groupe de pompage, un dispositif de mesure de pression et un système d'introduction de gaz ; elle s'effectue par l'intermédiaire d'une croix asymétrique à huit entrées qui permet également le passage hermétique des fils de connexion Stark et des fils de sonde de température. Elle est fixée sur le puits d'accès en inox qui relie la double enveloppe à l'extérieur.



a) dispositif de pompage

Le vide est obtenu à l'aide d'un groupe de pompage conventionnel constitué d'une pompe primaire à palette (Beauduin) et d'une pompe secondaire à diffusion d'huile (CIT ALCATEL) caractérisée par un débit de pompage de 50 l/s et un vide limite de 5 10^{-7} Torr. La pompe primaire sert également pour le groupe de pompage de l'enceinte en inox ; elle est reliée à une pompe secondaire (VARIAN) qui permet d'atteindre un vide suffisant pour isoler thermiquement la double enveloppe ($\approx 10^{-5}$ Torr). L'utilisation d'une unique pompe primaire en parallèle sur les deux enceintes évite, en cas d'arrêt intempestif du pompage permanent nécessaire pour éliminer le dégazage des différents matériaux, une différence de pression trop importante entre les deux enceintes qui risquerait d'endommager les fenêtres en Teflon utilisées pour la transmission hyperfréquence.

b) dispositif de mesure de pression

La mesure des pressions dans la double enveloppe, s'effectue grâce à un manomètre de type capacitif. Ces manomètres sont insensibles à la nature du gaz et mesurent directement la pression ; ils sont constitués de deux enceintes séparées par une membrane déformable servant d'armature à un condensateur plan, la variation de pression dans une des enceintes provoque une variation de la capacité électrique qui est mesurée à l'aide d'un pont alternatif. La disposition symétrique du capteur permet une mesure différentielle de la pression ; on a utilisé une jauge DATAMETRICS avec vide de référence scellé (mod 573 A - 1 Torr) qui permet une mesure absolue de la pression et dont le calibre minimum est de 1 mTorr pleine échelle.

Le constructeur donne une erreur inférieure à 1 % sur les mesures pour tous les calibres de l'appareil ; une comparaison faite avec d'autres jauges disponibles au laboratoire (MKS BARATRON - DATAMETRICS) a permis d'estimer la précision effective des mesures à mieux que 2 % près pour les pressions inférieures à 10 mT. Pour compenser la rapide variation de sensibilité en fonction de la température, elles sont utilisées dans une enceinte thermostatée à une température supérieure à l'ambiante (41° C). Cette façon de procéder, si elle supprime les effets de dérive du zéro, introduit une erreur systématique résultant de la transpiration thermique (§ II-2) ; de facon analogue à l'étude précédente, BALDWIN et GAERTTNER (1973) ont montré que pour des pressions inférieures à 10 mT et quel que soit le gaz employé, l'erreur commise reste inférieure à 2%.

c) système d'introduction des gaz

Il faut, d'une part, introduire de faibles quantités de gaz absorbeur et pour des expériences de variation du temps de latence (§ I-2-2), il est nécessaire d'obtenir plusieurs fois une même quantité de gaz dans l'enceinte en cuivre : l'introduction du gaz absorbeur s'effectue à basse pression par l'intermédiaire d'une vanne "millimite" (air-liquide) à aiguille qui permet des réglages fins (ouverture complète en 18 tours).

Il faut, d'autre part, introduire le gaz tampon, ce qui peut se faire de deux façons différentes suivant la méthode de mesure employée (§ I-2-2) : pour des expériences de variation de la pression de gaz tampon, il est nécessaire de réaliser une légère fuite de gaz dans la double enveloppe en cuivre, et pour des expériences de variation du temps de latence, il suffit d'introduire différentes quantités de gaz tampon. L'introduction se fait à basse pression à l'aide d'un détendeur pompé dont le type varie suivant la nature du gaz employé ; à la sortie de ce dispositif, le gaz est disponible à une pression de quelques centaines de mTorr et le débit est contrôlé par un robinet à fuite RIBER modèle VMF-8 qui permet de réaliser une fuite aussi faible que 10^{-9} l/s.

II - 3-1-3 Mesures de température

Des résistances thermométriques à enroulement de fil de platine sont utilisées pour la déterminantion des températures (DEGUSSA W60/50); d'une valeur de 100 ohm à 0° C, elles augmentent d'environ 0,4 ohm par degré et peuvent for tionner de - 220° Celsius à + 850° Celsius. De façon à contrôler l'homogénéité de température, quatre sondes sont montées dans la double enveloppe en cuivre (Fig II-8 et II-9) : - 2 sondes (p) sur la double enveloppe en cuivre du coté du plateau Stark à la masse pour éviter les perturbations électriques,

- 1 sonde (p) sur le plateau à la masse
- 1 sonde (p') suspendue dans le gaz étudié.

Pour une mesure correcte de la température, il est nécessaire d'obtenir une parfaite thermalisation de la sonde et de la zone à mesurer ; excepté pour la sonde suspendue dans le gaz, elles sont toutes fixées sur une plaque de laiton (2 X 10 X 20 mm) et les contacts thermiques entre la résistance et la plaque ainsi qu'entre la plaque et la zone à mesurer, sont réalisés par un vernis excellent conducteur thermique (Varnish Général Electric). Les fils utilisés pour la mesure sont de faible section (ϕ : 2/10 mm) pour minimiser les flux de chaleur qu'ils pourraient transporter ; de plus, ils sont collés en plusieurs endroits sur les parties froides de l'enceinte (V.G.E. - Scotch KAPTON 3 M).

Pour limiter le flux de chaleur apporté par effet joule dans la sonde, le courant est limité à 1 mA; des tests ont montré que cela introduisait une erreur maximale de 0,02° Kelvin sur les mesures de température. Les résistances parasites des fils et des connexions ($\approx 5\Omega$) impliquent l'utilisation d'un montage à 4 fils : 2 fils sont utilisés pour l'alimentation en courant et 2 autres servent à la mesure de tension aux bornes de la sonde grâce à un voltmètre de résistance interne importante. La mesure est effectuée par un thermomètre numérique SCHLUMBERGER (EURODIGIT 2000) possédant un générateur de courant et donnant une lecture directe en degré Celsius avec une réssolution de 0,1° Celsius.

Le cablage des résistances se fait par des fils de cuivre de 2/10 mm de diamètre qui circulent dans le puits de pompage jusqu'à la croix asymétrique. La liaison sur l'extérieur se fait grâce à un connecteur multibroche hermétique JUPITER (JAT-07-Y : 22 contacts) relié à un boitier qui permet de choisir la sonde de mesure et de réaliser un filtrage des parasites Stark, grâce à un pont LC (filtre de réjection secteur); une position supplémentaire permet de déconnecter toutes les sondes lors des expériences et de supprimer ainsi tout parasite résiduel.

II - 3-1-4 Le système de refroidissement

a) circulation du fluide frigorifique

Le fluide frigorifique est introduit dans l'enceinte en inox à travers une bride pneurop de 50 mm de diamètre, isolée thermiquement de l'inox grâce à un raccord en Teflon (longueur : 6 cm). L'étanchéité des parties froides est obtenue par un joint réalisé dans une feuille de Teflon de 1 mm d'épaisseur ; la traversée de paroi est faite par un raccord "PL" (petrometalic) spécialement conçu pour les tubes en matières plastiques. Des tuyaux en RILSAN (ϕ : 10 mm) qui améliorent l'isolation thermique, sont utilisés pour amener le fluide frigorifique jusqu'à l'enceinte en cuivre ; leur étanchéité à la température de l'azote liquide, bien qu'imparfaite, suffit à maintenir, par un pompage permanent, un vide de l'ordre de 10⁻⁵ Torr dans l'enceinte en inox.

Dans la double enveloppe, toute la circulation s'effectue dans des tuyaux de cuivre ($\mathbf{0}$ 6 mm) qui sont soit brasés, soit reliés par des raccords (GYROLOK)

fournissant une très bonne étanchéité jusqu'à la température de l'azote liquide. Le fluide frigorifique circule en série dans la double enveloppe en cuivre, puis dans les plateaux qui sont alimentés en parallèle de façon à obtenir une température identique sur les deux plateaux et la double enveloppe.

b) le fluide frigorifique

L'utilisation des liquides comme fluide frigorifique est limitée par leurs points de cristallisation et d'ébulition ; on a remarqué l'isopentane qui bout à 300° K et cristallise à 113° K ainsi que le methylcyclopropane qui cristallise à 96° K mais bout à 278° K, ce qui implique de le maintenir en froid en dehors des manipulations. La circulation d'un liquide nécessite en outre l'utilisation d'une pompe cryogénique couteuse. L'utilisation d'un gaz comme l'azote refroidi, permet de couvrir toute ha gamme de température ; cependant, la capacité thermique par unité de volume d'un gaz est beaucoup moins intéressante que celle d'un liquide et le refroidissement ra= pide est beaucoup plus difficile. Nous avons donc retenu l'idée d'effectuer un prérefroidissement à l'azote liquide puis de réguler la température par une circulation d'azote gazeux refroidi (LUIJENDIK - 1973).

La circulation d'azote liquide est obtenue en pressurisant un réservoir de 35 litres (Air Liquide -TD 35 A) dans lequel est plongée une canne de transfert reliée au dispositif de circulation.

L'azote gazeux est obtenu par ébullition de l'azote liquide directement dans le réservoir : on utilise comme élément chauffant, 5 résistances commerciales en parallèle (470 Ω - 4 Watt) qui, refroidies dans l'azote liquide, peuvent dissiper plus de 250 Watt, ce qui correspond à \approx 1 g de N₂ gaz/s. Le gaz obtenu circule dans un serpentin plongé dans l'azote liquide avant de sortir du réservoir vers le dispositif de régulation de température.

c) la régulation de température

Après un prérefroidissement de la cellule, par un flux d'azote liquide qui amène l'enceinte au voisinage de la température désirée, une circulation d'azote gazeux froid permet la stabilisation en température. La régulation s'effectue en ajustant le débit de gaz par l'intermédiaire de la puissance de chauffe dans le réservoir d'azote liquide, et en régulant la température de gaz qui traverse un tube contenant une sonde de température au platine et une résistance chauffante de 400 Watt bobinée sur une céramique du type de celles utilisées dans les pompes à vapeur de mercure.

On a fait réaliser, par notre atelier d'électronique, un bloc de contrôle qui comprend :

- la mesure de température à partir des sondes au platine,

- l'alimentation des résistances plongées dans le réservoir d'azote liquide,

- l'alimentation de la résistance de régulation de la température de l'azote gazeux,

- l'électronique de régulation en température,

- un système de détection de niveau d'azote liquide dans le réservoir.

La régulation du débit d'azote gazeux s'effectue en ajustant la puissance de chauffe des résistances plongées dans l'azote liquide ; ceci est fait par l'intermédiaire d'une alimentation (220 Volts - 4 Ampères - 50 Hz) dont le nombre de périodes de fonctionnement (entre 0 et 99) est réparti uniformément sur un intervalle de 100 périodes. Les résistances employées résistent aux puissances dissipées une fois refroidies dans l'azote liquide : une sécurité détectant le niveau d'azote liquide permet de couper toutes les alimentations de chauffage lorsque le bidon est vide ; il s'agit d'une résistance au carbone de 1 k Ω à la température ambiante dont la valeur augmente de 50 Ω dans l'azote liquide=

La régulation en température de l'azote gazeux se fait en ajustant la puissance de chauffe de la résistance placée dans le flux gazeux par une alimentation identique à la précédente. La température est régulée par deux puissances minimale et maximale pour une température du gaz respectivement supérieur et inférieur à une température de consigne. On dispose, cette fois-ci, de deux réglages (entre 0 et 99) permettant d'imposer les puissances minimale et maximale et on compare la température de la sonde placée dans le flux gazeux à une température de consigne réglée sur le bloc de contrôle. La régulation est d'autant meilleure que les puissances minimale et maximale sont proches et que l'alternance des deux fonctionnements est plus régulière : on a obtenu une bonne régulation pour des cycles d'environ 1 seconde.



II - 3-2 PERFORMANCES DE LA CELLULE

Certaines caractéristiques du dispositif expérimental sont apparues au cours de la description du montage (§ II-3-1) (tenue en tension des plateaux Stark - précision des mesures de pression - précision des mesures de température). D'autres caractéristiques importantes, qui ont été imposées dans le cahier des charges (§ II-1-1), font l'objet d'une étude particulière. On regardera, tout d'abord, l'étanchéité au vide du système ainsi que les pertes thermiques ; on vérifiera, ensuite, la bonne homogénéisation de la température dans la double enveloppe en cuivre et la possibilité de stabilisation de la température de travail. Enfin, on présente un mode opératoire qui permet d'utiliser efficacement la cellule Stark refroidie.

II - 3-2-1 Etanchéité au vide du système

Il faut distinguer le vide dans l'enceinte en inox, qui permet l'isolation thermique du système, et le vide dans la double enveloppe, nécessaire aux expériences de mesure de largeur de raie collisionnelle.

a) le vide d'isolation thermique

Le vide dans l'enceinte en inox est obtenu par pompage secondaire permanent ; la grandeur importante est le vide limite qui permet de minimiser les pertes thermiques dues à la conduction du gaz entre les deux enceintes de cuivre et d'inox (§ II-3-2-2). Dans les conditions expérimentales, ce vide limite est sensiblement constant :

Vide limite dans l'enceinte en inox ≈ 10⁻⁵ Torr

b) le vide dans la double enveloppe

Dans l'enceinte en cuivre, le vide limite dépend de la température, du fait de l'apparition d'un pompage cryogénique supplémentaire à basse température et du fait du dégazage des différents matériaux utilisés qui diminue quand la température diminue :

Vide limite à 300° K \approx 1,5 10⁻⁶ Torr

Vide limite à 77° K z 7 10⁻⁷ Torr

La grandeur importante pour la double enveloppe est le débit de fuite qui conditionne la pureté des gaz en cours d'expérience ; il doit être considéré pour une durée de l'ordre de celle d'une mesure (\approx 1 minute) et pour des pressions expérimentales entre 0,5 et 10 mTorr. Les fuites peuvent se produire avec l'extérieur et avec l'enceinte en inox ; elles sont proportionnelles à la différence de pression. On peut estimer la quantité de gaz provenant de l'extérieur lorsque les deux enceintes sont en vide secondaire et que les fuites entre-elles deviennent négligeables. On obtient un débit de fuite indépendant des conditions expérimentales :

Si on établit une différence de pression entre les deux enceintes, on peut estimer les fuites entre l'enceinte en inox et la double enveloppe qui restent proportionnelles à la différence de pression ; plusieurs mesures, pour différentes valeurs de pression dans la cellule en cuivre, ont permis d'extrapoler le débit de fuite à 10 mTorr et à l'ambiante :

Ce débit de fuite augmente d'un facteur 10 lorsque la double enveloppe est refroidie à la température de l'azote liquide du fait de la moins bonne efficacité des joints de Teflon à basse température.

Les impuretés introduites pendant les mesures restent donc négligeables devant les pressions de travail, et la variation de pression dont on tient compte expérimentalement en mesurant la pression initiale et la pression finale durant la mesure, est suffisamment faible ($\approx 5\%$) pour être introduite comme incertitude de mesure dans les résultats expérimentaux.

II - 3-2-2 Pertes thermiquess du système

Les pertes thermiques ont été estimées avant réalisation pour obtenir une valeur de la constante de temps de réchauffement du système ; elles sont essentiellement dues au vide d'isolation de l'enceinte en inox, au rayonnement thermique entre les deux enceintes et à la conduction de chaleur par la conduite qui relie la double a enveloppe et l'extérieur.

a) pertes thermiques dues au vide d'isolation

On peut estimer ces pertes en remarquant que le libre parcours moyen des molécules ($l \approx 20 \text{ m}$) est beaucoup plus important que les dimensions de l'enceinte ; ainsi, les molécules qui rencontrent la double enveloppe à la température T_o proviennent pratiquement toutes de l'enceinte en inox à la température ambiante T. Les pertes peuvent alors s'écrire :

Pv = n.m.Cv (T - To) (II-9)

où n est le nombre de collision par seconde sur la double enveloppe; m, la masse des molécules et Cv, leur capacité calorifique à volume constant. La théorie cinétique des gaz permet d'exprimer n pour un gaz à la température T et à la pression p (ROCARD - 1967)

$$n = \sqrt{\frac{3}{16}} \frac{P}{\sqrt{mkT}} \cdot S \qquad (II-10)$$

où S est la surface extérieure de la double enveloppe; si on considère une pression $p = 10^{-5}$ Torr (§II-3-2-1 a) d'azote entre les deux enceintes et une différence de température de 220° K, on obtient :

b) pertes par rayonnement thermique

On peut simplifier le problème en considérant le rayonnement thermique entre deux cylindres concentriques : l'un intérieur en aluminium et de surface égale à celle de la double enveloppe emballée dans une feuille d'aluminium, et l'autre identique à l'enceinte en inox. Les pertes peuvent s'écrire (ROCARD - 1967) :

$$P_R = \varepsilon_{alu} (\varepsilon_{inox} \sigma T^4 S_{inox}) - \varepsilon_{alu} \sigma T_0^4 S_{alu}$$

où ε alu et ε inox sont les emissivités de l'aluminium et de l'inox (Tab II-1), S alu et S inox les surfaces intérieure de l'enceinte en inox et extérieure de l'enceinte en cuivre, et σ , la constante de STEPHAN.

Pour $T = 300^{\circ}$ K et To = 77° K, on obtient :

Pr = 3 Watt

c) pertes par conduction dans le puits de pompage

On peut considérer que les pertes par conduction thermique des matériaux proviennent essentiellement du puits de pompage et plus particulièrement du soufflet en inox (§ II-3-1-1); on peut négliger les pertes dues aux cales de Teflon (\simeq 30 mWatt) et les pertes introduites par les tuyaux de Rilsan qui amènent le fluide frigorifique (longueur \simeq 30 cm). On peut estimer le flux de chaleur conduit par le soufflet en prenant un gradient de température linéaire suivant la longueur développée du soufflet :

Pc
$$\simeq$$
 K inox $\frac{T - To}{l}$. S

où K inox est la conductivité thermique de l'inox (Tab II-1), l la longueur développée du soufflet ($\simeq 200$ mm) et S sa section ($\simeq 38$ mm²).

Pour $T = 300^{\circ}$ K et To = 77° K, on obtient :

On constate que les pertes introduites par le vide d'isolation sont négligeables mais qu'il est cependant nécessaire de réaliser un vide secondaire pour pouvoir les supprimer. En effet, celles-ci sont directement proportionnelles à la pression et un vide primaire (10⁻² Torr) conduirait à des pertes du même ordre de grandeur que les pertes par conduction.

L'ensemble de ces pertes ($\simeq 5$ Watt) permet d'estimer la vitesse de remontée en température de la double enveloppe en cuivre à la température de l'azote liquide : 1°/10 minutes (masse de cuivre $\simeq 8$ kg, soit 3000 J/^OK). Une vérification expérimentale montre un bon accord, puisque la vitesse de remontée de la double enveloppe à la température de l'azote liquide est de 1°/7 minutes), ce qui correspond à des pertes de $\simeq 7$ Watt.

Si on considère l'intervalle de température 77 - 300° K et en considérant une remontée exponentielle de la température, on obtient expérimentalement une constante de temps de l'ordre de 15 heures. II - 3-2-3 Homogénéisation des températures

Avant de commencer des mesures à une température donnée, il est important de vérifier que la double enveloppe et les plateaux. Stark sont à une température uniforme et identique. Des calculs ont permis d'estimer l'uniformisation de température dans l'enceinte et il s'est avéré nécessaire d'accélérer la mise en température des plateaux.

a) uniformisation de température dans l'enceinte en cuivre

La double enveloppe s'homogénéise en température par conduction thermique et un modèle simple permet d'estimer la constante de temps d'un tel processus : une barre de section s, de longueur **L**, fabriquée dans un matériau de capacité calorifique C et de conductivité thermique K, dont l'une des extrémitéssest maintenue à une température fixe, se thermalise de façon approximativement exponentielle si on néglige toutes les pertes thermiques. On obtient une constante de temps :

$$\tau_{1} = \frac{4 \mathbf{L}^{2} \mathbf{C}}{\pi^{2} \mathbf{K}} \tag{II-11}$$

Ce calcul simple peut être appliqué pour différentes longueurs **L** et différents matériaux (Tab II-5) et montre l'avantage du cuivre pour notre réalisation technique. L'aluminium est également intéressant mais ne peut être soudé correctement et pose des problèmes de réalisation, excepté pour les plateaux Stark.

En quelques constantes de temps (\simeq 10 minutes), on peut admettre que l'enceinte en cuivre se thermalise correctement : les deux sondes de température (§ II-3-1-3) placées sur le bidon de cuivre présentent effectivement un écart inférieur à 0,5° K durant les expériences.

b) uniformisation de la température des plateaux

La thermalisation des plateaux est limitée par le présence de l'isolation électrique (feuille de Teflon de 1 mm d'épaisseur : § II-3-1-1) entre la circulation du fluide frigorifique et le plateau. Il est difficile d'exprimer exactement la constante de temps du système, mais on peut comparer certaines constantes caractéristiques : soit τ_1 et τ'_1 , les constantes de thermalisation de l'isolant électrique et du plateau pris dans le sens de l'épaisseur (éq II-11) et soit τ une constante de temps fictive de

TABLEAU II-5

CONSTANTES DE TEMPS DE THERMALISATION

D'UNE BARRE DE LONGUEUR I (CALCUL THEORIQUE)

	Cuivre	Acier Inoxydable	Aluminium	
l = 2 mm	8 ms	180 ms	13 ms	
l <u>=</u> 250 mm	2 minutes	45 minutes	3 minutes	

TABLEAU II-6

INFLUENCE DES MATERIAUX ENVISAGES POUR LA REALISATION DE LA STRUCTURE "SANDWICH" DES PLATEAUX :

CONSTANTES DE TEMPS DE THERMALISATION ET CAPACITE ELECTRIQUE

Matériaux isolant	épaisseur	τ ₁ (s)	τ <u>'</u> , (s)		τ (s)		С
	mm		Cu	Al	Cu	Al	Juf pF
TEFLON (PTFE	1	3		2,9	450	330	279
	3	28			1370	1000	93
	9	250			4710	3000	31
ALUMINE	1	0,3			22	16	1200
	3	2,6	1,8		66	48	400
	9	25			200	140	130
MACOR	1	0,4			70	50	800
	3	4			200	150	265
	9	36			600	450	90

Remarque : le choix retenu correspond à des plateaux d'aluminium associé à une feuille de Teflon de

1 mm d'épaisseur



mise en température du plateau définie en admettant qu'il s'homogénéise instantanément en température et qu'il existe un gradient de température uniforme dans l'isolant :

$$\tau = \frac{C.e}{K.S}$$
(II-12)

où C est la capacité calorique d'un plateau, K la conductivité thermique de l'isolant, e l'épaisseur de l'isolant et S la surface de contact entre le plateau et l'isolant. On reporte dans le tableau II-6, les calculs effectués pour différents isolants en différentes épaisseurs pour des plateaux en aluminium et en cuivre ; on indique également la capacité électrique du sytème qui détermine le temps de montée en tension des plateaux.

On remarque que le Teflon en 1 mm d'épaisseur est un compromis très intéressant entre vitesse de refroidissement et faible capacité électrique. Une réalisation en alumine, entre 3 et 9 mm d'épaisseur ,peut être avantageuse mais le coût de réalisation est très élevé (\simeq 9000 Fr/pièce). Des essais avec du Teflon ont montré une constante de temps plus importante (\simeq 10 minutes) liée aux approximations effectuées à un contact thermique imparfait ; en considérant quelques constantes de temps comme nécessaire pour mettre en température les plateaux, on obtient une durée trop importante et il est nécessaire d'améliorer la mise en température.

Pour accélérer la mise en température, on a augmenté les échanges thermiques entre l'enceinte en cuivre et les plateaux en introduisant quelques centaines de mTorr de gaz dans la cellule. La conduction thermique K d'un gaz est indépendante de la pression (théorie cinétique des gaz : ROCARD - 1967) lorsque le libre parcours moyen des molécules est plus grand que leur diamètre cinétique et plus petit que les dimensions de la cellule :

$$K = \frac{Cv}{\sigma} \sqrt{\frac{mkT}{6}}$$
(II-13)

où Cv est la capacité calorifique à volume constant, σ la section efficace de collision et m la masse moléculaire. Dans l'enceinte en cuivre, pour de l'azote à une pression supérieure à 10 mT et à une température de 100° K, on obtient (éq II-13) :

K ≅ 4. 10⁻⁴ J/cm. s. °K

FIG II-15



La constante de thermalisation du gaz est alors de 50 millisecondes (éq II-11) et le gaz se met très rapidement en température ; l'échange thermique entre le cuivre et les plateaux est dominé par le coefficient d'échange thermique h entre le gaz et le métal qui est proportionnel au nombre de chocs sur les parois et donc à la pression (éq II-9 et éq II-10). On obtient :

$$h = \sqrt{\frac{3}{16}} \sqrt{\frac{m}{kT}} Cv. p \qquad (II-14)$$

En admettant que la constante de temps de mise en température du plateau τ_2 est gouverné par h uniquément, on obtient :

$$\tau_2 = \frac{\text{Cp.e}}{\text{b}} \tag{II-15}$$

où Cp est la capacité calorifique d'un plateau (120 cal/°K) et e son épaisseur (5mm). On remarque que la constante de temps τ_2 est inversement proportionnelle à la pression (éq II-14 et éq II-15) et que l'on peut améliorer notablement la mise en température des plateaux en introduisant quelques centaines de millitorr de gaz (τ_2 = 10 minutes à 100 mT - τ_2 = 2 minutes à 500 mT). Il faut noter que le gaz dans la cellule favorise également la thermalisation de l'enceinte en cuivre, des flasques et de tout ce que contient la cellule.

Signalons pour terminer que l'homogénéisation en température du gaz étudié au cours des expériences, est très rapide pour des pressions supérieures à 10 mT (50 ms de constante de temps) et à plus basse température, le rôle des chocs sur les parois devient plus important que celui des chocs molécules-molécules et la thermalisation du gaz est favorisée.

II - 3-2-4 Stabilisation de la température

a) résultats de la stabilisation

On peut examiner les caractéristiques du système de régulation de température qui permettent de fixer le domaine de travail; on peut regarder en particulier la température d'entrée de l'azote gazeux dans la cellule en cuivre, sans régulation de température, suivant la puissance de chauffe dans le bidon d'azote liquide (Fig II-15) et, la température du gaz à l'entrée de la cellule en cuivre que l'on peut obtenir en

faisant varier la puissance de chauffe de la régulation pour une puissance fixée dans l'azote liquide et donc un débit constant (Fig II-16). On peut constater qu'il faut fournir plus de puissance que prévu (1 W% K pour 1 g/s d'azote gazeux) pour amener le gaz à température (Fig II-16) ce qui est sans doute dû à une mauvaise évaluation du débit d'azote.

Les pertes thermiques du système permettent de fixer le débit d'azote gazeux froid nécessaire au maintien de la température. Pour 5 Watt de perte et en limitant la différence de température de l'azote à 5° K entre l'entrée et la sortie de la cellule régulée en température, il faut un débit d'azote gazeux de 1 g/s soit 4,5 litres d'azote liquide évaporé par heure. Ce débit peut être obtenu en dissipant 200 Watt dans l'azote liquide (Fig II-16). On a effectivement obtenu une bonne stabilisation de la température entre 170° K et 270° K avec un tel débit ; la stabilité de température est alors de \simeq 2° K/heure.

Il est possible d'améliorer la stabilisation de température mais il est nécessaire d'augmenter fortement le débit d'azote et donc la puissance de chauffe et la consommation d'azote liquide. On pourrait atteindre des températures plus basses en améliorant l'isolation thermique du circuit extérieur d'azote gazeux ce qui conduirait à diminuer la température d'entrée du gaz dans la cellule.

b) utilisation pratique de la cellule

La mise en froid de la cellule se fait par un prérefroidissement à l'azote liquide (consommation ≥ 5 l) : on pressurise le bidon, une canne de transfert plongée dans le liquide, pour faire circuler l'azote liquide dans la cellule jusqu'au moment où la température de celle-ci a atteint une valeur légèrement inférieure de 10 à 20° K à la température désirée. La pression dans l'enceinte de cuivre est alors de quelques centaines de mT de façon à favoriser l'homogénéisation de la température. La durée de ce prérefroidissement est de l'ordre de 30 minutes.

On laisse la cellule se thermaliser et s'uniformiser en température (≈ 1 heure) avant de démarrer le flux d'azote gazeux : la régulation est réglée par un débit de gaz d'environ lg/s (5 l d'azote liquide/heure) et pour une température d'entrée de gaz inférieure de 5° K à la température désirée. En 30 minutes environ la stabilisation de température est obtenue et les quatres sondes de la cellule présentent une différence de température inférieure à 1° K.

L'évolution de la température, au cours d'une expérience de mesure de largeur de raie pour un gaz donné, reste inférieure à 1° K (durée de l'expérience 30 minutes) et l'incertitude sur la mesure de température est fixée volontairement à 2° K (évolution de température + différence entre les sondes).

Les faibles pertes thermiques de l'ensemble permettent, après une journée de manipulation à 140 ° K, de retrouver la cellule le lendemain matin, aux alentours de 250° K et prête pour une nouvelle série de mesures à une température plus haute. Ceci permet d'éviter un prérefroidissement et de limiter la consommation d'azote liquide.



II - 4 DESCRIPTION GENERALE DU SPECTROMETRE

La nouvelle cellule Stark refroidie ayant été décrite, on traite maintenant le reste du montage ; on insiste plus particulièrement sur les améliorations apportées, surtout au niveau du système analogique et digital de traitement des signaux et du système de traitement informatique.

Dans les expériences de nutation interrompue, le gaz est irradié continuement par le rayonnement cohérent issu de la source ; la résonnance entre le gaz et le champs électromagnétique est commutée en utilisant un déplacement de la fréquence d'absorption par application d'un champ Stark. On observe alors, sur le détecteur de bout de cellule, les signaux transitoires qui sont traités par un système à microprocesseur. Un microordinateur permet le traitement informatique et l'obtention des résultats.

II - 4-1 SOURCES MICROONDES

L'analyse en temps résolu des signaux transitoires d'absorption nécessite l'emploi de source de grande pureté spectrale, afin d'éviter que le signal transitoire ne soit complètement brouillé par des fluctuations rapides de la fréquence.

Dans les expériences sur HCN, on a travaillé autour de 86 GHz dans un domaine de fréquence pour laquelle nous ne disposions pas de klystron. Nous avons donc été amené à utiliser une source solide réalisée à partir d'une diode Gunn synchronisée par injection d'une fréquence moitié.

L'utilisation de diode Gunn en mode harmonique à la fréquence 2 fo (fo : fréquence fondamentale) a été décrite par BARTH (1981) pour le type de cavité ("Cavity Cap") que nous avons employé. La synchronisation de la diode s'effectue par injection de la fréquence fo donnée par un klystron reflex stabilisé en phase et introduite par un coupleur en sortie de diode. Le guide d'onde de sortie dans la bande 75-110 GHz est sous coupure pour la fréquence fo, mais il est suffisamment court pour permettre l'injection de quelques microwatt sur la diode et sa stabilisation (Fig II-18).

La pureté spectrale d'un oscillateur Gunn synchronisé par l'injection d'un signal à la fréquence sous harmonique a été étudiée par FRISCOURT (1982). On



constate que le bruit de modulation de fréquence est très proche du bruit de modulation de fréquence théorique que l'on peut déduire des caractéristiques de la source primaire utilisée pour la stabilisation. L'utilisation d'un klystron comme source primaire permet de retrouver la pureté spectrale d'un klystron pour la fréquence de diode. On a évalué le bruit de fréquence en utilisant un résonnateur comme discriminateur de fréquence (DEVE - 1983) ; on a obtenu une largeur de raie d'environ 1 kHz qui conduit à une durée de cohérence de la source supérieure à **80** microsecondes et bien plus importante que la période de Rabi ($\simeq 2 \mu s$), condition suffisante dans nos expériences puisque l'on mesure uniquement l'évolution des populations par l'intermédiaire de "pulse $\frac{\pi}{2}$ ".

La puissance obtenue bien que modérée est suffisante pour saturer la transition de HCN (3 à 4 mW à 86 GHz). Il est apparu indispensable d'utiliser un unidirecteur pour éviter les perturbations de la source dues aux signaux transitoires de la cellule qui rendent les mesures non reproductibles.

Dans les expériences sur CH₃CN à 91 GHz, on a utilisé un klystron VARIAN VAB stabilisé en phase. La puissance très importante délivrée par ce type de source nécessite l'utilisation supplémentaire d'un atténuateur pour limiter la saturation et contrôler le temps de montée du signal de nutation.

II - 4-2 MODULATION ET DETECTION

Les signaux transitoires sont obtenus grâce au générateur Stark qui fournit une tension aux plateaux et permet de mettre brusquement la fréquence d'absorption des molécules hors résonnance ; les signaux issus du détecteur, sont amplifiés avant d'être envoyés dans un échantillonneur moyenneur (BOXCAR - INTEGRATOR PAR 160).

II - 4-2-1 Le générateur Stark

On disposait, au laboratoire, d'un générateur d'impulsion pouvant atteindre 1500 Volt en 100 ns et pouvant délivrer 2 impulsions de même amplitude mais de durée et d'espacement réglables analogiquement. Il a été modifié pour donner des impulsions de même amplitude commandées par une séquence TTLexterne (horloge : § II -4-3-1). On a également employé, dans le cas de CH₃CN, un générateur Stark 0 - 77 Volts pouvant monter en 30 ns et être commandé par une séquence TTL externe qui était déjà disponible au laboratoire.



II - 4-2-2 Le détecteur

Le détecteur utilisé est une diode Schottky (HUGHES - 44865 H-500) à faible résistance interne et faible capacité qui se traduit par un temps de réponse extremement court, largement suffisant pour des mesures transitoires et pour la bande de détection de l'amplificateur utilisé.

II - 4-2-3 L'amplificateur

Le signal détecté par la diode Schottky passe par un préamplificateur A.D.E. bas bruit (Réf. PA O1 3010), de gain 27 dB et de largeur de bande 1 kHz -170 MHz, puis par un amplificateur de gain variable 40 - 60 dB de largeur de bande 150 Hz - 110 MHz.

II - 4-3 AUTOMATISATION DE LA SEQUENCE DE MESURE

Au cours des expériences, on cherche à enregistrer l'évolution de l'amplitude maximale du signal de nutation pure et de nutation interrompue ainsi que l'évolution de l'amplitude du signal d'absorption en régime stationnaire ((§ I-3-2-2) soit en faisant varier le temps de latence T, soit en faisant évoluer la pression de gaz tampon (§ I-2-2). La séquence Stark choisie permet donc d'obtenir successivement ces trois signaux (Fig II-19 a) qui après détection, sont envoyés dans un échantillonneur moyenneur (BOXCAR INTEGR TOR) avant d'être accumulés dans un moyenneur numérique qui, associé à une horloge, permet l'automatisme des mesures (Fig II-17).

II - 4-3-1 L'horloge

L'horloge déjà disponible au laboratoire, fournit 1, 2 ou 3 impulsions TTL de durée réglable entre 0 et 100 μ s par pas de 100 n s : durée du cycle d'horloge de 400 μ s, soit une fréquence de récurrence f de 2,5 kHz (elle peut fonctionner deux fois plus vite avec une fréquence de récurrence de 5 kHz). Elle dispose d'une sortie à la fréquence f (Q), d'une sortie complémentaire à la première (\overline{Q}) et d'une sortie à la fréquence double (2f). Elle a été modifiée : une des impulsions a sa durée qui peut être commandée par un signal extérieur (microprocesseur), elle dispose d'une sortie TTL à la fréquence f décalée d'un quart de période (Q + $\frac{\pi}{2}$) et d'une entrée TTL (Qy) dont le changement d'état transforme la sortie (2f) en sa complémentaire ($\overline{2f}$) et (Q + $\frac{\pi}{2}$) en (\overline{Q}).

Tout le système de prise d'information est commandé par l'horloge qui, d'une part, fournit la séquence Stark au générateur (Fig II-19 a), on obtient alors le signal transitoire sur le détecteur (Fig II-19 b), et d'autre part, fournit au boxcar un signal de déclenchement (2f) ou ($\overline{2f}$) pour la prise d'échantillon (Fig II-19 c d) et un signal (Q + $\frac{\pi}{2}$) ou (\overline{Q}) pour l'accumulation au microprocesseur (Fig II-19 e). La prise d'information et l'accumulation sont synchronisés par (2f) et (Q + $\frac{\pi}{2}$) ou par ($\overline{2f}$) et (\overline{Q}) selon l'état de l'entrée (Qy). En modifiant Qy par l'intermédiaire du microprocesseur, on enregistre le signal de nutation interrompue S(I), de nutation pure So et d'absorption en régime stationnaire As et As' ; on peut alors déterminer la courbe expérimentale intéressante (§ I-3-2-2) : C (I) par la formule :

$$C(I) = \frac{(So - As) - (S(I) - As')}{So - As}$$
(II-16)

où I est le numéro de canal du microprocesseur relié au paramètre expérimental que l'on fait évoluer (Temps de latence ou pression de gaz tampon).

II - 4-3-2 Le microprocesseur

Le microprocesseur accumule les enregistrements dans deux mémoires différentes (1022 canaux ou adresses) selon qu'il s'agit d'un front montant ou descendant de la séquence de déclenchement (Fig II-19 e). Pour chacun des canaux, une mesure est définie par 256 accumulations dans chacune des deux mémoires, le résultat étant donné sur 16 bits. Initialement, le microprocesseur effectuait toutes ces mesures selon le mode A (fig II-19) ; il a été modifié, il dispose d'une sortie TTL qui change d'état après chaque mesure. Lorsque cette sortie est relié à l'entrée (Qy) de l'horloge, il effectue alternativement 1 mesure selon le mode A et 1 mesure selon le mode B (Fig II-19) ce qui permet alors d'exploiter la formule II-16.

Le microprocesseur a 2 fonctionnements différents selon qu'il s'agit d'expérience avec variation du temps de latence ou d'expérience avec variation de la pression de gaz tampon :

i) expériences avec variation du temps de latence :

le microprocesseur commande un front de l'horloge par pas de 100 ns sur un intervalle de 99,9 μ s, à chaque adresse de 1 à 999 correspond un temps de latence différent. La

valeur initiale du temps de latence est directement réglé sur l'horloge ; on donne au microprocesseur les valeurs initiale et finale ainsi que le pas d'échantillonnage. Enfin, on peut choisir de recommencer le cycle plusieurs fois pour améliorer le rapport signal sur bruit.

ii) expériences avec variation de la pression de gaz tampon :

le microprocesseur est relié à la jauge de pression qui fournit une tension entre 0 et 1 Volt, fonction linéaire de la pression pour le calibre choisi à laquelle on fait correspondre des adresses de 1 à 1000. On peut indiquer au microprocesseur le nombre de mesures à effectuer pour chaque valeur de pression ; après avoir fait cet ensemble de mesures, il accumule l'ensemble des mesures suivantes dans le canal correspondant à la nouvelle valeur de pression dans la cellule.

Pour HCN, la mesure prend entre 20 s et 1 minute, suivant le type d'expérience et le nombre de cycles de mesures. Le rapport signal sur bruit, de l'ordre de 5 pour le signal de nutation vu à l'oscilloscope, est supérieur à 100 après moyennage par le microprocesseur.

II - 4-3-3 Le Boxcar

L'échantillonage par l'échantillonneur monocanal s'effectue à la fréquence 2f, ce qui permet de prendre successivement un signal de nutation et un signal d'absorption en régime stationnaire (Fig II-19 d). Il est possible de décaler la porte utilisée (largeur de 100 ns) de façon à se placer au maximum des signaux de nutation. L'intérêt de prendre deux informations est de pouvoir en faire ultérieurement la différence et de supprimer ainsi toute dérive possible du zéro de l'amplificateur.

Il faut noter, d'autre part, que la prise d'information par le boxcar se fait par l'intermédiaire d'un système à double porte : la tension de sortie s'établit avec une constante de temps effective de $\simeq 10 \,\mu$ s durant la durée d'ouverture de la seconde porte limitée dans notre cas à $30 \,\mu$ s ("Stretch time"). De cette façon, la variation d'amplitude du signal de sortie ne reflète pas exactement la variation d'amplitude du signal d'entrée. Toutefois, on montre facilement que, si le boxcar se comporte comme un circuit RC, la relation II-16 devient :

$$C(I) = \frac{(S_0 - A_s) - (S(I) - A_{s'})}{S_0 - A_s} = \frac{(\overline{S_0} - \overline{A_s}) - (S(I) - \overline{A_{s'}})}{\overline{S_0} - \overline{A_s}} (II-17)$$

où les quantités soulignées représentent les signaux de sortie du boxcar, As' correspond au signal d'absorption stationnaire en mode A et As en mode B (Fig II-19). En effectuant ces différences, les temps de relaxation mesurés ne sont donc pas affectés par la constante de temps finie du boxcar.

II - 4-4 TRAITEMENT INFORMATIQUE

L'expérience enregistrée sur le microprocesseur peutêtre transmise à l'ordinateur (HP 86 B) pour être mémorisée sur disquette ou directement traitée. Au cours des manipulations, on a généralement effectué l'enregistrement direct qui permet de multiplier les expériences en un temps suffisamment court pour que la cellule reste stable en température (enregistrement sur disquette $\simeq 2$ minutes). Il faut dissocier le traitement des enregistrements de celui des résultats qui en découlent.

II - 4-4-1 Traitement des enregistrements

Les enregistrements permettent de calculer la courbe expérimentale C (I) (éq II-17) qui est ajustée sur une courbe théorique exponentielle à laquelle on a rajouté une possibilité de ligne de base et de pente de ligne de base :

courbe théorique : $F(I) = P_1 \exp(-P_2 I) + P_3 + P_4 I$ (II-18)

où P_1 , P_2 , P_3 et P_4 représentent les paramètres à ajuster. La méthode des moindres carrés (ZEELEN - 1962) permet d'obtenir les paramètres ainsi qu'une estimation de leurs précisions et un coefficient de corrélation entre les paramètres qui permet d'analyser la signification numérique du quatrième paramètre relatif à la pente de la ligne de base. Pour certaines expériences où il n'apparait que quelques constantes d'amortissement de l'exponentielle et où la ligne de base n'est pas visible, le quatrième paramètre doit être supprimé car il présente une corrélation trop importante avec le second paramètre relatif à la relaxation. Pour des expériences où la ligne de base est parfaitement définie, on ne peut pas distinguer de pente de ligne de base et la courbe expérimentale est en parfait accord avec la courbe théorique (eq I-19). Ces constatations ont conduit finalement à ne considérer que les trois premiers paramètres quels que soient les résultats expérimentaux.

Le programme réalisé permet de traiter de nuit, l'ensemble des expériences de la journée : pour une expérience de variation du temps de latence, il donne l'élar-

gissement collisionnel pour la pression de gaz étudiée et pour des expériences de variation de la pression de gaz tampon, il donne directement le coefficient d'élargissement collisionnel dû à ce gaz tampon. Les paramètres expérimentaux, les étapes de calcul et l'ajustement final des courbes théorique et expérimentales sont imprimés ; les paramètres physiques et le résultat du moindres carrés sont enregistrés sur disquette pour un traitement ultérieur.

II - 4-4-2 Traitement des résultats expérimentaux

a) traitement des résultats obtenus par variation du temps de latence

On obtient, dans ces expériences, l'élargissement collisionnel pour une valeur donnée de la pression totale dans la cellule. La courbe donnant l'élargissement en fonction de la pression peut être ajustée sur une droite pour donner le coefficient d'élargissement. Pour cela, on a réalisé un programme de moindres carrés sur une droite ; il permet de pondérer les mesures pour donner plus d'importance aux mesures les plus précises. Il permet également de faire les corrections de transpiration thermique sur les valeurs de pression (§ II-2-3-2). Le résultat et les pagnètres physiques sont enregistrés sur disquette pour le traitement final.

b) dépendance en température

L'ensemble des résultats se présente sous la forme de coefficient d'élargissement collisionnel pour différentes températures. Ils sont ajustés sur une courbe empirique (éq III-4) de la forme :

$$C_{\mathbf{W}}(T) = C_{\mathbf{W}}(T_0) \left(\frac{T}{T_0}\right)^{-n}$$

с _w (т)	:	coefficient d'élargissement à la température T
С _W (То)	:	coefficient d'élargissement à la température To
То	:	température de référence
n -	:	coefficient de dépendance en température.

Le programme de moindres carrés réalisé ajuste les résultats avec deux paramètres C_W (To) et n ; la température de référence a été fixée à 300° K. Le programme qui traite les résultats enregistrés sur disquette peut tenir compte de la précision des résultats par un moindres carrés pondéré.


CHAPITRE III



III - ETUDES EXPERIMENTALES

Dans ce chapitre, on présente les mesures de relaxation collisionnelle obtenues dans la nouvelle cellule Stark refroidie (§ II) par la méthode de nutation interrompue (§ I). On commence par donner, en première partie, quelques caractéristiques chimiques et microondes des corps étudiés avant de présenter, en seconde partie, le fonctionnement du spectromètre et les premières mesures réalisées qui ont montré une bonne concordance des résultats entre les deux méthodes utilisées (§ I-2-2) et par comparaison avec des résultats précédemment obtenus. La troisième partie reprend l'ensemble des résultats pour différentes températures et permet de déterminer la dépendance en température des coefficients d'élargissement collisionnel ; les résultats expérimentaux sont comparés à d'autres résultats trouvés dans la littérature.

L'étude a porté sur la transition $J: \mathbf{0} - 1$ de HC¹⁵N élargie par différents gaz tampon, et on a également pu vérifier la faisabilité des expériences de nutation interrompue pour la transition J: 4 - 5, K = 3 de CH₃CN qui présente des transitions dégénéréés en M (projection du moment cinétique) affectées d'une structure quadripolaire.

III - 1 QUELQUES CARACTERISTIQUES DES CORPS ETUDIES

III - 1-1 FABRICATION DES PRODUITS

a) acide cyanhydrique

L'acide cyanhydrique a été fabriqué dans notre laboratoire par J. LEGRAND selon une méthode décrite par LEGON et al (1980); il est possible également d'obtenir ce produit à l'office des rayonnements ionisants du C.E.A., mais avec des délais assez longs et pour un prix relativement important ($\simeq 0,2$ g de H¹²C¹⁵N pour 21.000 Frs). Le produit est obtenu par réaction du cyanure de potassium sur l'acide phosphorique en

présence de pentaoxyde de phosphore comme désséchant. L'isotope HC¹⁵N est obtenu en utilisant KC¹⁵N à la place du cyanure de potassium normal KC¹⁴N utilisé pour la fabrication de HC¹⁴N. La réaction est effectuée dans un dispositif en verre préalablement vidé par pompage primaire ; l'étanchéité est assurée par des joints Viton "O rings". L'acide phosphorique tombe sur le cyanure de potassium ; le gaz obtenu circule à travers le désséchant avant d'être piégé à froid dans un récipient en inox plongé dans l'azote liquide.

La pureté des produits fabriqués a été mesurée par chromatographie en phase gazeuse et par spectographie de masse, ce qui a permis d'estimer la composition du mélange :

HCN \simeq 81 % H₂O \simeq 12 % N₂ \simeq 6 % O₂ ≃ 1 %

La pureté est suffisante pour nos mesures d'élargissement par un gaz étranger mais ne permet pas une étude fiable de l'autoélargissement.

b) acétonitrile

Le méthylcyanide est disponible commercialement (O.S.I) pour un prix très faible (\simeq 120 Frs le litre) avec une excellente pureté (99,8 %) qui permet de réaliser également des mesures d'autoélargissement.

c) toxicités

Les produits utilisés sont toxiques. L'acide cyanhydrique est sous forme liquide dans les conditions ordinaires (T : 25° Celsius ; pression de vapeur : 760 Torr) ; les valeurs suivantes de concentration permettent de juger des différents niveaux de toxicités (Encyclopédie des gaz - Air Liquide) :

0,2 à 0,9 ppm : odeur d'amande amère décelable par l'odorat,
10 ppm : concentration maximale admissible recommandée dans les atmosphères des locaux industriels, permettant des expositions de 8 heures par jour, 5 jours par semaine, sans effet décelable.

135 ppm : mort après 30 minutes d'exposition.

On remarque, sans l'avoir pourtant vérifié, que la présence dans l'atmosphère devrait se déceler à l'odorat bien avant d'atteindre une dose dangereuse ; cependant, le produit est conditionné à basse pression et en quantité insuffisante pour polluer dangereusement la pièce de travail (\leq 40 mg).

L'acétonitrile est disponible sous forme liquide (T : 27° Celsius - pression de vapeur : 40 Torr) ; il est transvasé sous hotte dans un récipient en verre puis monté directement sur la cellule. Les impuretés gazeuses qui pourraient être introduites lors du transvasement sont éliminées en pompant sur le liquide quelques secondes.

L'acide cyanhydrique, le méthyl cyanide et les gaz tampons utilisés : H_2 , D_2 , N_2 , He, Ar (Air Liquide, pureté \geq 99 %) sont pompés et rejettés à l'extérieur du bâtiment. Les quantités utilisées sont trop faibles pour entrainer une pollution de l'atmosphère.

III - 1-2 PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES

i) pression de vapeur

La pression de vapeur que l'on peut introduite dans la cellule va limiter la gamme de température que l'on peut explorer, le signal de nutation interrompue étant directement proportionnel au nombre d'absorbeurs. Il existe une formulation théorique de la dépendance en température de la pression de vapeur Pv qui peut s'exprimer en première approximation par (REID et SHERWOOD – 1966) :

 $Pv = A.e^{-B/T}$ (III-1)

T = température en degré Kelvin

Dans le cas de HCN, il existe plusieurs références donnant approximativement les mêmes valeurs de pression de vapeur en fonction de la température (Handbook of Chemistry and Physics 54th et 59th - LANDOLT et BORNSTEIN (1960) - LELLOUCH (1984)). Pour les prévisions que nous voulions réaliser, on a choisi la courbe la plus défavorable (LELLOUCH - 1984)

$$Pv (en Torr) = 5.054 \ 10^9 e^{-4517/T}$$
(III-2)



En ce qui concerne CH_3CN , une courbe expérimentale-(Handbook of Chemistry and Physics 54th) en bon accord avec un tableau de résultats expérimentaux (Handbook of Chemistry and Physics 59th) a été utilisé :

$$Pv$$
 (en Torr) = 86,836 10⁶ e^{-4112/1} (III-3)

Les résultats sont représentés Fig III-1 pour les deux gaz étudiés ; on reporte également quelques points expérimentaux et une estimation de la pression de vapeur obtenus pour HCN à la plus basse température de mesure (Pv \simeq 0,01 mT (1) à 135° K).

ii) réactivité chimique

Les réactions chimiques pouvant apparaître entre les gaz utilisés et les différents matériaux composant la cellule ont fait l'objet d'une expérience préliminaire qui consiste à observer l'évolution du signal de nutation pendant plusieurs minutes avec une pression et un temps de latence constants ; on a pu ainsi vérifier qu'aux pressions de travail, aucune réaction chimique importante n'apparaissait entre le gaz absorbeur et les autres composants ; ceci aurait conduit à une disparition du nombre d'absorbeurs et donc du signal de nutation dont l'amplitude est restée sensiblement constante pendant plus de 5 minutes.

III - 1-3 PROPRIETES SPECTROSCOPIQUES

Les constantes spectroscopiques importantes qui sont utilisées pour nos expériences de nutation interrompue, sont présentées dans le tableau III-1 pour $HC^{15}N$ et $CH_3C^{14}N$.

L'acide cyanhydrique est une molécule linéaire présentant un important moment dipolaire et un effet Stark quadratique ; On étudie ici, la transition : J : 0 - 1, M = 0 dans l'état fondamental de vibration qui peut être assimilé à un système à 2 niveaux (§ I-3-3) :

> J : 0 - 1 $v = 86\ 055,05\ MHz$ $\Delta M = 0$

effet Stark $\Delta v_s = \alpha E^2$ $\alpha = 15 \text{ MHz/ (kV/cm)}^2$

TABLEAU III - 1

CONSTANTES SPECTROSCOPIQUES

	HC ¹⁵ N	CH3CN
A (GHz)	/	157,3 (3)
Bo (MHz)	43027,69 (1)	9198,899 (3)
-e ² q (MHz)	0 (1)	- 4,23 (3)
μ (Debye)	2,985 (2)	3,913 (4)

(1) MAKI - 1974 - (2) EBENSTEIN et MUENTER (1984) - (3) BOUCHER et al - 1980
(4) STEINER et GORDY - 1966

TABLEAU III - 2

FREQUENCES DE TRANSITIONS DE CH C N

 $J:4-5 \quad K=3 \quad \Delta M=0$

F'' - F'	Fréquence observée * MHz	Fréquence calculée * MHz	Coefficient d'absorption à 300° K 10 ⁻⁴ cm ⁻¹
5 - 4	91970,642	91970,656	7,4
4 - 4		91970,825	0,3
5 - 5		91971,154	0,3
6 - 5	91971,374	91971,309	9,1
4 - 5		91971,322	0,0
4 - 3	91971,374	91971,464	6,0

* BOUCHER et al - 1980



coefficient d'absorption à 300° K

$$\beta_{\infty} = 1,2 \ 10^{-2} \ \mathrm{cm}^{-1}$$

Le méthyl cyanide est une toupie sysmétrique et on considérera la transition J: 4 – 5 K = 3 ΔM = 0 dans l'état fondamental de vibration. CH₃ C¹⁴N présente une structure quadripolaire qui complique la description du spectre et de l'effet Stark. Le signal de nutation sur ce système a déjà été discuté (§ I-3-3) et on présente dans le tableau III-2 les différentes fréquences de transition : le spectre se limite essentiellement aux: 3 raies les plus intenses qui correspondent aux transitions F – F + 1.

L'effet Stark sur une toupie symétrique en présence de structure quadripolaire peut être obtenu à la limite des champs Stark faibles ou des champs Stark forts (TOWNES et SCHAWLOW - 1944) ; le passage en champ fort se fait pour un effet Stark supérieur à l'effet quadripolaire et qui correspond sur CH₃CN à un champ électrique E > 2 Volt/cm. Dans notre cas, on peut limiter le calcul au déplacement Stark en champ fort et on obtient pour $E \approx 70$ Volt/ cm un déplacement supérieur à 2 MHz sur l'ensemble des transitions (M \neq 0) sans être géné par d'autres transitions appartenant à d'autres valeurs de K et susceptibles de passer en résonnance avec le champ électromagnétique.

III - 1-4 LIMITE DE SENSIBILITE DU SPECTROMETRE

Le signal de nutation interrompue détecté doit rester suffisamment important pour obtenir un bon rapport signal sur bruit permettant une détermination précise du taux de relaxation collisionnel ; ce signal est directement proportionnel à la différence de population relative à la transition étudiée qui dépend de la température de travail et de la quantité de gaz introduite limitée par la pression de vapeur . Les expériences sur HCN à température ambiante ont montré qu'une pression de 0,1 mT de gaz absorbeur correspondait à une différence de population Δ No ($\simeq 3 \, 10^8$ molécules/cm³) suffisante pour obtenir un signal correct. On peut alors estimer la température la plus basse que l'on peut atteindre en exprimant la différence de population Δ N obtenue à la pression de vapeur Pv en fonction de la température. Dans le cas de HCN, et en négligeant les fonctions de partition électronique et vibrationnelle, la différence de population à la température T et à la pression P s'écrit :

$$\Delta N = \frac{P}{kT} \frac{hBo}{kT} (1 - e^{-2 hBo/kT}) \sim \frac{P}{T^3}$$
(III-4)



La figure III-2 représente la valeur de Δ N à la pression de vapeur Pv en fonction de la température (en utilisant l'éq III-2 pour la pression de vapeur); en pointillé est indiquée la valeur limite correspondant à Δ No qui permet d'estimer la température la plus basse que l'on peut envisager dans le spectromètre : dans le cas de HCN, il semble que l'on puisse descendre jusqu'à une température d'environ 130° Kelvin, soit un gain d'une soixantaine de degrés sur les mesures habituelles en fréquence résolu (NERF - 1975) qui nécessitent des quantités plus importantes de gaz absorbeur (la température la plus basse effectivement atteinte est de 135° Kelvin). On constate (Fig III-2) la chute très forte de la différence de population au voisinage de la limite de sensibilité qui empêche une détermination précise de cette limite.

Le cas de CH₃CN est rendu plus difficile par l'existence de transitions multiples ayant des moments dipolaires différents ; une simulation numérique comparant le signal de nutation sur CH₃CN (§ I-3-3) et sur HCN (T : 300° K $p \approx 0,1$ mT) a permis d'estimer à O,5 mT la pression partielle nécessaire de CH₃CN à température ambiante. Un calcul analogue au calcul précédent a permis d'estimer la température limite de travail à 140° Kelvin pour l'élargissement par un gaz tampon.

III - 2 FONCTIONNEMENT DU SPECTROMETRE

On présente les deux méthodes possibles de mesure (§ I-2-2) d'élargissement de HC¹⁵N par des gaz tampons ; les résultats sont comparés entre eux et avec ceux précédemment obtenus dans une cellule différente (DEROZIER - 1984). L'excellente concordance des résultats montre le bon fonctionnement du spectromètre à température ambiante et précise la méthode à employer à basse température.

III - 2-1 METHODE DE VARIATION DU TEMPS DE LATENCE

Pour une pression partielle de gaz absorbeur constante et pour différentes pressions de gaz tampon, on enregistre l'évolution du signal de nutation pure, de nutation interrompue et d'absorption en régime stationnaire en fonction du temps de latence (§ I-2-2). On en déduit le temps de relaxation en ajustant le signal expérimental sur une exponentielle : la Figure III-3 présente une expérience de mesure de l'élargissement de HCN par l'azote pour la plus basse température que l'on pût atteindre dans ce cas (T = 137° K). On renouvelle l'expérience pour différentes pressions partielles de gaz tampon et on ajuste les résultats sur une droite (Fig III-4) : la pente de la droite donne







le coefficient d'élargissement cherché C_{W}^{HCN-N} (T). L'ordonnée à l'origine Δv_0 correspond à l'élargissement dû aux collisions sur les parois Δv_{par} plus l' autoélargissement du gaz absorbeur à la pression partielle P_{HCN} (0,01 mT) : P_{HCN} $C_{W}^{HCN-HCN}$ (T) (eq I-5). On peut obtenir une valeur approchée de Δv_0 en estimant $\Delta v_{par} = \frac{v_0}{2\pi\sqrt{\pi}b}$ (MADER - 1979) où vo est la vitesse la plus probable des molécules de HCN et b la plus petite dimension des plateaux Stark (b = 15 mm); on peut estimer également $C_{W}^{HCN-HCN}$ (T) à 56 kHz/mT en extrapolant des résultats de NERF (1975) et obtenir une valeur approchée de Δv_0 de 1,8 kHz en bon accord avec la valeur expérimentale de 1,84 $\stackrel{+}{=}$ 0,21 kHz.

Une mesure de temps de relaxation prend 2 à 3 minutes et une dizaine de valeurs suffit pour obtenir le coefficient d'élargissement collisionnel à la température donnée, soit environ 1/2 heure par gaz tampon étudié. On a constaté une grande reproductibilité des mesures qui permettent une dilution des gaz très importante (coefficient de dilution z 100) et restent très sensibles, même à basse température quand la pression du gaz absorbeur est de quelques centièmes de mTorr.

III - 2-2 METHODE DE VARIATION DE LA PRESSION DE GAZ TAMPON

Pour une quantité de gaz absorbeur fixée et un temps de latence constant, on enregistre l'évolution des différents signaux en fonction de la pression partielle de gaz tampon (II-4-3). En ajustant la courbe déduite des mesures par la formule II-17 sur une exponentielle, on obtient directement le coefficient d'élargissement dû au gaz tampon à la température considérée. La figure III-5 présente une expérience sur l'helium à température ambiante pour un temps de latence de 20 microsecondes ; d'autres expériences pour d'autres temps de latence montrent une très bonne reproductibilité des résultats (Fig III-6). En plus des avantagesse la méthode précédente, celle-ci est donc beaucoup plus rapide puisqu'une unique expérience (2 à 3 minutes) permet d'obtenir le coefficient d'élargissement collisionnel à la température fixée. De plus, la pression initiale de gaz actif n'a pas d'importance et il n'y a pas à faire une dizaine de mesures avec exactement la même pression de gaz absorbeur.

A basse température, les résultats obtenus par cette méthode ne sont plus reproductibles et peuvent être en désaccord avec ceux obtenus par la méthode de variation du temps de latence. Il semble que la non reproductibilité des mesures soit liée à la vitesse d'introduction du gaz ; ce qui ferait penser que l'homogénéisation du gaz s'effectue à un rythme trop lent face à la vitesse d'acquisition. En effet, on a pu re-



TABLEAU III - 3

ELARGISSEMENT DE LA TRANSITION J:0-1 DE HC¹⁵N A LA TEMPERATURE AMBIANTE

	NOUVELL Méthode de Variation du Temps de latence	EXPERIENCES EN E CELLULE Méthode de Variation de la Pression de gaz tampon	TEMPS RESOLU ' ANCIENNE Méthode de Variation du Temps de Latence	CELLULE (1) Méthode de Variation de la Pression du gaz tampon	EXPERIENCE EN FREQUENCE RESOLUE (2)
N ₂	6,98 (6)	6,92 (4)	7,01 (10)	7,16 (8)	6,58 (5)
H ₂	5,75 (7)		6,02 (5)		
D ₂	5,02 (5)			4,99 (7)	
He	1,92 (4)		2,09 (5)	2,04 (2)	2,01 (5)

(1) DEROZIER (1984)

(2) COLMONT (1985)

marquer en particulier que lorsque l'on introduit une quantité importante de gaz à basse température, il est nécessaire d'attendre quelques secondes pour que la pression lue sur la jauge se stabilise.

III - 2-3 DISCUSSION DES RESULTATS

Les résultats obtenus sur les différents gaz tampons à température ambiante, sont présentés dans le tableau III-3 pour les 2 méthodes de mesure décrites précédemment en utilisant, d'une part, la nouvelle cellule Stark réalisée et, d'autre part, une ancienne cellule qui a servi aux tests de la méthode de nutation interrompue (DEROZIER 1984) ; on présente également des résultats obtenus en "fréquence résolue" par une autre équipe du laboratoire (COLMONT - 1985). L'ensemble de ces résultats est en très bon accord quelle que soit la méthode employée et la cellule utilisée et montre la fiabilité de nos expériences.

A basse température, la méthode de variation de la pression de gaz tampon ne peut plus être employée du fait, sans doute, de l'imparfaite homogénéisation en température du gaz. Pour cette raison, toutes les mesures à basse température sont réalisées par la méthode de variation du temps de latence qui reste parfaitement reproductible : le gaz a le temps de se mettre en température avant le début de l'acquisition des signaux ..

III- 3 RESULTATS EXPERIMENTAUX

III - 3-1 RESULTATS SUR L'ACIDE CYANHYDRIQUE

III - 3-1-1 protocole expérimental

Les mesures d'autoélargissement n'ont pu être réalisées à cause de la pureté insuffisante du gaz absorbeur ; on a donc mesuré l'élargissement de $HC^{15}N$ par divers gaz étrangers : N_2 , H_2 , D_2 , Ar, He. Les mesures à une température donnée sont, en général, réalisées successivement sur les 5 gaz au cours de la même séance de travail (30 minutes par gaz) ; l'ordre de passage étant modifié pour chaque valeur de température. Il est possible d'effectuer deux séries de mesures par jour : en réalisant un refroidissement à très basse température ($= 140^{\circ}$ K) dans l'après-midi, on retrouve la cellule prête le lendemain matin, pour une nouvelle série à une température intermé-

TABLEAU III - 4

RESULTATS EXPERIMENTAUX SUR LA RELAXATION COLLISIONNELLE

DE LA TRANSITION J: O - I DE HC¹⁵N EN FONCTION DE

LA TEMPERATURE POUR DIVERS GAZ TAMPONS

А	7	C	Т	F
11	-	v		_

HYDROGENE

DEUTERIUM

Т (°К)	HWHM (kHz/mT)	Т (°К)	HWHM (kHz/mT)	Т (°К)	HWHM (kHz/mT)
137 (2)	11.81 (17)	140 (2)	9,20 (24)	136 (2)	7,52 (42)
142 (2)	11.37 (15)	144 (2)	9,22 (14)	144 (2)	7,71 (9)
149 (2)	11,51 (11)	152 (2)	9.07 (8)	151 (2)	7,31 (13)
160(2)	11.33 (16)	170 (2)	8.92 (10)	161 (2)	7,01 (8)
175(2)	10.65 (23)	175 (2)	8,46 (17)	174 (2)	6.89 (14)
190 (2)	10.24(12)	181 (2)	8.29 (11)	182 (2)	6,77 (15)
202 (2)	9.58 (9)	191 (2)	7,85 (9)	189 (2)	6,59 (15)
214(2)	8,99 (12)	197 (2)	7.95 (15)	196 (2)	6.54 (5)
259 (2)	7.92 (11)	221 (2)	7,20 (12)	222 (2)	6.24 (10)
275 (2)	7.63 (10)	254 (2)	6.58 (15)	253 (2)	5,71 (4)
293 (2)	7.00 (6)	267 (2)	6,12 (77)	267 (2)	5,43 (6)
	,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,	278 (2)	6.24 (9)	276 (2)	5.27 (12)
		295 (2)	5.66 (5)	295 (2)	5.03 (9)
		298 (1)	5.75 (6)	297 (1)	5.02(4)

ARGON

HELIUM

Т (°К)	H₩HM (kHz/mᢪ)	Т (°К)	HWHM (kHz/mT)
135 (2)	5,21 (16)	142 (2)	2,89 (6)
146 (2)	5,19 (6)	156 (2)	3,05 (2)
150 (2)	5,17 (7)	170 (2)	2,48 (5)
160 (2)	4,66 (7)	177 (2)	2,66 (6)
173 (2)	4,44 (5)	178 (2)	2,51 (5)
182 (2)	4,41 (7)	191 (2)	2,63 (6)
188 (Z)	4,29 (9)	191 (2)	2,77 (4)
189 (2)	4,33 (6)	197 (2)	2,64 (7)
196 (2)	4,47 (15)	217 (2)	2,50 (5)
220 (2)	3,88 (9)	223 (2)	2,15 (3)
223 (2)	3,82 (6)	254 (2)	2,33 (6)
252 (2)	3,73 (6)	267 (2)	2,04 (4)
268 (2)	3,39 (.5)	280 (2)	1,90 (4)
282 (2)	3,27 '(4)	293 (2)	1,92 (3)
293 (2)	3,26 (4)	298 (1)	1,92 (3)
298 (1)	3,12 (6)		



diaire (250-270° K). Cette technique permet un gain de temps pour la stabilisation de température et une économie d'azote liquide pour le refroidissement.

III - 3-1-2 présentation des résultats

L'ensemble des résultats est reporté dans le tableau III-4 respectivement pour les gaz tampons azote, hydrogène, deutérium, argon et hélium. Le tableau présente la température moyenne de travail avec une incertitude qui comprend la précision de mesure et l'évolution de température pendant l'expérience ; il donne l'élargissement du gaz absorbeur par le gaz tampon, obtenu par une méthode de moindres carrés ; l'incertitude indiquée correspond à une erreur standard.

La figure III-7 représente l'ensemble des résultats (échelle Logarithmique suivant les deux axes) ; il est également reporté pour comparaison les mesures de COLMONT (1985) dans le cas de l'azote et de NERF (1975) pour l'hydrogène, le deutérium et l'hélium.

Pour un gaz tampon donné, les mesures sont ajustées sur une courbe conforme à la loi empirique habituelle :

$$C^{a-b}_{\mathbf{W}}(T) = C^{a-b}_{\mathbf{W}}(T_0) \left(\frac{T}{T_0}\right)^{-n}$$
 (III-4)

Les paramètres expérimentaux C^{a-b}_W (To) et n sont déterminés par une méthode de moindres carrés (§ II-4-4-2) pour l'intervalle de température qui correspond à une évolution linéaire du logarithme du coefficient d'élargissement collisionnel en fonction du logarithme de la température. Les courbes pointillées de la figure III-7 représentent les résultats obtenus qui sont repris dans le tableau III-5 où on précise l'intervalle de température considéré (les incertitudes correspondent à une erreur standard).

III - 3-1-3 discussion des résultats

a) dépendance en température

L'évolution en température des coefficients d'élargissement collisionnel semble conforme à la loi empirique utilisée (éq III-4) et dans le cas de l'argon, on peut

TABLEAU III - 5

HC¹⁵N (J : 0 - 1) ELARGISSEMENT ET DEPENDANCE EN TEMPERATURE

 $C_{W}(T) = C_{W}(T_{o} = 300 \text{ K}) (T/T_{o})^{-n}$

Gaz Tampon	Gamme de Température	C _W (T _o) MHz/Torr	n
		6.97	.80
N ₂	150 - 300 K	± 0.07	± .03
	140 - 200 K ¹	5.68	.76
H ₂	160 - 300 K	+ 0.05	± .03
Π	135 - 200 K	5.3	.48
^D 2	135 - 200 K	± 0.2	± .05
Da	220 - 300 K	4.99	.76
-2		± 0.02	<u> </u>
А	135 - 300 K	3.17	.67
ŕ		+ 0.03	+ .03
н	140 - 300 K	1.90	.66
''e	170 - 200 K	± 0.05	± .07

L'incertitude correspond à une déviation standard.



FIG III-7

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les courbes en pointillées correspondent à l'ajustement sur une droite des resultats.



TABLEAU III - 6

RESULTATS DEJA PUBLIES CONCERNANT LA RELAXATION COLLISIONNELLE DE LA

Partenaires de collision	Température (° K)	MWHM (kHz/mT)	Référence
HC ¹⁴ N - HC ¹⁴ N	294	24 (2.5)	NERF (1975)
	195	38 (4)	11
$HC^{14}N - N_{2}$	Ambiante	6,54 +	VARGHESE ET HANSON (1984)
	Ambiante	6,87 (12)*	SMITH et al (1984)
$HC^{15}N - N_{2}$	295 (2)	6,58 (5)	COLMONT (1985)
2	267 (2)	7,31 (12)	"
	247 (2)	7,95 (12)	71
	234 (2)	8,42 (13)	11
$HC^{14}N - H_{2}$	294	5,0 (5)	NERF (1975)
4	195	7,3 (7)	11
$HC^{14}N - D_{2}$	294	4,5 (5)	"
2	195	6,3 (6)	11
$HC^{14}N - H_{2}$	294	1,9 (3)	11
2	195	2,6 (4)	· 11
$HC^{14}N - A_r$	Ambiante	3,23 +	VARGHESE ET HANSON
	Ambiante	3,02 *	THIBAULT et al (1963)

TRANSITION J: 0 - 1 DE HCN PAR DIVERS GAZ TAMPONS

* état excité de vibration bande v_3 * état excité de vibration bande v_1 (résultat extrapolé pour la J : O — 1)



.

remarquer un parfait accord dans toute la gamme de température explorée (Fig III-7). Cependant, pour l'azote, l'hydrogène et surtout le deuterium, on obtient une rupture de pente à basse température ; dans le cas du deuterium, la rupture de pente s'effectue à une température relativement plus élevée et on obtient à basse température une évolution également conforme à la loi empirique mais avec des paramètres C_{W}^{a-b} (To) et n différents. Le fait que la rupture de pente n'apparait pas sur les gaz rares et qu'elle s'effectue à des températures différentes pour les autres gaz tampons permet de penser qu'il ne s'agit pas d'une erreur due à la méthode expérimentale mais réellement d'un phénomène physique. Pour l'hydrogène et l'azote, la rupture de pente est proche de la limite de sensibilité du spectromètre pour le cas de HCN et il est impossible de donner une évolution correcte à plus basse température.

Cette rupture ne peut pas être imputée au phénomène de transpiration thermique ou à une mauvaise estimation de son importance : en effet, que l'on effectue ou non les corrections de pression (§ II-2-3-2), on obtient toujours une inflexion de la pente située approximativement dans la même zone de température.

b) comparaisons avec d'autres résultats

On présente l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus dans la littérature pour la transition J : O - l de HCN élargie par les divers gaz tamponsequi nous intéressent (Tab III-6) ; on donne également les résultats correspondant à des états excités de vibration de HCN puisqu'un travail récent de SMITH et al (1986) a montré que l'effet sur la largeur collisionnelle des raies de rotation-vibration (v : O - 5) semblait négligeable :

HCN - N2

Les résultats en fonction de la température de COLMONT (1985) dans l'état fondamental de HCN (reportés sur la Fig III-7) montrent un bon accord avec nos mesures ; les résultats obtenus en infrarouge à température ambiante sur des états excités de vibrations sont également très voisins.

$HCN - H_2 et HCN - D_2$

NERF (1975) a effectué des mesures à deux températures différentes (reportés sur la Fig III-7); ses résultats (Tab III-6) sont plus faibles que nos propres valeurs mais correspondent aux incertitudes près. D'autres mesures sur H₂ faites dans l'état de



vibration v_2 et pour des doublets 1 (MEHROTRA et al - 1985; CHARRON et al - 1980) ne permettent pas une comparaison, les transitions étudiées correspondant à des valeurs de J plus élevées que nous pourrons examiner dans le quatrième chapitre.

HCN - Ar

Il existe dans la littérature des mesures pour des transitions de rotationvibration dans la bande v_1 (VARGHESE et HANSON - 1984) et dans la bande v_3 (THIBAULT et at - 1963) qui présentent un bon accord pour la transition J : 0 - 1 de HCN considérée (Tab III-6). Il faut mentionner l'étude de CHANG et HANSON (1985) sur la raie P(10) de la bande v_1 de vibration qui fait apparaître une dépendance en température (n = 0,63 + 0,06) en très bon accord avec notre résultat (n = 0,67 + 0,03). Citons, pour finir, des mesures en double résonnance microonde sur les doublets l de la bande v_2 de vibration (COHEN et WILSON - 1973) pour des valeurs de J plus élevées que nous utiliserons ultérieurement pour confirmer la valeur obtenue dans ce travail (§IV - 3).

HCN - He

NERF (1975) a étudié l'élargissement de HC¹⁵N par l'hélium (J = 0 – 1) dans l'état fondamental de vibration (Tab III-6) ; on reporte les valeurs obtenues sur la Fig III-7 qui montrent un bon accord avec nos expériences. D'autres résultats en rotation vibration pour des doubles 1 et des J plus élevés (COHEN et WILSON – 1973 ; CHARRON et al – 1980 ; MEHROTRA et al – 1985) ne permettent pas une comparaison directe.

III - 3-2 RESULTATS SUR L'ACETONITRILE

III - 3-2-1 faisabilités des mesures

Le cas de la transition J : 4 - 5 de $CH_3C^{14}N$ ne correspond pas comme pour HC¹⁵N, à un système à deux niveaux (III-1-3) mais les résultats théoriques et des calculs numériques (§ I-3-3) montrent que la méthode de mesure devrait conduire également à une exponentielle dont le temps caractéristique d'amortissement correspond au temps de relaxation collisionnelle. On a testé expérimentalement la méthode dans le cas de l'autoélargissement de CH₃CN et dans le cas de l'élargissement induit par l'azote. Les courbes expérimentales obtenues sont bien exponentielles : la figure III- 8 présente une expérience d'élargissement de CH₃CN par N₂ à 186° K pour 4 mT



TABLEAU III- 7

RESULTATS EXPERIMENTAUX CONCERNANT LA RELAXATION COLLISIONNEL DE LA TRANSITION J: 4 – 5 K = 3 DE CH_3CN EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

CH ₃ CN - CH ₃ CN		CH	1 ₃ CN - N ₂
Т (°К)	HWHM (kHz/mT)	Т (°К)	HWHM (kHz/mT)
296 (1)	57,3 (6)	296 (1)	7,8 (4)
270 (2)	62,3 (20)	225 (2)	9,4 (4)
225 (2)	66,5 (13)	196 (2)	10,2 (2)
195 (2)	75,7 (16)	187 (2)	9,7 (2)
186 (2)	77,7 (35)	162 (2)	10,8 (2)

TABLEAU III - 8

COEFFICIENTS D'ELARGISSEMENT ET DE TEMPERATURE

 $CH_3CN (J: 4-5, K=3)$ $C_W(T) = C_W(T_o = 300^{\circ} K) \left(\frac{T}{T_o}\right)^{-n}$

Gaz Tampon	Gamme de Température	C _W (T _o) kHz/mT	n	
CH ₃ CN	180 - 300 K	56,9 (6)	0,63 (5)	BU
N ₂	160 - 300 K	7,9 (4)	0,51 (10)	



de gaz tampon ; après ajustement par moindres carrés, l'erreur résiduelle est, en effet, inférieure à 1 %.

III - 3-2-2 résultats expérimentaux

Le procédé expérimental est le même que celui décrit sur HCN ; on étudie successivement l'élargissement de CH_3CN par CH_3CN et par N_2 pour différentes températures par la méthode de variation du temps de latence (III-2-1) et on peut en déduire le coefficient d'élargissement collisionnel à 300° K $C^{a-b}_W(To)$ et le coefficient de dépendance en température n. L'ensemble des résultats est reporté dans le tableau III-7. La figure III-9 représente les mesures avec une échelle logarithmique suivant les deux axes, les courbes en pointillé correspondent aux courbes théoriques (éq III-4) déduites des paramètres $C^{a-b}_W(To)$ et n obtenus (Tab III-8).

Les résultats expérimentaux sont en bon accord avec la loi habituelle de dépendance en température et on peut conclure sur la faisabilité de la méthode de nutation interrompue dans le cas de CH₃CN, ce qui permet d'envisager des mesures pour d'autres gaz tampons ainsi que pour d'autres gaz absorbeurs du même type.



CHAPITRE IV



IV-ETUDES THEORIQUES

Les interactions que subit une molécule active en présence d'une molécule tampon, apportent des modifications dans son spectre : déplacement de la fréquence d'absorption, élargissement de la raie et variation de l'intensité. Un nombre important d'essais théoriques a été consacré au problème des élargissements des raies. Les plus anciens, en particulier le traitement par intégrales de Fourier développé initialement par LORENTZ (1906), LENZ (1933) et WEISSKOPF (1933), ont donné de bons résultats dans le domaine optique. ANDERSON (1949) a généralisé le traitement dans le domaine microonde et infrarouge ; cette théorie largement employée, a fait l'objet de nombreux travaux ; on peut noter en particulier le travail de mise au point de TSAO et CURNUTTE (1962), complété par les travaux de ROBERT et al (1969) concernant les potentiels intermoléculaires. Ces théories:qui considèrent une trajectoire rectiligne des partenaires d'interaction, ont été récemment modifiées par ROBERT et BONAMY (1979) pour tenir compte de la courbure des trajectoires lors des collisions à courte approche.

Le but du présent chapitre est d'essayer de calculer théoriquement les résultats expérimentaux qui ont été présentés, ce qui permettra alors de prévoir les largeurs de raie attendues ainsi que les coefficients de dépendance en température pour d'autres transitions intéressant la planétologie . On présente donc la théorie d'ANDER-SON, TSAO et CURNUTTE et le programme de calcul numérique utilisé pour la détermination des taux de relaxation collisionnelle. Cette théorie est, en effet, bien adaptée dans le cas du couple HCN - N₂ pour lequel l'interaction est forte, et on discutera ensuite sa validité pour les autres partenaires de collision envisagés. Pour finir, on donne l'application des calculs à certains couples de molécules pour comparaison avec les résultats expérimentaux et quelques calculs prévisionnels.

IV - + METHODE D'ANDERSON, TSAO ET CURNUTTE

IV - 1-1 LA THEORIE D'ANDERSON DES RAIES ELARGIES PAR PRESSION

La théorie d'ANDERSON (1949), dans sa forme la plus générale, décrit la largeur de raie à partir du taux, calculé en mécanique quantique, de changement de phase de la radiation moléculaire dû à l'interaction entre deux molécules. Elle inclut les deux cas limites : la situation où ni la molécule active, ni le partenaire de collision ne changent de nombre quantique relatif à leurs niveaux d'énergie non perturbés (cas adiabatique), et la situation où l'une des deux molécules au moins change d'état quantique (cas non adiabatique). Le cas non adiabatique inclut les possibilités de résonnance exacte (autoélargissement) ou de quasi résonnance. Cette théorie a été largement dis-cutée et développée par TSAO et CURNUTTE (1962) et présentée de façon simplifiée dans un article de revue de BIRNBAUM (1967). La présentation qui suit reprend ces travaux avec les mêmes simplifications introduites pour rendre possible le calcul des largeurs de raie.

IV - 1-1-1 - Principe du calcul

Les approximations utilisées sont les suivantes :

- i) l'approximation d'impact : la durée de la collision est petite comparée à l'intervalle de temps qui sépare deux collisions et les collisions sont uniquement binaires ; ainsi, l'élargissement collisionnel est proportionnel à la pression de gaz. Si les collisions sont de courtes durées devant le temps moyen entre deux collisions, on peut négliger l'influence très complexe de ce qui se passe durant la collision (l'absorption induite par pression est ainsi exclue dans l'approximation d'impact). Ceci est d'autant plus vrai que les densités sont faibles et que les collisions binaires sont prépondérantes. On en déduit que dans le cadre de cette approximation, la forme de la raie est une Lorentzienne (BIRNBAUM 1967).
- ii) le mouvement des molécules n'est pas traité en mécanique quantique mais est décrit par une trajectoireclassique. Tant que la distance d'interaction des forces intermoléculaires est beaucoup plus importante que la dimension du paquet d'ondes associé au mouvement de la molécule (Longueur d'onde de De Broglie), celuici peut être considéré comme ponctuel sans commettre d'erreurs importantes.

- iii) la trajectoire est décrite par un mouvement rectiligne à vitesse constante. Dans les collisions à faibles paramètres d'impact, l'approximation n'est pas réaliste mais les erreurs introduites sont négligeables quand l'intéraction est forte et a complètement interrompu la radiation. Cette approximation néglige également le rôle des collisions avec changement de vitesse; ce qui est justifié dans la mesure où les énergies cinétiques restent très grandes devant la modification d'énergie de rotation des partenaires de collisions.
- iiii) Les raies spectrales sont bien résoluess; ce qui est le cas des études expérimentales présentées ici. Ceci rend la théorie difficilement applicable aux raies spectrales qui se recouvrent et qui sont couplées par les collisions.

Sur la base de ces approximations, ANDERSON (1949) a montré que l'on obtenait une forme de raie Lorentzienne où la demi largeur à mi hauteur Δv et le déplacement en fréquence Δv s sont donnés par :

 $2 \pi \Delta v = N_1 v_{11} \sigma_{11}^{\prime} + N_2 v_{12} \sigma_{12}^{\prime}$ (IV-1) $2 \pi \Delta v_s = N_1 v_{11} \sigma_{11}^{\prime} + N_2 v_{12} \sigma_{12}^{\prime}$

 σ_{ij} et σ_{ij} sont, respectivement, la partie réelle et imaginaire de la section efficace de collision ; les indices 1 et 2 font référence, respectivement, aux molécules actives et perturbatrices ; N_i est la densité des molécules et v_{ij} représente leur vitesse relative. Une simplification des calculs est obtenue en considérant uniquement la vitesse la plus probable.:Les mesures faites en microonde ont montré qu'à la limite des basses pressions et au voisinage de la résonnance, l'élargissement homogène de la raie est correctement représenté par une Lorentzienne et que Δv est proportionnel à la pression (TOWNES et SCHAWLOW - 1944).

La section efficace de collision est calculée à partir des équations :

$$\sigma = \sum_{J_2}^{\infty} \rho_{J_2} \sigma_{J_2} \qquad (IV-2)$$

$$\sigma_{J_2} = \int_0^{\infty} 2\pi b \ db \ S^{J_2} (b) \qquad (IV-3)$$

où σ_{J_2} est la section efficace partielle de collision associée au niveau J_2 de la molécule perturbatrice, ρ_{J_2} est la densité de molécule dans l'état J_2 , b est le point

de plus courte approche de la trajectoire rectiligne décrite à vitesse constante (paramètre d'impact) et S^{J2} (b) une fonction obtenue à partir du hamiltonien total du système qui caractérise l'efficacité d'une collision pour perturber la radiation moléculaire.

IV - 1-1-2 - Calcul de la fonction d'interruption

En considérant H_1 et H_2 , les hamiltoniens non perturbés respectivement, de la molécule active et de la molécule perturbatrice, qui ne contiennent que les coordonnées internes des molécules, on peut écrire l'opérateur d'évolution ($U_o(t)$ du système $H_1 + H_2$. Cet opérateur permet d'écrire l'hamiltonien associé au potentiel intermoléculaire Hc (t) dans le point de vue d'interaction :

$$U_{0}(t) = \exp \left[-\frac{i}{\pi} (H_{1} + H_{2}) t\right]$$

$$H'_{C}(t) = U_{0}^{-1}(t), H_{C}(t), U_{0}(t)$$
(IV-4)

L'évolution du hamiltonien total $H_1 + H_2 + H_c$ peut alors s'écrire à l'aide de l'opérateur **U**(t) que l'on met sous la forme :

$$U(t) = Uo(t). T(t, b)$$
 (IV-5)

où T (t, b) est l'opérateur de collision dont l'équation d'évolution est donnée par :

$$i\pi T = H'c (t). T$$
 (IV-6)

on démontre alors (TSAO et CURNUTTE - 1962) que $S^{\mathbf{J_2}}(b)$ peut se mettre sous la forme :

$$S^{J2}(b) = 1 - \sum_{d} \sum_{J'_{2}} \frac{C(J_{f}, 1, J_{i};M_{f},M,M_{i}). C (J_{f},1,J_{i}; M'_{f}, M,M'_{i})}{(2 J_{i} + 1) (2 J_{2} + 1)} x$$

$$< J_{f},M_{f},J_{2},M_{2} | T^{-1}(b)| J_{f},M'_{f},J'_{2}, M'_{2} > < J_{i},M_{i},J'_{2},M'_{2}| T(b)| J_{i},M_{i},J_{2},M_{2} >$$
Les états initial et final de la molécule active sont désignés par l'indice i et f ; l'état initial de la molécule perturbatrice est indicée par 2. Les états qui interagissent avec les étatssinitiaux par l'intermédiaire du potentiel intermoléculaire sont surmontés d'un prime et C () est un coefficient de Clebsch-Gordan. d signifie tous les nombres quantiques associés à une dégénérescence : Mi, Mi', Mf, Mf, Mf, Mg', M2, M2', M.

Le calcul de S^{J_2} (b) s'obtient en effectuant un développement de T (b), T⁻¹(b) au second ordre et en introduisant l'opérateur P défini par :

$$P = \frac{1}{n} \int_{-\infty}^{\infty} H'_{C}(t) dt \qquad (IV-8)$$

Les limites d'integration sont étendues à $\stackrel{+}{-} \infty$ puisque l'interaction due à la collision disparait rapidement lorsque la distance séparant les 2 molécules augmente. En substituant ce résultat dans l'équation IV-7, on obtient pour S^J₂ (b) les termes d'ordre zéro : S^J₀ (b), d'ordre 1 : S^J₁ (b) et d'ordre 2 : S^J₂ (b).

Le terme d'ordre zéro est nul puisque à l'ordre zéro il n'y a pas d'interaction, et le terme d'ordre 1, imaginaire pur, contribue au déplacement en fréquence mais pas à l'élargissement collisionnel. Le terme d'ordre 2 qui est réel, est le seul à contribuer à la largeur de raie. Il s'écrit :

$$S_{2}^{J_{2}}(b) = S_{2}^{J_{2}}(b)_{outer i} + S_{2}^{J_{2}}(b)_{outer f} + S_{2}^{J_{2}}(b)_{middle}$$

$$S_{2}^{J_{2}}(b)_{outer i} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{M_{i}, M_{2} \\ M_{i}', M_{2}' \\ J_{2}'}} \sum_{\substack{|\langle J_{i}', M_{i}', J_{2}', M_{2}' | P | J_{i}, M_{i}, J_{2}, M_{2} \rangle^{2}}{(2 J_{i} + 1)(2J_{2} + 1)}$$
(IV-9)

 $S_2^{J_2}(b)$ outer f : défini de la même façon que $S_2^{J_2}(b)_{outeri}$ en changeant tous les indices i par f.

$$S_2^{J_2}$$
 (b) = $-\sum_d \sum_{J'_2} \frac{C(J_f, 1, J_i; M_f, M, M_i).C(J_f, 1, J_i; M_f; M, M_i')}{(2 J_i + 1)(2 J_2 + 1)}$

< $J_{f},M_{f},J_{2},M_{2} | P | J_{f},M_{f}',J_{2}', M_{2}' > < J_{i},M_{i}',J_{2}',M_{2}' | P | J_{i},M_{i},J_{2},M_{2} >$



En résumé, la fonction $S^{J_2}(b)$ peut être vue comme la probabilité pour que la collision avec une molécule perturbatrice dans un état rotationnel J_2 et passant à une distance b de la molécule active (hypothèse de la trajectoire classique rectiligne décrite à vitesse constante) interrompt la radiation moléculaire. La probabilité d'une collision avec un paramètre d'impact b est proportionnelle à 2π bdb et n'étant intéréssé que par la partie réelle de la fonction, il vient :

$$\sigma_{J_2} = \int_0^{+\infty} 2 \pi . b. S_2^{J_2} (b).db$$
 (IV-10)

De ce point de vue, la probabilité ne peut excéder l'unité et $|S^{J_2}(b)|$ est majorée par 1 ; ceci découle également de l'unitarité de l'opérateur de collision. $|S^{J_2}(bo)| = 1$ signifie alors que la collision avec un paramètre d'impact bo interrompt totalement le processus radiatif. En tenant compte de la forte réorganisation des états internes de la molécule active lorsque b est petit, les collisions ont alors la propriété d'interrompre complètement la radiation moléculaire : $S_2^{J_2}$ (b) est posée égal à l'unité pour b \leq bo, bo étant tel que $S_2^{J_2}$ (bo) = 1 (ANDERSON - 1949). Cette procédure est connue sous le nom de "cut-off" d'ANDERSON (Fig IV-1), on obtient :

$$\sigma J_2 = \pi b_0^2 + \int_{b_0}^{+\infty} 2 \pi b S_2^{J_2}(b) db$$
 (IV -11)

Le problème maintenant, est de calculer $S_2^{J_2}$ (b) connue sous le nom de fonction d'interruption ; ceci n'est possible que si le potentiel intermoléculaire est connu.

IV - 1-2 LE POTENTIEL INTERMOLECULAIRE

IV - 1-2-1 Expression du potentiel

Des études approfondies sur le potentiel intermoléculaire à longues distances ont donné lieu à de nombreux travaux (LONDON - 1937, MARGENAU - 1939, HIRSCHFELDER - 1964). Plus récemment, BUCKINGHAM (1967) a déterminé une expression générale de l'énergie d'interaction entre deux molécules à partir d'un développement de perturbation par rapport à l'énergie potentielle d'interaction coulombienne Hc dans l'hamiltonien total. Il a ainsi obtenu les différentes contributions à cette

TABLEAU IV-I



PARAMETRES DES POTENTIELS INTERMOLECULAIRES

Gaz	B (cm ⁻¹)	μ Debye	Θ Debye Å	α Å	Ŷ	Ui ev	σ _{lj} Å	€ /k °K
HCN	1,4352 (g)	2,985 (g)	3,1 (h)	2,59 (b)	0,257 (b)	13,8 (d)	3,630 (e)	569,1 (e)
N₂	2,01 (e)	0	-1,4 (a)	1,76 (b)	0,176 (b)	15,576 (d)	3,698 (b)	95,05 (b)
H ₂	60,84 (e)	0	0,662 (f)	0,790 (b)	0,093 (b)	15,427 (d)	2,928 (b)	37,00 (b)
D₂	30,45 (e)	0	0,649 (f)	0,7749 (b)	0,115 (b)	15,46 (d)	2,928 (b)	37,00 (Б)
He		0	0	0,2 (b)	0	24,481 (d)	2,556 (b)	10,22 (b)
Ar		0	0	1,63 (b)	0	15,755 (d)	3,405 (b)	119,8 (b)

excepté pour HCN dont on ne connait pas les valeurs de A_{\parallel} et A_{\perp} , dans tous les autres cas on a : A_{\parallel} = A_{\perp} = 0

a) MULDER et al (1980

b) HIRSCHFELDER et al (1954)

d) CRC Handbook of chemistry and Physics, ed by R.C. WEAST, CRC Pcess (1978)

(e) HERZBERG (1963)

(f) STOGRYN et STOGRYN (1966)

(g) MAKI (1974)

(h) HARTFORD et al (1973)

énergie en fonction des moments permanents, des polarisabilités et des paramètres décrivant les distorsions des distributions locales des charges dans lessmolécules en présence. Ces différentes contributions ont été classées en trois types, selon la nature des fonctions d'onde décrivant l'état électronique des 2 molécules du couple qui apparaissent dans leur expression :

- si les 2 fonctions d'onde sont relatives à l'état fondamental, les interactions sont dites d'origine "électrostatique"
- ii) si une et une seule de ces fonctions correspond à un état excité, l'interaction est de nature "inductive"
- iii) lorsque les deux fonctions décrivent des états excités, il s'agit d'interaction de "dispersion".

Une présentation systématique appliquée à la théorie d'ANDERSON a été faite par ROBERT et al (1969). Pour le cas des collisions de HCN avec un gaz tampon constitué de molécules diatomiques homonucléaires ou d'atomes, nous avons retenu les interactions suivantess:

interaction d'origine électrostatique	:	dipole - quadripole quadripole - quadripole
interaction d'origine inductive	:	dipole - dipole induit quadripole - dipole induit

interaction d'origine dispersive

Il faut noter qu'il peut apparaitre des termes croisés entre ces différentes interactions dont il faut également tenir compte. Par exemple, dans le cas de HCN, il apparait des termes croisés entre les interactions d'origine inductive et dispersive. Les paramètres moléculaires qui permettent de décrire ces interactions sont reportés dans le tableau IV-I. A titre d'exemple, nous détaillons ici le cas de l'interaction dipole - quadripole qui est prépondérante pour les collisions HCN - N₂ qui correspond à un terme d'origine électrostatique que nous noterons $U_{\mu_1\theta_2}$ (TSAO et CURNUTTE 1962):



$$U_{\mu_1\theta_2} = \frac{3}{2} \frac{\mu_1\theta_2}{R^4} \left[- (\vec{R_0} \cdot \vec{e_1}) - 2(\vec{e_1} \cdot \vec{e_2}) \cdot (\vec{R_0} \cdot \vec{e_2}) + 5(\vec{R_0} \cdot \vec{e_1})(\vec{R_0} \cdot \vec{e_2}) \right]$$

où la notation vectorielle est donnée par la figure IV-2 avec $\vec{R}_0, \vec{e_1}, \vec{e_2}$ définis comme vecteur unitaire ; μ_1 est le dipole de la molécule 1 et θ_2 le quadripole de la molécule 2. La définition du moment quadripolaire θ retenue ici est celle de BUCKINGHAM (1967) qui diffère de celle de HIRSCHFELDER (1964) pour laquelle on a $\theta'=2\theta$.

Jusqu'ici, nous n'avons tenu compte que des interactions à longue distance ; à courte distance, il est nécessaire de tenir compte de forces répulsives résultant du recouvrement des fonctions d'ondes électroniques des deux molécules (potentiel d'échange). Ne connaissant qu'imparfaitement le détail du nuage électronique, l'hamiltonien résultant du potentiel d'échange ne peut s'écrire que sous une forme empirique, proposée initialement par ARTMAN (1954). Dans le cas qui nous intéresse, l'importance des interactions à longue distance due au dipole important de la molécule active (μ de HCN \approx 3 debye), nous permet de négliger le potentiel d'échange danssla suite de ce chapitre. Connaissant alors les différents termes du potentiel d'interaction, il nous est désormais possible de calculer la fonction d'interruption S^J2(b).

Il est nécessaire, tout d'abord, d'exprimer le potentiel d'interaction comme une somme d'harmoniques sphériques relatives à chacune des deux molécules :

$$H_{c} = \sum_{P} \sum_{k_{1},k_{2}}^{k_{1}k_{2}} \sum_{\lambda_{1}\lambda_{2}}^{k_{1}k_{2}} C_{P}(R,\psi) \gamma \frac{k_{1}}{\lambda_{1}} (\theta_{1},\varphi_{1}) \gamma \frac{k_{2}}{\lambda_{2}} (\theta_{2},\varphi_{2}) \quad (IV-12)$$

le symbole p représente le type d'interaction considéré ; $Y_{\lambda_1}^{k_1}$ et $Y_{\lambda_2}^{k_2}$ correspondent aux harmoniques sphériques dépendant uniquement des coordonnées internes des molécules (Fig IV-2). Le potentiel d'interaction dépend du temps uniquement par l'intermédiaire de Cp ; dans l'hypothèse de la trajectoire rectiligne décrite à vitesse constante v , il est possible d'exprimer la distance séparant les centres de masse des 2 molécules R, ainsi que l'angle Ψ (Fig IV-2)

$$R = \sqrt{b^{2} + v^{2}t^{2}}$$

sin $\psi = \frac{vt}{\sqrt{b^{2} + v^{2}t^{2}}}$ cos $\psi = \frac{b}{\sqrt{b^{2} + v^{2}t^{2}}}$ (IV-13)

IV - 1-2-2 Calcul de $S_2^{j_2}(b)$

L'intégration par rapport au temps qui intervient dans l'équation IV-8, se simplifie et permet d'obtenir les éléments de matrice de P (éq IV-9)

$$\langle J_{i}, M_{i}, J_{2}, M_{2} | \mathbf{P} | J_{i}', M_{i}', J_{2}', M_{2}' \rangle = \sum_{P} \sum_{k_{1}, k_{2}}^{k_{1}, k_{2}} a_{P}(k) \langle J_{i}, M_{i} | Y_{\lambda_{1}}^{k_{1}} | J_{i}', M_{i}' \rangle \times \frac{\lambda_{1}, \lambda_{2}}{\lambda_{1}} a_{P}(k) \langle J_{i}, M_{i} | Y_{\lambda_{1}}^{k_{1}} | J_{i}', M_{i}' \rangle \times \frac{\lambda_{1}, \lambda_{2}}{\lambda_{1}} a_{P}(k) \langle J_{i}, M_{i} | Y_{\lambda_{1}}^{k_{1}} | J_{i}', M_{i}' \rangle \times \frac{\lambda_{1}, \lambda_{2}}{\lambda_{2}} a_{P}(k) \langle J_{i}, M_{i} | Y_{\lambda_{1}}^{k_{1}} | J_{i}', M_{i}' \rangle \times \frac{\lambda_{1}, \lambda_{2}}{\lambda_{1}} a_{P}(k) \langle J_{i}, M_{i} | Y_{\lambda_{1}}^{k_{1}} | J_{i}', M_{i}' \rangle \times \frac{\lambda_{1}, \lambda_{2}}{\lambda_{1}} a_{P}(k) \langle J_{i}, M_{i} | Y_{\lambda_{1}}^{k_{1}} | J_{i}', M_{i}' \rangle \times \frac{\lambda_{1}, \lambda_{2}}{\lambda_{1}} a_{P}(k) \langle J_{i}, M_{i} | Y_{\lambda_{1}}^{k_{1}} | J_{i}', M_{i}' \rangle \times \frac{\lambda_{1}, \lambda_{2}}{\lambda_{2}} a_{P}(k) \langle J_{i}, M_{i} | Y_{\lambda_{1}}^{k_{1}} | J_{i}', M_{i}' \rangle \times \frac{\lambda_{1}, \lambda_{2}}{\lambda_{1}} a_{P}(k) \langle J_{i}, M_{i}' \rangle \times \frac{\lambda_{1}, \lambda_{2}}{\lambda_{2}} a_{P}(k) \langle J_{i}, M_{i}' \rangle \times \frac{\lambda_{1}, \lambda_{2}}{\lambda_{1}} a_{P}(k) \langle J_{i}, M_{i}' \rangle \times \frac{\lambda_{1}, \lambda_{2}}{\lambda_{2}} a_{P}(k) \langle J_{i}, M_{i}' \rangle \times \frac{\lambda$$

Le coefficient **a**p ne dépend alors que d'un paramètre k :

$$k = \frac{\omega_{\rm mn} b}{v}$$
(IV-15)
$$\omega_{\rm mn} = \frac{\rm Em - \rm En}{\rm h}$$

où Em et En correspondent respectivement au niveau d'énergie du hamiltonien non perturbé pour les états $|J_i M_i J_2 M_2\rangle$ et $|J_i M_i J_2 M_2\rangle$. Les propriétés des harmoniques sphériques des toupies symétriques permettent, alors, d'exprimer la fonction $S_2^{J_2}(b)$:

$$S_{2}^{J_{2}}(b)_{\text{outer i}} = \frac{1}{32 \pi^{2}} \sum_{\pi^{2}} \sum_{p,p'} \sum_{k_{1}k_{2}} \lambda_{1}^{k_{1}k_{2}} a_{p}(k) \cdot \frac{k_{1}k_{2}}{\lambda_{1},\lambda_{2}} a_{p'}^{*}(k) \times \frac{\lambda_{1}\lambda_{2}}{\lambda_{1},\lambda_{2}} a_{p'}^{*}(k) \times \frac{\lambda_{1}\lambda_{2}}{\lambda_{1},\lambda_{2}} a_{p'}^{*}(k) \times \frac{\lambda_{1}\lambda_{2}}{\lambda_{1},\lambda_{2}} C(J_{1},k_{1},J_{1}^{i};K_{1},0,K_{1})^{2} \cdot C(J_{2},k_{2},J_{2}^{i};K_{2},0,K_{2})^{2}$$

$$S_{2}^{J_{2}}(b)_{\text{middle}} = \frac{(-1)^{J_{1}^{i}+J_{f}}}{16 \pi^{2}} \sqrt{(2J_{1}^{i+1})(2J_{f}^{i+1})} \sum_{p,p'} \sum_{k_{1}k_{2}} \sum_{J_{2}^{i}} (-1)^{k_{1}^{i}+\lambda_{1}^{i}+\lambda_{2}} \times \frac{\lambda_{1}\lambda_{2}}{\lambda_{1}\lambda_{2}} C(J_{1},k_{1},J_{1};K_{1},0,K_{1}) \cdot C(J_{f},k_{1}J_{f};K_{f},0,K_{f}) \cdot C(J_{2},k_{2},J_{2}^{i};K_{2},0,K_{2})^{2} \times W(J_{1},J_{f},J_{1},J_{f};1,k_{1}) \frac{k_{1},k_{2}}{\lambda_{1},\lambda_{2}} a_{p}(k) \cdot \frac{k_{1},k_{2}}{\lambda_{1},\lambda_{2}} a_{p'}(k)$$

(IV 16)

On obtient $S_2^{J^2}$ (b) outer f en remplaçant l'indice i par f dans la première relation ; Les paramètres Ki, K_f et K qui apparaissent, correspondent au nombre quantique K habituel pour des toupies symétriques (dans l'équation IV-2, il faut ajouter une sommation sur K). On constate également que si $p \neq p'$, il apparaît des termes "croisés" entre les différents types d'interaction, en considérant les relations IV-16, il est possible d'écrire :

$$S_2^{J_2}$$
 (b) = $\sum_{P,P'} \sum_{k_1k_2} k_{1,k_2} S_2^{J_2}$ (b) $P_{P'}$ (IV-17)

Les différentes fonctions $k_1 k_2 S_2 (b) p$, ont été calculées et répertoriées par ROBERT et al (1969) ; citons, pour exemple, le terme d'interaction dipole-quadripole qui nous intéresse :

$${}^{1,2} S_2^{J2} (b) \stackrel{\mu_1}{}_{\mu_1} \stackrel{\theta_2}{}_{\theta_2} = \frac{16}{45} \left(\frac{\mu_1}{\pi} \frac{\theta_2}{\nu} \right)^2 \cdot P_2 (k) \cdot \frac{1}{b^6}$$

$$P_2(k) = \sum_{\substack{J_1, J_2' \\ + \\ J_1', J_2'}} C(J_1, 1, J_1'; 0, 0, 0)^2 \cdot C(J_2, 2, J_2'; 0, 0, 0)^2 f_2(k) \quad (IV-18)$$

où f₂ (k) est la fonction de résonnance qui s'exprime à l'aide de fonctions de Bessel (ROBERT et al - 1969) et que l'on trouve également tabulée (TSAO et CURNUTTE -1962); cette fonction de résonnance, égale à 1 si k = 0, tend rapidement vers zéro si k est supérieur à quelques unités. k représente le rapport entre la durée b/v caractéristique de la collision et la période $\frac{1}{\omega_{mn}}$ associée au changement de phase de la fonction d'onde moléculaire ou associée au changement d'énergie interne de l'ensemble des deux molécules. On remarque que la collision est d'autant plus efficace que la vitesse augmente ou que le défaut d'énergie ω_{mn} diminue.

Les fonctions f_n (k) (notées g_n (k) pour les interactions non électrostatiques) permettent pour un J_2 donné, d'obtenir le paramètre bo (éq IV-11) tel que $S_2^{J_2}$ (bo) = 1 et la section efficace de collision peut être obtenue (éq IV-11) : l'intégrale qui intervient dans le calcul peut se mettre sous une forme analogue à l'équation précédente (éq IV-18) en remplaçant les fonctions $f_n(k)(g_n(k))$ par les fonctions $F_n(ko)$ (Gn (ko)) également tabulées (TSAO et CURNUTTE - 1962; ISNART - 1971). Le paramètre ko est défini de la même façon que k (éq IV-15) pour la valeur particulière b = bo (ko = 0, $F_n(ko) = 1$).

La section efficace de collision totale est obtenue en sommant les différents σ_{J_2} affectés de la distribution de population (éq IV-2) et la demi largeur à mi hauteur est calculée en appliquant la relation IV-1. Le calcul numérique est compliqué de part le nombre de termes à considérer, spécialement dans le cas d'interactions moléculaires multiples, et aussi de part les fonctions f_n (k) qui n'ont pas de formes analytiques simples, de sorte qu'il est nécessaire de calculer bo par itérations successives. Pour cestraisons, il est intéressant de simplifier la méthode de calcul pour obtenir une expression analytique simple.

IV - 1-3 SIMPLIFICATION DE LA THEORIE D'ANDERSON

Une simplification importante peut être obtenue lorsque toutes les collisions efficaces sont considérées comme résonnantes avec $k \approx 0$ et $f_n(k) = 1$ (BIRNBAUM - 1967). Dans ce but, examinons les différents types de transitions qui sont susceptibles de contribuer à la section efficace de collision ; nous pouvons écrire la fonction d'interruption sous la forme :

$$S (b) = S_{el} + S_{inel}$$
(IV-19)

où pour simplifier, le type d'interaction a été omis. S_{el} contient les transitions élastiques $\Delta Ji = \Delta Jf = \Delta J_2 = 0$ et S_{inel} contient les termes où il y a une transition rotationnelle pour une ou pour les deux molécules partenaires. Le terme S_{inel} inclut la possibilité de résonnance exacte.

Pour les états rotationnels de la molécule perturbatrice les plus peuplés et qui interviennent de façon prépondérante dans la section efficace de collision (éq IV-2), les transitions inelastiques correspondent à des écarts d'énergie très importants (excepté pour la résonnance exacte) ce qui conduit à k >> 1 et f_n (k) \approx 0. Le cas de la résonnance exacte présente une probabilité habituellement trop petite pour être significative et il est possible de supprimer tous les termes correspondant à des transitions inelastiques en J₂. Si on considère que les transitions sur la molécule active se font avec des écarts d'énergie faible et des vitesses relatives suffisantes, on peut simplifier la fonction d'interruption en prenant $k \approx 0$ et $f_n(k) \approx 1$. La forme analytique de la fonction d'interruption permet d'effectuer la suite des calculs que nous présentons dans le cas particulier de l'élargissement de HCN par N₂. L'azote ne possède pas de moment dipolaire et le premier terme à considérer correspond au quadripole Θ_2 (Tab IV-1). HCN présente un dipole important μ_1 (Tab IV-1) et l'on peut s'attendre à un terme d'interaction dipole-quadripole prépondérant pour la fonction d'interruption. Dans le cas de l'interaction dipole-quadripole (éq IV-18) cela conduit à écrire :

$$S_2^{J_2}$$
 (b) $\frac{\mu_1}{\mu_1} \frac{\theta}{\theta}_2^2 = \frac{32}{45} \left(\frac{\mu_1}{\pi}\frac{\theta}{\theta}\right)^2 \frac{1}{b6} \frac{J_2(J_2+1)}{(2J_2-1)(2J_2+3)}$ (IV-20)

La section efficace de collision est essentiellement due aux niveaux J_2 les plus peuplés qui correspondent à des valeurs de J_2 élevées et le coefficient fonction de J_2 de l'équation IV-20 est proche de 1/4 :

$$S_2^{J_2}$$
 (b) $\frac{\mu_1}{\mu_1} \frac{\theta}{\theta} \frac{\theta}{2} = \frac{8}{45} \left(\frac{\mu_1}{\pi} \frac{\theta}{\nu}\right)^2 \frac{1}{b6}$ (IV-21)

(IV-22)

Cette équation permet de déterminer bo $(S_2^{J_2} (bo) = 1)$ et de faire explicitement le calcul de l'intégrale définissant σ_{J_2} (éq IV-11) :

bo =
$$\begin{bmatrix} \frac{8}{45} & \left(\frac{\mu_1 \cdot \theta_2}{\hbar v}\right)^2 \end{bmatrix}^2$$

avec ces approximations, la section efficace de collision est indépendante de J_2 ; on obtient la même valeur pour la section efficace totale (eq IV-2) et on peut exprimer directement le coefficient d'élargissement collisionnel C^{HCN-N₂} :

$$\sigma = \sum_{J_2} \rho_{J_2} \sigma_{J_2} = \sigma_{J_2}$$
(IV-23)
$$C \frac{HCN-N_2}{w} = \frac{v}{2 \pi RT} \cdot \sigma$$

La dépendance en température de $C \frac{HCN-N_2}{W}$ s'exprime facilement en introduisant la dépendance en température de la vitesse dans les équations IV-22 et IV-23 et permet de trouver :

$$C_{\mathbf{W}}^{\mathrm{HCN-N_{2}}}(T) = C_{\mathbf{W}}^{\mathrm{HCN-N_{2}}}(T_{0}) \left(\frac{T}{T_{0}}\right)^{-n}$$
 (IV-24)

on obtient à 300° K : bo \approx 6,4 A

 $\sigma = 195 \text{ A}$ $C_{W}^{\text{HCN-N}_{2}} (300^{\circ} \text{ K}) \approx 7,4 \text{ kHz/mT}$ $n = \frac{5}{6} \approx 0,83$

Ce calcul simple permet de trouver une valeur approchée du coefficient d'élargissement collisionnel et de sa dépendance en température qui s'accordent très bien avec lessrésultats expérimentaux :

 C^{HCN-N_2} (300° K) = 6,97 (7) kHz/mT et n = 0,80 (3)

Dans le cas général d'une énergie d'interaction en $1/r^{\alpha}$, la fonction d'interruption $S_2^{J_2}$ (b) est en $1/v^2 b^{2+\alpha}$; on montre alors facilement que le coefficient de dépendance en température est n = $\alpha + \frac{1}{2\alpha - 2}$ (Tableau IV-2)

TABLEAU IV - 2

Interaction considérée	lpha Energie d'interaction en 1/r lpha	n Coefficient de dépendance en temperature		
dipole-dipole	3	1		
dipole-quadripole	4	5/6		
quadripole-quadripole	5	3/4		
dipole-dipole induit	6	7/10		

COEFFICIENT DE DEPENDANCE EN TEMPERATURE

BIRNBAUM (1967) mentionne de bons accords avec les valeurs expériment tales pour les molécules présentant d'importants moments dipolaires ($\mu >> 1$ debye). Dans le cas d'interactions plus compliquées, il est nécessaire d'avoir recours à la méthode générale de calcul développé par ANDERSON (1947), TSAO et CURNUTTE (1962) que nous noterons dans la suite méthode "ATC".

IV - 2 CALCUL NUMERIQUE PAR LA METHODE "ATC"

IV - 2-1 PRESENTATION DE L'ALGORITHME DE CALCUL

Le programme utilisé a été réalisé autour d'un programme initialement écrit par J. BONAMY ; il a été adapté au cas des raies de notation d'une molécule linéaire subissant des collisions avec des molécules linéaires ou des atomes de gaz rare. Ecrit en FORTRAN IV et exploité sur ordinateur BULL-MINI 6-53, il permet le calcul de l'élargissement collisionnel d'une transition de HCN induit par l'azote à une température donnée en une minute environ. Le système utilise un programme principal organisé autour du sous programme baptisé SDEB (B.NG).

IV - 2-1-1 Le sous programme SDEB (B,NG)

Le sous programme SDEB (B,NG) envisage successivement chaque type d'interaction et calcule la fonction d'interruption $S_2^{J_2}$ (B) (éq IV-17) par application des formules habituelles reportées dans l'article de ROBERT et al (1969). La valeur du paramètre NG permet de choisir le type de calcul à effectuer :

i) NG = 1 : on utilise les fonctions de résonnance du type $f_n(k)$ et $g_n(k)$ qui donnent accès à la valeur de S_2 (B) pour le paramètre d'impact B (éq IV-18)

ii) NG = 2 : on utilise les fonctions du type Fn (k) et Gn (k) qui permettent d'obtenir la valeur de l'intégrale de $\int_{\mathbf{B}}^{\infty} 2\pi \mathbf{B'dB' S}_{2}^{J_{2}}(\mathbf{B'})$ (éq IV-11)

Pour optimiser la durée des calculs, le sous programme utilise :

- une table des coefficients de Clebsch-Gordan
- une table des fonctions de résonnance f_n(k) et Fn (k) nécessaires au traitement des interactions d'origine électrostatique. Ces fonctions calculées à l'aide des fonctions



de Bessel, sont prises nulles pour k supérieur à 20.

Les fonctions $g_n(k)$ et Gn (k), utilisées dans le traitement des interactions d'induction et de dispersion, sont calculées à l'aide de leur développement polynomial (ISNARD - 1971).

IV - 2-1-2 Le programme principal

Le programme comporte 3 étapes successives :

- i) la première étape consiste en une misee en forme des données ; on détermine, en particulier, la fonction de partition du perturbateur P_{J_2} . On néglige les niveaux $J_2 > J_2$ max pour lesquels la population relative est inférieure à quelque 10^{-3} .
- ii) on calcule ensuite, la section efficace σ_{j_2} associée à chaque niveau du perturbateur. Ainsi qu'il est habituel dans la théorie d'ANDERSON, TSAO et CURNUTTE, les calculs sont faits dans le cas de la vitesse relative la plus probable et ne comportent pas d'intégration sur la distribution des vitesses. Il est d'abord déterminé par dichotomie, la valeur du paramètre d'impact de coupure bo (ANDERSON Cut-off - Eq IV-11) telle que S₂ (bo) = 1 ; dans ce cas, NG est posé égal à 1 dans le sous programme SDEB (B,NG). On calcule ensuite la contribution deseparamètres d'impact supérieurs à bo en calculant (éq IV-11) avec NG = 2 dans le sous programme SDEB. On en déduit la section efficace de collision partielle σ_{12} .
- iii) la fin du calcul permet d'obtenir le coefficient d'élargissement collisionnel pour la température considérée C^{a-b}_{W} (T) en combinant les sections efficaces partielles avec les coefficients de population relative calculés dans la première étape.

IV - 2-2 QUELQUES CARACTERISTIQUES DES SECTIONS EFFICACES PARTIELLES $\sigma_{1,2}$

IV - 2-2-1 l'élargissement de HCN par N₂

On va détailler plus particulièrement certains des résultats obtenus pour le couple $HCN-N_2$ qui correspond à un cas intéressant pour comprendre le calcul et que l'on a étudié pour différentes transition J : O - 1 à J : 4 - 5, intéressant plus particulièrement les planétologues. On discute tout d'abord l'influence des différents types d'interactions et du paramètre de coupure bo. On compare ensuite les sections efficaFIG IV-3

Sections éfficaces partielles de collision élargissement de HCN par N₂



ces partielles obtenues pour différentes valeurs de J_2 et l'on termine en examinant l'influence de la température.

a) influence des divers termes d'interactions moléculaires

Les valeurs importantes du moment dipolaire de HCN et du quadripole de N₂ (Tab IV-1) conduisent à un terme d'interaction dipole-quadripole qui domine fortement dans le calcul de σ_{J_2} quelles que soient la veleur de J₂, de la température et la transition considérée ; les différentes contributions relatives sont :

interaction dipole-quadripole	≈	95	à	97	%	,
interaction quadripole-quadripole	≈	3	à	4	%	
autres types d'interactions	Ś	1	%			

L'importance de l'interaction dipole-quadripole conduit à un paramètre de coupure bo important (bo ≈ 8 à 9,5 Å) qui tend à diminuer le rôle des autressinteractions d'ordre supérieur. Ce paramètre de coupure est évidemment très grand devant la longueur d'onde de De Broglie (bo/ $\lambda \approx 21$ à 100° K) et grand également devant le diamètre cinétique de la collision qui est de l'ordre du paramètre σ du potentiel de Lennard-Jones (BEN-REUVEN - 1961) : $\sigma \approx 2,5$ Å. Ceci justifie tout à fait l'approximation de la trajectoire classique rectiligne à vitesse constante.

b) influence de la valeur de J₂

Pour permettre une discussion plus facile, on a représenté (Fig IV-3) l'évolution de σ_{J_2} en fonction de J_2 pour différentes températures (300° K et 100° K) et pour différentes transitions de HCN (J : 0 - 1 et J : 4 - 5). Il faut noter que l'interaction dipole-quadripole est prépondérante dans le calcul de σ_{J_2} et qu'alors, les transitions induites par collision les plus efficaces sont du type :

 $\Delta Ji = \stackrel{+}{-} I$ $\Delta J_{f} = \stackrel{+}{-} I$ $\Delta J_{2} = 0 \stackrel{+}{-} 2$

L'ensemble des courbes montre que la section σ_{J_2} tend vers une valeur limite quand J_2 augmente. Cela s'explique facilement en remarquant que pour des valeurs de J_2 importantes, le défaut d'énergie lors des transitions inélastiques en

Niveaux d'énergie et transitions collisionnelles possibles sur HCN et N₂



 $J_2 (\Delta J_2 = \frac{1}{2})$ rend les collisions très peu efficaces (f_n (k) ≈ 0) et n'interviennent plus que les transitions élastiques ($\Delta J_2 = 0$), de sorte que la fonction d'interruption $S_2^{J_2}$ (b) tend vers une valeur limite quand J_2 augmente.

Dans le cas général, σ_{J_2} augmente quand J_2 diminue ; cela est dû aux transitions inélastiques en J_2 qui deviennent plus favorables puisque le défaut d'énergie diminue. Il y a cependant deux exceptions pour les valeurs particulières $J_2 = 0$ et $J_2 = 1$. Quand $J_2 = 1$, la transition inélastique $\Delta J_2 = -2$ est impossible ce qui supprime un canal de relaxation assez efficace. La valeur particulière $J_2 = 0$ ne permet pas les transitions élastiques, ce qui conduit à des défauts d'énergie plus importants et donc plus défavorables pour la section efficace.

Ceci se voit pour la transition J : 0 - 1 de HCN à 300° K et à 100° K (Fig IV-3) ; l'effet s'accentue à basse température lorsque les fonctions de résonnance deviennent plus sélectives (§IV-1-2-2).

Ce phénomène n'est plus vrai sur la transition J: 4 - 5 de HCN qui présente un effet particulier très visible à 100° K (Fig IV-3) ; on constate une augmentation inattendue des valeurs obtenues pour $J_2 = 0$ et $J_2 = 3$. Ceci s'explique par un effet de résonnance ou de quasi-résonnance pour une transition inélastique en J_2 . Pour faire apparaître ceci, les niveaux d'énergie intéressants sont présentés Figure IV-4 : on remarque qu'on a une quasi-résonnance pour les processus de collision du type :

> $| J_{i} = 4, J_{2} = 0 > \longrightarrow | J_{i} = 3, J_{2} = 2 >$ $| J_{f} = 5, J_{2} = 0 > \longrightarrow | J_{f} = 4, J_{2} = 2 >$

de même

 $| J_{i} = 4, J_{2} = 3 > \longrightarrow | J_{i} = 5, J_{2} = 1 >$ $| J_{f} = 5, J_{2} = 3 > \longrightarrow | J_{f} = 6, J_{2} = 1 >$

Ce qui explique le rôle des états $J_2 = 0$ et $J_2 = 3$. Cet effet est naturellement renforcé à basse température à cause du caractère plus sélectif des fonctions de résonnance (§ IV-1-2-2) et s'estompe à plus haute température lorsque les transitions inélastiques pour les J_2 voisins ($J_2 = 1$ et $J_2 = 2$) prennent de l'importance.

c) influence de la température

Dans le cas de la transition J: 0 - 1 de HCN, la section efficace σ_{J_2} des collisions avec l'azote augmente quand la température diminue. Ceci se comprend facilement avec la théorie simplifiée d'ANDERSON (§ IV-1-3) qui suppose des collisions élastiques en J_2 et des défauts d'énergie faibles pour la molécule active : ce qui correspond bien au cas présent et qui conduit à une augmentation de bo et de σ quand la température diminue (éq IV-22). Par contre, dans le cas de la transition J : 4 - 5, les défauts d'énergie pour la molécule active ne sont plus suffisamment faibles compte tenu de la fréquence importante de la transition. Ceci entraîne une diminution de la fonction de résonnance qui explique la diminution observée de la section efficace σ_{1_2} avec la température.

En conclusion, on vérifie bien les différentes appoximations de la théorie ATC qui s'applique parfaitement au couple HCN-N₂. On constate que la théorie simfiée d'ANDERSON (§ IV-1-3) peut également étre vérifiée puisqu'on a bien une interaction prédominante dipole-quadripole et que les transitions élastiques en J₂ sont les plus efficaces surtout pour la transition J : 0 - 1 de HCN. On remarque que comme le prédit la théorie simplifiée, la section efficace σ_{J_2} tend vers une valeur limite et qu'il est possible de la considérer constante pour les niveaux J₂ les plus peuplés.

IV - 2-2-2 Elargissement de HCN par d'autres gaz tampons

a) l'hydrogène et le deuterium

 H_2 et D_2 présentent des résultats tout à fait comparables que l'on présente simultanément. Leurs constantes de rotation sont très importantes comparées à celle de HCN (Tab IV-1) ce qui rend les transitions inélastiques en J_2 inefficaces dans le domaine de température étudié. Le quadripole de ces molécules est plus faible que celui de l'azote et le potentiel d'interaction intermoléculaire fait intervenir de façon non négligeable, des contributions autres que dipole-quadripole. On voit apparaître l'interaction quadripole-quadripole ainsi que des contributions d'origine non électrostatique et des termes "croisés". Ceci est particulièrement important pour $J_2 = 0$ pour lequel les transitions collisionnelles élastiques ne sont plus permises par les termes d'origine électrostatique. Les contributions relatives des différents termes sont les suivantes :

	$J_2 = 0$	J₂ ≠ 0
dipole-quadripole quadripole-quadripole	}négligeable	75 à 80 % 8 à 10 %
dipole-dipole induit	10 à 15 %	
quadripole-dipole induit	25 à 35 %	
termes de dispersion	20 à 25 %	(10 à 15 %
termes croisés	30 à 35 %)

Le paramètre d'impact bo utilisé dans la procédure de "Cut-off" est de l'ordre de 5 Å et reste supérieur au diamètre cinétique de collision ($\sigma \approx 3$ Å) et à la longueur d'onde de De Broglie associé à la molécule perturbatrice ($\lambda \approx 1.5$ Å à 100° K). Il faut noter cependant que la valeur de bo n'est pas très grande devant σ et qu'il peut se poser des problèmes à basse température pour l'approximation de la trajectoire rectiligne.

b) l'argon et l'helium

L'application de la méthode ATC pour l'élargissement par des gaz rares s'obtient de la même façon en considérant que les perturbateurssne peuvent exister que dans un seul état, c'est-à-dire en posant dans toutes les équations $J_2 = 0$. Il n'y a plus aucune interaction d'origine électrostatique et on obtient que des termes d'induction et de dispersion. L'examen des contributions relatives des diverses interactions à la section σ_{J_2} montre que pour les gaz rarez les termes "croisés" prennent une grande importance :

	Ar	
dipole-dipole induit	15 %	10 %
dipole-quadripole induit	20 %	35 %
termes de dispersion	25 %	25 %
termes croisés	40 %	30 %

Pour l'argon, le paramètre bo ≈ 5 Å est largement supérieur à la longueur d'onde de De Broglie ($\lambda \approx 0.4$ Å à 100° K) et également supérieur au diamètre cinétique de collision ($\sigma \approx 3$ Å), ce qui permet de justifier la trajectoire classique rectiligne décrite à vitesse constante.

RESULTATS EXPERIMENTAUX (pointillés fins) ET RESULTATS THEORIQUES (pointillès gras)



FIG IV-5

158

FIG IV-5

TABLEAU IV-3

H C ¹⁵N (J : 0 I) ELARGISSEMENT ET DEPENDANCE EN TEMPERATURE

 $C_{W}(T) = C_{W}(T_{o} = 300 \text{ K}) (T/T_{o})^{-n}$

		EXPERIENCE	THEORIE D'ANDERSC	THEORIE D'ANDERSON-TSAO-CURNUTTE		
GAZ TAMPON	GAMME DE TEMPERATURE	C _W (T_) MHŽ/Torr	n	C _W (T_) MHŽ/Torr	n	
N ₂	150 - 300 K	6.97 ± 0.07	.80 + .03	6.99	.83	
H₂	160 - 300 K	5.68 + 0.05	.76 <u>+</u> .03	6.31	.74	
D ₂	135 - 200 K	5.3 ± 0.2	.48 <u>+</u> .05			
D₂	220 - 300 K	4.99 ± 0.02	.76 <u>+</u> .03	5.13	.71	
A _r	135 - 300 K	3.17 - 0.03	.67 + .03	2.69	.63	
H _e	140 - 300 K	1.90 ± 0.05	.66 <u>+</u> .07	2.06	.69	

(l'incertitude correspond à une erreur standard)





Le cas de l'helium est analogue à celui de H₂ et de D₂, le paramètre bo ≈ 3 Å est supérieur à la longueur d'onde de De Broglie ($\lambda \approx 1$ Å à 100° K) et au diamètre cinétique de collision ($\sigma \approx 3,8$ Å) mais cependant bo n'est pas très grand devant σ et il peut se poser des problèmes à basse température dans l'approximation de la trajectoire rectiligne.

IV - 3 DISCUSSION DES RESULTATS THEORIQUES ET EXPERIMENTAUX

Le programme ATC a été appliqué à la détermination des coefficients d'élargissement collisionnel de la transition J: 0 - 1 de HCN par un ensemble de gaz tampons utilisés expérimentalement : N_2 , H_2 , D_2 , He et Ar et pour un ensemble de températures réparties dans le domaine de travail de façon à obtenir la dépendance en température. On présente d'abord, l'ensemble des résultats théoriques comparés aux résultats expérimentaux. On discute, ensuite, l'approximation de la trajectoire rectiligne décrite à vitesse constante et finalement, on présente un certain nombre de calculs prévisionnels sur d'autres transitions de HCN qui intéressent plus particulièrement les radioastronomes.

IV - 3-1 COMPARAISON DES RESULTATS THEORIQUES ET EXPERIMENTAUX

L'ensemble des résultats obtenus, en introduisant dans le programme précédemment décrit (§ IV-2-1) les valeurs des paramètres moléculaires de chacun des gaz étudiés (Tab IV-1), ont été calculés pour un ensemble de températures réparties dans la gamme de travail : 150 - 300 K. De façon à visualiser ces résultats, on a représenté Figure IV-5, les courbes expérimentales (trait fin) et théoriques (trait gras) qui correspondent à l'ajustement des valeurs expérimentales (également représentées) et théoriques sur une courbe du type (§ II-4-4) :

$$C^{a-b}_{\mathbf{W}}(T) = C^{a-b}_{\mathbf{W}}(T_0) \left(\frac{T}{T_0}\right)^{-n}$$
 (IV-25)

Dans le tableau IV-3 est reporté le coefficient d'élargissement collisionnel à la température To = 300° K de référence : $C_{\mathbf{W}}^{a-b}$ (300° K) et le coefficient de dépendance en température n , pour chacun des gaz étudiés expérimentalement et théoriquement.



On peut remarquer les bons résultats obtenus sur la dépendance en température : quel que soit le gaz étudié, les résultats sur n se recoupent à 1 ou 2 erreurs standard près et sur la Figure IV-5, on peut voir que les courbes expérimentale et théorique sont quasiment parallèles. Ceci peut s'expliquer par la théorie simplifiée d'ANDERSON (§ IV-1-3) qui montre que la dépendance en température du coefficient d'élargissement collisionnel dépend essentiellement du type d'interaction par la puissance de r (distance intermoléculaire) intervenant dans le potentiel intermoléculaire. On retrouve une relation analogue dans une théorie plus récente introduisant une trajectoire plus réaliste pour les collisions à courtes approches (BONAMY et al - 1984).

Il faut noter cependant que la théorie ATC ne met pas en évidence de ruptures de pente à basse température comme on a pu le constater expérimentalement avec l'azote, l'hydrogène et le deuterium utilisés comme perturbateurs.

Les valeurs obtenues pour les coefficients d'élargissement de HCN par N2 sont en très bon accord avec l'expérience ; la théorie d'ATC est totalement justifiée pour les interactions fortes à longues distances. Le cas des autres gaz tampons est plus difficile à discuter : bien que l'approximation de la trajectoire classique soit moins bonne pour H₂, D₂ et He, on obtient d'excellents résultats en accord avec l'expérience pour D₂ et He ; l'écart plus important entre la théorie et l'expérience présenté par l'hydrogène peut être dû à une imprécision sur les paramètres moléculaires assez anciens (HIRSCHFELDER - 1964; STOGRYN - 1966). Il faut noter, en effet, que pour HCN, le paramètre important est le dipole qui ne peut pas être suspecté car mesuré par effet Stark (MAKI - 1974). Dans le cas de l'argon, la théorie présente également un écart important avec les résultats expérimentaux. On dispose de résultats pour des transitions de rotation-vibration (VARGHESE et MANSON - 1984 ; COHEN et WILSON -1973 ; THIBAULT et al - 1963) pour des valeurs de J plus élevées. Des calculs théoriques ont été réalisés pour ces mêmes valeurs de J puisqu'on peut négliger les effets du niveau excité de vibration (SMITH et al - 1986) et on représente les résultats sur la Figure IV-6 : on remarque que la dépendance en J est bien représentée mais qu'il y a un décalage à peu près constant entre les valeurs expérimentales et théoriques. Il faut noter que pour l'argon, l'interaction intermoléculaire est uniquementdue au terme de polarisabilité qui comme pour l'hydrogène, peut être imprécis.

L'accord parfait obtenu dans le cas de l'azote comme perturbateur permet d'envisager une extension des calculs théoriques pour d'autres transitions de HCN. La théorie qui donne d'excellents résultats pour la dépendance en température, ne permet



pas d'expliquer la rupture de pente à basse température et nous pouvons donc examiner si l'approximation des trajectoires rectilignes décrites à vitesse constante reste effectivement justifiée.

IV - 3-2 DISCUSSION DU MODELE DE TRAJECTOIRE

Le modèle habituel de trajectoire rectiligne décrite à vitesse constante n'est plus du tout justifié dans le cas où les collisions efficaces se produisent pour des valeurs du paramètre d'impact voisin du diamètre cinétique de collision. Un premier modèle analytique a été proposé par TIPPING et HERMAN (1975) qui inclut l'influence du potentiel isotrope Viso dans la loi de conservation de l'énergie. Toutefois, ce modèle néglige la présence de la force dérivant du potentie isotrope Fiso dans l'équation du mouvement et en conséquence, la description de la trajectoire n'est plus valable pour les collisions à faibles paramètres d'impact (vitesse relative nulle pour b = 0). Récemment, une nouvelle théorie incluant Fiso a été décrite pour déterminer l'équation du mouvement r (t) (BONAMY et al - 1977) :

$$\vec{r}(t) = \vec{r}_{C} + \vec{v}_{C} \times t + \vec{F}_{C} \times \frac{t^{2}}{2m}$$
 (IV-26)

où \vec{v}_c est la vitesse relative à la plus courte approche $\vec{r}_{c'}$ et \vec{F}_c la force dérivant du potentiel isotrope que l'on peut exprimer à partir du potentiel de LENNARD-JONES et des constantes habituelles ϵ et σ qui interviennent. On peut alors écrire les variations de r_c en fonction de b (ROBERT et al - 1985) en coordonnées réduites et en faisant intervenir le paramètre réduit relatif à l'énergie E* :

$$E^{*} = \frac{mv^{2}}{2\epsilon}$$

$$\frac{b}{\sigma} = \frac{rc}{\sigma} \left[1 - \frac{4}{E^{*}} \left[\left(\frac{rc}{\sigma} \right)^{-12} - \left(\frac{rc}{\sigma} \right)^{-6} \right] \right]^{\frac{1}{2}} \qquad (IV-27)$$

La figure IV-7 représente les variations de $\frac{rc}{\sigma}$ en fonction de $\frac{b}{\sigma}$ -pour différentes valeurs de E*; elle montre l'existence de collision orbitante pour les valeurs suffisamment faibles de E* (E* \leq 0,8). Dans les situations habituelles, l'énergie cinétique moyenne est suffisamment importante devant ϵ pour que les collisions orbitantes ne soient pas efficaces. Par contre, à basse température (T $\leq \epsilon /k$) la distribution maxwellienne des vitesses conduit à une fraction important de faibles vitesses relatives qui donnent des collisions orbitantes dont la durée augmente le temps de corréla-



TABLEAU IV-4

PARAMETRES IMPORTANTS A 100° KELVIN

DISCUSSION DE LA TRAJECTOIRE RECTILIGNE

Gaz Tampon	λ en Å Longueur d'onde de De Broglie	σ en Å Potentiel de Lennard Jones	bo en À Paramètre de coupure	$E^{\star} = \frac{mv^2}{2\epsilon}$	bo/ _o	bo/ λ
Helium	1,15	2,5	3,4	1,1	1,3	3.
Argon	0,37	3,4	5,3	0,49	1,5	14
Hydrogène	1,6	2,9	5,7 à 4,1	0,88	1,7	3,1
Deutérium	1,15	2,9	4,3 à 6,3	0,88	1,7	4,3
Azote	0,42	3,7	8 à 10	0,54	2,4	21

tion considérablement et augmente fortement les largeurs de raie.

Le modèle précédent, qui consite à remplacer la trajectoire réelle par une trajectoire rectiligne avec un paramètre d'impact r_c et une vitesse relative v'_c , a été modifié en incluant l'influence de Fc dans l'angle de collision (Fig IV-8) et conduit à une trajectoire parabolique (ROBERT et BONAMY - 1979). Il faut noter que pour les collisions à longues distances (b >> σ) ce modèle tend vers la trajectoire rectiligne habituelle. Dans le cas contraire (b $\leq \sigma$) l'influence est très importante, en particulier pour les collisions de front où la vitesse relative apparente v'_c et le point de plus courte approche sont non nuls. Cette nouvelle technique présente l'avantage d'une meilleure description des trajectoires à courte approche ; des applications numériques ont été réalisées pour les raies raman de gaz purs N₂,CO₃, CO et pour des raies infrarouges de CO autoperturbé et perturbé par N₂, CO₂ : dans tous les cas, il y a un bon accord quantitatif avec l'expérience, en particulier les variations avec le nombre quantique rotationnel sont correctement reproduites à basse température (ROBERT et al - 1986).

Pour voir l'influence de la courbure des trajectoires ou des collisions orbitantes dans nos mesures, on présente (Tab IV-4) les paramètres importants sur chacun des gaz étudiés à la température de 100° K. Il faut rappeler que la théorie ATC est très proche des résultats obtenus avec une trajectoire parabolique lorsque le paramètre de coupure bo correspond à une valeur de r_c très proche de b ; dans ce cas, la trajectoire classique rectiligne décrite à vitesse constante reste une bonne approximation.

Dans le cas de l'azote, l'approximation de la trajectoire rectiligne à vitesse constante est tout à fait légitime mais pour H_2 et D_2 on voit apparaître une légère différence entre b et r_c au niveau du paramètre de coupure bo uniquement à basse température et sans apparition de trajectoires orbitantes, ce qui permet de conserver le modèle précédent de trajectoire dans notre domaine d'étude. L'hélium est un cas où il serait nécessaire d'utiliser une trajectoire parabolique ; il n'apparaît pas de trajectoire orbitante mais le paramètre de coupure s'effectue dans une zone où il y a une différence importante entre r_c et b. L'argon présente à basse température des trajectoires orbitantes qui disparaissent au dessus de 160° K mais dans ce cas, comme pour l'hélium, il s'avèrerait nécessaire d'utiliser des trajectoires paraboliques.

Il faut noter que si le paramètre d'impact est petit, la description du po-

TABLEAU IV-5



PREDICTION THEORIQUE DE L'ELARGISSEMENT DE HCN

ET COEFFICIENTS DE TEMPERATURE

 $C_{W}(T) = C_{W}(T_{o} = 300 \text{ K})(T/T_{o})^{-n}$

GAZ TAMPON :		N	2	ŀ	2 Н		
Transition	Fréquence GHz	C _W (To) MHz/Torr	n	C _W (To) MHz/Torr	n	C _W (To) MHz/Torr	n
J : 0 – 1	88.6	6.99	0.83	6.31	0.74	2.06	0.69
J:1-2	177.3	7.07	0.77	6.26	0.74	2.00	0.68
J : 2 - 3	265.9	7.00	0.68	6.28	0.75	1.97	0.67
J: 3-4	354.5	6.69	0.59	6.31	0.76	1.98	0.66
J : 4 — 5	443.2	6.28	0.55	6,36	0.75	1.97	0.65

tentiel intermoléculaire ne contenant que les interactions coulombiennes à longues distances n'est plus suffisante ; il faut également faire intervenir des potentiels à courtes approches (potentiel atome-atome...). Ces quelques remarques montrent qu'il y a peut être des recherches à effectuer pour mieux décrire le potentiel et les trajectoires des molécules.

IV - 3-3 CALCULS PREVISIONNELS POUR D'AUTRES TRANSITIONS DE HCN D'INTERET ASTROPHYSIQUE

Les besoins des radioastronomes ne se limitent pas à la transition J: 0 - 1de HCN élargi par l'azote. Des travaux récents (LELLOUCH - 1984) étudiant le spectre de Jupiter entre 30 et 450 GHz ont montré la possibilité de détection de HCN pour les transitions rotationnelles J: 0 - 1; J: 1 - 2; J: 2 - 3 et J: 4 - 5. Des travaux analogues sur Saturne (LELLOUCH - 1984) et sur Titan (PAUBERT - 1984), ont conduit à étudier les transitions sur HCN jusqu'à 500 GHz pour les gaz perturbateurs He, N₂ et H₂ qui dominent dans ces atmosphères.

La méthode ATC est parfaitement adaptée au calcul de HCN élargi par N_2 et les calculs prévisionnels peuvent donc être effectués avec un bon degré de certitude. Le calcul pour H_2 et He se présente moins favorablement ; il semble cependant que les résultats soient relativement sûrs en ce qui concerne la dépendance en température. Le Tableau IV-5 présente les résultats théoriques ; il donne la fréquence de transition, le coefficient d'élargissement à 300° K et le coefficient n de dépendance en température.

Pour comparaison avec d'autres résultats présents dans la littérature, sans tenir compte de l'état de vibration étudié dont l'influence semble négligeable (SMITH et al - 1986), on présente sur la Fig IV-8, nos propres calculs à température ambiante et les résultats de SMITH et al (1984) et de VARGHESE et HANSON (1984) pour le couple HCN-N₂, de MEHROTRA et al (1985) ainsi quede CHARRON et al (1980) pour les couples HCN-H₂ et HCN-He, et de COHEN et WILSON (1973) pour le couple HCN-He en fonction de la transition J considérée. On présente également les coefficients d'élargissement collisionnel de HCN par N₂, H₂ ET He à 300° K pour les transitions rotationnelles correspondantes, calculés par la méthode ATC.

Dans le cas de l'hydrogène et de l'hélium, les calculs numériques donnent un coefficient d'élargissement sensiblement constant ; on retrouve cette propriété

43 8 83
· · · / A
//
S 7 2



170

æ

5

G

S

m

¢,

dans les valeurs expérimentales : il y a très bon accord dans le cas de l'helium, mais une différence importante pour l'hydrogène ; cette différence est peut être due au fait qu'il s'agit expérimentalement (MEHROTRA et al (1985) de transition millimétrique pour un niveau de vibration dégénérée (v_2 doublet l) ; la répartition des niveaux d'énergie dans un état excité est alors très différente que celle du niveau fondamentale et les possibilités de relaxation collisionnelle peuvent en être affectées. Dans le cas de HCN-N₂, où les valeurs expérimentales correspondent à un état non dégénéré de vibration (v_3 et v_1), on a un bon accord pour la transition J : 0 - 1 et pour les transitions J - J+1 avec J supérieur à 6 ; pour les autres transitions, l'écart entre le calcul et l'expérience n'est pas négligeable. Cela est peut être dû à la situation de quasi résonnance que l'on a observé pour la transition J : 4 - 5 de l'état fondamental de vibration (on a aussi une situation de quasi résonnance sur les transitions voisines mais moins favorable) et qui peut être modifié dans un état excité de vibration. Pour conclure, il serait nécessaire d'appliquer la méthode ATC au cas exact des transitions de rotation-vibration considérées.


CONCLUSION

173



CONCLUSION

Nous avons présenté une analyse à la fois expérimentale et théorique de la dépendance en température de la relaxation collisionnelle induite par divers gaz tampons sur la transition J: 0 - 1 de l'acide cyanhydrique HCN. Cette espèce moléculaire est en effet un des meilleurs candidats pour les premières études de l'atmosphère de Titan à l'aide de radiotélescopes terrestres.

Les mesures ont été réalisées par une technique de transitoires cohérents. Une analyse critique détaillée de la méthode de nutation interrompue utilisée nous a permis de mettre au point une séquence originale de mesure qui s'est révélée très efficace y compris dans le cas de transitions dégénérées ou faiblement résolues.

Le spectromètre Stark réalisé est opérationnel dans la gamme 100 - 300° K : son fonctionnement est automatisé grâce à un système à microprocesseur qui permet des mesures rapides. Un grand soin a été accordé à l'analyse de la fiabilité des mesures de pression et à la stabilité de la température obtenue à l'aide d'un flux d'azote gazeux refroidi.

La bonne qualité des résultats expérimentaux a permis leur comparaison avec les résultats théoriques déduits de la théorie d'ANDERSON-TSAO et CURNUTTE. Le bon accord obtenu a permis de prédire avec un bon degré de certitude les résultats qui sont attendus sur d'autres transitions observables sur Titan. L'ensemble de ces travaux permet d'envisager un certain nombre de prolongements :

- tout d'abord, il s'agit de compléter les mesures préliminaires de relaxation réalisées sur l'acétonitrile CH₃CN ; la séquence de mesure mise au point est en effet adaptée à l'analyse de transitions présentant une faible structure.
- afin de rendre le spectromètre utilisable pour des transitions présentant un effet Stark insuffisant, il est envisagé de commuter l'absorption par une technique de commutation de fréquence : des essais réalisés à l'aide d'une source à diode Gunn sont encourageants, ce qui permettrait d'étudier la relaxation du cyanoacétylène HC₃N.



iii)

enfin, il semble nécessaire de reprendre les calculs de relaxation collisionnelle à l'aide d'une analyse théorique plus précise : l'utilisation de potentiels moléculaires plus élaborés permettrait une description plus réaliste des processus de collision à courte approche et peut-être d'interpréter les observations faites aux basses températures.



REFERENCES



REFERENCES

*	ABRAGAM A. (1961) ; Les principes du magnétisme nucléaire, P.U.F., Paris, 31
*	AMANO T., SHWENDEMAN R.H. (1976) ; J. Chem. Phys., <u>65</u> , 5133
*	ANDERSON P.W. (1949) ; Phys. Rev., <u>76</u> , 647
*	ARTMAN J.O., GORDON J.P. (1954) ; Phys. Rev., <u>96</u> , 1237
*	BARTH H. (1981) : AEG-TELEFUNKEN, non publié
*	BALDWIN G.C., GAERTTNER M.R. (1973) ; J. Vac. Sci. Technol., <u>10</u> , 215
*	BEN REUVEN A., KIMEL S., HIRSHFELD M.A., JAFFRE J.H. (1961) ; J. Chem. Phys., <u>35</u> , 955
*	BERMAN P.R., LEVY J.M BREWER G. (1975) ; Phys. Rev., <u>11</u> , 1668
*	BIRNBAUM G. (1967) ; Advances in chemical Physics, <u>12</u> , 487
*	BLOCH F. (1946) ; Phys. Rev., <u>70</u> , 460
*	BONAMY J., BONAMY L;, ROBERT D. (1977) ; J. Chem. Phys., <u>67</u> , 4441
*	BONAMY J., ROBERT D., BOULET C. (1924) ; J. Quant. Spectros. Radiat. transfert, <u>31</u> , 23
*	BOUCHER D., BURIE J., BAUER A., DUBRULLE A., DEMAISON J. (1980) ; J. Phys. Chem. Ref. Data, <u>9</u> , 659
*	BUCKINGHAM A.D. (1967) ; Quant. Rev. (London), <u>13</u> , 183
*	BUFFA G., DILETTO A., MAINGUZZI P., TARRINI O., TONELLI M. (1986) ; Phys. Rev., <u>34</u> , 1065
*	BREWER R.G., SHOEMAKER R.L. (1972) ; Phys. Rev., <u>6</u> , 2001
*	CHANG A.Y., HANSON R.K. (1985) ; J. Quant. Spectros. Radiat. transfert, <u>33</u> , 213
*	CHARRON M., ANDERSON T.G., STEINFELD J.I. (1980) ; J. Chem. Phys., <u>73</u> , 1494
*	COHEN J.B., WILSON E.B. (1973) ; J. Chem Phys., <u>58</u> , 442
*	COLMONT M. (1985) ; J. Mol. Spectros., <u>114</u> , 298
*	COY S.L. (1975) ; J. Chem. Phys., <u>63</u> , 5145
*	COY S.L. (1980) ; J. Chem. Phys., <u>73</u> , 5531

*	DEROZIER D. (1984) ; Rapport de D.E.A., Lille
*	DESPOIS D., CROVISIER J., BOCKELEE-MORVAN D., FURVEILLET T., GERARD E. (1986) ; Astron. Astrophys., <u>160</u> , L11
*	DEVE H. (1983) ; Thèse de doctorat de 3ème cycle, Lille
*	EBENSTEIN W.L., MUENTER J.S. (1984) ; J. Chem. Phys., <u>80</u> , 3989
*	ENG R.S., CALAWA A.R., HARTMAN T.C., KELLEY P.L., JAVAN A. (1972) ; Appl. Phys. Lett., <u>21</u> , 303
*	FEYNMANN R.P., VERNON F.L., HELLEWARTH R.W. (1957), J.Appl. Phys., <u>28</u> , 49
*	FOSTER K.L., STENHOLM S., BREWER R.G (1974) ; Phys. Rev., <u>10</u> , 2318
*	FRICOURT M.R. (1982) ; Thèse de doctorat d'ingénieur, Lille
*	GABAD-ZARKRIAPIN A.A., LAGOUTKIN M.I. (1982) ; Fiz. Met. and Mettaloved, <u>52</u> , 95
*	GENOT B., HAUPERT D. (1974) ; Le Vide, <u>174</u> , 407
*	GERMAN K.R., GORNALL W.S. (1981) J. Opt. Soc. Am., <u>71</u> , 1452
*	GLORIEUX P. (1976) ; Thèse de doctorat d'état, Lille
*	GREEN S. (1985) ; J. Chem. Phys., <u>82</u> , 4548
*	HANEL et al (1982) ; Science, <u>215</u> , 544
*	HANEL et al (1981) ; Science, <u>212</u> , 192
*	HARTFORD S.L., ALLEN W.C., WORRIS C.L., PEARSON E.F., FLYGARE W.M. (1973) Chem. Phys. Lett., <u>18</u> , 153
*	HERZBERG G. (1963) ; Spectra of Diatomic Molecules, VAN NOSTRAND (PRINCETON)
*	HIRSCHFELDER J.O., CORTISS C.F., BIRD R.B. (1964) : Molecular theory of gases and liquids, J. Wiley Editor, New York
*	HOBSON J.P. (1969) ; J. Vac. Sci. Technol., <u>6</u> , 257 et <u>7</u> , 351
*	ISNART P. (1971); thèse de doctorat de 3ème cycle, Paris VI
*	KNUDSEN M. (1910) ; Ann. Physik, <u>31</u> , 205
*	KUNDE V.G., AIKIN A.C., HANEL R.A., JENNINGS D.E., MAGUIRE W.C., SAMUELSON R.E. (1981) ; Nature, 292, 686

*	LANDOLT H., BORNSTEIN R. (1960) ; Zahlenewerte und funktionen aus Physik chemie - Arstronomie - Geophysik und technik II band - 2 teil
*	LAVOREL B., MILLOT G., SAINT LOUP R., WENGER C., BERGER H., SALA J.P., BONAMY J., ROBERT D. (1986) ; J. Physique, <u>47</u> , 417
*	LEGON A.C., MILLEN D.J., ROGERS S.C. (1980) ; Proc. R. Soc. Lond., <u>A370</u> , 213
*	LELLOUCH E. (1984) ; Thèse de 3ème cycle, Paris VI
*	LELLOUCH E., ENCRENAZ T., COMBES F. (1984) ; Astron. Astrophys., <u>135</u> , 371
*	LELLOUCH E., ENCRENAZ T., COMBES F., DROSSART P. (1984) ; Astron. Astrophys. <u>135</u> , 365
*	LENZ W. (1933) ; Zeits F. Physik., <u>80</u> , 423
*	LONDON F. (1937) ; Trans. Far. Soc., <u>33</u> , 8
*	LORENTZ H.A. (1906) ; Proc. Armst. Acad. Sci., <u>8</u> , 59
*	LUIJENDIJK S.C.M. (1973) ; Thèse - Utrecht
*	LUIJENDISK S.C.M. (1977) ; J. Phys. B, <u>10</u> , 1741
*	MACKE B. (1983) ; J. Mol. Struct., <u>97</u> , 203
*	MADER H., EKKERS J., HOKE W., FLYGARE W.H. (1975) ; J. Chem. Phys., <u>62</u> , 4380
*	MADER H. (1979) ; Z Naturforsch, <u>34a</u> , 1170
*	MADER H. (1984) ; J. Quant. Spectros. Radiat. Transfert., <u>32</u> , 129
* *	MAKI A.G. (1974) ; J. Phys. Chem., <u>45</u> , 409 MALINAUSKAS A.P., GOOCH J.W., ANNIS B.K. (1970) ; J. Chem. Phys., <u>53</u> , 1317
*	MARGENAU H. (1939) ; Rev. Mod. Phys., <u>11</u> , 1
*	MATSUO Y., MINOWA T., KOMATSU H., SHIMIZU T. (1985) ; J. Chem. Phys., <u>82</u> , 3127
*	MEHROTRA S.C., MADER H., DE VREEDE J.P.M., DIJKERMAN H.A. (1985) ; Chem. Phys., <u>93</u> , 115
*	MESSER J.K., DE LUCIA F.C. (1984) ; Phys. Rev. Letters, <u>53</u> , 2555
*	MONNANTEUIL N., COLMONT J.M. (1983) ; J. Quant. Spectros. Radiat. Transfer., <u>29</u> , 131
*	MOOSBERG T.W., KACHRU R., HARTMANN S.R. (1980) ; Phys. Rev. Lett., <u>44</u> , 73
*	MUDLER F., VAN DIJK G., VAN DER AVOID A. (1980) ; Adv. Mol. Phys., <u>39</u> , 407

*	MUHLEMAN D.O., BERGE G.L., CLANCY R.T. (1984) ; Science, <u>223</u> , 393
*	NERF R.B. (1975) ; J. Mol. Spectros., <u>58</u> , 479
*	OKA T. (1968) ; J. Chem. Phys., <u>48</u> , 4919
*	PAUBERT G., GAUTIER D., COURTIN R. (1984) ; Icarus, <u>60</u> , 599
*	PAUBERT G., MARTEN A., ROSOLEN C., GAUTIER D., COURTIN R. (1986) ; 18th Annual Meeting of the Division of Planetologie Sciences of A.A.S., Paris, 4-7 Novembre 1986
*	PETERSON K.L., SHWENDEMAN R.H. (1981) ; J. Chem. Phys., <u>75</u> , 5662
*	RAULIN F., MOUREY D., TOUPANCE G. (1982) ; Origins of life, <u>12</u> , 267
*	REID R.C., SHERWOOD T.K. (1966) ; The properties of gases and liquids Mc Graw Hill, chemical engineering series
*	ROBERT D., GIRAUD M., GALATRY L. (1969) ; J. Chem Phys., <u>51</u> , 2192
*	ROBERT D., BONAMY J. (1979) ; Le Jour. Phys., <u>40</u> , 923
*	ROBERT D., BONAMY J., SALA J.P., LEVI G., MARSAULT-HERAIL F. (1985) ; Chem. Phys., <u>99</u> , 303
*	ROCARD Y. (1967) ; Thermodynamique Eds Masson et Cie
*	ROHART F. (1981) ; Thèse de doctorat d'état, Lille
*	ROHART F., MACKE B. (1981) ; Z. Naturforsch, <u>36a</u> , 929
*	SAMUELSON R.E., HANEL R.A., KUNDE V.G., MAGUIRE W.C. (1981) ; Nature, <u>292</u> , 688
*	SCHWENDEMAN R.H. (1978) ; Ann. Rev. Phys. Chem., <u>29</u> , 537
*	SHOEMAKER R.L. (1978) ; Laser and coherence spectroscopy édité par J.I. Steinfeld, Plenum Press, New York, 197
*	SMITH M.A.H., HARVEY G.A., PELLETT G.L. (1984) ; J. Mol. Spectros., <u>105</u> , 105
*	SMITH A.M., LEHMANN K.K., KLEMPERER W. (1986) ; J. Chem. Phys., <u>85</u> , 4958
*	STEINER P.A., GORDY W. (1966) ; J. Mol. Spectr., <u>21</u> , 291
*	STOGRYN D.E. , STOGRYN A.P. (1966) ; Mol. Phys., <u>11</u> , 371
*	TAKAISHI T., SENSUI Y. (1963) ; Trans. Faraday Soc., <u>59</u> , 2503
*	TANG C.L., SILVERMAN B.D. (1966) ; Physics of quantum electronics eds Kelly P.L., Lax B., et tannenwald P.E. (New-York - Mc Graw Hill) 280
*	THIBAULT R.J., MAKI A.G., PLYLER E.K. (1963) ; J. Opt. Soc. Am., <u>53</u> , 1255

*	LANDOLT H., BORNSTEIN R. (1960) ; Zahlenewerte und funktionen aus Physik chemie - Arstronomie - Geophysik und technik II band - 2 teil
* .	LAVOREL B., MILLOT G., SAINT LOUP R., WENGER C., BERGER H., SALA J.P., BONAMY J., ROBERT D. (1986) ; J. Physique, <u>47</u> , 417
*	LEGON A.C., MILLEN D.J., ROGERS S.C. (1980) ; Proc. R. Soc. Lond., <u>A370</u> , 213
*	LELLOUCH E. (1984) ; Thèse de 3ème cycle, Paris VI
*	LELLOUCH E., ENCRENAZ T., COMBES F. (1984) ; Astron. Astrophys., <u>135</u> , 371
*	LELLOUCH E., ENCRENAZ T., COMBES F., DROSSART P. (1984) ; Astron. Astrophys. <u>135</u> , 365
*	LENZ W. (1933) ; Zeits F. Physik., <u>80</u> , 423
*	LONDON F. (1937) ; Trans. Far. Soc., <u>33</u> , 8
*	LORENTZ H.A. (1906) ; Proc. Armst. Acad. Sci., <u>8</u> , 59
*	LUIJENDIJK S.C.M. (1973) ; Thèse - Utrecht
*	LUIJENDISK S.C.M. (1977) ; J. Phys. B, <u>10</u> , 1741
*	MACKE B. (1983) ; J. Mol. Struct., <u>97</u> , 203
*	MADER H., EKKERS J., HOKE W., FLYGARE W.H. (1975) ; J. Chem. Phys., <u>62</u> , 4380
*	MADER H. (1979) ; Z Naturforsch, <u>34a</u> , 1170
*	MADER H. (1984) ; J. Quant. Spectros. Radiat. Transfert., <u>32</u> , 129
*	MAKI A.G. (1974) ; J. Phys. Chem., <u>45</u> , 409 MALINAUSKAS A.P., GOOCH J.W., ANNIS B.K. (1970) ; J. Chem. Phys., <u>53</u> , 1317
*	MARGENAU H. (1939) ; Rev. Mod. Phys., <u>11</u> , 1
*	MATSUO Y., MINOWA T., KOMATSU H., SHIMIZU T. (1985) ; J. Chem. Phys., <u>82</u> , 3127
*	MEHROTRA S.C., MADER H., DE VREEDE J.P.M., DIJKERMAN H.A. (1985) ; Chem. Phys., <u>93</u> , 115
*	MESSER J.K., DE LUCIA F.C. (1984) ; Phys. Rev. Letters, <u>53</u> , 2555
*	MONNANTEUIL N., COLMONT J.M. (1983) ; J. Quant. Spectros. Radiat. Transfer., <u>29</u> , 131
*	MOOSBERG T.W., KACHRU R., HARTMANN S.R. (1980) ; Phys. Rev. Lett., <u>44</u> , 73
*	MUDLER F., VAN DIJK G., VAN DER AVOID A. (1980) ; Adv. Mol. Phys., <u>39</u> , 407

*	MUHLEMAN D.O., BERGE G.L., CLANCY R.T. (1984) ; Science, <u>223</u> , 393
*	NERF R.B. (1975) ; J. Mol. Spectros., <u>58</u> , 479
*	OKA T. (1968) ; J. Chem. Phys., <u>48</u> , 4919
*	PAUBERT G., GAUTIER D., COURTIN R. (1984) ; Icarus, <u>60</u> , 599
*	PAUBERT G., MARTEN A., ROSOLEN C., GAUTIER D., COURTIN R. (1986) ; 18th Annual Meeting of the Division of Planetologie Sciences of A.A.S., Paris, 4-7 Novembre 1986
*	PETERSON K.L., SHWENDEMAN R.H. (1981) ; J. Chem. Phys., 75, 5662
*	RAULIN F., MOUREY D., TOUPANCE G. (1982) ; Origins of life, <u>12</u> , 267
*	REID R.C., SHERWOOD T.K. (1966) ; The properties of gases and liquids Mc Graw Hill, chemical engineering series
*	ROBERT D., GIRAUD M., GALATRY L. (1969) ; J. Chem Phys., <u>51</u> , 2192
*	ROBERT D., BONAMY J. (1979) ; Le Jour. Phys., <u>40</u> , 923
*	ROBERT D., BONAMY J., SALA J.P., LEVI G., MARSAULT-HERAIL F. (1985) ; Chem. Phys., <u>99</u> , 303
*	ROCARD Y. (1967) ; Thermodynamique Eds Masson et Cie
*	ROHART F. (1981) ; Thèse de doctorat d'état, Lille
*	ROHART F., MACKE B. (1981) ; Z. Naturforsch, <u>36a</u> , 929
*	SAMUELSON R.E., HANEL R.A., KUNDE V.G., MAGUIRE W.C. (1981) ; Nature, <u>292</u> , 688
*	SCHWENDEMAN R.H. (1978) ; Ann. Rev. Phys. Chem., <u>29</u> , 537
*	SHOEMAKER R.L. (1978) ; Laser and coherence spectroscopy édité par J.I. Steinfeld, Plenum Press, New York, 197
*	SMITH M.A.H., HARVEY G.A., PELLETT G.L. (1984) ; J. Mol. Spectros., <u>105</u> , 105
*	SMITH A.M., LEHMANN K.K., KLEMPERER W. (1986) ; J. Chem. Phys., <u>85</u> , 4958
*	STEINER P.A., GORDY W. (1966) ; J. Mol. Spectr., <u>21</u> , 291
*	STOGRYN D.E. , STOGRYN A.P. (1966) ; Mol. Phys., <u>11</u> , 371
*	TAKAISHI T., SENSUI Y. (1963) ; Trans. Faraday Soc., <u>59</u> , 2503
*	TANG C.L., SILVERMAN B.D. (1966) ; Physics of quantum electronics eds Kell P.L., Lax B., et tannenwald P.E. (New-York - Mc Graw Hill) 280
*	THIBAULT R.J., MAKI A.G., PLYLER E.K. (1963) ; J. Opt. Soc. Am., <u>53</u> , 1255

- * TIPPING R.H., HERMAN R.H. (1975); J. Quant. Spectros. Radiat. transfert, 10, 881 * TOWNES C.H., SCHAWLOW A.L. (1944); Microwave Spectroscopy, Mc Graw-Hill, New York * TURFA A.F., LIU W., MARCUS R.A. (1977); J. Chem. Phys., 67, 4468 * TSAO C.J., CURNUTTE B. (1962); J. Quant. Spectros. Radiat. Transfer., 2, 41 VARGHESE P.L., HANSON R.K. (1984); J. Quant. Spectros. Radiat. Transfer., 31, 545 * WAGNER P.E., SOMERS P.M., JENKINS J.L. (1981); J. Phys. B, 14, 4763 * WANG Y.J. (&984); J. Quant. Spectros. Radiat. transfer, 32, 305 WEISSKOPF V.F. (1933); Phys. Zeits, 34, 1 * ZEELEN M. (1962); J. TOOD Survey of Numerical Analysis, Mac Graw-Hill, * New York
- * ZEMMOURI J. (1987) ; thèse de 3ème cycle à paraître, Lille







Annexe 1

RESOLUTION DES EQUATIONS DE BLOCH

SIGNAUX DE NUTATION

Les équations de Bloch pour une classe moléculaire de vitesse v_7 en considérant une onde plane et un milieu optiquement fin sont :

$$\frac{\partial n_{v}}{\partial t} = \frac{i Eo}{2 h} \left(\stackrel{\sim}{P}_{v} - \stackrel{\sim}{P}_{v}^{*} \right) - \frac{\left(n_{v} - n_{ov} \right)}{T_{1}}$$
$$\frac{\partial \stackrel{\sim}{P}_{v}}{\partial t} = -i \frac{\mu^{2} E\circ}{h} n_{v} + i \left(w - w_{o} + kv_{2} \right) \stackrel{\sim}{P}_{v} - \frac{\stackrel{\sim}{P}_{v}}{T_{2}}$$

où μ est l'élément de matrice du dipôle de la transition ; n_v , la différence de population pour la classe moléculaire v_z considérée (n_ov à l'équilibre thermodynamique) et P_v , la polarisation induite sur la classe moléculaire de vitesse v_z . En supposant un temps de relaxation unique et en introduisant les variables suivantes :

> $R_{1} = -\frac{i}{2\mu} (P_{v} - P_{v}^{*})$ $R_{2} = \frac{i}{2\mu} (P_{v} + P_{v}^{*})$ $R_{3} = n_{v}$ avec : $w_{1} = \frac{\mu Eo}{h}$ (pulsation de Rabi) $\tau = T_{1} = T_{2}$ (on considêre un unique temps de relaxation) $\alpha = w - w_{0} - kv_{z}$ $Ro = n_{0v}$ $m = w_{1} \tau$ (paramètre de saturation)

On obtient :

$$\frac{dR_1}{dt} = -\frac{1}{\tau} R_1 - \alpha R_2 - w_1 R_3$$

$$\frac{dR_2}{dt} = -\frac{1}{\tau} R_2 + \alpha R_1$$

$$\frac{dR_3}{dt} = -\frac{1}{\tau} (R_3 - R_0) + w_1 R_1$$

La solution de ce système que l'on peut trouver pour certaines séquences de commutation de la fréquence et pour certaines conditions expérimentales (BRENER et SHOEMAKER-1972 ; FOSTER et al-1974 ; GLORIEUX-1976) peut s'exprimer de façon tout à fait générale, on obtient :

 $R_1(t) = (A \cos \Omega t + B \sin \Omega t) e^{-t/\tau} - \frac{w_1 \tau}{1 + r^2 \tau^2} R_0$

$$R_{2}(t) = \frac{\alpha}{\Omega} (A \sin \Omega t - B \cos \Omega t) e^{-t/\tau} - C \frac{w_{1}}{\Omega} e^{-t/\tau} - \frac{\alpha \tau w_{1}\tau}{1 + \Omega^{2}\tau^{2}} R_{0}$$

$$R_{3}(t) = \frac{w_{1}}{\Omega} (A \sin \Omega t - B \cos \Omega t) e^{-t/\tau} + C \frac{\alpha}{\Omega} e^{-t/\tau} + \frac{1 + \alpha^{2}\tau^{2}}{1 + \Omega^{2}\tau^{2}} R_{0}$$

où A,B et C sont les constantes d'intégrations dépendantes des conditions initiales du système et Ω la pulsation exacte des oscillations. C'est le système d'équations utilisé pour les calculs numériques des signaux de nutation (I-3) ; le signal détecté est proportionnel à la partie de la polarisation induite en

Ces équations permettent également, moyennant certaines approximations, le calcul analytique du signal de nutation interrompue exploité dans le chapitre I. Si on néglige la distribution de vitesse par rapport à la largeur par saturation ($kv_z \ll w_1$) on peut considérer l'unique classe de vitesse nulle et en se plaçant à la résonnance exacte pendant la phase d'absorption après un temps long devant le temps de relaxation τ ($t >> \tau$):

$$\overline{R_1} = - \frac{m}{1 + m^2} R_0$$

$$\overline{R_2} = 0$$

$$\overline{R_3} = \frac{1}{1 + m^2} R_0$$

Lorsque le système est brusquement mis hors résonance ($\alpha_0 = w - w_0$) et en négligeant l'influence du champ électromagnétique pendant la phase d'émission ($\alpha_0 >> w_1$); on obtient après un temps de latence T :

$$R_1 (T) = \overline{R_1} \cos \alpha_0 T e^{-T/\tau}$$

$$R_2(T) = \overline{R_1} \sin \alpha_0 T e^{-T/\tau}$$

$$R_3(T) = (\overline{R_3} - R_0) e^{-T/\tau} + R_0$$

Le nouveau signal d'absorption ou de nutation interrompue est obtenu en plaçant de nouveau le système en résonance avec le champ électromagnétique (w = w_0); on obtient pour la partir R_1 (+) qui nous intéresse :

$$R_1(t) = (R_1(T) + \frac{m}{1 + m^2} R_0) \cos w_1 t + (\frac{1}{1 + m^2} R_0(T) \sin w_{1t} e^{-t/\tau} - \frac{m}{1 + m^2} R_0(T) e^{-t/\tau} - \frac{$$

soit :

$$R_1(t) = -\frac{m}{1+m^2}R_0 + m(1-e^{-T/\tau}) \sin w_1 t + (\cos \alpha_0 T e^{-T/\tau} - 1)\cos w_1 t e^{-t/\tau}$$

Cette formule, analogue de celle obtenue par GLORIEUX (1976), est utilisée dans le chapitre I pour définir la séquence de mesure du temps de relaxation collisionnel τ et pour discuter des différents effets sur le signal de nutation interrompue.



Annexe 2

HELIUM-BROADENED WIDTH OF THE 0-1 AND 1-2 ROTATIONAL

LINES OF CO AT LOW TEMPERATURES

(Elargissement induit par l'helium des raies rotationnelles 0-1 et 1-2 de CO à basse température)

B. MACKE, D. DEROZIER et F. ROHART Chem. Phys. Lett., 123, 9-11, 1986

<u>Résumé</u> : Les mesures récentes de Messer et De Lucia concernant l'élargissement collisionnel du couple CO-He à 4°K ont réanalysées, prenant en compte le phénomène de transpiration thermique. L'écart avec les calculs théoriques de Green est significativement réduit.



CHEMICAL PHYSICS LETTERS

Volume 123, number 1,2

HELIUM-BROADENED WIDTH OF THE 0-1 AND 1-2 ROTATIONAL LINES OF CO AT LOW TEMPERATURES

B. MACKE, D. DEROZIER and F. ROHART

Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne Associé au CNRS, Université de Lille I, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

Received 9 October 1985; in final form 18 October 1985

The recent measurements of Messer and De Lucia concerning the pressure-broadening parameters for the CO-He system at 4 K are reanalysed, taking account of the thermal transpiration phenomenon. Their departure from the theoretical calculations of Green is significantly reduced.

It is well known that collisional cross sections of rotational relaxation are very sensitive to the shape of the intermolecular potential when the translational kinetic energy is comparable to the depth of the corresponding potential well. Moreover, if the rotational level spacing is also comparable to the kinetic energy, only a few post collisional molecular states are involved and the comparison between theoretical and experimental relaxation rates is then facilitated. Unfortunately, experiments in this energy domain are usually not practical on a bulk gas due to the vanishing vapor pressure of the species at the corresponding temperature and also in a nozzle beam where the relevant physical parameters are not known with sufficient accuracy.

In a recent paper [1], Messer and De Lucia proposed a very ingenious method for overcoming these difficulties and observing the collisional broadening processes at very low thermal energy. The principle of the method is to introduce traces of the condensable gas at a high enough temperature and to thermalize it by collisions with a non-condensable gas at the required very low temperature. This was illustrated by the measurement of the collisional broadening of the two lowest-frequency rotational lines of CO by He at 4.2 K and leads to pressure broadening parameters of 10.1 and 11.2 MHz/Torr for the J = 0-1 and 1-2 rotational lines, respectively, with an experimental uncertainty estimated at 10%.

0 009-2614/86/\$ 03.50 © Elsevier Science Publishers B.V. (North-Holland Physics Publishing Division)

Surprisingly enough, these broadening coefficients are about a factor of two smaller than the recent theoretical calculations made by Green [2] with the best intermolecular potential known at this time (self-consistent-field and configuration-interaction calculation). Though the accuracy of this potential may be insufficient, particularly in the region of the van der Waals minimum mainly sampled by low-energy collisions, it may be asked if the discrepancy between theoretical and experimental results does not originate - at least partially - from systematic errors in the determination of the experimental parameters, namely the temperature and the pressure. The possibility of an underestimate of the gas temperature due to an incomplete molecular thermalization is evoked by Green [2] but. as discussed further, the experimental results in their present state cannot support a definite conclusion on this point.

We wish to emphasize here a possible overestimation of the gas pressure. In particular, Messer and De Lucia [1] do not mention any pressure correction accounting for the thermal transpiration phenomenon [3-5]. A pressure gradient is always associated with a temperature gradient; the difference between the sample temperature $T_1 (\approx 4 \text{ K})$ and the gauge temperature $T_2 (\approx 300 \text{ K})$ involves a difference between the actual sample pressure p_1 and the pressure p_2 measured by the gauge. The relation between p_1 and p_2 depends on the gas and on the diameter D of the tube connecting

3 January 1986

CHEMICAL PHYSICS LETTERS





Fig. 1. Sample pressure p_1 at $T_1 = 4$ K versus measured pressure p_2 at $T_2 = 300$ K for different diameters D of the tube connecting the sample cell and the gauge $D = \infty$ (a), 32 (b), 16 (c), 8 (d) and 4 mm (e).

the absorption cell and the gauge, compared to the molecular mean free path λ . Obviously equal to 1 for $D \ge \lambda$, the ratio p_1/p_2 departs strongly from this value for $D \approx \lambda$, being reduced for $D \ll \lambda$ (Knudsen region [3]) to $1 - 2\alpha_L [1 - (T_1/T_2)^{1/2}]$, where α_L is an experimental parameter [4]. Moreover the pressure difference $p'_2 - p_1$ presents a maximum for a particular pressure which is inside or nearly inside the range exploited in the experiment. This is illustrated in fig. 1 showing, for different diameters D, the curves p_1 versus p_2 computed by using the procedure and the helium data given in ref. [4]. Let us note however that the quantity relevant to the pressure-broadening measurements is not the ratio p_1/p_2 but rather the mean slope $\Delta p_1/\Delta p_2$ equal to the ratio of the measured pressure broadening parameter on the actual one. Fig. 2 shows the result obtained by least-squares fitting the curves p_1 versus p_2 to straight lines in the range 5-30 mTorr. Except for unusually large diameters (D > 30 mm), $\Delta p_1/\Delta p_2$ is always smaller than 1 as expected. Assuming that fig. 1 of ref. [1] is to scale, i.e. $D \approx 7$ mm, we get $\Delta p_1 / \Delta p_2 = 0.68$ and the corrected CO–He collisional broadening parameters would be 14.9 and 16.5 MHz/Torr for the 0-1 and 1-2 lines of CO.

These corrected experimental results still differ from the theoretical calculations at 4.2 K (respectively 20 and 23 MHz/Torr, as deduced from fig. 2 of ref.



Fig. 2. Mean slope $\Delta p_1/\Delta p_2$ in the range $p_2 = 5-30$ mTorr versus the tube diameter D (linear-log scale).

[2]). However, let us note that theoretical and experimental values would be quite consistent if the temperature corresponding to the distribution of the CO-He relative velocities is ≈ 8 K instead of 4.2 K, that is if the velocity distribution of the CO molecules introduced at a temperature much greater than 4.2 K remains suprathermal. This point can be checked by extracting the Doppler broadening from measurements at low pressure and deriving from this broadening an estimate of the CO translational temperature. The lowest measured pressure appearing on fig. 2 of ref. [1] is \approx 2.5 mTorr with a linewidth \approx 30 kHz. The corresponding actual pressure and collisional broadening would be ≈ 1 mTorr and ≈ 15 kHz respectively. In this domain of temperature and pressure where collisions are mainly adiabatic and where the collision rates are comparable to the Doppler shifts, the possibility of Dicke line narrowing [6] cannot be excluded, but this effect may be neglected in a preliminary analysis since the CO rotational constant is not large compared to kT. The uncertainties on the line-width measurements at a pressure ≈ 1 mTorr may be reasonably estimated to be $\approx 20\%$ due to the poor signal-to-noise ratio at the corresponding very low CO density. Within these assumptions, the measured line width would lead to a Doppler broadening between 15 and 27 kHz, that is to a CO translational temperature of between 4 and 14 K.

With the available experimental data, the possibility of suprathermal CO velocities leading to satisfactory agreement between measured and calculated collisional-broadening parameters cannot be excluded but fur-

Volume 123, number 1,2

CHEMICAL PHYSICS LETTERS

3 January 1986

ther experiments are necessary for a definite concluzion.

Volume 123, number 1,2

The authors thank A. Picard-Bersellini for her interest in this work. This work was supported in part by INSU (contract ATP 4790).

- [1] J.K. Messer and F.C. De Lucia, Phys. Rev. Letters 53 (1984) 2555.
- [2] S. Green, J. Chem. Phys. 82 (1985) 4548.
- [3] M. Knudsen, Ann. Physik 31 (1910) 205.
- [4] A.P. Malinauskas, J.W. Gooch Jr., B.K. Annis and R.E. Fuson, J. Chem. Phys. 53 (1970) 1317.
- [5] S.C.M. Luijendijk, J. Phys. B10 (1977) 1741; Thesis, Utrecht (1973).
- [6] R.H. Dicke, Phys. Rev. 89 (1953) 472.



References

RESUME

Les missions Voyager ont permis de mettre en évidence dans l'atmosphère de Titan, la présence de nitriles qui sont des molécules clés dans la synthèse des acides aminés, et il a été montré que les raies millimétriques de ces molécules peuvent être détectées à l'aide de radiotélescope terrestre. La détermination des concentrations verticales peut alors se déduire des formes de raies observées à condition d'avoir une connaissance précise des coefficients de relaxation collisionnelle en fonction de la température : la mesure expérimentale de ces coefficients fait l'objet de ce travail.

Le spectromètre millimétrique étudié et mis au point est opérationnel dans la gamme de température 100-300°K ; il exploite, grâce à un système à microprocesseur, une technique de transitoires cohérents induits par commutation Stark et basés sur le phénomène de nutation interrompue.

Les expériences présentées ont été réalisées sur la transition J : 0-1 de l'acide cyanhydrique, HCN qui est l'un des meilleurs candidats pour une observation dans l'atmosphère de Titan. Grâce à la grande sensibilité du spectromètre, la relaxation collisionnelle induite par N₂, H₂, D₂, Ar et He a été mesurée jusqu'à une température de 135°K, soit une diminution de 60°K de la limite basse de température atteinte par des techniques de mesure de largeur de raies. Ceci a permis de mettre en évidence, à basse température (T < 160°K), des écarts de l'évolution en température des coefficients de relaxation par rapport à la loi habituelle en T⁻ⁿ.

Les calculs théoriques, faits dans le cadre de la théorie d'Anderson-Tsao et Curnutte, sont en bon accord avec les observations expérimentales : ceci permet donc de prévoir les coefficients de relaxation collisionnelle d'autres transitions de HCN intéressant la radioastronomie.

Des résultats préliminaires sur l'acétonitrile, CH₃CN ont été également obtenus.