

50376
1989
199

50376
1989
199

N° d'ordre: 415



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

Jean-Marc CHEVALIER

**CONCEPTION ET REALISATION DE MODULATEURS
HYPERFREQUENCES POUR LASER A CO₂.
APPLICATION A LA SPECTROSCOPIE INFRA-ROUGE
A HAUTE RESOLUTION.**



Soutenu le 25 septembre 1989 devant la commission d'examen

Membres du Jury: MM.	B. MACKE	Président
	Ch. BREANT	Rapporteur
	A. VALENTIN	Rapporteur
	P. A. ROLLAND	Examineur
	P. GLORIEUX	Directeur de recherche
	J. LEGRAND	Directeur de recherche



Ce travail a été effectué au Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne de l'Université des Sciences et techniques de Lille Flandres-Artois, Laboratoire dirigé par Monsieur MACKE qui a accepté de présider le Jury. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

J'exprime toute ma gratitude à Messieurs GLORIEUX et LEGRAND qui ont dirigé et suivi ce travail avec un intérêt continu et ont accepté d'être membre du Jury.

Je remercie vivement Messieurs BREANT et VALENTIN qui m'ont fait l'honneur d'accepter d'être rapporteur.

Je remercie également Monsieur ROLLAND de l'honneur qu'il me fait de se joindre au Jury.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur MAGERL de l'Université Technique de Vienne pour son aide précieuse.

Je remercie également Messieurs DEMAISON, DESTOMBES et LEMOINE pour leur précieuse collaboration.

Des caractérisations hyperfréquences ont été réalisées au Centre d'Hyperfréquences et Semiconducteurs de Lille. J'adresse mes plus vifs remerciements à monsieur ROLLAND et à l'ensemble de son équipe pour cette aide précieuse.

Par l'intermédiaire de Messieurs LAPAUW et MAILLET, je remercie l'ensemble des personnels des ateliers d'électronique et de mécanique pour leur collaboration efficace.

J'associe à ces remerciements Messieurs DOMINE, SKRZYPCZAK, DELACRESSONNIERE, LIZORET, BEKKALI, DEROZIER, HENNEQUIN et ZEMMOURI.

Je remercie Messieurs GHESTEM et FAUQUEMBERGUE pour leur disponibilité et leur compétence.

Je remercie également la Direction des Recherches, Etudes et Techniques pour son soutien financier, sans lequel cette étude n'aurait pu être réalisée.

A mes PARENTS

à NICOLE

et à Pierre DAC

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
CHAPITRE I: LA MODULATION ELECTRO-OPTIQUE	
I.A. L'effet électro-optique	3
I.A.1. Introduction	3
I.A.2. Définition tensorielle	3
I.A.3. L'ellipsoïde des indices	7
I.B. Application à la modulation électro-optique	7
I.B.1. La modulation transverse	7
I.B.2. La modulation d'amplitude: Principe de base	8
I.B.3. Le modulateur d'amplitude	9
I.B.4. La modulation d'amplitude linéaire	17
I.B.5. La modulation électro-optique de phase	21
I.B.6. Limitations dues au temps de transit de l'onde optique	21
I.B.7. Les modulateurs à ondes progressives	25
I.B.8. Calcul de l'efficacité de modulation	27
CHAPITRE II: LE MODULATEUR MASSIF	
II.A. Position du problème	29
II.A.1. Etat de l'art	30
II.A.2. Les matériaux électro-optiques à 10.6 μm	31
II.A.3. Les sources infra-rouge et micro-onde	33
II.B. Modulateurs réalisés	38
II.B.1. L'adaptation des vitesses	39
II.B.2. La propagation optique	42
II.B.3. La propagation micro-onde	47
II.B.4. Problèmes liés à la précision de l'usinage du guide	48
II.B.5. Rendement théorique	50

II.C. Bilan expérimental	54
II.C.1. Caractérisation infra-rouge	54
II.C.2. Caractérisation micro-onde	56
II.C.3. Efficacité de modulation	59
II.D. Première caractérisation spectroscopique	62
II.D.1. L'hamiltonien atomique	63
II.D.2. Cas du couplage j-1	64
II.D.3. Les niveaux excités des gaz rares	65
II.D.4. Le spectromètre infra-rouge	66
II.D.5. Les règles de sélection	68
II.D.6. Résultats	69

CHAPITRE III: SPECTROSCOPIE DU BROMURE METHYLE

III.A. La spectroscopie à 10 μm	76
III.B. La spectroscopie du bromure méthyle	80
III.B.1. Etudes antérieures	80
III.B.2. La molécule de CH_3Br	82
III.B.3. Le modèle théorique	84
III.B.4. Les règles de sélection	89
III.C. Résultats spectroscopiques	90
III.C.1. Le spectromètre infra-rouge	90
III.C.2. La chaîne de traitement du signal	91
III.C.3. La modulation Stark	92
III.C.4. Les formes de raie	94
III.C.5. Les spectres enregistrés	98
III.C.6. Les procédures d'identification	104
III.C.7. Détermination des constantes moléculaires	108
III.C.8. Détermination des constantes axiales A_0 et D_{ko}	113

CHAPITRE IV: AMELIORATIONS ET PERSPECTIVES

IV.A. Améliorations des caractéristiques du spectromètre	118
IV.A.1. Augmentation de la bande de modulation	118
IV.A.2. Stabilisation du niveau de bandes latérales	124
IV.A.3. Stabilisation en fréquence des sources excitatrices	125
IV.A.4. Amélioration de la sensibilité de détection	127

IV.A.5. Augmentation de l'efficacité de modulation	137
IV.B. Perspectives spectroscopiques	138
IV.B.1. Le spectromètre	138
IV.B.2. Application à la spectroscopie d'absorption saturée	140
IV.B.3. Application à la double résonance	140
IV.B.4. Extension au domaine des lasers CO	141
CONCLUSION	142
ANNEXES	144
REFERENCES	146

INTRODUCTION

Le laser à CO_2 est apparu comme une excellente source pour la spectroscopie et les télécommunications puisqu'il émet une radiation cohérente de forte puissance sur environ quatrevingt raies. La fenêtre atmosphérique à $10 \mu\text{m}$ rend l'utilisation de ce laser très attrayante pour les liaisons entre les satellites et la terre, entre navires, entre stations de télécommunications et en atmosphère perturbée. Cependant, sa fréquence ne peut être accordée que sur 100 MHz environ au voisinage de chacune de ces raies qui sont séparées en moyenne de 45 GHz, ce qui conduit à une couverture spectrale d'environ 0.2 % entre 9 et $11 \mu\text{m}$. On remédie partiellement à ce défaut en utilisant des lasers à CO_2 guides d'ondes haute pression pour lesquels la fréquence peut être accordée sur environ 500 MHz pour les raies les plus intenses. Néanmoins la couverture spectrale reste encore faible (environ 1%), ce qui limite les applications spectroscopiques du laser CO_2 à d'accidentelles coïncidences entre les émissions de ce laser et les transitions d'absorption du gaz considéré. Les spectromètres à diodes laser et à transformée de Fourier sont quasi-continûment accordable, mais sont en général limités à la spectroscopie d'absorption linéaire.

Pour surmonter les problèmes d'accordabilité du laser à CO_2 , nous avons décidé d'étudier et de réaliser des modulateurs électro-optiques ultra-rapides à large bande (8-18 GHz). Le choix de cette gamme de fréquence est dû essentiellement à des raisons de disponibilité et de coût des sources et amplificateurs hyperfréquences. Une bande de 10 GHz suffit à couvrir environ 50 % du spectre avec un seul laser, l'utilisation de lasers à N_2O et à isotopes du CO_2 permettant d'obtenir une source infra-rouge quasi-continûment accordable dans la bande 9-11 μm .

Dans un premier chapitre, nous effectuerons un rappel rapide de la théorie de l'effet électro-optique.

Nous aborderons ensuite dans un second chapitre, les problèmes liés à la réalisation pratique de tels modulateurs. Puis après avoir déterminé les caractéristiques infra-rouge et micro-onde ainsi que le rendement pratique des modulateurs réalisés, nous déduirons les principales caractéristiques des différentes configurations du spectromètre à bandes latérales infra-rouges.

Dans un troisième chapitre, nous présenterons les résultats obtenus en spectroscopie linéaire du CH_3Br , permettant de tester les performances de ce dispositif sur des spectres de molécules stables présentant un grand nombre de transitions d'absorption. Ces mesures ont permis d'augmenter la précision de détermination d'un certain nombre de constantes moléculaires des deux espèces isotopiques principales, deux de ces constantes ayant même été déterminées pour la première fois.

Dans un quatrième chapitre, nous présenterons tout d'abord les perfectionnements déduits des mesures spectroscopiques du CH_3Br permettant d'augmenter d'une part la bande spectrale couverte et le taux moyen de modulation et d'autre part la sensibilité du spectromètre en filtrant la bande latérale utile. Puis nous discuterons des améliorations à apporter, améliorations destinées à augmenter les résolution et précision de mesure des transitions d'absorption.

CHAPITRE I LA MODULATION ELECTRO-OPTIQUE

I.A. L'effet électro-optique

I.A.1. Introduction

Lorsqu'un cristal est soumis à une excitation extérieure (champ électrique ou contrainte), il présente uniquement les éléments de symétrie commun au cristal non excité et à l'excitation extérieure seule [1]. Dans le cas d'un monocristal soumis à un champ électrique extérieur, l'indice de réfraction du cristal est modifié, entraînant une modification de la polarisabilité électrique du milieu [2].

I.A.2. Définition tensorielle

Si une onde optique se propage à l'intérieur d'un cristal isotrope, l'excitation électrique \vec{D} est reliée scalairement au champ électrique \vec{E} ,

$$\vec{D} = \epsilon_r \cdot \epsilon_0 \cdot \vec{E}$$

Sa quadrique représentative, dans un système d'axes orthonomés (X,Y,Z) appelés axes principaux du cristal, est décrite par l'équation,

$$\frac{x^2}{n_1^2} + \frac{y^2}{n_2^2} + \frac{z^2}{n_3^2} = 1$$

où $n_1 = n_2 = n_3 = n_0 = \sqrt{\epsilon_r}$, n_0 étant l'indice de réfraction du cristal.

C'est le cas des cristaux de symétrie cubique qui deviennent anisotropes lorsqu'ils sont soumis à un champ électrique extérieur. Les modes normaux de propagation sont des ondes planes infinies, solutions des équations de MAXWELL dans un milieu anisotrope,

$$D_i = \epsilon_0 \cdot K_{ij} \cdot E_j$$

où, \bar{K} est le tenseur des constantes diélectriques.

Soit \bar{B} le tenseur d'imperméabilité diélectrique relative, inverse du tenseur des constantes diélectriques [2],

$$B_{ij} \cdot K_{jk} = \delta_{ik} \quad \text{où} \quad \delta_{ik} = 0 \quad \text{si} \quad i \neq k$$

Un champ électrique \vec{E} extérieur modifie les composantes du tenseur d'imperméabilité diélectrique relative B_{ij} [2]:

$$B_{ij}(E) - B_{ij}(0) \equiv \Delta B_{ij} = r_{ij,k} \cdot E_k + S_{ij,kl} \cdot E_k \cdot E_l$$

où les coefficients linéaires $r_{ij,k}$ et quadratiques $S_{ij,kl}$ caractérisent respectivement les effets Pockels et Kerr.

L'effet Kerr ainsi que les effets d'ordres supérieurs seront négligés dans l'hypothèse d'un champ faible. Les indices i et j

peuvent être permutés, nous utiliserons donc la notation abrégée des indices contractés sur i et j [2]:

$$1 \longrightarrow (11), 2 \longrightarrow (22), 3 \longrightarrow (33)$$

et

$$4 \longrightarrow (23,32), 5 \longrightarrow (13,31), 6 \longrightarrow (12,21)$$

Le groupe de symétrie des cristaux cubiques est le groupe $\bar{4}3m$ [1]. Leur tenseur électro-optique se simplifie par raisons de symétrie et s'écrit,

$$r_{ij} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ r_{41} & 0 & 0 \\ 0 & r_{41} & 0 \\ 0 & 0 & r_{41} \end{bmatrix}$$

Cette variation des composantes du tenseur d'imperméabilité électrique peut donc s'écrire dans la base des axes principaux sans champ,

$$\frac{x^2}{n_1^2} + \frac{y^2}{n_2^2} + \frac{z^2}{n_3^2} + \frac{2}{n_4^2} yz + \frac{2}{n_5^2} xz + \frac{2}{n_6^2} xy = 1$$

où la variation des coefficients $\left(\frac{1}{n^2} \right)$, due au champ électrique \vec{E} s'écrit au premier ordre en champ,

$$\Delta \left[\frac{1}{n_i^2} \right]_i = \sum_{j=1}^3 r_{ij} E_j \quad \text{pour } i=4,5,6$$

L'application d'un champ électrique extérieur entraîne une déformation de l'ellipsoïde des indices. Les nouveaux axes neutres avec champ sont notés X' , Y' et Z' et peuvent se déduire des axes neutres en absence de champ par les méthodes traditionnelles de réduction des quadriques à leur forme standard. Cette procédure dépendant de l'orientation du champ électrique \vec{E} par rapport aux axes X , Y et Z , nous ne l'effectuerons ici que dans le cas effectivement retenu dans notre réalisation et qui correspond à l'optimum d'efficacité pour les matériaux choisis.

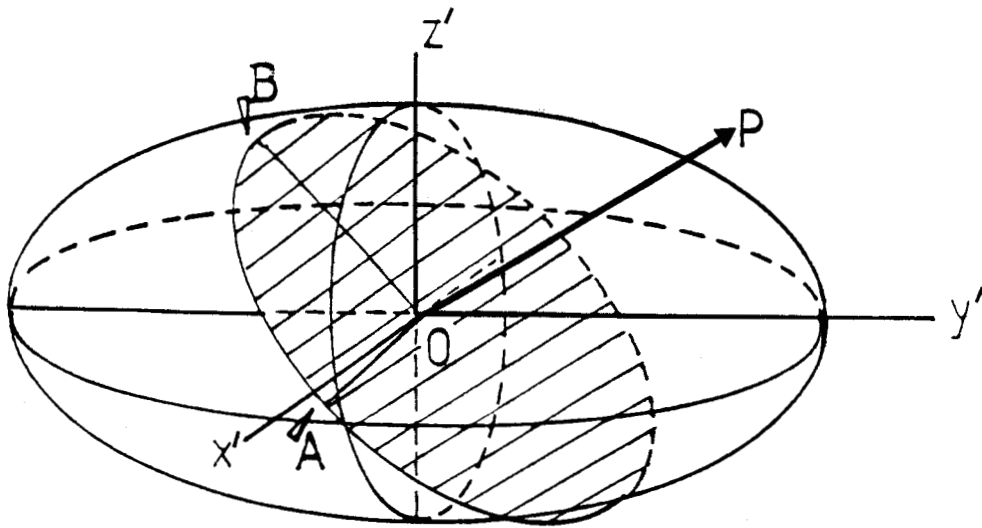


Figure 1: Ellipsoïde des indices rapporté à son système d'axes principaux en présence de champ (X', Y', Z') .

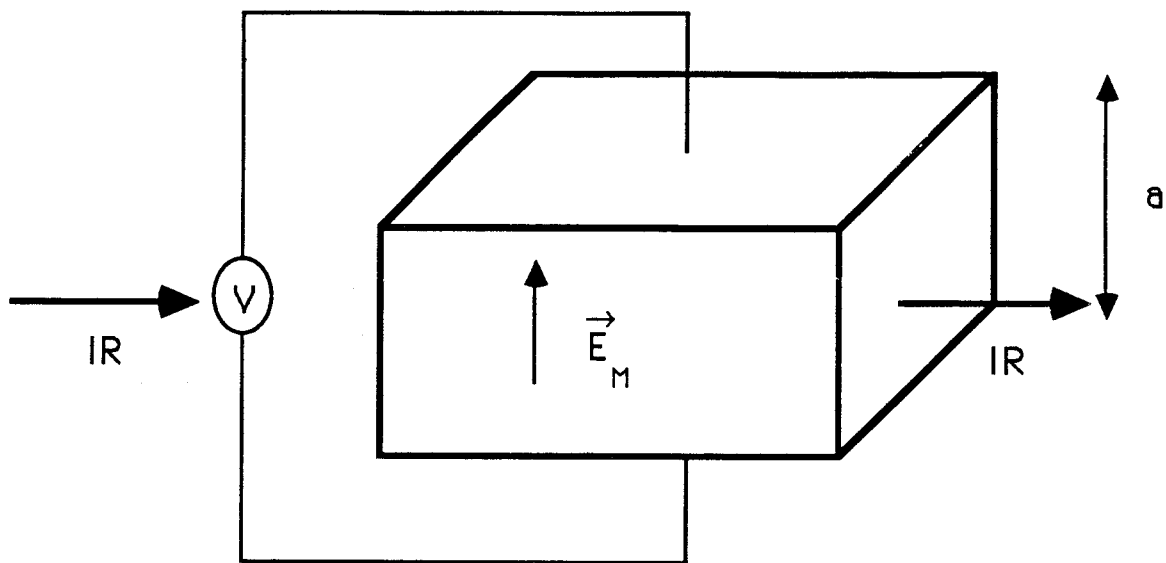
I.A.3. L'ellipsoïde des indices

Une représentation de l'ellipsoïde des indices est donnée à la figure 1. La section diamétrale de l'ellipsoïde des indices perpendiculaire à la droite OP est une ellipse. Une onde se propageant selon la direction OP se décomposera en deux ondes polarisées rectilignement suivant les directions OA et OB avec des indices de réfraction respectifs égaux aux demis-axes OA et OB de cette ellipse. L'application d'un champ électrique extérieur permet donc de modifier la vitesse de propagation d'une onde optique se propageant dans le cristal, donc sa phase ou sa polarisation.

I.B. Application à la modulation électro-optique

I.B.1. La modulation transverse

Il existe essentiellement deux types de modulateurs électro-optiques, longitudinal ou transversal suivant que le champ électrique modulant est appliqué respectivement parallèlement ou perpendiculairement à la direction de propagation de l'onde optique. La figure 2 représente le schéma de principe d'un modulateur électro-optique transverse. Ce type de modulateur est le plus communément employé, d'une part parce que les électrodes de champ n'interfèrent pas avec l'onde optique et d'autre part pour des considérations d'efficacité de modulation. En effet, l'efficacité de modulation est dans ce cas proportionnelle à la longueur du cristal modulateur. De plus pour une même tension d'alimentation V , l'épaisseur du cristal est plus faible donc, le champ modulant E est plus fort.



$$E_M = \frac{V}{a}$$

Figure 2: Principe du modulateur électro-optique transverse.

I.B.2. La modulation d'amplitude: principe de base

Une onde optique se propageant dans un cristal anisotrope soumis à l'action d'un champ électrique modulant extérieur peut, dans certaines conditions, voir ses composantes de champ modulées en phase. En superposant deux ondes modulées en phase ayant des taux de modulation opposés, on peut obtenir une onde modulée en amplitude. Une autre approche consiste à superposer à ces ondes modulées en phase, une onde non modulée. Ce sont les principes de base de la modulation électro-optique d'amplitude.

I.B.3. Le modulateur d'amplitude

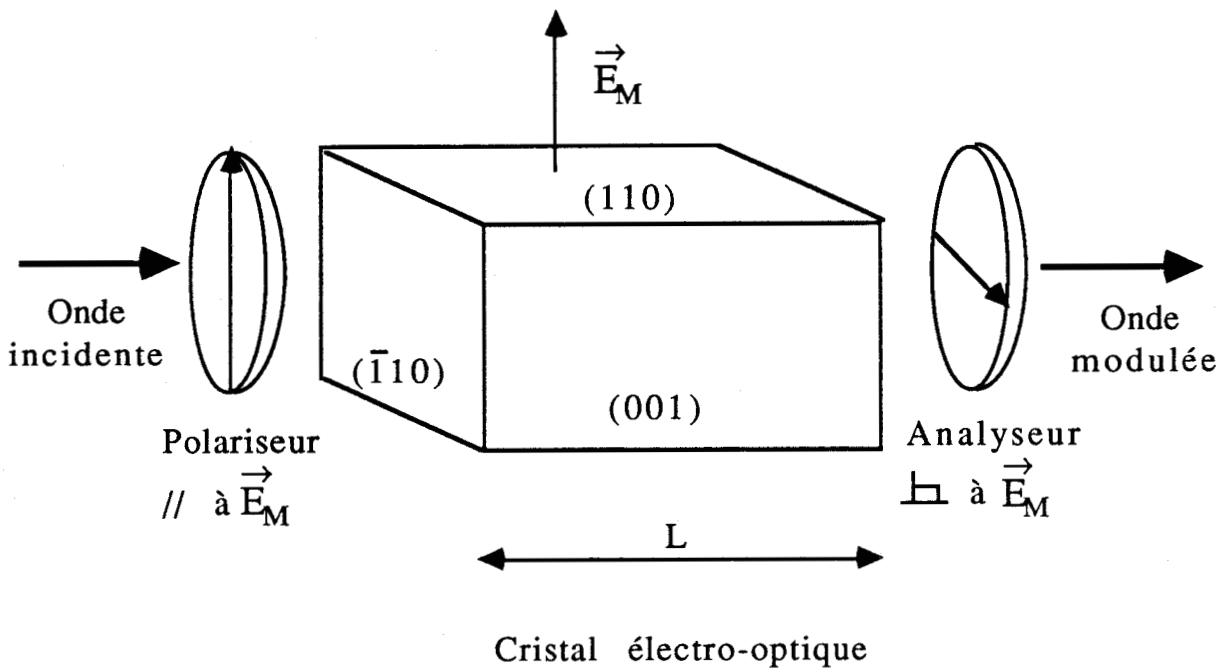


Figure 3: Schéma d'un modulateur électro-optique d'amplitude. Les axes cristallographiques sont représentés sur la figure 4. (001) représente le plan perpendiculaire à l'axe cristallographique [001].

Le schéma classique d'un modulateur d'amplitude est représenté sur la figure 3. Il est semblable à ceux décrits par YARIV [3]. L'orientation des axes cristallographiques [100], [010] et [001] est représentée respectivement par les axes principaux sans champ X, Y et Z sur la figure 4. L'onde infra-rouge se propage dans la direction Z' et sa polarisation incidente est à 45° des axes neutres X et Y. Le modulateur se trouve entre polariseur et analyseur croisés, car en absence de champ aucune

transmise, alors que pour $E_M \neq 0$ l'onde transmise sera modulée en amplitude sous l'action du champ électrique extérieur. Nous obtenons donc une modulation sans porteuse, le polariseur de sortie filtrant l'onde modulée en amplitude. Cette modulation sans porteuse reste un concept théorique, car en pratique la biréfringence résiduelle du modulateur ainsi que le taux de réjection limite des polariseurs font qu'à la sortie de l'analyseur, une faible partie de la porteuse se superpose à l'onde infra-rouge modulée.

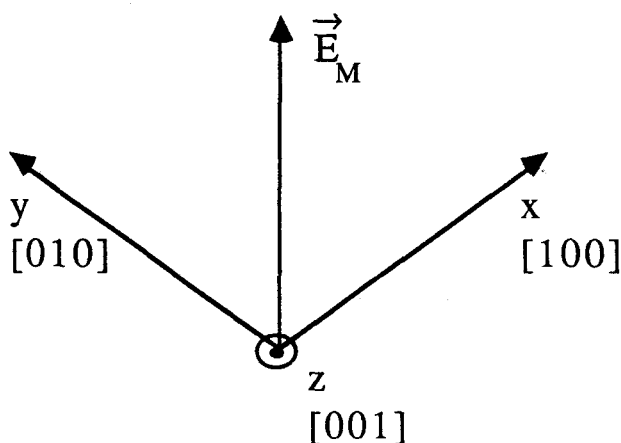


Figure 4: Orientation des axes cristallographiques.
 x et y sont dans le plan de la feuille et z est perpendiculaire à ce plan.

Soit $(\vec{i}, \vec{j}, \vec{k})$ la base du système d'axes principaux sans champ. Le champ électrique modulant E_M étant appliqué parallèlement à la polarisation de l'onde optique, il s'écrit donc

dans la base $(\vec{i}, \vec{j}, \vec{k})$

$$\vec{E}_M = E_M \frac{\vec{i} + \vec{j}}{\sqrt{2}}$$

où, E_M est l'amplitude du champ modulant.

Sous l'action de ce champ électrique, le cristal devient anisotrope, cette anisotropie se traduisant par une déformation de l'ellipsoïde des indices. Dans ce cas, sa quadrique représentative s'écrit

$$\frac{x^2 + y^2 + z^2}{n_o^2} + \sqrt{2} r_{41} \cdot E_M (x.z + y.z) = 1$$

Les nouveaux axes neutres X' , Y' et Z' permettent de définir une base $(\vec{i}', \vec{j}', \vec{k}')$. La matrice de changement de base s'écrit alors,

$$\frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & 1 & -\sqrt{2} \\ 1 & 1 & \sqrt{2} \\ \sqrt{2} & -\sqrt{2} & 0 \end{bmatrix}$$

Les composantes des axes principaux sans champ s'écrivent donc dans cette nouvelle base,

$$\begin{aligned}
 x &= \frac{1}{2} x' + \frac{1}{2} y' + \frac{\sqrt{2}}{2} z' \\
 y &= \frac{1}{2} x' + \frac{1}{2} y' - \frac{\sqrt{2}}{2} z' \\
 z &= -\frac{\sqrt{2}}{2} x' + \frac{\sqrt{2}}{2} y'
 \end{aligned}$$

Nous pouvons ainsi en déduire l'équation de l'ellipsoïde des indices ramené à ses axes principaux,

$$\left[\frac{1}{n_o^2} + r_{41} \cdot E_M \right] x'^2 + \left[\frac{1}{n_o^2} - r_{41} \cdot E_M \right] y'^2 + \frac{z'^2}{n_o^2} = 1$$

On constate que toute onde se propageant dans la direction Z' se décompose en deux ondes polarisées respectivement selon les directions X' et Y' , leur imperméabilité diélectrique relative s'écrivant,

$$\frac{1}{n_{x'}^2} = \frac{1}{n_o^2} + r_{41} \cdot E_M$$

et

$$\frac{1}{n_{y'}^2} = \frac{1}{n_o^2} - r_{41} \cdot E_M$$

Le coefficient électro-optique r_{41} est en général très petit, de l'ordre de 10^{-12} m/V. Il est donc raisonnable d'effectuer l'hypothèse du champ modulant faible

$$r_{41} \cdot E_M \ll \frac{1}{n_o^2}$$

où l'on considère le terme électro-optique $r_{41} \cdot E_M$ comme une perturbation de l'imperméabilité diélectrique relative du cristal sans champ. On peut alors écrire,

$$n_{x'} = n_o + \Delta n \quad \text{et} \quad n_{y'} = n_o - \Delta n$$

où Δn est évalué simplement par

$$\frac{d \left(\frac{1}{n^2} \right)}{dn} = - \frac{2}{n^3}$$

$$\Delta n = - \frac{n_o^3}{2} \Delta \left(\frac{1}{n^2} \right)$$

avec $\Delta \left(\frac{1}{n^2} \right) = \pm r_{41} \cdot E_M$ suivant l'axe principal considéré.

Les indices perturbés par le champ électrique s'écrivent,

$$n_{x'} = n_o - \frac{1}{2} n_o^3 \cdot r_{41} \cdot E_M$$

$$n_{y'} = n_o + \frac{1}{2} n_o^3 \cdot r_{41} \cdot E_M$$

$$n_{z'} = n_o$$

A la sortie du cristal de longueur L, le déphasage Γ entre les ondes polarisées respectivement selon X' et Y' est,

$$\Gamma = \frac{\omega \cdot L}{c} \left[n_{x'} - n_{y'} \right] = \frac{2 \cdot \pi \cdot L}{\lambda} n_o^3 \cdot r_{41} \cdot E_M$$

où ω et λ sont respectivement les pulsation et longueur d'onde de l'onde optique et c la célérité de la lumière dans le vide.

Si a est l'épaisseur du cristal, le champ électrique E_M s'exprime en fonction de la tension transverse V appliquée au cristal,

$$E_M = \frac{V}{a}$$

En définissant V_π comme étant la tension nécessaire pour obtenir un retard de phase $\Gamma=\pi$, cette tension s'exprime en fonction des données du modulateur par,

$$V_\pi = \frac{\lambda \cdot a}{2 \cdot L \cdot n_o^3 \cdot r_{41}}$$

Cette grandeur peut être considérée comme une caractéristique de son efficacité. En effet pour deux modulateurs soumis à une même tension transverse V , l'efficacité de modulation sera plus grande pour le modulateur dont le V_{π} est le plus faible.

Si l'on considère l'onde optique polarisée rectilignement à 45° par rapport aux axes neutres sans champ, elle est donc de la forme ,

$$\vec{E}(z'=0) = \frac{E_P}{\sqrt{2}} \left(\vec{i} + \vec{j} \right)$$

où E_P est l'amplitude du champ de l'onde incidente.

Sous l'action du champ électrique extérieur, l'onde optique se décompose en deux ondes polarisées respectivement selon X' et Y' , dont les vecteurs de champ électrique s'écrivent à l'entrée du cristal,

$$E_{x'}(z'=0) = E \cdot \vec{i}' = \frac{E_P}{\sqrt{2}}$$

et

$$E_{y'}(z'=0) = E \cdot \vec{j}' = \frac{E_P}{\sqrt{2}}$$

A la sortie du cristal modulateur, l'onde polarisée suivant Y' possède un retard de phase Γ par rapport à celle polarisée suivant X' . Le champ de l'onde optique s'écrit donc,

$$\vec{E}(z'=L) = \frac{E_P}{\sqrt{2}} \left[\vec{i}' + \vec{j}' \cdot e^{-i \cdot \Gamma} \right]$$

L'onde optique modulée en amplitude est filtrée par le polariseur de sortie sélectionnant l'onde polarisée suivant \vec{k} . Son amplitude E_s est donnée par,

$$E_s = \vec{E}(z'=L) \cdot \vec{k} = \frac{E_P}{\sqrt{2}} \left[\frac{\sqrt{2}}{2} - \frac{\sqrt{2}}{2} e^{-i \cdot \Gamma} \right]$$

Son intensité I_s est de la forme ,

$$I_s = E_s \cdot E_s^* = E_P^2 \cdot \sin^2 \frac{\Gamma}{2}$$

Le facteur de transmission $\frac{I_s}{I_P}$ s'écrit donc,

$$\frac{I_s}{I_P} = \sin^2 \frac{\Gamma}{2}$$

où I_P est l'intensité incidente, le retard de phase Γ étant égal à,

$$\Gamma = \frac{2 \cdot \pi \cdot L}{\lambda} n_o^3 \cdot r_{41} \cdot E_M$$

Dans l'hypothèse d'un champ modulant de pulsation ω_M et de valeur crête E_M faible, le déphasage s'écrit,

$$\Gamma = \frac{2 \cdot \pi \cdot L}{\lambda} n_o^3 \cdot r_{41} \cdot E_M \cdot \sin \omega_M \cdot t = \Gamma_M \cdot \sin \omega_M \cdot t$$

avec $\Gamma_M \ll 1$

Dans cette hypothèse, le facteur de transmission peut être approximé à,

$$\frac{I_s}{I_p} \approx \frac{\Gamma_M^2}{4} \sin^2 \omega_M \cdot t$$

D'après son expression, on constate qu'on fait bien une modulation sans porteuse de l'onde optique incidente.

I.B.4. La modulation d'amplitude linéaire

Le principe consiste à ajouter au retard de phase dû au champ sinusoïdal modulant, un retard de phase constant égal à $\pi/2$. Ce retard constant peut être obtenu en superposant à la tension sinusoïdale, une tension continue $V = V_\pi/2$. Une méthode plus conventionnelle consiste à utiliser un modulateur naturellement biréfringent. Le schéma de principe d'un tel modulateur est représenté sur la figure 5.

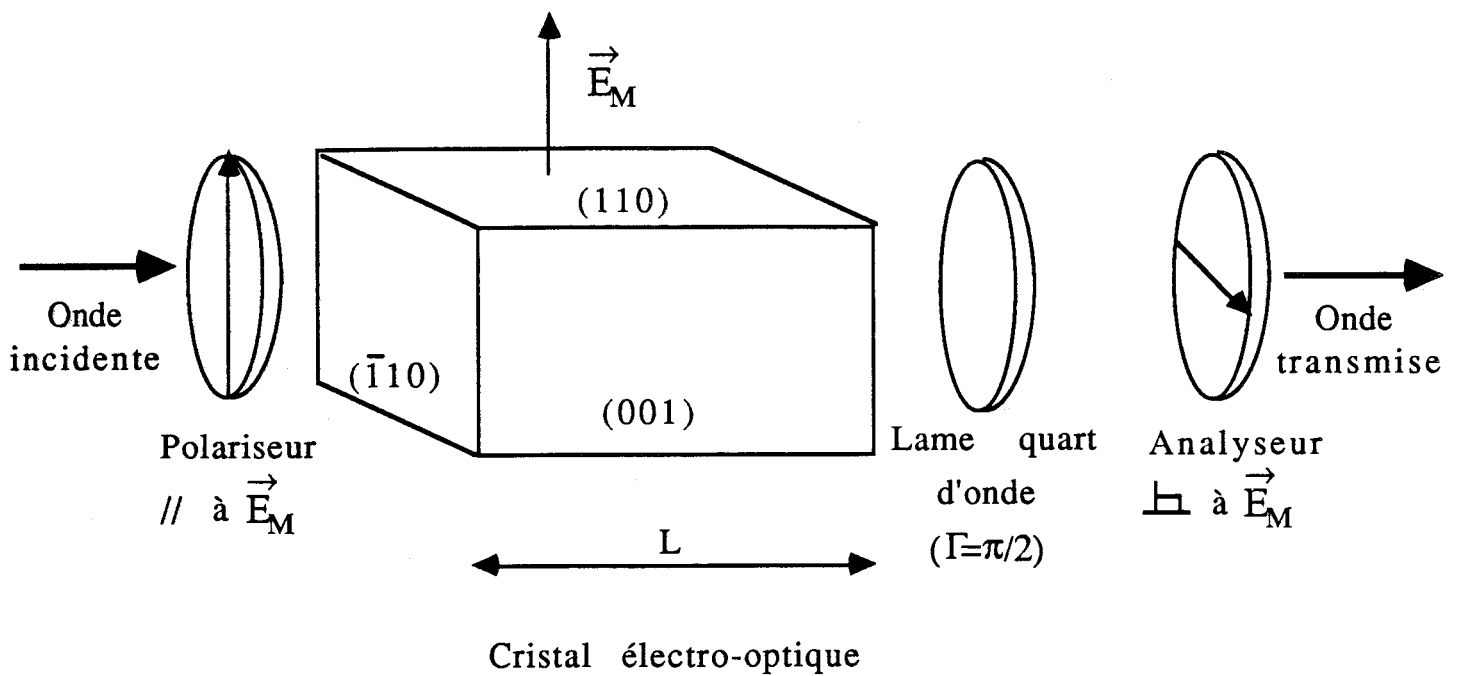


Figure 5: Modulateur électro-optique d'amplitude "quasi-sinusoidal"

Le modulateur est centré sur le point de fonctionnement $\Gamma = \pi/2$.

Le retard constant $\Gamma = \pi/2$ est fixé par la lame quart d'onde.

Dans ce cas, le retard de phase Γ entre les ondes polarisées suivant X' et Y' s'écrit,

$$\Gamma = \frac{\pi}{2} + \Gamma_M \cdot \sin \omega_M \cdot t$$

Le facteur de transmission d'un tel modulateur électro-optique s'écrit,

$$\frac{I_s}{I_p} = \sin^2 \frac{\Gamma}{2}$$

où V est la tension appliquée au cristal électro-optique et V_π la tension nécessaire à l'obtention d'un retard de phase π . Si l'on trace le facteur de transmission du modulateur en fonction du champ appliqué au cristal, on constate que le point de fonctionnement du modulateur est centré sur la tension $V = V_\pi/2$ et qu'une faible tension sinusoïdale de modulation entrainerait une modulation quasi sinusoïdale de l'intensité transmise. La figure 6 rend compte de cet effet.

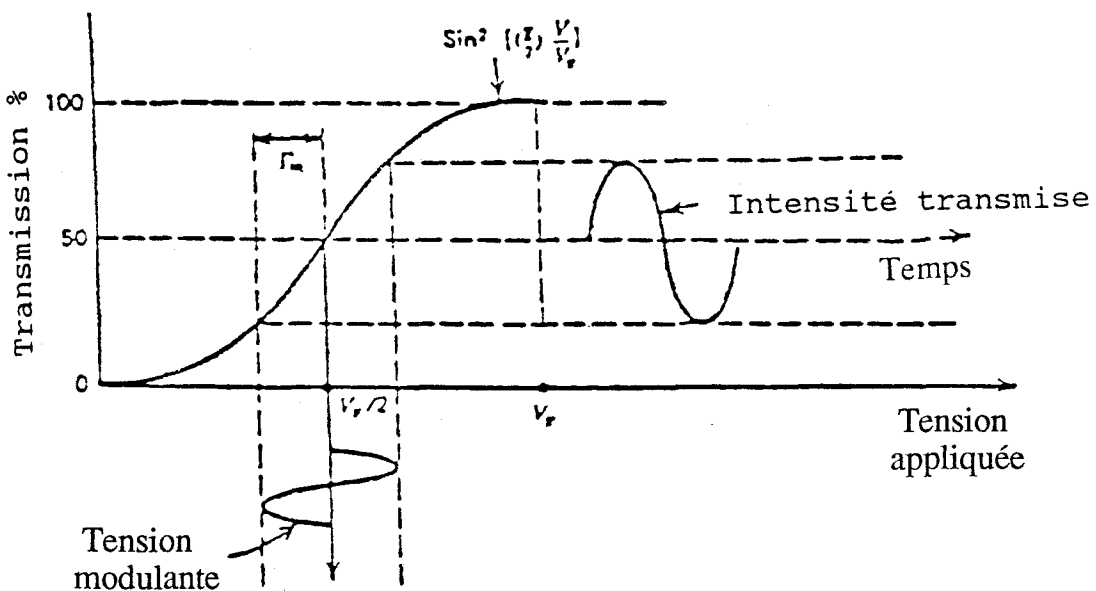


Figure 6: Représentation du facteur de transmission d'un modulateur électro-optique en fonction de la tension appliquée. Le modulateur étant centré sur le point $\Gamma=\pi/2$, correspondant à une transmission d'intensité de 50%, la faible tension appliquée module l'intensité transmise autour de ce point [3].

Mathématiquement, le facteur de transmission s'exprime par la relation,

$$\frac{I_s}{I_p} = \sin^2 \left[\frac{\pi}{4} + \frac{\Gamma_M}{2} \sin \omega_M \cdot t \right]$$

pour $\frac{\Gamma_M}{2} \cdot \sin \omega_M \cdot t \ll \frac{\pi}{4}$

$$\frac{I_s}{I_p} = \frac{1}{2} \left[1 + \sin \left(\Gamma_M \cdot \sin \omega_M \cdot t \right) \right]$$

où Γ_M est le retard de phase maximum créé par l'application d'une tension sinusoïdale modulante. Dans l'hypothèse où $\Gamma_M \ll 1$, le facteur de transmission est approximé par,

$$\frac{I_s}{I_p} = \frac{1}{2} \left[1 + \Gamma_M \cdot \sin \omega_M \cdot t \right]$$

L'intensité de modulation est une réplique linéaire de la tension de modulation, ceci étant illustré par la figure 6. Nous constatons qu'un faible champ électrique extérieur créera une modulation quasi-sinusoïdale de l'intensité transmise. En revanche, si le retard de phase n'était plus petit devant 1, la variation d'intensité de modulation serait distordue et contiendrait un taux d'harmoniques impairs d'ordres supérieurs non négligeable. De même, nous pouvons constater que nous ne faisons plus une modulation sans porteuse et que le filtrage en polarisation n'est plus suffisant pour sélectionner les bandes latérales de modulation, ce qui nécessitera un filtrage fréquentiel supplémentaire.

I.B.5. La modulation électro-optique de phase

Dans les paragraphes précédents, nous avons montré comment, la modulation électro-optique de l'état de polarisation d'une onde optique peut être convertie en modulation d'amplitude. Ici, nous considérons le cas où l'onde optique est polarisée suivant l'un des axes principaux (avec champ) et où sa propagation s'effectue suivant un autre de ces axes. Si nous appliquons le champ sinusoïdal de modulation suivant le troisième axe, nous obtiendrons ainsi une modulation de phase de l'onde optique. De tels modulateurs ont été décrits par YARIV [3]. L'onde transmise peut être décomposée en fonction de la porteuse et de la distribution des bandes latérales par l'intermédiaire d'un développement en fonction de BESSEL. Dans ce cas, le filtrage des bandes latérales de modulation ne peut être que fréquentiel. Ce type de modulateur a été utilisé pour effectuer une modulation électro-optique de phase en optique intégrée à $10.6 \mu\text{m}$ [4-6].

I.B.6. Limitations dues au temps de transit de l'onde optique

Dans le cas du modulateur électro-optique d'amplitude décrit au paragraphe I.B.3, le retard de phase dû au champ modulant E_M s'écrit,

$$\Gamma = \alpha \cdot E_M \cdot L$$

où L est la longueur du cristal électro-optique et α une constante dépendant de la direction d'application du champ.

Dans le cas traité précédemment,

$$\alpha = \frac{2 \cdot \pi}{\lambda} n_o^3 \cdot r_{41}$$

Si le champ modulant E_M varie de façon significative durant le temps de transit τ de l'onde optique à travers le cristal électro-optique, le front d'onde parcourant le cristal verra une anisotropie variable. Dans ce cas, la différence de phase Γ s'écrit,

$$\Gamma(t) = \alpha \int_c^l E_M(t') \cdot dz'$$

Sa valeur moyenne pendant le temps de transit est donnée par ,

$$\Gamma(t) = \frac{\alpha \cdot c}{n_o} \int_{t-\tau}^t E_M(t') \cdot dt'$$

avec

$$\tau = \frac{n_o \cdot L}{c}$$

où c est la célérité de la lumière dans le vide, n l'indice du milieu et $E_M(t')$ la valeur instantanée du champ modulant.

Dans l'hypothèse d'un champ modulant sinusoïdal,

$$E_M(t') = E_M \cdot e^{i \cdot \omega_M \cdot t'}$$

Le déphasage électro-optique global à l'instant t s'exprime par,

$$\Gamma(t) = \alpha \cdot E_M \cdot l \left[\frac{1 - e^{-i \cdot \omega_M \cdot \tau}}{i \cdot \omega_M \cdot \tau} \right] e^{i \cdot \omega_M \cdot t}$$

Le temps de transit fini de l'onde optique à travers le cristal modulateur entraîne donc une perte d'efficacité de modulation. L'efficacité de modulation est représenté par le facteur r

$$r = \frac{1 - e^{-i \cdot \omega_M \cdot \tau}}{i \cdot \omega_M \cdot \tau} \xrightarrow{\omega_M \tau \rightarrow 0} 1$$

Le module et la phase de ce facteur de réduction sont représentés sur la figure 7.

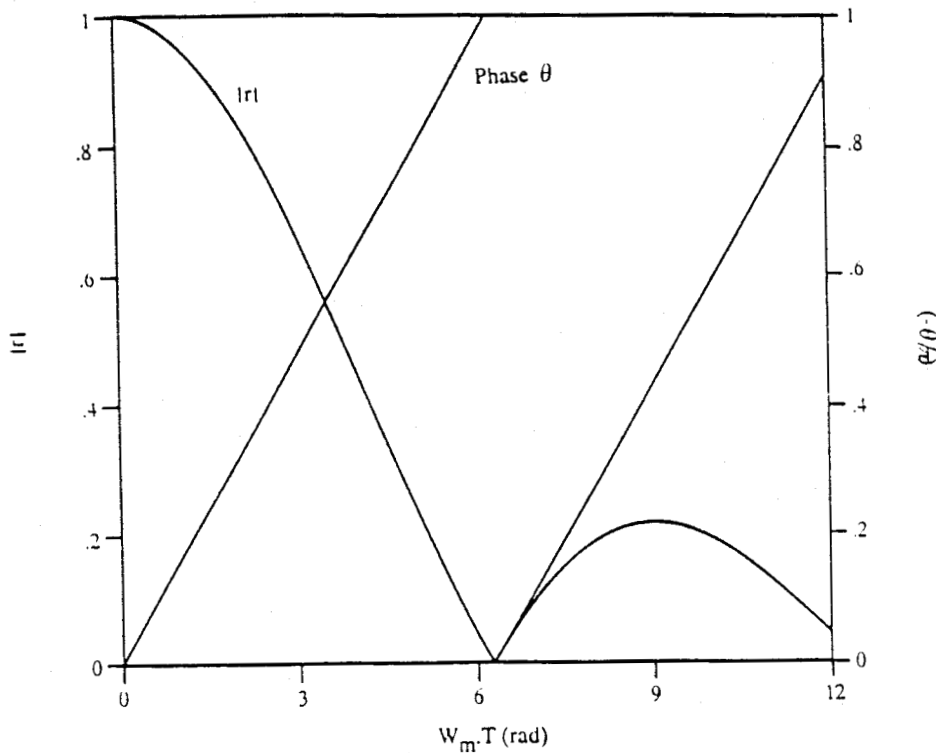


Figure 7: Phase θ et module $|r|$ du facteur de réduction dû au temps de transit fini de l'onde optique.

Nous constatons donc que pour une longueur de cristal donnée et pour une amplitude de modulation constante, il existe une fréquence maximale de modulation au delà de laquelle le déphasage décroît. Le cas limite correspond au cas où,

$$\tau = \frac{1}{f_M}$$

où, f_M est la fréquence de modulation pour laquelle, les bandes latérales engendrées dans la première moitié du modulateur sont détruites dans la seconde.

Si nous nous limitons au cas où, $\omega_M \cdot \tau \leq \pi/2$, ce qui correspond à un facteur de réduction $|r| \geq 0.9$, la plus grande fréquence de modulation répondant à ce critère est donnée par,

$$\left(f_M \right)_{\max} = \frac{c}{4 \cdot n \cdot L}$$

Dans le cas de cristaux d'AsGa et de CdTe de longueur respective $L = 60$ mm et $L = 40$ mm, leur plus grande fréquence de modulation respectant la condition précédente est,

$$\left(f_M \right)_{\max} \simeq 38 \text{ MHz pour l'AsGa}$$

et

$$\left(f_M \right)_{\max} \simeq 70 \text{ Mhz pour le CdTe}$$

Pour une modulation ultrarapide, nous devons donc réduire le temps de transit de l'onde infra-rouge. Une des solutions consisterait à utiliser des cristaux électro-optiques plus courts. Mais l'efficacité de modulation étant proportionnelle à L , nous avons décidé de réaliser un modulateur électro-optique à ondes progressives.

I.B.7. Le modulateur à ondes progressives

Pour surmonter les limitations dues au temps de transit de l'onde optique, il faut appliquer le signal de modulation sous la forme d'une onde progressive. Alors, si la vitesse de phase de l'onde modulante est égale à la vitesse de phase de l'onde optique, le front d'onde de cette dernière voit un champ modulant constant. Si cette condition est remplie, l'efficacité de modulation est maximale. Mais cet accord des vitesses n'est pas toujours réalisable, surtout dans le cas d'une modulation large bande. Nous allons donc évaluer la perte d'efficacité liée à l'écart des vitesses de phase, cet accord étant difficile à réaliser sur une large bande.

Pour cela, nous allons assimiler le cristal modulateur à une suite de tranches suffisamment petites pour que le champ modulant soit approximativement constant sur la totalité d'une tranche. Si l'on considère un front d'onde entrant dans le cristal à l'instant t en $z' = 0$, sa position à l'instant t' est donnée par la relation,

$$z'(t) = \frac{c}{n_o} \left[t' - t \right]$$

où Z' représente l'axe principal suivant lequel l'onde optique se propage.

A la sortie du modulateur, le retard de phase s'obtient par une intégration sur l'ensemble des tranches,

$$\Gamma(t) = \frac{\alpha \cdot c}{n_o} \int_t^{t+\tau} E_M [t', z'(t')] dt'$$

où α est un coefficient dépendant de la géométrie du cristal, c la célérité de la lumière, n_o l'indice du milieu. Le champ modulant instantané s'écrit,

$$E_M [t', z'(t')] = E_M \cdot e^{i \left[\omega_M \cdot t' - k_M \frac{c(t'-t)}{n} \right]}$$

$$\text{avec } k_M = \frac{\omega_M}{v_M}$$

où v_M est la vitesse de phase du champ modulant.
Le retard de phase $\Gamma(t)$ s'écrit après intégration,

$$\Gamma(t) = \alpha \cdot L \cdot E_M \cdot e^{i\omega_M \cdot t} \left[\frac{e^{i\omega_M \cdot \tau \left(1 - \frac{c}{n \cdot v_M} \right)} - 1}{i\omega_M \cdot \tau \left(1 - \frac{c}{n \cdot v_M} \right)} \right]$$

On constate que dans l'hypothèse de l'accord des vitesses, le facteur de réduction est bien égal à l'unité. Cet accord des vitesses ne peut être obtenu que pour une fréquence et cette expression nous permettra de calculer la perte d'efficacité due au désaccord des vitesses. Dans le cas de ce désaccord, on constate que le temps de transit relatif de l'onde infra-rouge est plus petit qu'au paragraphe précédent.

I.B.8. Calcul de l'efficacité de modulation

On a vu au paragraphe I.B.3. que dans le cas d'une modulation électro-optique d'amplitude sans porteuse et dans l'hypothèse d'un champ modulant faible, l'expression du facteur de transmission était donnée par

$$\frac{I_S}{I_P} \approx \frac{\Gamma_M^2}{4} \quad \text{où,} \quad \Gamma_M = \frac{2 \cdot \pi \cdot L}{\lambda} n_o^3 \cdot r_{41} \cdot E_M$$

Pour la modulation d'amplitude décrite précédemment (I.B.3.), le rapport de la puissance transmise par l'analyseur sur la puissance incidente, appelé efficacité de modulation est donné par,

$$\frac{I_S}{I_P} \# \frac{P_{SB}}{P_C} \# \frac{\Gamma_M^2}{4}$$

où P_{SB} est la puissance de bandes latérales et P_C la puissance de la porteuse qui dans l'hypothèse d'une faible efficacité de modulation est très peu différente de la puissance incidente.

Dans le cas d'une modulation électro-optique d'amplitude à ondes progressives, l'efficacité de modulation η s'écrit donc

$$\eta = \frac{P_{SB}}{P_C} = \frac{\Gamma_M^2}{4} \left[\frac{\sin \frac{\omega_M \cdot \tau}{2} \left(1 - \frac{c}{n \cdot v_M} \right)}{\frac{\omega_M \cdot \tau}{2} \left(1 - \frac{c}{n \cdot v_M} \right)} \right]^2$$

et

$$\omega_M \cdot \tau = \omega_M \cdot L \left(\frac{1}{v_L} - \frac{1}{v_M} \right)$$

où v_L est la vitesse de phase de l'onde optique.
Cet efficacité de modulation s'écrit aussi

$$\frac{P_{SB}}{P_C} = \left(\frac{\pi \cdot L}{\lambda} n_o^3 \cdot r_{41} \cdot E_M \right)^2 \text{sinc}^2 \left(\frac{\omega_M \cdot L}{2 \cdot W} \right)$$

où

$$\frac{1}{W} = \frac{1}{v_L} - \frac{1}{v_M}$$

caractérise le désaccord des vitesses. Les problèmes liés à la réalisation technique de l'accord des vitesses, en particulier dans le cas d'une modulation large bande, seront discutés dans le chapitre suivant.

CHAPITRE II LE MODULATEUR MASSIF

II.A. Position du problème

Une source infra-rouge large bande continûment accordable peut être réalisée avec deux types de modulateur. Le modulateur que nous appellerons massif, où l'on propage simultanément et suivant la même direction, les rayonnements infra-rouge et micro-onde. Que ce soit pour une modulation de type intra ou extra-cavité, l'utilisation de cristaux modulateurs sous forme de barreaux comporte des avantages pratiques, non seulement du point de vue de la réalisation technique (cristal fourni avec ses traitements antireflet, guide micro-onde facile à réaliser), mais aussi du point de vue de la propagation optique (propagation libre) et micro-onde (accord des vitesses facile à obtenir). C'est ce type de modulateur que nous avons réalisé. La tension V_{π} nécessaire à l'obtention d'un retard de phase $\Gamma=\pi$ étant proportionnelle à

$$\frac{\lambda \cdot a}{n_o^3 \cdot r_{41} \cdot L}$$

où L est la longueur du barreau et a sa hauteur, elle est donc assez grande pour ce type de modulateurs, par opposition aux modulateurs guides d'ondes en optique intégrée, pour lesquels l'épaisseur du cristal est beaucoup plus petite. De tels modulateurs en optique intégrée ont été réalisés par CHEO et Col. [5,6] et sont actuellement étudiés au Laboratoire [4]. Des

cadences de modulation atteignant 100 MHz ont déjà été mises en évidence.

II.A.1. Etat de l'art

Dans ce rappel, nous nous limiterons aux modulateurs de type "massif".

CORCORAN et Col. [7,8] ont été les premiers à explorer les possibilités de la modulation électro-optique d'une onde infra-rouge issue d'un laser à CO_2 . La fréquence de modulation était extrêmement élevée, dépassant les 50 GHz et une méthode de détection superhétérodyne fut nécessaire pour mettre en évidence les bandes latérales de modulation. Cette première étude fut réalisée avec un cristal électro-optique d'AsGa.

Magerl et Col. ont ensuite exploré les différents problèmes, configurations et applications spectroscopiques de ces modulateurs. Les premières études intracavité à des fréquences de modulation de l'ordre de 54 GHz ont été effectuées à partir de cristaux d'AsGa et de CdTe par BONEK et Col [9]. MAGERL et Col.[10] ont ensuite développé un dispositif large bande où le cristal électro-optique était placé à l'intérieur d'un guide d'ondes hyperfréquences. Ils ont pu, grâce au spectromètre ainsi réalisé, mener un certain nombre d'études spectroscopiques [11-13]. Un dispositif, consistant à insérer le barreau dans un résonateur micro-onde, a permis d'augmenter la puissance de bande latérale détectée au détriment de la bande passante instantanée [12,14].

Parallèlement, CARTER [15], puis COOPER [16] ont entrepris d'augmenter la puissance de bande latérale détectée, en excitant le modulateur avec des impulsions micro-ondes de forte puissance, respectivement 5 et 60 kW, pour des largeurs d'impulsions de 3 et 0.1 μs . Ils ont pu ainsi obtenir des facteurs de conversion atteignant 27 et 67 %. Dans le cas de cette dernière étude, le

champ modulant est tel qu'un claquage se produit à chaque impulsion.

Ce type de modulateur peut permettre d'augmenter la sensibilité de détection en spectroscopie de saturation, en sélectionnant plusieurs classes de vitesses. Cette méthode a été appliquée par CAMY et Col sur le spectre de l'Iode dans le domaine d'émission du laser Ar^+ (≈ 514.5 nm) [17].

II.A.2. Les matériaux électro-optiques à $10.6 \mu m$

Nous nous limiterons au cas des cristaux cubiques de type Zinc Blende [19], dont le groupe de symétrie est le groupe $\bar{4}3m$ [18]. Pour réaliser un modulateur électro-optique ultra rapide à $10.6 \mu m$, le cristal utilisé doit répondre à un certain nombre d'exigences:

- Un coefficient d'absorption faible à $10.6 \mu m$.
- Un coefficient électro-optique r_{41} non négligeable.
- Une variation de la permittivité électrique micro-onde et de l'indice infra-rouge permettant un accord des vitesses de phase dans la bande considérée.

Les matériaux répondant à ces exigences sont respectivement l'AsGa [20,21], le ZnTe [21,22], le CdTe [23] et le ZnSe. La nécessité d'avoir des directions privilégiées nous impose d'utiliser des matériaux monocristallins. L'utilisation du ZnSe serait très attrayante de par ses propriétés à $10.6 \mu m$, surtout pour des applications intracavité, mais des cristaux de ZnSe monocristallin de dimensions suffisantes à l'obtention d'une bonne efficacité de modulation ne sont pas de fabrication courante. Les principales caractéristiques de ces matériaux sont représentées sur le tableau I [24].

Les caractéristiques micro-ondes de ces matériaux doivent permettre la réalisation de structures de propagation dans des guides chargés. Leur coefficient d'absorption à $10.6 \mu m$ nous

Tableau I: Les matériaux électro-optiques à 10.6 μm et leurs principales caractéristiques.

Matériau	Indice à 10.6 μm	Coefficient d'absorption en (cm^{-1}) à 10.6 μm	Coefficient électro-optique r_{41} à 10.6 μm en (m/V)	ϵ_r
AsGa	3,27	0,01	$1,2 \cdot 10^{-12}$	12,53
CdTe	2,64	0,002	$6,8 \cdot 10^{-12}$	10
ZnSe	2,39	0,005	$2,2 \cdot 10^{-12}$	8,9
ZnTe	2,70	0,008	$3,9 \cdot 10^{-12}$	10

permet d'envisager une bonne propagation de l'onde optique. Toutefois, pour des applications intracavité, les coefficients d'absorption de l'AsGa et du ZnTe peuvent entraîner des pertes supérieures au gain de certains lasers.

Nous avons donc réalisé des modulateurs électro-optiques massifs ultra-rapides, à partir de cristaux d'AsGa et de CdTe. Le CdTe semble le matériau le mieux adapté pour la réalisation de modulateurs massifs extra ou intra cavité à cause de son faible coefficient d'absorption à 10.6 μm et de la valeur relativement élevée de son coefficient électro-optique.

II.A.3. Les sources infra-rouge et micro-onde

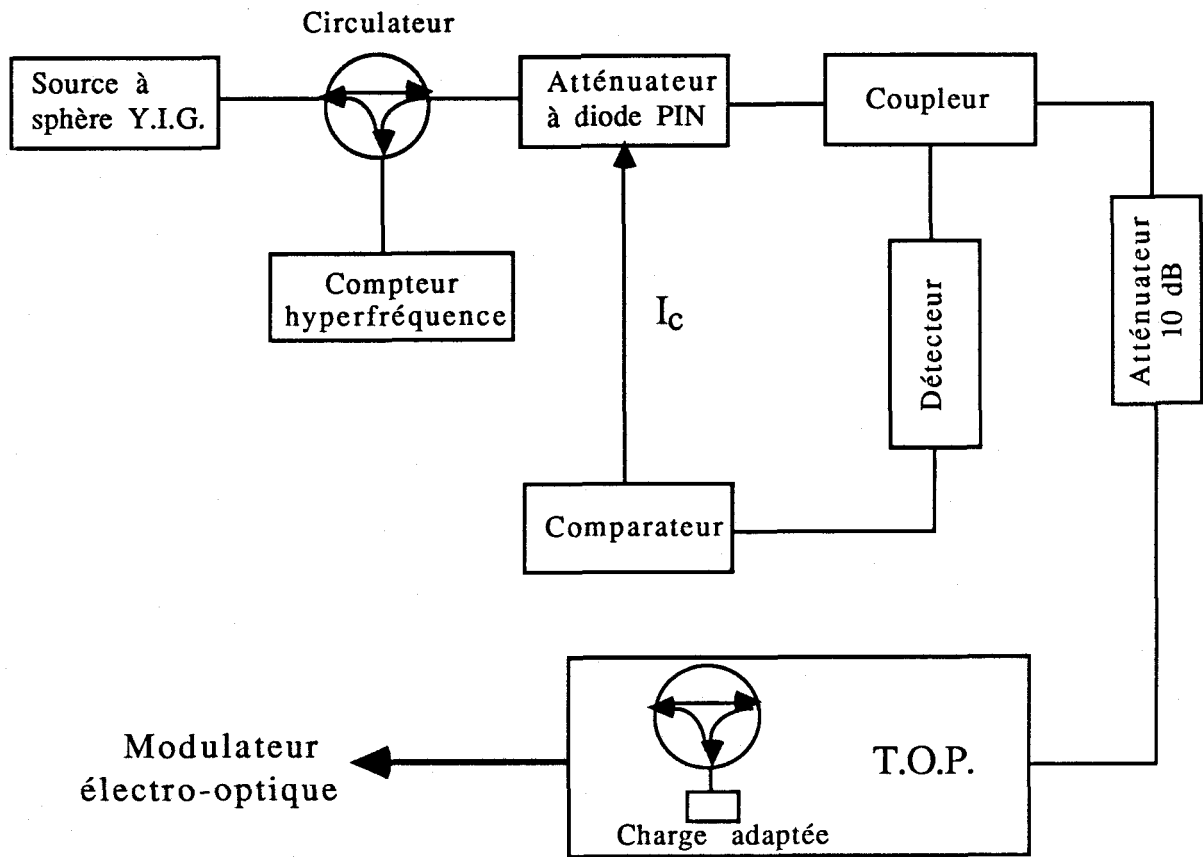


Figure 8: Dispositif d'excitation micro-onde.

La source infra-rouge est un laser à CO_2 à décharge continue, émettant sur environ 80 raies du $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$, avec des puissances de sortie pouvant atteindre 20 W.

Le dispositif d'excitation micro-onde représenté sur la figure 8 est constitué d'abord, d'une source hyperfréquence à sphère Y.I.G. (Giga Modules GMYD 0818-15), couvrant la bande 8-18 GHz. La sortie de cette source est reliée à un circulateur permettant de dissiper la puissance micro-onde réfléchiée dans une charge adaptée. Dans la majeure partie des expériences effectuées,

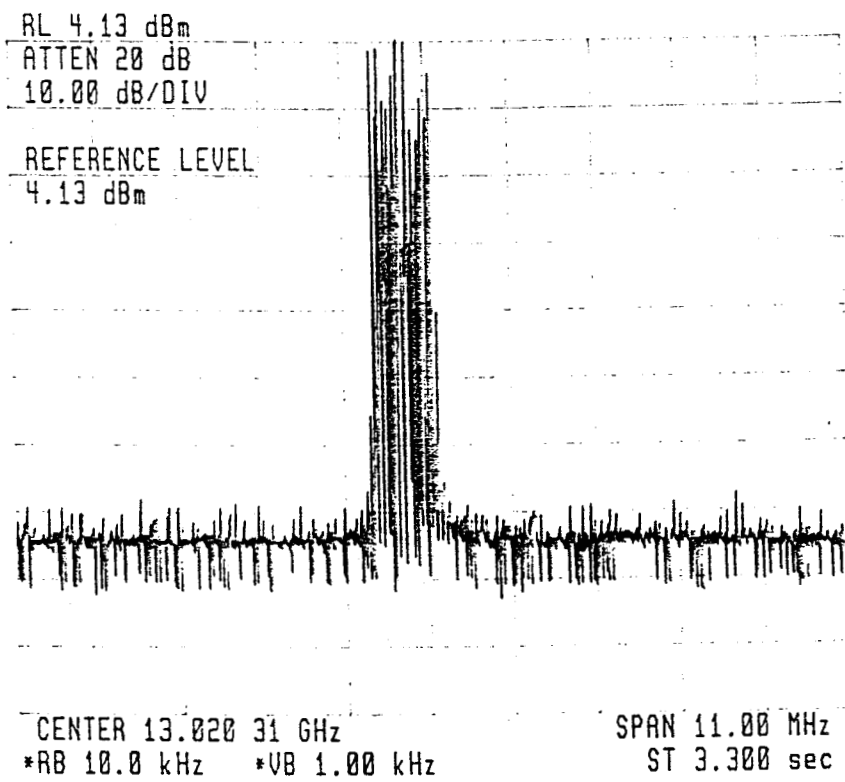


Figure 9: Pureté spectrale de la source Y.I.G. libre.

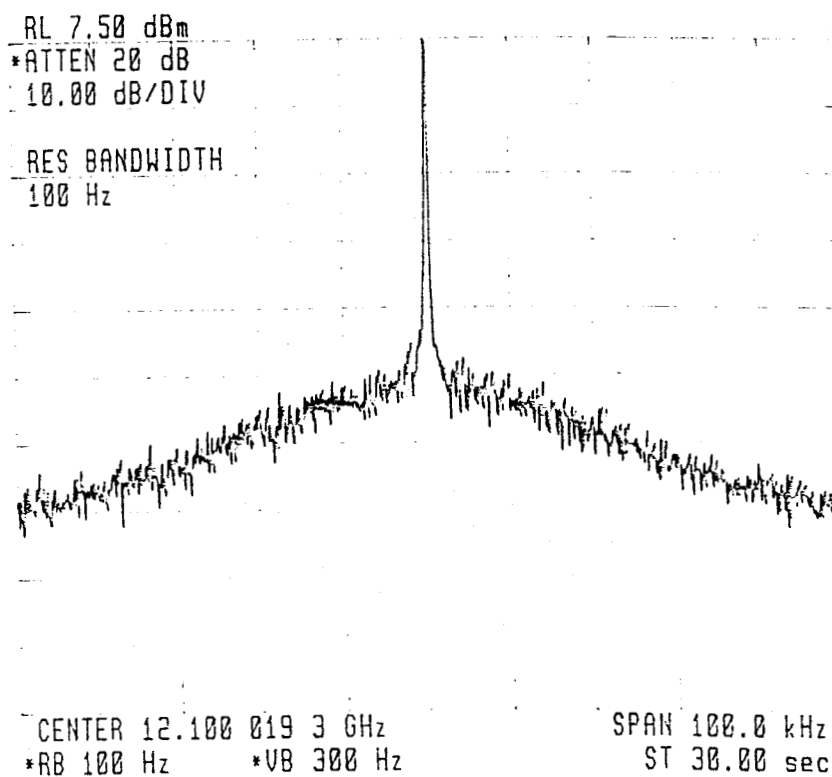


Figure 10: Pureté spectrale de la source Y.I.G. stabilisée en phase.

cette charge est en fait un compteur hyperfréquence (Hewlett Packard 5351), permettant une mesure précise de la fréquence de modulation. La sortie du circulateur est reliée à une boucle de régulation de niveau constituée d'un atténuateur à diode PIN (Giga Modules GMAT 0818-20), d'un détecteur linéaire (Radiall 451576 N) et d'un comparateur. Ce dernier compare la tension fournie par le détecteur à une tension de consigne réglable et ce différentiel de tension permet de régler la transmission de l'atténuateur. La faiblesse du coefficient électro-optique r_{41} des matériaux utilisés nous contraint à appliquer des puissances micro-ondes de l'ordre de 10 W. Ces puissances sont obtenues par amplification de la puissance transmise par le modulateur PIN, au moyen d'un amplificateur à tubes à ondes progressives 20 W (Varian TP 1026), dont le gain varie entre 40 et 65 dB sur la bande considérée.

Le spectre d'émission de la source Y.I.G., enregistrée sur un analyseur de spectre (Hewlett Packard 71200 A) est représenté sur la figure 9. La pureté spectrale de cette source est assez médiocre, environ 800 kHz, alors que les caractéristiques constructeur annoncent une FM résiduelle de 100 kHz. La figure 10 montre qu'une stabilisation en phase de cette source Y.I.G., peut ramener sa pureté spectrale au kHz.

Les études spectrales du dispositif d'excitation micro-onde ont été réalisées avec un analyseur de spectre (Hewlett Packard 8592 A) large bande (50 kHz-22 GHz). Elles ont été induites par l'enregistrement des transitions d'absorption des niveaux de l'ArI et du CH_3Br mesurées à la fréquence de la bande latérale d'harmonique 2. La génération de bandes latérales d'harmonique 2 étant beaucoup trop faible, nous avons donc effectué une étude quantitative du taux d'harmonique 2 engendrée par le dispositif d'excitation micro-onde. Cette analyse spectrale a été effectuée à la sortie de chaque élément du dispositif d'excitation micro-onde. Ces analyses sont présentées pour une même fréquence de modulation (8.5 GHz). L'ensemble des résultats enregistrés est présenté dans le tableau II. La figure 11 représente le spectre d'émission large bande du dispositif d'excitation micro-onde, en sortie du modulateur électro-optique contenant un cristal de CdTe.

Tableau II: Taux d'harmonique 2 micro-onde par rapport au fondamental à la sortie des différents éléments du dispositif d'excitation hyperfréquence.

Puissance de sortie source Y.I.G.		-10 dBm	10 dBm
T	Source YIG	-22 dB	-22 dB
A			
U	Modulateur P.I.N.	-22 dB	-19 dB
X			
H	T.O.P.	-9 dB	0 dB
2			

On constate que le taux d'harmonique 2 transmis est équivalent à celui du fondamental. Il convient de noter que cet enregistrement a été effectué pour un niveau de sortie de source Y.I.G. élevé (10 dBm). Nous allons donc étudier la contribution des différents éléments du dispositif d'excitation micro-onde. La figure 12 représente le spectre d'émission de la source Y.I.G. seule. On constate que la puissance détectée sur l'harmonique 2 est environ 22 dB en dessous de celle de l'harmonique 1. Ce fort taux d'harmonique 2 micro-onde est lié d'abord aux caractéristiques de l'atténuateur variable qui favorise la transmission des hautes fréquences, lorsqu'il est soumis à un fort courant, mais surtout aux problèmes de saturation de l'amplificateur à tube à ondes progressives (T.O.P.). En effet, dans le cas d'une faible puissance d'entrée du T.O.P. (-10 dBm), l'analyse spectrale montre que le taux d'harmonique 2 augmente mais reste 9 dB en dessous de celui de l'harmonique 1. Par contre, si l'on augmente la puissance de sortie de la source Y.I.G. (10 dBm), le T.O.P. sature à la

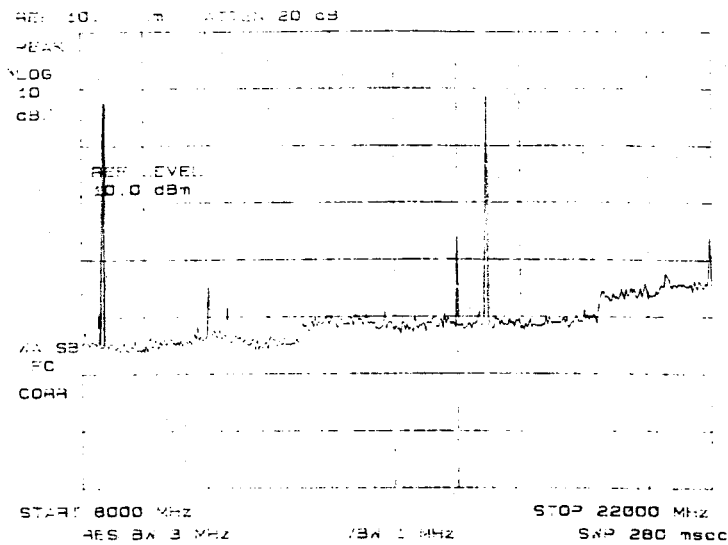


Figure 11: Spectre d'émission large bande du dispositif d'excitation micro-onde en sortie de modulateur pour un niveau de sortie de source Y.I.G. élevé (10 dBm).

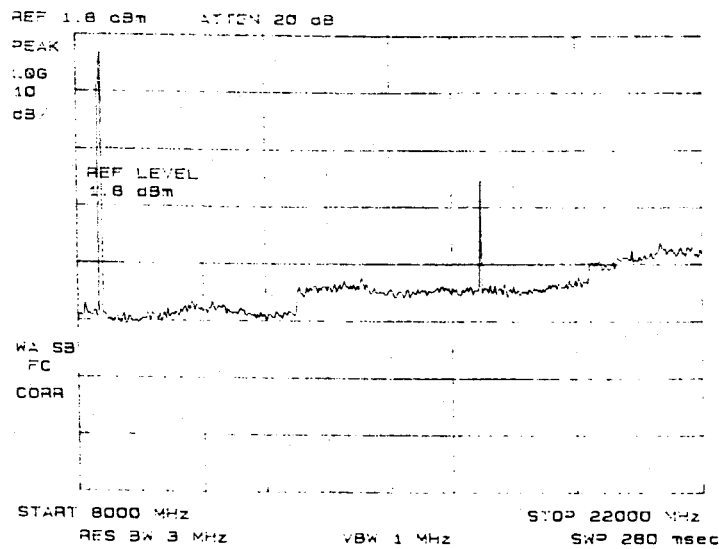


Figure 12: Spectre d'émission large bande de la source à sphère Y.I.G. seule.

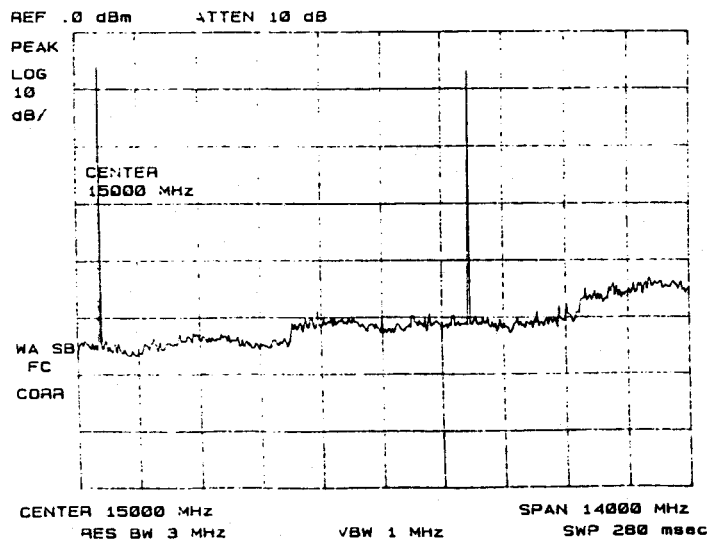


Figure 13: Spectre d'émission large bande en sortie de T.O.P. Cas limite où la puissance à l'entrée du T.O.P. est telle qu'à la sortie, la puissance à la fréquence de l'harmonique 2 est équivalente à celle du fondamental.

fréquence du fondamental, cette saturation entraînant une génération d'harmonique 2. De plus, la puissance d'entrée du T.O.P., à la fréquence d'harmonique 2, n'étant pas encore saturante, le gain naturel du T.O.P. contribue à l'augmentation du taux d'harmonique 2. La situation limite est représentée par la figure 13, pour laquelle la puissance d'harmonique 2 détectée est égale à celle du fondamental.

Cette forte puissance micro-onde, à la fréquence de l'harmonique 2 a été détectée à peu près continûment jusque 22 GHz. Des essais pour des fréquences supérieures à 22 GHz ont été effectués à l'aide d'un analyseur de spectre 46 GHz (Hewlett Packard 70000), au Centre d'Hyperfréquences et Semiconducteurs et ont montré que cet effet devenait plus faible et plus ponctuel. Ceci s'explique facilement par le fait que la plupart des éléments du circuit d'excitation micro-onde et en particulier le T.O.P., ont une bande de fonctionnement comprise entre 8 et 18 GHz.

A la suite de cette étude quantitative, il apparaît que la génération d'harmonique 2 micro-onde peut dans certaines conditions devenir très gênante. Elle peut même devenir prépondérante dans le cas où des imperfections d'usinage du guide rectangulaire contenant le cristal modulateur déplacent la fréquence optimale de fonctionnement du modulateur (voir paragraphes suivants).

II.B. Modulateurs réalisés

Nous avons réalisé plusieurs modulateurs électro-optiques contenant des cristaux d'AsGa ou de CdTe. Les différents problèmes liés à la réalisation de ces modulateurs vont vous être exposés maintenant.

II.B.1. L'adaptation des vitesses

Dans le cas d'un modulateur à ondes progressives, pour obtenir le maximum d'interaction électro-optique, il faut réaliser l'accord entre la vitesse de phase v_M du champ modulant et la vitesse de groupe v_L de l'onde optique. Cet accord est obtenu pour

$$\frac{1}{W} = \frac{1}{v_M} - \frac{1}{v_L} = 0$$

où $\frac{1}{W}$ caractérise le désaccord des vitesses et

$$v_M = \frac{c}{\sqrt{\epsilon_r - \frac{\pi^2 \cdot c^2}{a^2 \cdot \omega_M^2}}} \quad \text{et} \quad v_L = \frac{c}{n_o}$$

où ϵ_r est la constante diélectrique relative du cristal électro-optique, ω_M la pulsation du champ modulant et a la largeur du guide chargé.

Dans le cas d'une modulation électro-optique large bande (8-18 GHz), nous avons décidé de réaliser cet accord pour la fréquence centrale de bande ($f_o = 13$ GHz), ce qui nous impose une largeur de guide a donnée par

$$a = \frac{c}{2 \cdot f_0 \cdot \sqrt{\epsilon_r - n_0^2}}$$

La largeur a du guide en fonction de la fréquence d'accord des vitesses est représentée sur la figure 14 pour des cristaux modulateurs en AsGa et en CdTe.

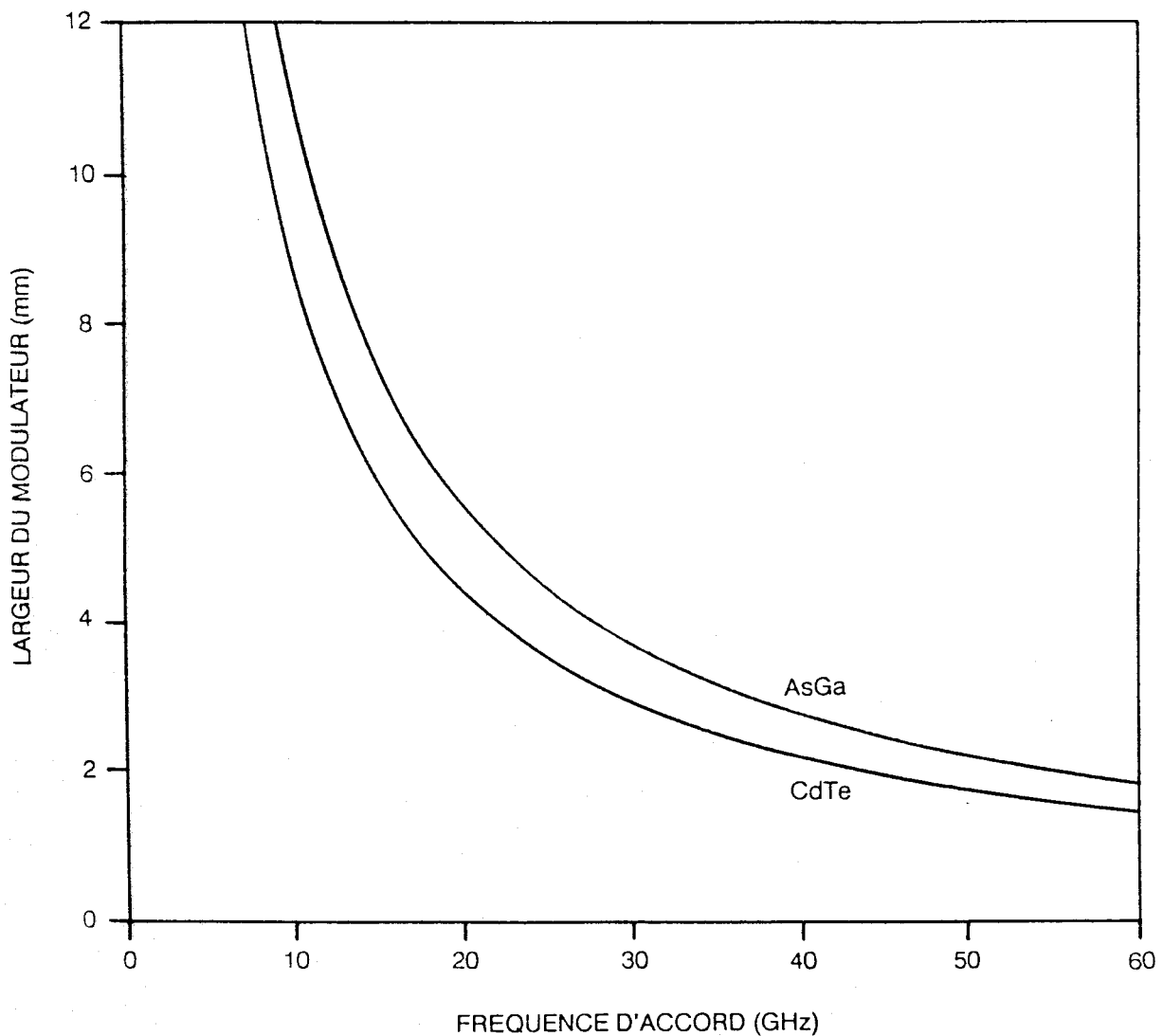


Figure 14: Relation entre la largeur du bloc modulateur et la fréquence d'accord des vitesses.

Dans le cas du modulateur en AsGa, cette largeur vaut,

$$a \simeq 9.09 \text{ mm}$$

alors que pour le CdTe,

$$a \simeq 6.81 \text{ mm}$$

Pour ces deux modulateurs, la perte d'efficacité induite par le désaccord des vitesses entraîne une limitation de la largeur de bande. La largeur de bande à 3 dB est donnée par la relation,

$$\lambda_M = \frac{\pi \cdot L \cdot c}{1,4 \cdot W}$$

où λ_M est la longueur d'onde hyperfréquence. La résolution de cette équation donne l'expression de la largeur de bande Δf

$$\Delta f = \frac{c}{2} \cdot \frac{\left(\frac{1,4}{\pi \cdot L}\right)^2 + \left(\frac{1}{2 \cdot a}\right)^2}{\left[\frac{1,4 \cdot n_o}{\pi \cdot L} + (\epsilon_r - n_o^2) \left[\left(\frac{1,4}{\pi \cdot L}\right)^2 + \left(\frac{1}{2 \cdot a}\right)^2\right]\right]^{\frac{1}{2}}}$$

Les largeurs de bande à 3 dB pour des modulateurs en CdTe et en AsGa sont données respectivement par [25]

$$\text{CdTe : } \Delta f = 250 \text{ GHz/L} \quad \text{où, L est en mm}$$

et

$$\text{AsGa : } \Delta f = 550 \text{ GHz/L} \quad \text{où, L est en mm}$$

Pour un cristal de CdTe de longueur $L=40$ mm et de largeur $a=6.81$ mm, la largeur de bande à 3 dB vaut

$$\Delta f \approx 6.2 \text{ GHz}$$

alors que pour un cristal d'AsGa de longueur $L=60$ mm et de largeur $a=9.09$ mm, cette largeur de bande vaut

$$\Delta f \approx 9.1 \text{ GHz}$$

Nous pouvons obtenir un accord des vitesses pour un moindre coût, en choisissant une configuration où le cristal modulateur est partiellement remplacé par deux cales d'alumine (Al_2O_3 AF997) de permittivité micro-onde relative ($\epsilon_r = 9,9$) proche de celle de l'AsGa ($\epsilon_r = 12,53$) et du CdTe ($\epsilon_r = 10$). Ces cales d'alumine doivent avoir une longueur supérieure à celle du barreau (d'environ 5 mm), afin de coupler l'énergie micro-onde à l'intérieur du barreau, la permittivité diélectrique relative de l'air étant nettement inférieure à celle de l'alumine.

Les dimensions des barreaux d'AsGa et de CdTe choisies résultent d'un compromis faisant intervenir l'efficacité de modulation, la fréquence centrale d'accord, la bande passante à 3 dB du modulateur et la propagation de l'onde optique. Cette dernière condition sera étudiée dans le paragraphe suivant. Nous avons donc choisi des barreaux d'AsGa et de CdTe de section carrée $3 \times 3 \text{ mm}^2$ et de longueurs respectives $L=60$ mm et $L=40$ mm.

II.B.2. La propagation optique

La propagation de l'onde optique à l'intérieur du modulateur nécessite de répondre à deux exigences.

- Le faisceau infra-rouge doit être peu divergent afin que son atténuation se limite à l'absorption intrinsèque du matériau

considéré et sa section inférieure à celle du barreau.

-La densité de puissance infra-rouge sur les faces d'entrée et de sortie du cristal (traitées antireflet à $10,6 \mu\text{m}$) ne doit pas excéder à 20 kW/cm^2 [24].

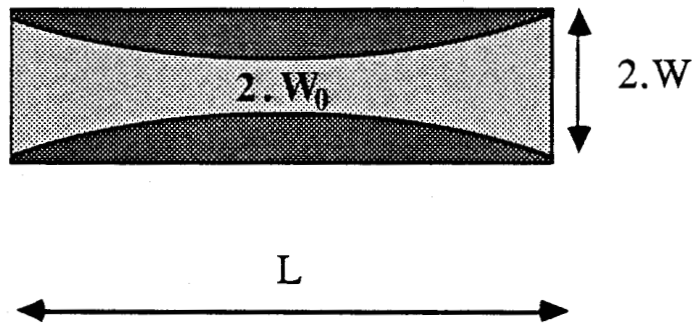


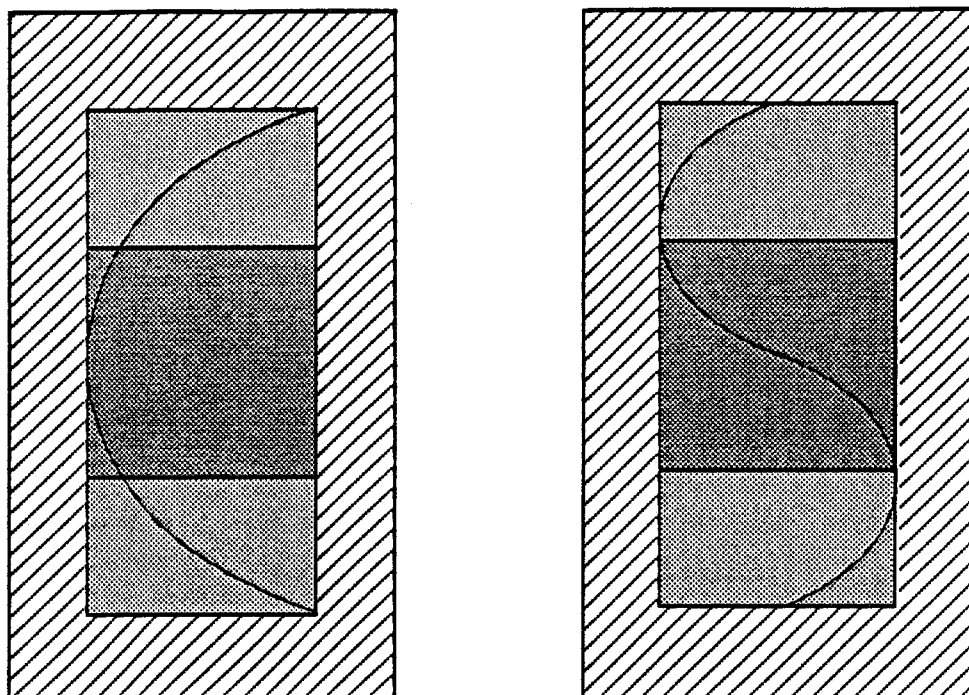
Figure 15: Disposition optimale du faisceau gaussien à l'intérieur du cristal modulateur.

Donc pour répondre à ces exigences, il nous faut collimater le faisceau de telle façon que la ceinture de celui ci se trouve au centre du barreau [26]. La figure 15 illustre la propagation de l'onde optique à l'intérieur du cristal. Le diamètre du faisceau à la ceinture a été choisi tel que

$$2 \cdot W_0 \approx 1.8 \text{ mm}$$

Notre laser à CO_2 débite une puissance de sortie maximale de 20 W , ce qui correspond à une densité de puissance maximale sur les faces d'entrée du cristal,

$$P = 0,6 \text{ kW/cm}^2$$



Mode TE_{10}

Mode TE_{20}

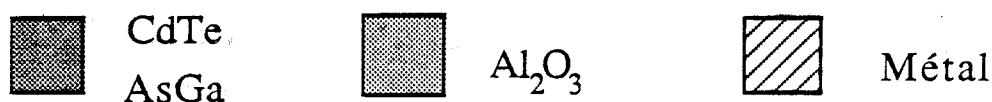
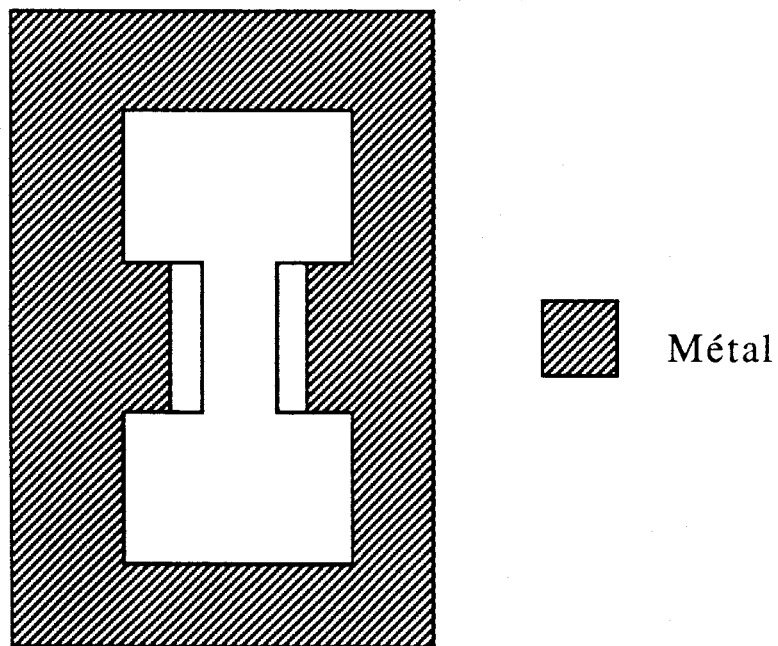
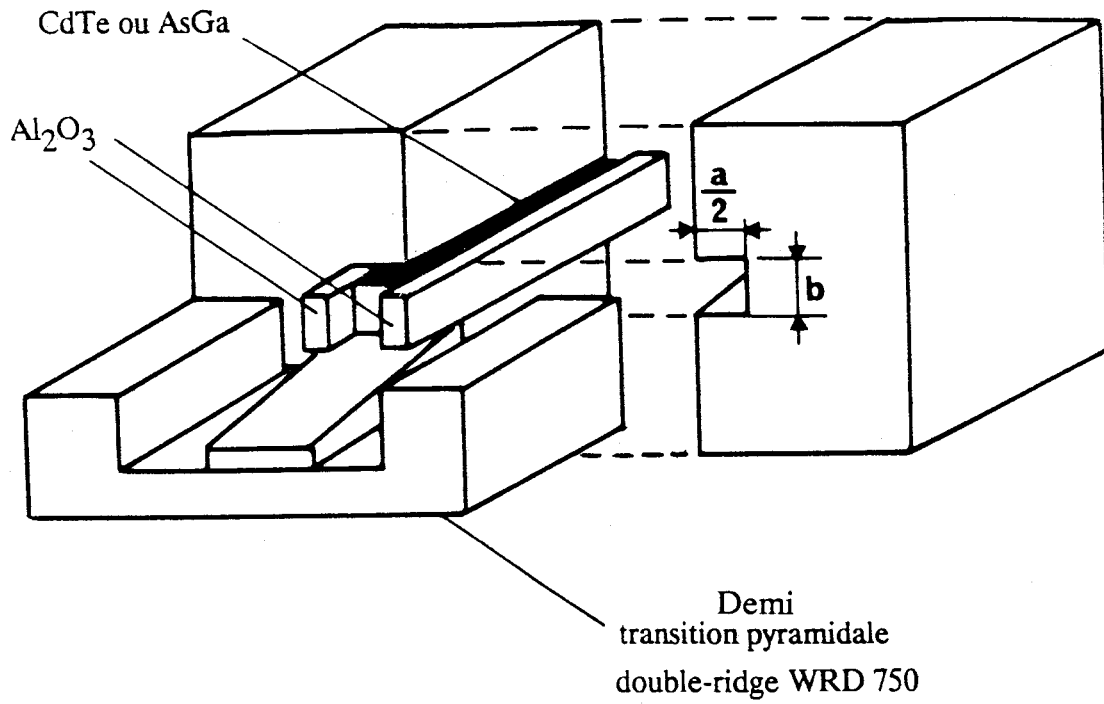


Figure 16: Répartition de l'amplitude du champ micro-onde dans le guide chargé, pour les modes TE_{10} et TE_{20}

ce qui est bien inférieur aux densités maximales indiquées par le fabricant des couches antireflets. Cependant il convient de signaler que pour des applications où la densité de puissance peut atteindre 1 kW/cm^2 , il serait bon de refroidir le dispositif afin d'éviter un effet de "focalisation thermique" (thermal lensing) qui pourrait entraîner la destruction du barreau [24].



Coupe d'une transition pyramidale "double ridge".

Figure 17: Guide rectangulaire chargé et transition pyramidale double ridge.

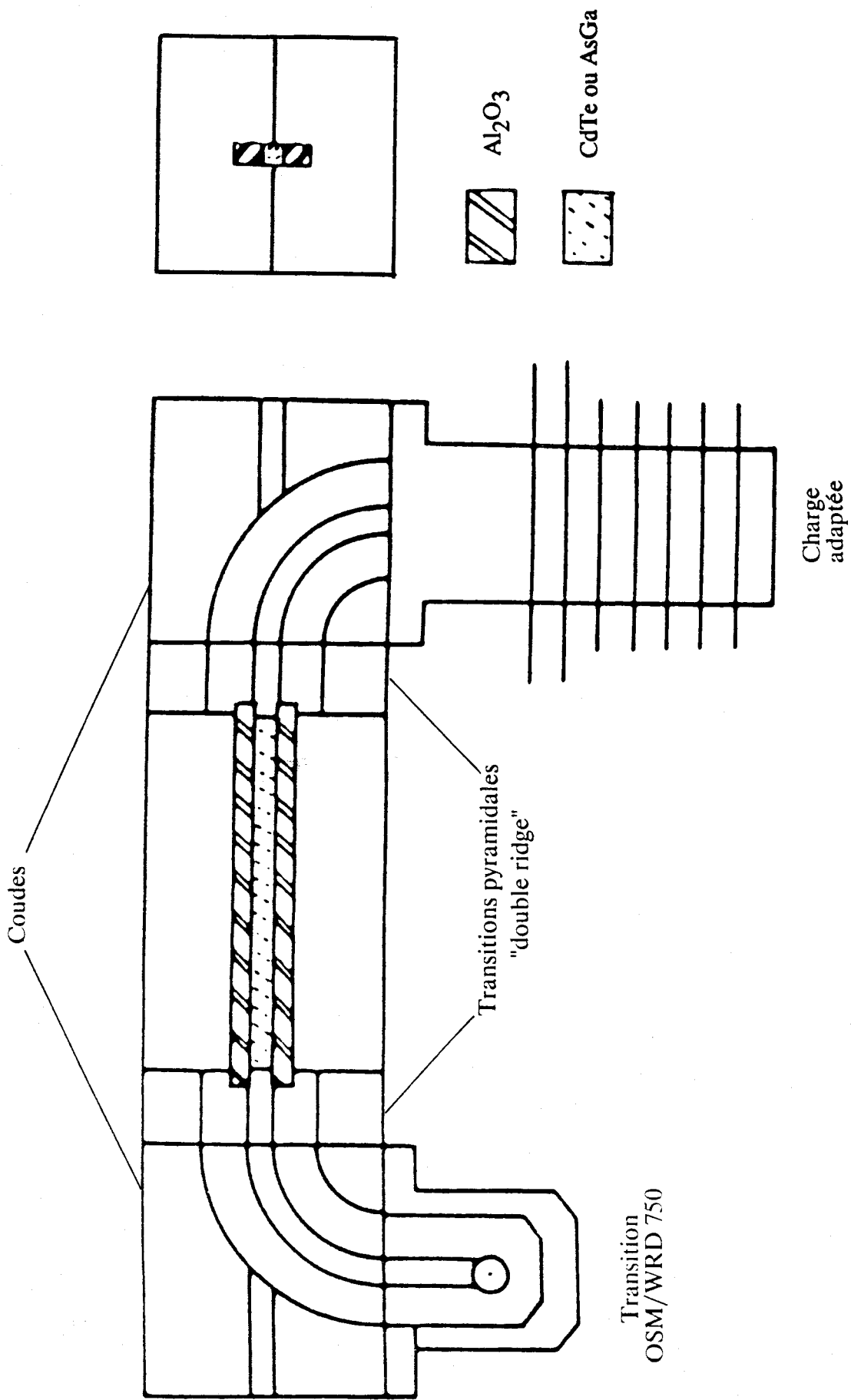


Figure 18: Bloc modulateur à ondes progressives.

II.B.3. La propagation micro-onde

Pour réaliser un modulateur à ondes progressives, nous devons donc insérer le cristal électro-optique à l'intérieur d'un guide d'ondes hyperfréquences. La largeur a du guide contenant le cristal électro-optique et ses deux cales d'alumine est donnée par la condition d'accord des vitesses. Dans cette hypothèse, la longueur d'onde de coupure du mode TE_{10} est donnée par [27],

$$\lambda_c = 2 \cdot a \sqrt{\epsilon_r \cdot \mu_r} \cdot \sqrt{\epsilon_r}$$

Dans la bande de modulation considérée (8-18 GHz), ce guide chargé est largement surdimensionné pour le mode TE_{10} , ce qui autorise la propagation de modes d'ordres supérieurs. Non seulement ces modes ne satisfont pas à la condition d'accord des vitesses, mais de plus un mode tel que le mode TE_{20} , présente une amplitude de champ nulle au centre du cristal (figure 16). Donc pour se limiter au mode TE_{10} , le champ modulant se propage à l'entrée et à la sortie du guide rectangulaire, en "guide double ridge" WRD750, monomode sur l'ensemble des bandes X et Ku [28,29].

Afin de propager les ondes infra-rouge et micro-onde à l'intérieur du cristal, nous avons réalisé des coudes en "guide double ridge" WRD750 percés d'un trou de diamètre 4 mm, permettant la propagation de l'onde optique. Il convient de signaler que dans la bande de fréquence micro-onde considérée, ce trou se trouve être largement sous coupure. L'adaptation entre le "guide double ridge" et le guide rectangulaire est obtenue en insérant entre ces deux guides, une transition pyramidale "double ridge". Une coupe de cette transition pyramidale est représentée sur la figure 17.

La puissance micro-onde transmise par le guide chargé est ensuite dissipée dans une charge adaptée haute puissance. Le schéma complet du bloc modulateur est représenté sur la figure 18.

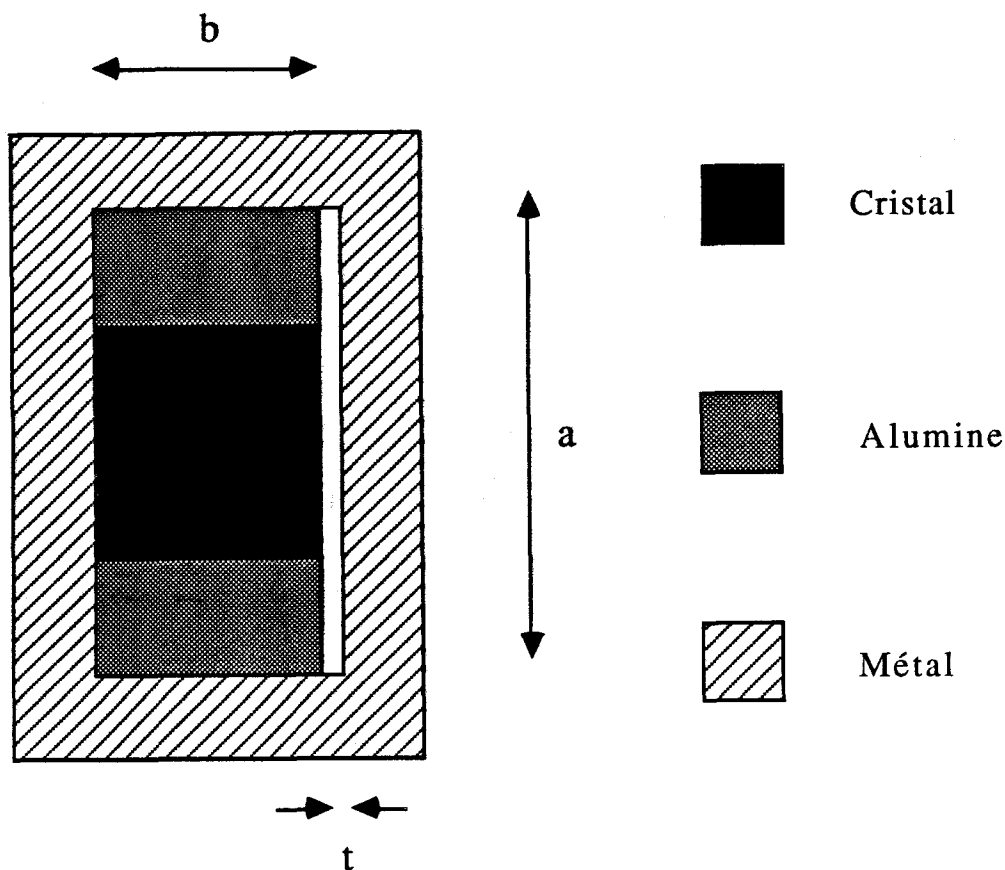


Figure 19: Guide chargé avec interstice d'air.

II.B.4 Problèmes liés à la précision de l'usinage du guide

Les guides rectangulaires contenant les cristaux électro-optiques et leurs cales d'alumine ont été fabriqués à l'atelier de mécanique de l'U.F.R. de Physique. Ces guides doivent être usinés avec une grande précision, car un interstice d'air entre l'ensemble cristal-cales d'alumine et la paroi du guide peut avoir des conséquences néfastes sur l'efficacité de modulation. En effet, à cause des permittivités élevées des matériaux constituant le modulateur (AsGa, CdTe et Al_2O_3), une partie non négligeable du champ électrique modulant se retrouverait confiné dans cet interstice d'air. De plus, cet interstice d'air modifie

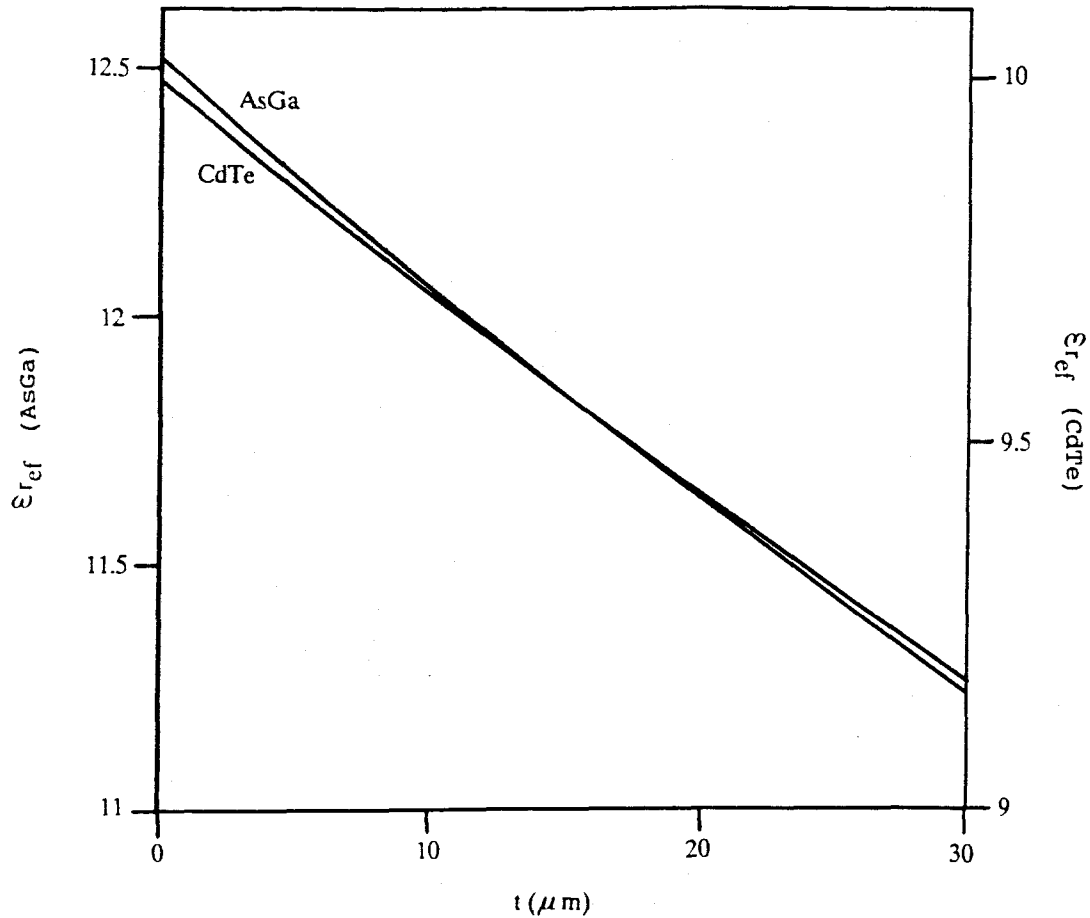


Figure 20: Variation de la permittivité relative effective ϵ_{ref} en fonction de l'interstice d'air pour des cristaux d'AsGa et de CdTe.

la fréquence pour laquelle l'accord des vitesses est obtenu. Considérons le cas représenté par la figure 19. Pour évaluer cet effet, on introduit la permittivité relative effective ϵ_{ref} du diélectrique homogène équivalent à l'ensemble cristal modulateur interstice d'air. Cette permittivité relative effective [30] s'obtient en fonction de celle du cristal modulateur, de la hauteur b du cristal et de l'épaisseur t de l'interstice d'air par la relation

$$\epsilon_{ref} = \frac{\epsilon_r}{1 + \frac{t}{b} (\epsilon_r - 1)}$$

Les variations de permittivité relative effective des modulateurs en CdTe et en AsGa en fonction de l'interstice d'air sont représentés sur la figure 20. On constate que cet effet est particulièrement sensible pour des valeurs de ϵ_r assez élevées, notamment pour l'AsGa. En effet, dans le cas du modulateur en AsGa, un jeu de 2/100 mm déplace la fréquence d'accord de 13 à 19 GHz, alors que pour le modulateur en CdTe, ce déplacement n'est que de 13 à 14.5 GHz. Nous verrons dans les paragraphes suivants, que compte tenu des dimensions choisies, cet effet augmente l'efficacité de modulation à la fréquence de l'harmonique 2 de la source modulante.

II.B.5. Rendement théorique

Nous calculons maintenant l'expression de l'efficacité théorique de modulation, non seulement afin de représenter cette efficacité en fonction de la fréquence, mais aussi pour rendre compte des effets dûs à l'imperfection de l'usinage du guide micro-onde.

Nous avons vu précédemment que l'efficacité de modulation s'écrit

$$\eta = \frac{P_{ab}}{P_c} = \left(\frac{\pi \cdot n_o^3 \cdot r_{41}}{\lambda_c} \right)^2 E_M^2 \cdot L^2 \cdot \text{sinc}^2 \left(\frac{\omega_M \cdot L}{2 \cdot W} \right)$$

où L , n_o et r_{41} sont respectivement la longueur du barreau, l'indice et le coefficient électro-optique du cristal, λ_c la longueur d'onde de l'onde optique, E_M et ω_M l'amplitude et la pulsation du champ modulant et $1/W$ le coefficient caractérisant le désaccord des vitesses.

La puissance transportée par l'onde modulante est égale au flux du vecteur de Poynting à travers la section droite du guide perpendiculaire à la direction de propagation [31]:

$$P_{MW} = \int_S \left(\vec{E}_M \wedge \vec{H}_M \right) dS$$

où S est la section droite du guide de hauteur b et de largeur a .
Donc, après intégration nous obtenons,

$$P_{MW} = \frac{E_M^2 \cdot a \cdot b}{4} \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} \sqrt{\epsilon_r - \left(\frac{\lambda_M}{2 \cdot a} \right)^2}$$

où, λ_M est la longueur d'onde du champ modulant associée à ω_M .

L'efficacité de modulation s'écrit

$$\eta = \left[\frac{\pi \cdot n_o^3 \cdot r_{41}}{\lambda_c} \right]^2 \frac{Z_o \cdot P_{MW} \cdot L^2}{a \cdot b \left[\epsilon_r - \left(\frac{\lambda_M}{2 \cdot a} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}} \operatorname{sinc}^2 \left[\frac{\omega_M \cdot L}{2 \cdot W} \right]$$

La figure 21 représente l'efficacité théorique du modulateur d'amplitude en AsGa ($3 \times 3 \times 60 \text{ mm}^3$) en fonction de la fréquence (8-18 GHz). Si l'on compare les deux courbes, on constate que dans le cas d'un interstice d'air de $1/100 \text{ mm}$, la fréquence d'accord des vitesses est sensiblement déplacée vers les hautes fréquences, alors que la bande passante du modulateur est accrue.

Pour le modulateur en CdTe ($3 \times 3 \times 40 \text{ mm}^3$), les trois représentations de l'efficacité théorique de modulation (figure 22) correspondent aux cas où l'interstice d'air est nul ou égal à $2/100$ et $3/100 \text{ mm}$). Ces deux derniers cas sont envisagés, car ils correspondent aux valeurs d'interstices estimés par comparaison des efficacités de modulation théoriques et expérimentales, pour les deux modulateurs en CdTe réalisés. Tout comme pour le modulateur en AsGa, en présence d'interstices d'air, on constate un déplacement vers les hautes fréquences de la fréquence d'accord des vitesses et une augmentation de la bande passante de modulation. Cependant, le déplacement de la fréquence d'accord est plus faible que pour le modulateur en AsGa.

Par contre, si l'on compare les efficacités théoriques des modulateurs en AsGa et en CdTe, on constate que celle du CdTe est plus grande d'un ordre de grandeur que celle de l'AsGa. L'efficacité théorique en fonction de la fréquence des modulateurs en CdTe réalisés a été tracée jusque 23 GHz, afin d'expliciter la génération de bandes latérales de modulation à la fréquence $f_L \pm 2 \cdot f_M$, où f_L et $2 \cdot f_M$ sont respectivement la fréquence de l'onde

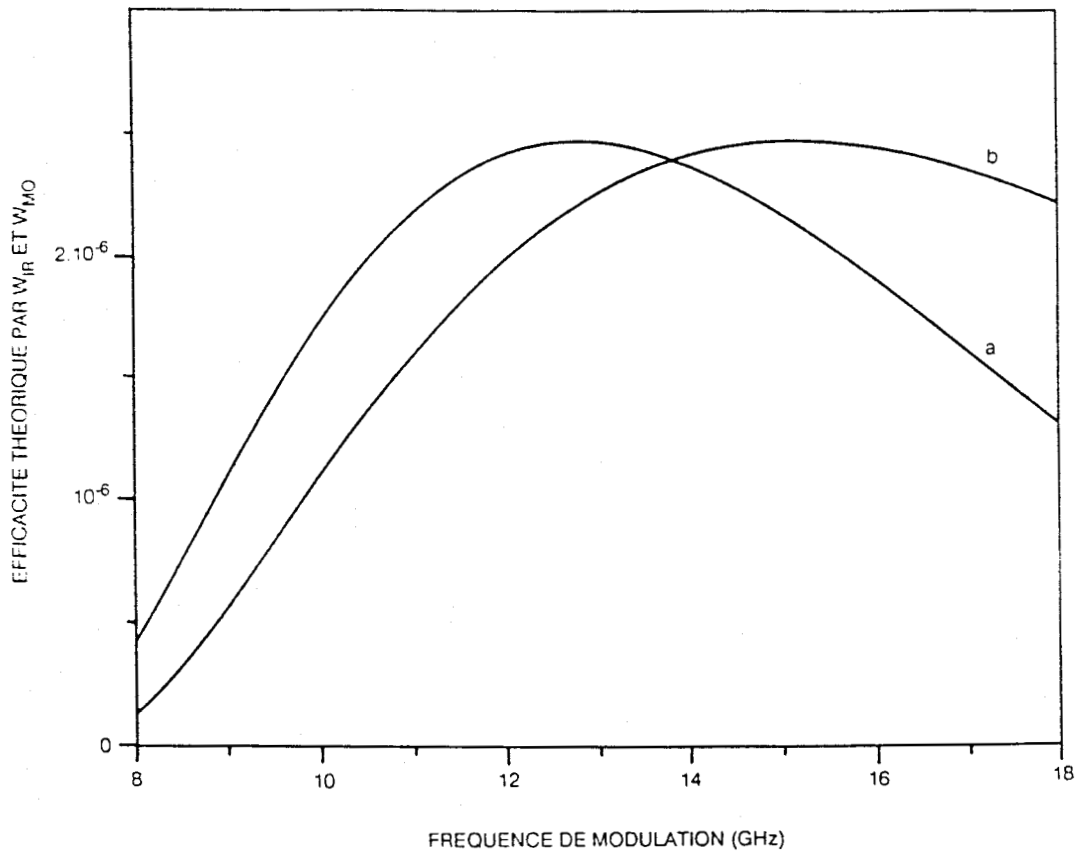


Figure 21: Efficacité théorique du modulateur en AsGa en fonction de la fréquence, avec des interstices d'air t tels que a) $t=0 \mu\text{m}$ et b) $t=10 \mu\text{m}$. La fréquence d'accord des vitesses est respectivement a) 13 GHz et b) 15.4 GHz.

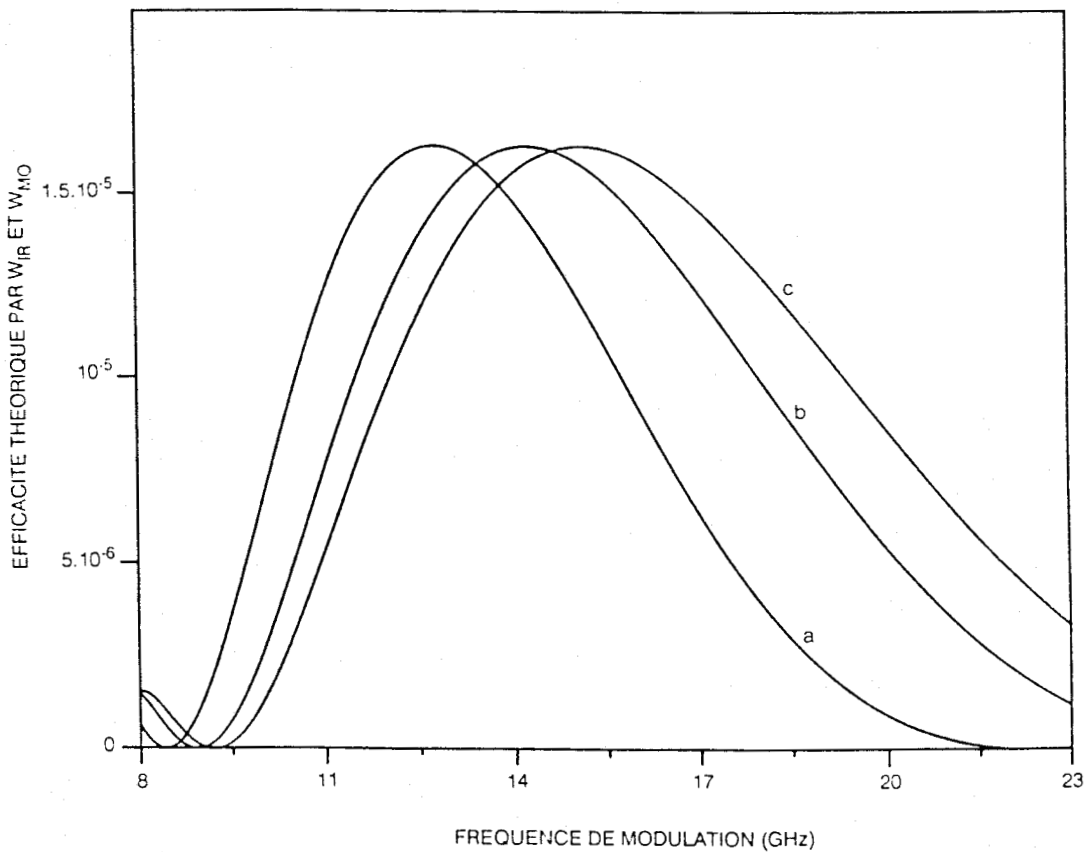


Figure 22: Efficacité théorique du modulateur en CdTe en fonction de la fréquence, avec des interstices d'air t tels que a) $t=0 \mu\text{m}$ b) $t=20 \mu\text{m}$ et c) $t=30 \mu\text{m}$. La fréquence d'accord des vitesses est respectivement a) 13 GHz, b) 14.5 GHz et c) 15.4 GHz.

laser et la fréquence de l'harmonique 2 de la modulation hyperfréquence. En effet, l'efficacité théorique du modulateur en CdTe avec interstice d'air est pour une fréquence supérieure à 18 GHz supérieure ou égale à celle obtenue à la fréquence moitié. Donc lorsque la puissance micro-onde d'harmonique 2 est du même ordre de grandeur que celle du fondamental, la génération de bandes latérales de modulation à la fréquence de l'harmonique 2 sera prépondérante. Ces bandes latérales de modulation à la fréquence de l'harmonique 2 micro-onde ont été une première fois mises en évidence lors des études spectroscopiques sur l'Argon excité.

Lors de cette étude théorique, nous n'avons pas pris en compte l'effet de confinement d'une partie du champ modulant dans l'interstice d'air. De plus, nous avons considéré que le guide d'ondes hyperfréquence était chargé de façon homogène, sans tenir compte de l'écart entre la permittivité effective relative des cales d'alumine et celle des cristaux d'AsGa ou de CdTe [32], cet effet étant faible pour les modes pour lesquels le guide n'est pas fortement surdimensionné, alors que pour les autres modes, il existe un guidage secondaire dans le cas où le cristal est de plus forte permittivité que les cales d'alumine, entraînant un certain confinement de l'onde dans le cristal.

II.C. Bilan expérimental

II.C.1. Caractérisation infra-rouge

La perte d'insertion du modulateur en AsGa est environ 10% à 10.6 μm . Cette forte atténuation apparaît comme rédhibitoire pour des applications intracavité [33]. Par contre, à la même longueur d'onde, la perte d'insertion du modulateur CdTe n'est que de 3%. Cependant, ce cristal présente actuellement une biréfringence induite, qui entraîne une dépolarisation d'environ 0.3% lors de la transmission de l'onde laser. Il s'agit vraisemblablement d'une

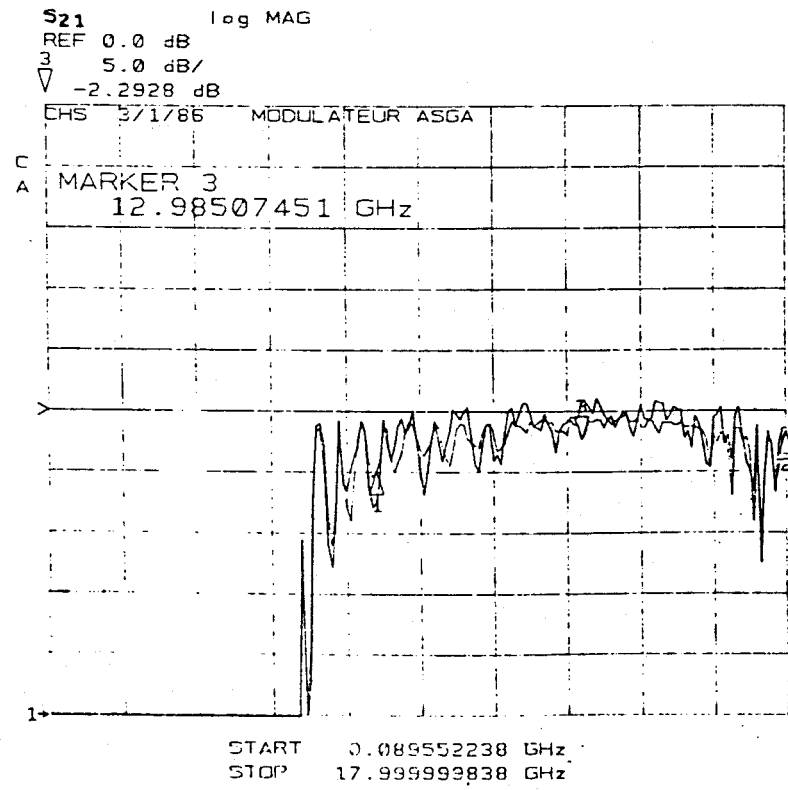
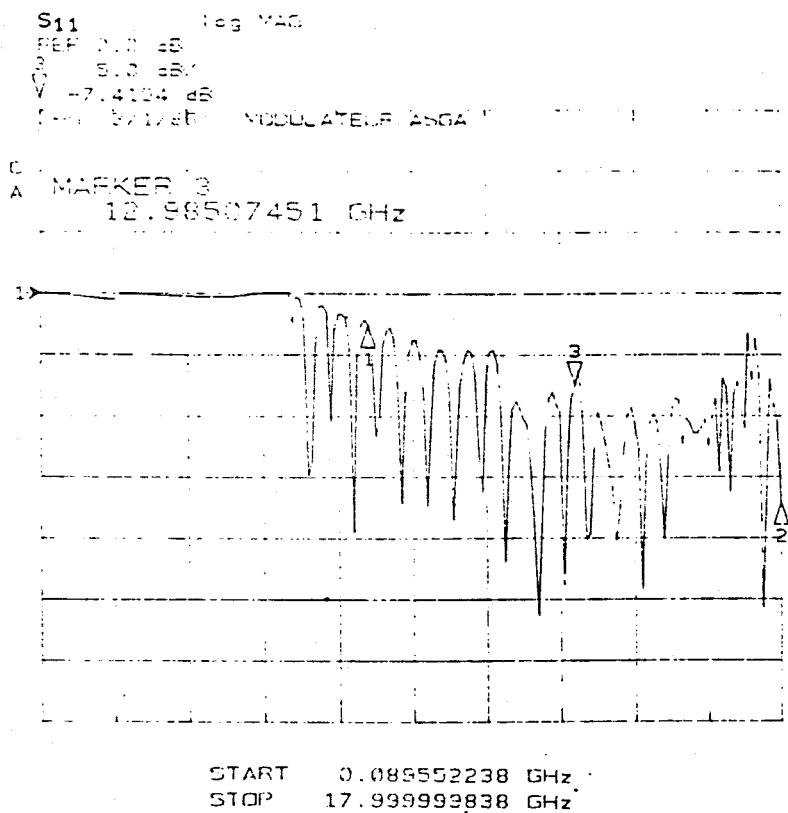


Figure 23: Représentation des paramètres S_{11} et S_{21} du modulateur en AsGa.

biréfringence induite par une contrainte mécanique lors d'un essai en modulation intracavité. La sélection des bandes latérales de modulation est une sélection en polarisation, donc le faisceau émergent du polariseur de sortie est la superposition d'une onde à la fréquence de la porteuse et de deux ondes aux fréquences des bandes latérales de modulation. La puissance détectée sur une bande latérale est environ 10 dB en dessous de celle détectée sur la porteuse, ce qui sera dans certaines conditions très néfastes pour l'étude spectroscopique du Bromure de Méthyle décrite dans le chapitre suivant.

II.C.2. Caractérisation micro-onde

Dans ce paragraphe, nous allons présenter les pertes d'insertion et les taux d'ondes stationnaires des différents éléments constituant les modulateurs.

Sur la bande 8-18 GHz, l'ensemble comprenant les transitions OSM/WRD 750, les coudes et les transitions pyramidales "double ridge" présentent une atténuation globale inférieure à 1 dB. Les caractéristiques micro-ondes du modulateur en AsGa ont été mesurées au Centre d'Hyperfréquence et Semiconducteurs sur un analyseur de réseau (Hewlett Packard). La figure 23 présente l'enregistrement des paramètres S du modulateur en AsGa. L'enregistrement du paramètre S_{11} , puissance micro-onde réfléchie la sortie étant adaptée [34], montre la nécessité d'insérer à la sortie du tube à ondes progressives, un circulateur avec une charge adaptée sur la voie retour. L'analyse du paramètre S_{22} qui représente la transmission du modulateur, sa sortie étant adaptée, montre une atténuation inférieure à 5 dB sur la majeure partie de la bande 8-18 GHz, avec des pointes allant jusqu'à 12 dB. On constate aussi des T.O.S. hyperfréquences assez élevés, pouvant atteindre 3.2. Un tel T.O.S. ne peut nous permettre de réaliser une boucle de nivelage rapide, afin de stabiliser le niveau de bandes latérales détecté. En effet, l'efficacité de modulation est le résultat de la convolution en fonction de la fréquence, de la

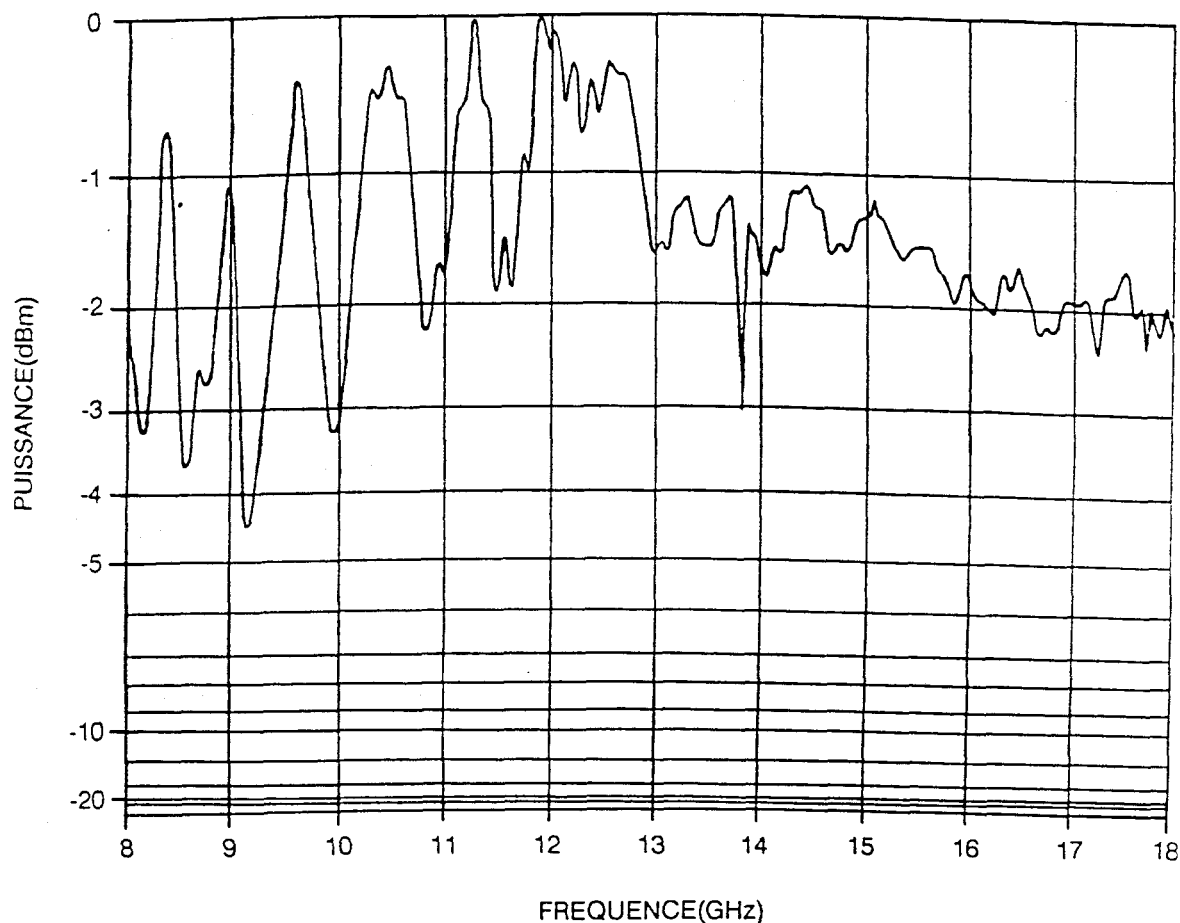


Figure 24: Variation de la puissance micro-onde transmise par le modulateur en CdTe, la puissance incidente étant égale à 0 dBm.

puissance micro-onde modulante et de l'efficacité théorique de modulation, cette puissance micro-onde modulante étant elle même, la convolution en fonction de la fréquence, de la puissance de sortie de l'atténuateur à diode P.I.N., du gain du T.O.P. et de la transmission du modulateur.

La perte d'insertion des modulateurs en CdTe est inférieure à 3 dB. Par une méthode empirique, nous avons essayé de réduire le T.O.S. de ces modulateurs. Cette méthode consistait à insérer de petites cales de Téflon à l'intérieur des transitions pyramidales. Pour la configuration retenue, les T.O.S. sont inférieurs à 1.4 et 1.1 sur les bandes 8-13 GHz et 13-18 GHz respectivement (figure 24).

Source IR accordable

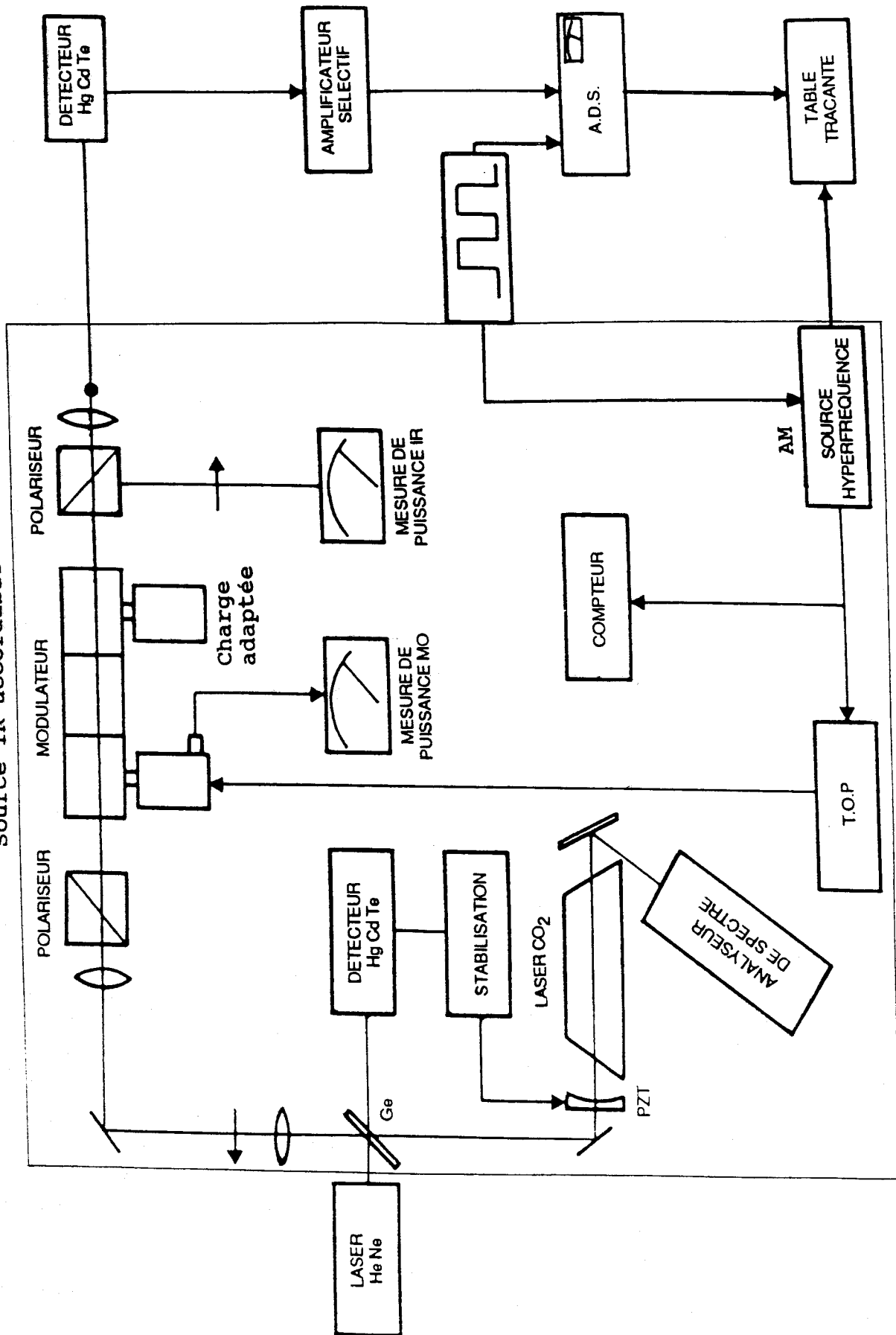


Figure 25: Dispositif d'analyse de l'efficacité du modulateur en fonction de la fréquence.

II.C.3. Efficacité de modulation

Les cristaux d'AsGa et de CdTe nous sont fournis avec leur traitement antireflet par la société II VI. La commutation par tout ou rien de la puissance micro-onde a permis de mettre en évidence la modulation d'amplitude de l'onde laser observée en vidéodétection directe. C'est par cette méthode que nous avons pu évaluer la puissance de bandes latérales détectée dans le cas du modulateur en AsGa, en nous basant sur la linéarité des détecteurs HgCdTe avec la puissance infra-rouge. Le dispositif d'enregistrement des variations d'efficacité de modulation en fonction de la fréquence est présenté sur la figure 25.

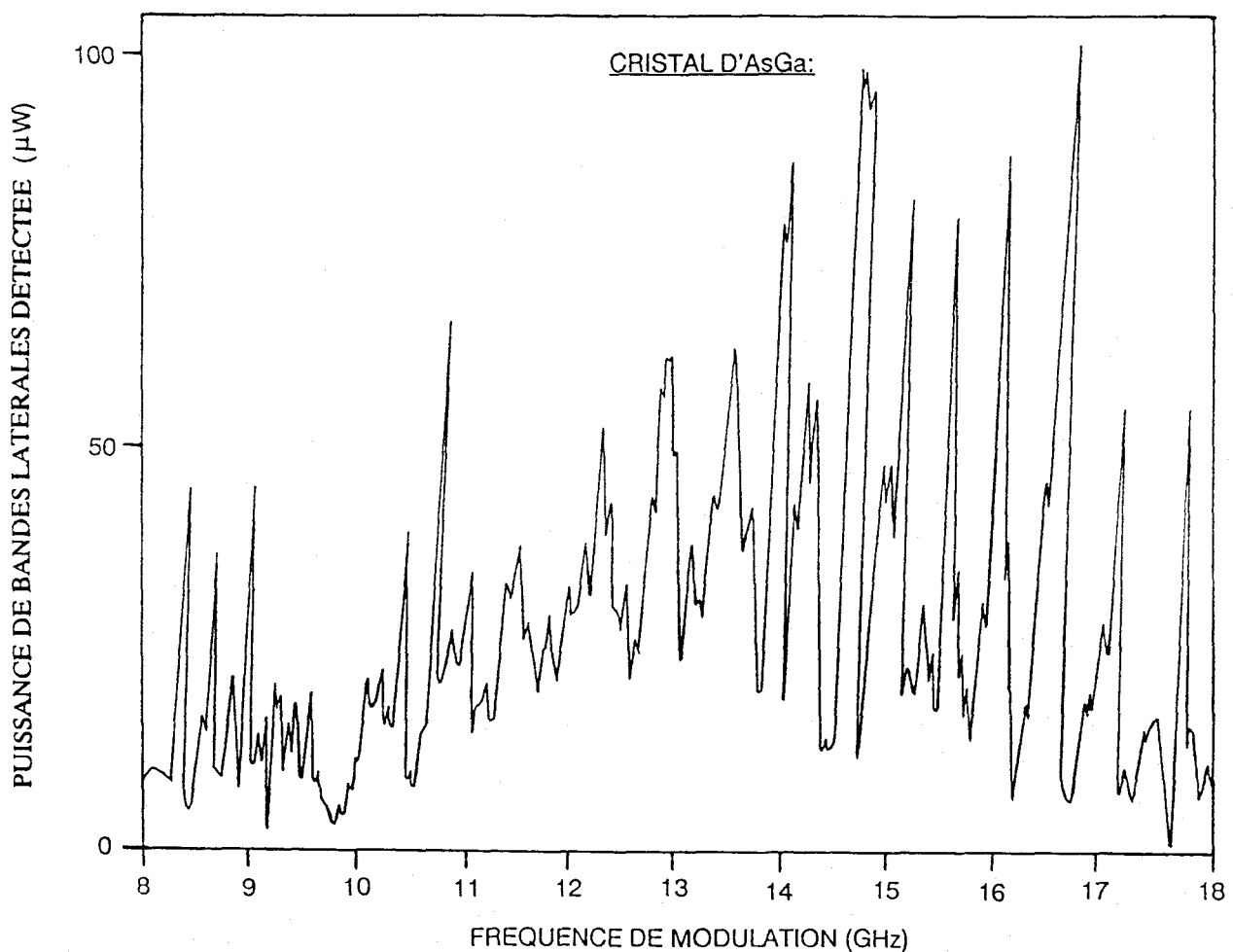


Figure 26: Puissance de bandes latérales détectée en fonction de la fréquence pour le modulateur en AsGa.

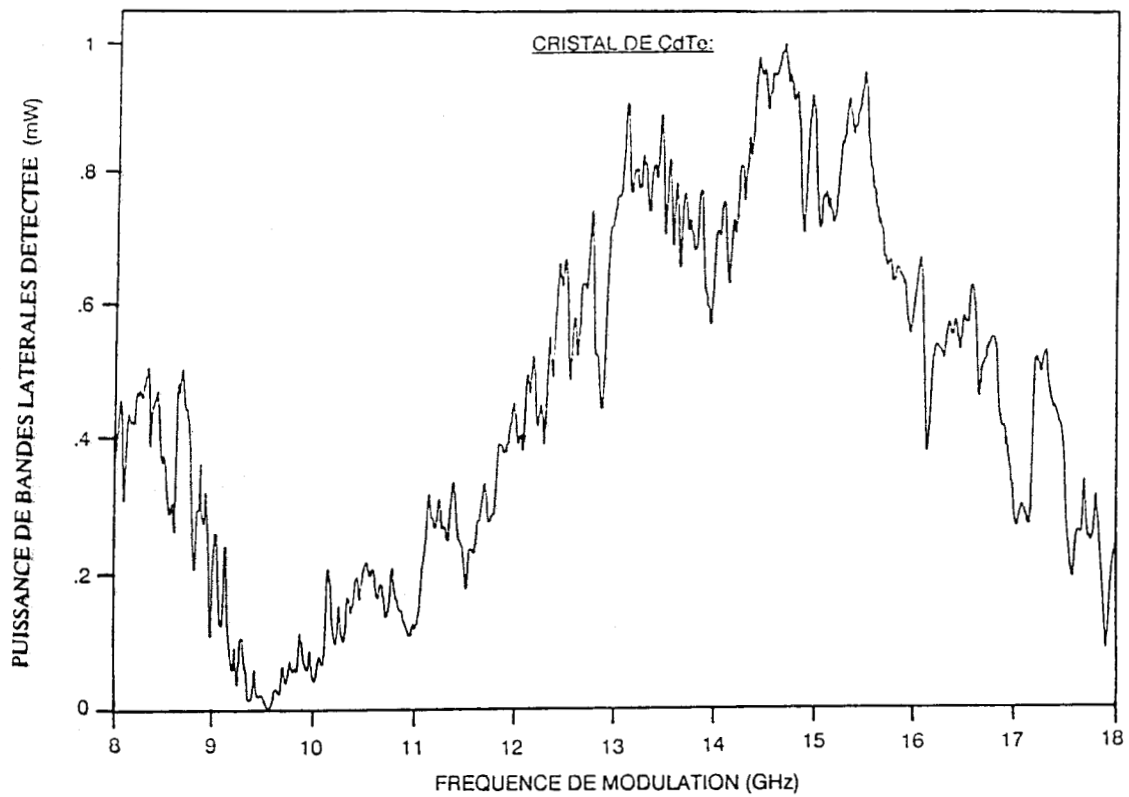


Figure 27: Puissance de bandes latérales détectée en fonction de la fréquence pour le modulateur en CdTe n°1 réalisé (interstice d'air $30\mu\text{m}$).

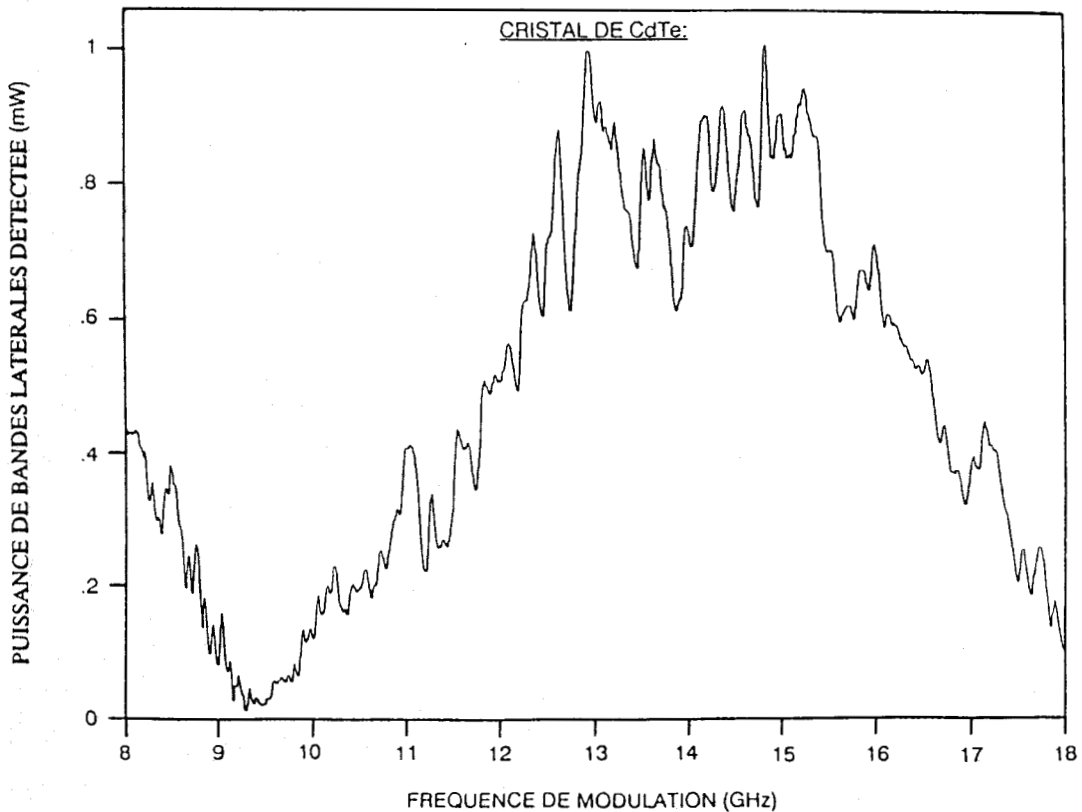


Figure 28: Puissance de bandes latérales détectée en fonction de la fréquence pour le modulateur en CdTe n°2 réalisé (interstice d'air $20\mu\text{m}$).

La figure 26 représente les variations de l'efficacité de modulation en fonction de la fréquence du champ micro-onde appliqué au barreau d'AsGa. Ces variations sont de grande amplitude, ce qui s'avère très gênant pour des études spectroscopiques. Cet enregistrement a été effectué pour une puissance micro-onde de 10 W et une puissance infra-rouge de 2 W, ce qui correspond à un rendement pratique variant d'environ 50 à 90 %.

La différence entre les deux modulateurs en CdTe réalisés est liée à la précision de l'usinage du guide rectangulaire. Pour le premier d'entre eux, l'interstice d'air entre le guide rectangulaire et le cristal est évalué à 3/100 mm. Cette évaluation se fait par analogie entre les efficacités minimales de modulation théoriques et expérimentales. L'enregistrement de l'efficacité expérimentale de modulation (figure 27) a été effectué pour des puissances micro-onde et infra-rouge respectives de 15 W et 2W, ce qui correspond à un rendement pratique compris entre 74 et 97 % sur la bande 10-18 GHz. L'efficacité expérimentale de modulation a pu pour ces modulateurs, être estimée par l'intermédiaire d'une mesure de puissance infra-rouge de grande sensibilité. L'analyse de cet enregistrement nous montre que la courbe d'efficacité est centrée sur environ 15 GHz, ce qui est compatible avec le déplacement de la fréquence d'accord des vitesses. Si l'on compare l'efficacité de modulation entre 16 et 18 GHz à celle entre 8 et 9 GHz, on remarque que l'on retrouve la même évolution à la largeur près. En effet dans la bande 8-9 GHz, l'efficacité de modulation évolue deux fois plus vite, car le signal enregistré correspond à une modulation d'amplitude de la porteuse à la fréquence de l'harmonique 2 micro-onde. On constate bien que pour des puissances équivalentes mises en jeu, l'efficacité du modulateur en CdTe est bien d'un ordre de grandeur plus grande que celle du modulateur en AsGa.

L'analyse de l'efficacité en fonction de la fréquence (figure 28) du second modulateur en CdTe réalisé, entraîne les mêmes remarques que précédemment. Pour ce dernier, l'interstice d'air entre le guide rectangulaire et le cristal est estimé à environ

2/100 mm, avec une fréquence d'accord des vitesses voisine de 14 GHz.

Pour le modulateur en AsGa réalisé, un nivellement de la puissance de bandes latérales n'est pas envisageable, les T.O.S. hyperfréquences étant beaucoup trop élevés.

Dans le cas des modulateurs en CdTe, cette solution est difficilement envisageable, leur bande passante (à 3 dB) étant beaucoup trop faible. Si nous réalisions des modulateurs électro-optiques avec un cristal de CdTe plus court, nous augmenterions la bande passante de ce modulateur, ce qui nous permettrait d'envisager un nivellement de la puissance de bandes latérales. Mais ceci entraînerait une diminution sensible de l'efficacité de modulation. Une autre solution consiste à utiliser deux modulateurs (pour le même cristal de CdTe $3 \times 3 \times 40 \text{ mm}^3$) dont les fréquences d'accord des vitesses seraient choisies afin de palier ce problème de bande passante. Ce choix réduirait bien sûr l'accordabilité de la source ainsi obtenue, mais pourrait permettre d'augmenter la largeur de bande de modulation ainsi que son efficacité moyenne (voir chapitre IV).

II.D. Première caractérisation spectroscopique

Une étude spectroscopique des états excités de l'Argon et du Néon nous a permis d'effectuer une première caractérisation des spectromètres obtenus, à partir d'un laser CO_2 équipé d'un modulateur hyperfréquence tel que ceux que nous venons de décrire.

II.D.1. L'hamiltonien atomique

L'hamiltonien de SCHRÖDINGER de l'atome d'hydrogène s'écrit,

$$H_s = \frac{p^2}{2 \cdot m} - \frac{e^2}{r}$$

où P est la quantité de mouvement de l'électron, m sa masse, r la distance entre le noyau de charge e et cet électron.

L'hamiltonien H_{so} rendant compte de l'interaction spin-orbite s'écrit

$$H_{so} = \xi(r) \vec{l} \cdot \vec{s}$$

où \vec{l} est le moment cinétique orbital et \vec{s} le spin.

Le hamiltonien total de l'atome d'hydrogène s'écrit donc

$$H = H_s + H_{so}$$

L'extension au cas d'un atome à N électrons nécessite à la fois de sommer les opérateurs à un électron sur l'ensemble des N électrons [35] et d'ajouter au hamiltonien toutes les interactions électron-électron [36]. Les termes principaux du hamiltonien d'un atome à N électrons en absence de champ extérieur s'écrivent,

$$H = H_1 + H_2 + H_3$$

où H_1 est la somme des hamiltoniens monoélectroniques

$$H_1 = \sum_{i=1}^N \left[\frac{p_i^2}{2 \cdot m} - \frac{Z \cdot e^2}{r_i} \right]$$

H_2 rend compte des interactions de Coulomb entre électrons

$$H_2 = \sum_{\text{paires}} \frac{e^2}{r_{ij}} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \frac{e^2}{r_{ij}}$$

H_3 est le hamiltonien d'interaction spin-orbite

$$H_3 = \sum_{i=1}^N \zeta(r_i) \cdot \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i$$

Dans ces différents termes, r_i représente la distance entre le noyau de charge $Z.e$ et le $i^{\text{ème}}$ électron de masse m , de charge e et de quantité de mouvement P_i , r_{ij} la distance entre les $i^{\text{ème}}$ et $j^{\text{ème}}$ électrons et l_i et s_i le moment angulaire orbital et le spin du $i^{\text{ème}}$ électron.

II.D.2. Cas du couplage j-1

Le couplage j-1 est prépondérant dans le cas où, l'électron optique est en moyenne loin des électrons du coeur. Alors l'interaction électrostatique de l'électron optique avec les électrons du coeur atomique est généralement petite devant l'interaction spin-orbite des électrons du coeur atomique [37]. C'est le cas des atomes de gaz rares comme le Ne, l'Ar, le Kr, le Xe et le Rn. En effet, pour ces atomes, les six électrons P forment une couche pleine, donc leur énergie de liaison est plus grande que dans le cas des halogènes ($Z_{\text{eff}} \approx 5$), ce qui induit des potentiels d'ionisation et de résonance les plus élevés de l'ensemble du système périodique d'éléments. Pour cette raison, les principales raies du spectre de ces éléments sont situées dans

l'ultraviolet pour les transitions du niveau fondamental et dans le visible et l'infra-rouge pour les transitions entre niveaux excités.

II.D.3. Les niveaux excités des gaz rares

Ces états sont obtenus par excitation d'un des électrons np vers les états $n's, n'p, \dots$. Nous allons classer les interactions par ordre de grandeur. Le hamiltonien du coeur atomique est grand devant l'interaction spin-orbite des électrons du coeur, qui est elle même grande devant l'interaction électrostatique des électrons du coeur avec l'électron périphérique. En effet, l'énergie de liaison de l'électron $n'l$ est beaucoup plus faible celle des électrons p ($Z_{\text{eff}} \approx 1$ pour $n'l$ et $Z_{\text{eff}} \approx 5$ pour les électrons p) et de plus cet électron se trouve en moyenne très éloigné des autres électrons du coeur atomique.

Les niveaux d'énergie des atomes de gaz rares sont classés suivant le schéma suivant: Le coeur atomique est caractérisé par les nombres quantiques L, S, j où L est le moment cinétique orbital du coeur atomique, S son spin et j son moment cinétique total. L'électron excité est caractérisé par les nombres quantiques n, l où n est le nombre quantique principal et l son moment angulaire. L'interaction électrostatique entre l'électron excité et les électrons du coeur divise l'état $LSjn_l$ en une série de niveaux caractérisés par le nombre quantique K , correspondant au moment cinétique total, c'est à dire de l'ensemble coeur plus électron périphérique:

$$\vec{K} = \vec{j} + \vec{l}$$

L'interaction spin-orbite de l'électron excité dédouble chaque niveau $LSjn_lK$ en deux sous niveaux J , J étant le moment angulaire total de l'atome avec,

$$J = K \pm \frac{1}{2}$$

La notation utilisée pour décrire le niveau représenté par les nombres quantiques LSj_lKJ est donnée par [38]

$${}^{2s+1} L_j n l [K] J$$

où p est la parité.

Il faut noter que ce type de couplage est employé pour décrire le spectre d'autres atomes dans des niveaux fortement excités pour lesquels un électron se trouve en moyenne à une grande distance du coeur atomique.

II.D.4. Le spectromètre infra-rouge

Le schéma de principe du spectromètre à bandes latérales infra-rouges est représenté sur la figure 29. Le faisceau infra-rouge issu du laser CO₂ est focalisé à l'intérieur du modulateur électro-optique. Ce laser est un laser basse pression émettant un rayonnement monomode, monoraie sur environ 80 raies aux environs de 9,6 et 10,6 μm. La lame de Germanium traitée antireflet à 45° permet non seulement, de faciliter l'alignement optique du spectromètre par superposition des faisceaux infra-rouge et visible, mais encore de recueillir une faible partie du signal infra-rouge afin de stabiliser le laser CO₂ sur le sommet de son profil d'émission. Le champ électrique micro-onde modulant est obtenu par amplification par le tube à ondes progressives, de la puissance de sortie de la source à Y.I.G..

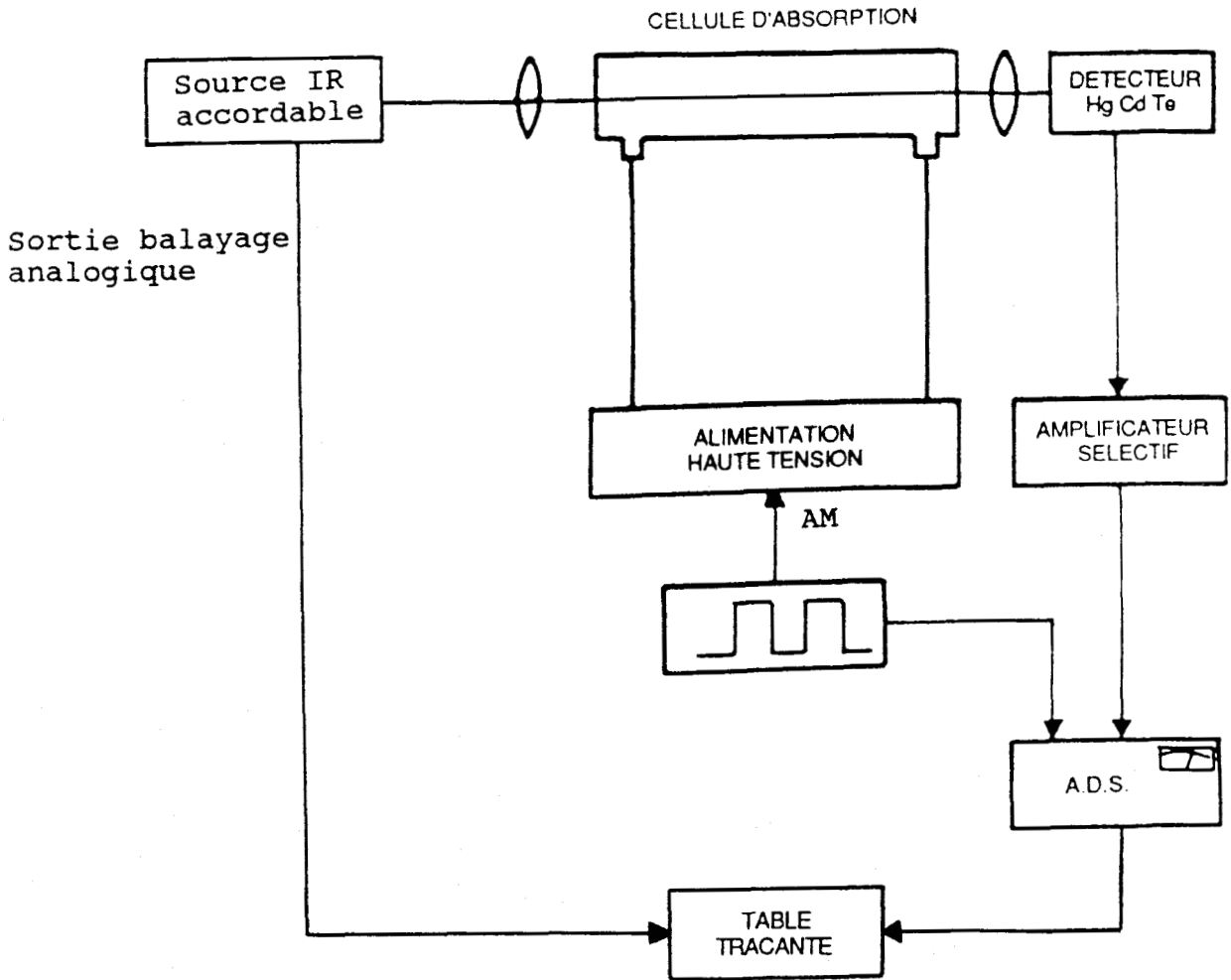


Figure 29: Spectromètre à bandes latérales infra-rouges.

Cette source est reliée (par l'intermédiaire de la voie retour de son circulateur de sortie) au compteur hyperfréquence nous permettant d'effectuer une mesure à 10^{-7} de la fréquence micro-onde de cette source. Le modulateur étant placé entre polariseur et analyseur croisés, à la sortie du deuxième polariseur, le spectre de l'onde résultante est une superposition des fréquences de bandes latérales $f_L \pm f_M$ et d'un faible résidu de porteuse f_L . Ce faisceau infra-rouge est ensuite focalisé à l'intérieur d'une cellule d'absorption puis sur un détecteur HgCdTe. Les états excités de l'Argon et du Néon sont créés en

créés en soumettant le plasma de gaz rare à une décharge électrique. La modulation par tout ou rien de l'absorption peut être obtenue en commutant (à 10 kHz dans notre cas) la décharge électrique. La détection synchrone du signal transmis est alors beaucoup moins affectée par les T.O.S. du modulateur que lorsque l'on utilise une double modulation de fréquence. Le signal détecté est ensuite traité par amplification sélective et démodulation synchrone à la cadence de modulation de la décharge électrique. Le signal d'absorption ainsi filtré est enregistré sur une table traçante XY.

II.D.5. Les règles de sélection

Les transitions entre états excités de l'Argon et du Néon enregistrés correspondent aux états non ionisés notés ArI et NeI. Les fréquences d'absorption calculées à partir des niveaux d'énergie des états excités de l'espèce considérée [39] furent comparées aux domaines d'accordabilité de notre spectromètre. Pour les transitions dont les fréquences appartiennent à ce domaine, une étude des transitions permises par les règles de sélection des différents nombres quantiques a permis de définir un spectre prévisionnel.

Les règles de sélection pour une transition notée,

$$\begin{array}{ccc}
 2s+1 & p & 2s'+1 & p \\
 L_j & n \ l \ [K] \ J & \rightarrow & L'_j \ n' \ l' \ [K'] \ J'
 \end{array}$$

sont données par [40],

$$\Delta S=0 ; \quad \Delta L= 0, \pm 1 \text{ et } L+L' \geq 1 ; \quad \Delta n=0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

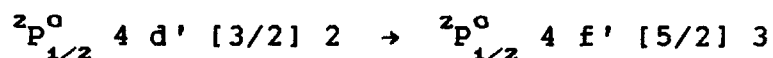
et

$$\Delta l=\pm 1 ; \quad \Delta K=0, \pm 1, \pm 2 ; \quad \Delta J=0, \pm 1 \text{ et } J+J' \geq 1$$

II.D.6. Résultats

Dans ce paragraphe, nous allons tester les différentes configurations du spectromètre, large bande ou en mode résonant, équipé du modulateur en AsGa ou en CdTe. Cette étude nous a aussi permis de tester la résolution et la précision de mesure sur le spectre d'états excités de l'Argon et du Néon.

Ces études ont été réalisées avec des courants de décharge continue variant entre 45 et 75 mA, pour un léger écoulement de plasma d'Ar ou de Ne, à des pressions variant entre 90 et 140 mT. Cette première étude a été effectuée sur une même transition de l'Argon excité



La figure 30 représente un premier enregistrement de cette transition mesurée avec le spectromètre large bande en AsGa. Cette transition qui apparaît sous forme non résolue, ne peut être mesurée précisément. Cet effet est dû à une mauvaise adaptation de la cavité micro-onde contenant le modulateur en AsGa. Ce résultat peut être comparé à la figure 26 représentant l'efficacité de modulation en fonction de la fréquence pour le modulateur en AsGa, où l'on constate que les T.O.S. de cette source infra-rouge sont très élevés.

Nous avons ensuite tenté de déplacer le T.O.S. hyperfréquence en utilisant le modulateur en AsGa en mode résonnant. Cette seconde étude a nécessité de remplacer les coudes et transitions pyramidales en guide double ridge WRD750, par des coudes en guide rectangulaire et des transitions en guide rectangulaire-double ridge, car la charge adaptée de sortie du modulateur est remplacée par un piston de court-circuit en guide rectangulaire.

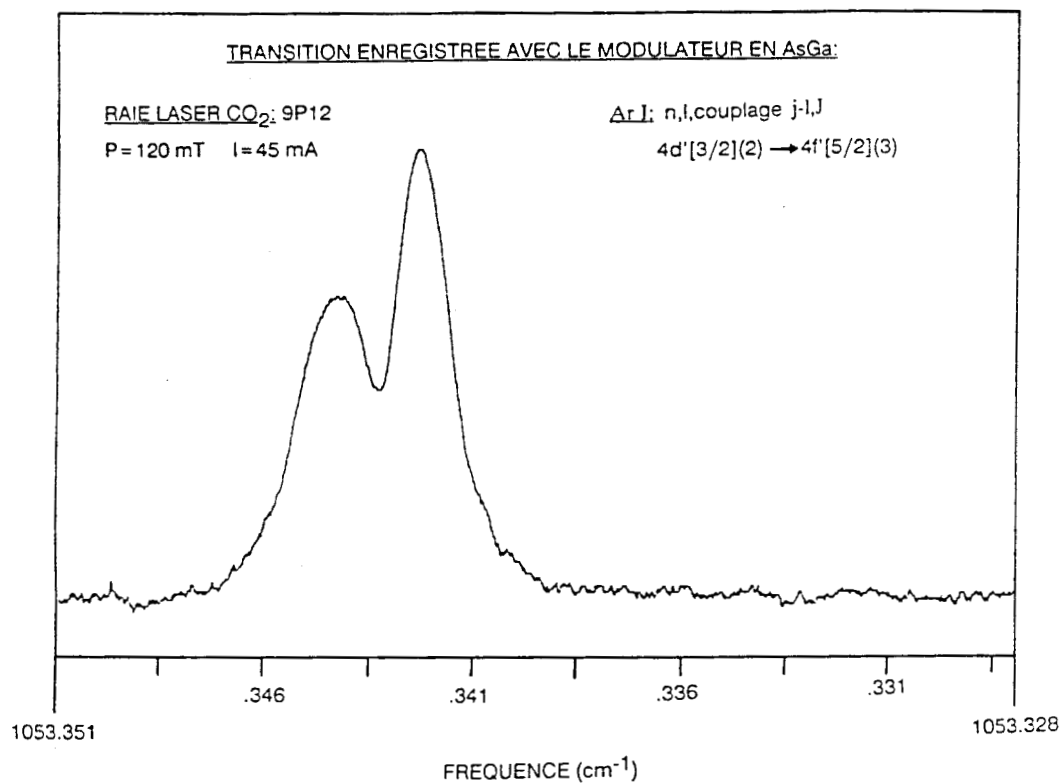


Figure 30: Transition $4d'[3/2](2) \rightarrow 4f'[5/2](3)$ enregistrée avec le modulateur en AsGa en mode progressif.

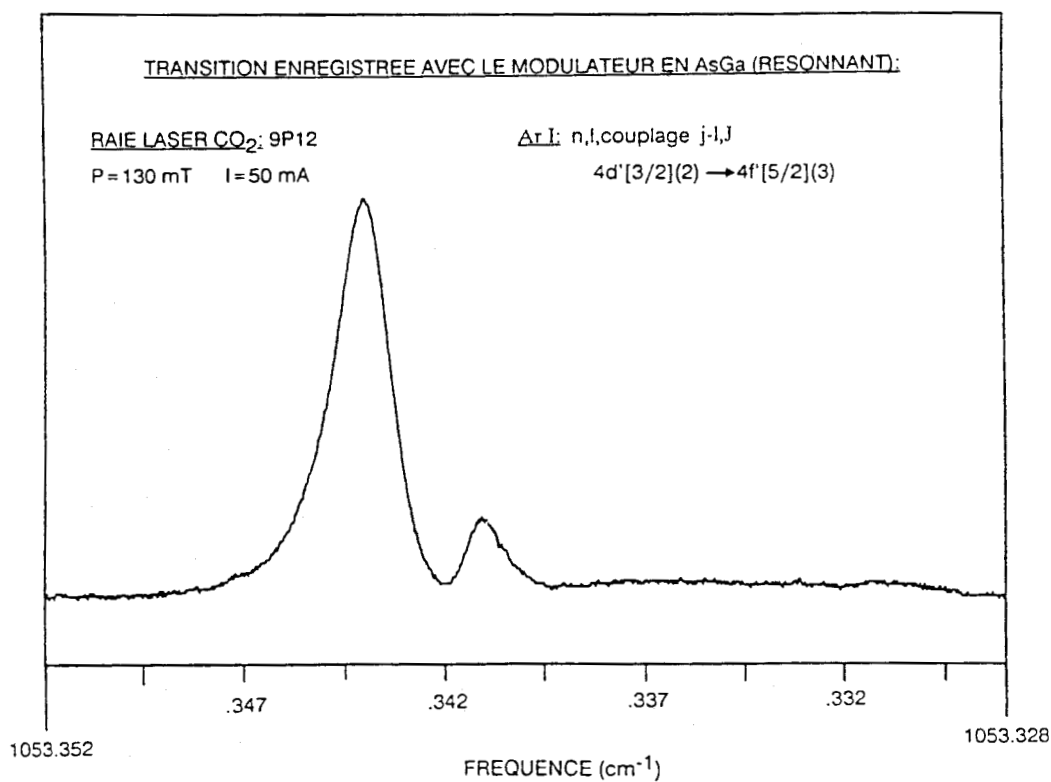


Figure 31: Transition $4d'[3/2](2) \rightarrow 4f'[5/2](3)$ enregistrée avec le modulateur en AsGa en mode résonant.

La figure 31 représente l'enregistrement de cette transition, réalisé avec le modulateur en AsGa fonctionnant en mode résonnant. Cet enregistrement présente un meilleur rapport signal sur bruit, dû essentiellement à l'augmentation de la puissance de bandes latérales. La fréquence centrale d'absorption ne peut toujours être mesurée précisément (de l'ordre de 10^{-7}). Ceci est essentiellement dû à la largeur des résonances de la cavité micro-onde, de l'ordre de 35 MHz, alors que la largeur Doppler des transitions de l'ArI est égale à 70 MHz. La réalisation d'une cavité micro-onde de moindre facteur de qualité pourrait résoudre ce problème, mais ceci serait obtenu au détriment de l'efficacité de modulation [12].

La source infra-rouge large bande continuellement accordable, obtenue avec le modulateur électro-optique en AsGa, ne peut donc dans l'état actuel des choses, être utilisée en spectroscopie d'absorption. Son utilisation nécessiterait une meilleure adaptation de la cavité micro-onde. La configuration résonnante semble adaptée à l'étude de transitions de faible largeur, Lamb dip d'absorption saturée par exemple.

Nous avons ensuite testé le spectromètre réalisé avec le modulateur électro-optique contenant le cristal de CdTe. Cette première étude nous a conduits à enregistrer la même transition (figure 32) que celle qui avait été précédemment étudiée dans le cas du modulateur électro-optique en AsGa. Nous pouvons constater que la transition ainsi enregistrée apparaît avec un très bon rapport signal sur bruit. La largeur à mi-hauteur de cette raie est égale à 70 MHz, ce qui correspond à la largeur Doppler calculée. En poursuivant notre étude spectroscopique, sur la bande spectrale obtenue par la modulation d'amplitude entre 8 et 18 GHz de l'onde infra-rouge émise sur la raie 9P12 du laser à CO_2 , nous avons enregistré la transition représentée sur la figure 33. A cette transition, correspondent deux fréquences expérimentales possibles, qui n'appartiennent pas au spectre prévisionnel de l'ArI. L'identification de cette transition a pu être obtenue en remarquant que la largeur à mi-hauteur de cette transition,

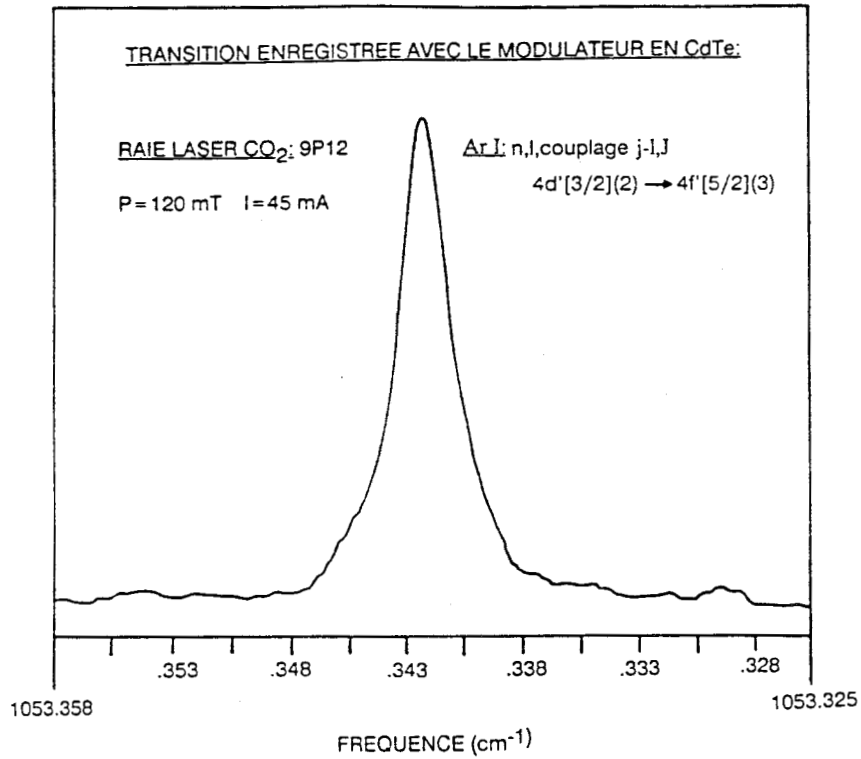


Figure 32: Transition $4d'[3/2](2) \rightarrow 4f'[5/2](3)$ enregistrée avec le modulateur en CdTe en mode progressif.

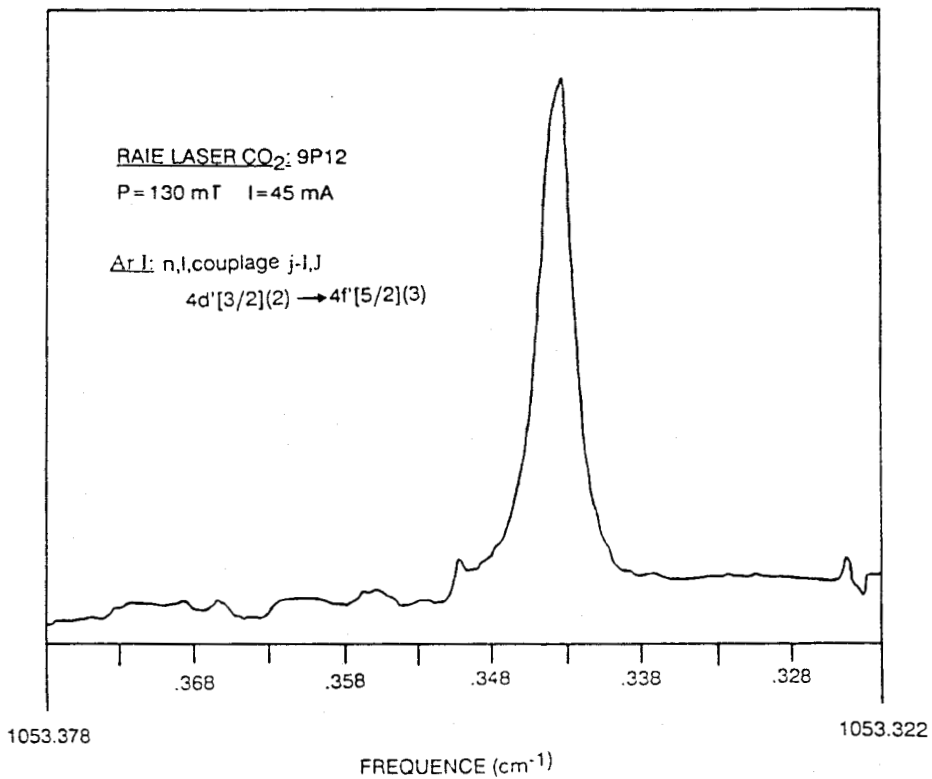


Figure 33: Transition $4d'[3/2](2) \rightarrow 4f'[5/2](3)$ enregistrée avec le modulateur en CdTe en mode progressif à la fréquence de modulation d'harmonique 2.

correspondait à la moitié de la largeur Doppler calculée, soit 35 MHz, et que la fréquence de modulation (lue sur le compteur hyperfréquence) de l'onde infra-rouge était égale à la moitié de celle qui correspond à la transition représentée sur la figure 32. Nous en avons donc déduit, que cette transition inconnue ne pouvait être que la transition $4d'[3/2]2 \rightarrow 4f'[5/2]3$. Cette mesure nous a permis de mettre en évidence pour la première fois la modulation d'amplitude de l'onde laser à la fréquence de l'harmonique 2 micro-onde.

La source infra-rouge large bande obtenue avec le modulateur électro-optique en CdTe semble la mieux adaptée à des mesures spectroscopiques. Cet étude nous a permis de mettre pour la première fois en évidence, la génération de bandes latérales de modulation à la fréquence de l'harmonique 2 de la source micro-onde. Afin de réduire l'incertitude de mesure due aux faibles T.O.S. de la source infra-rouge, nous avons ensuite exploré plusieurs techniques expérimentales, permettant de minimiser les T.O.S. hyperfréquences de la cavité micro-onde de ce modulateur (voir chap. II.C.2.), avant de mener plus loin les études spectroscopiques sur l'ArI et le NeI. Ces techniques consistaient à insérer des vis métalliques ou en Téflon ainsi que de fines lamelles de Téflon de différentes tailles et formes à l'intérieur des transitions pyramidales "double ridge".

Les transitions ainsi enregistrées, sont présentées dans le tableau III. Ces transitions correspondent à des configurations atomiques notées respectivement,

Niveaux d'énergie de l'ArI:

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5 n1, {}^2p_{1/2}^0 n1',$ couplage j-1, J

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5 n1, {}^2p_{3/2}^0 n1,$ couplage j-1, J

Tableau III: Transitions d'absorption mesurées de ArI et NeI, par spectroscopie à bandes latérales infra-rouges.

Raie laser CO ₂	Transition	Fréquence absolue	o-c	Δv_m	Δv_c
ArI					
9R32	7d 5/2 2 → 8p' 1/2 1	32 538622	78	10	330
9R30	9p 3/2 2 → 11d 3/2 2	32 528298	-83	10	600
9R20	5f 9/2 4 → 6d 7/2 3	32 322674	118	16	33
9P12	4d' 3/2 2 → 4f' 5/2 3	31 578434	-10	9	33
9P30	4d 7/2 3 → 4f 7/2 4	31 089597	-140	10	60
9P30	4d 7/2 3 → 4f 7/2 3	31 088470	-128	10	60
NeI					
9P24	6p' 3/2 2 → 6d' 3/2 2	31 261750	52	12	330

Toutes les valeurs sont en MHz.

o-c: Différence entre fréquences observée et calculée, Δv_m et Δv_c sont les incertitudes correspondantes.

Les niveaux d'énergie sont notés dans la configuration n, l, couplage j-l, J

Niveaux d'énergie de NeI:

$1s^2 2s^2 2p^5 n1, {}^2p_{1/2}^0 n1'$, couplage j-1, J

$1s^2 2s^2 2p^5 n1, {}^2p_{3/2}^0 n1$, couplage j-1, J

Les transitions mesurées font intervenir des niveaux fortement excités, avec des n variant de 4 à 11, pour des $\Delta n=0, 1$ ou 2. La précision de mesure des transitions enregistrées est de l'ordre de 10 MHz. Elle est liée d'une part à l'incertitude (≈ 8 MHz) sur la mesure de la fréquence d'absorption, ainsi qu'à l'incertitude (≈ 2 MHz) sur la fréquence d'émission du laser à CO_2 stabilisé sur le sommet du contour de mode. Comparons cette précision à celle obtenue par SEARS et col [41], pour des mesures de transitions d'absorption de structure fine de HeI. Ces mesures provenaient d'interpolation sur les franges d'un interféromètre de PEROT-FABRY, calibrées au moyen de raies d'absorption de molécules standards, avec une précision d'environ 30 MHz, donc environ trois fois moindre que dans le cas de notre étude. Néanmoins, ces mesures ont permis d'obtenir une détermination plus précise des paramètres du spectre atomique de l'Hélium [42].

Cette première application spectroscopique a permis non seulement d'effectuer une première caractérisation des différents configurations des spectromètres réalisés, mais encore de montrer que la spectroscopie à bandes latérales infra-rouges peut être appliquée à l'étude d'espèces instables. De plus, elle apparaît comme une méthode de spectroscopie plus précise et plus aisée que la spectroscopie par diodes lasers accordables. La précision des fréquences d'absorption enregistrées a été augmentée d'un facteur variant de 3 à 14 par rapport à leur prévision [43] suivant la raie considérée.

CHAPITRE III SPECTROSCOPIE DU BROMURE METHYLE

III.A. La spectroscopie à 10 μm

Le laser CO_2 est apparu très rapidement comme un excellent outil spectroscopique, produisant une radiation cohérente de forte puissance sur environ quatrevingt raies pour un laser standard. Cependant, son accordabilité est limitée à environ 100 MHz et ses raies d'émission étant séparées par environ 45 GHz, sa couverture spectrale n'est que d'environ 0.2 % sur la bande 9-11 μm . Cette couverture spectrale peut être accrue grâce aux lasers à N_2O et à isotopomère du CO_2 , néanmoins son utilisation en spectroscopie est limitée à des coïncidences accidentelles de transitions de molécules [44]. L'emploi de lasers à CO_2 guides d'ondes haute pression permet d'augmenter l'accordabilité de telles sources. En effet, la largeur des profils de gain de ce type de laser peut atteindre 500 MHz pour les raies d'émission les plus intenses. De telles sources ont permis de mesurer un grand nombre de transitions d'absorption saturée. Pour des molécules de faible moment de transition [74], la saturation est obtenue plus aisément dans le cas de l'absorption saturée intracavité, ceci étant dû à la grande densité de puissance à l'intérieur de la cavité laser. De plus la gamme d'accord de tels lasers diminue fortement lorsque le couplage hors de la cavité augmente. L'utilisation de cette méthode entraîne une grande sensibilité de détection, car elle induit des pertes localisées en fréquence affectant directement le fonctionnement du laser. M. AZIZI [45] a mesuré avec une telle source des transitions à 2 photons sur SF_6 et SiF_4 , avec une résolution variant de 50 à 300 kHz et une précision de mesure de l'ordre de 100 kHz. Par contre pour des molécules à fort moment de transition, l'absorption saturée extracavité permet d'effectuer

des mesures en très haute résolution. Citons d'abord J. SKRZYPCZAK et Col. [46] qui ont mesuré des Lamb-dips d'absorption saturée du SiH_4 , avec une résolution d'environ 100 kHz et une précision de mesure de l'ordre de 50 kHz et surtout les mesures à ultra haute résolution de C. J. BORDE et Col. [47]. La très grande détermination des fréquences d'émission du laser à CO_2 stabilisé sur un "Lamb-dip" d'absorption saturée, associée à la grande pureté spectrale de ces lasers (10 Hz) ont permis à Ch. BREANT et Col. [47] de mesurer des transitions d'absorption saturée avec une résolution pouvant atteindre 680 Hz et une précision de mesure de l'ordre du kHz. Enfin J. SKRZYPCZAK a enregistré des transitions à 2 photons sur SF_6 dans un Pérot-Fabry extracavité, avec une résolution de l'ordre 50 kHz.

Le déplacement des fréquences de transition de certaines molécules par application d'un champ Stark peut permettre de s'affranchir de cette contrainte d'accordabilité. Cependant cette méthode est limitée à l'étude de molécules possédant un moment dipolaire permanent. Sa résolution en spectroscopie linéaire est généralement limitée par la largeur Doppler des résonances Stark. Toutefois, des mesures en spectroscopie sub-Doppler ont pu être effectuées sur un certain nombre de molécules, que ce soit intra [48,85] ou extracavité laser [48]. Il convient aussi de noter les mesures en double résonance infra-rouge infra-rouge de WEBER et Col. [49], où le rayonnement de pompe issu d'un laser CO sature une transition déplacée par effet Stark, le rayonnement de sonde étant issu d'une diode laser accordable à 10 μm . De telles méthodes nécessitent une bonne homogénéité du champ Stark appliqué meilleure que $5 \cdot 10^{-5}$ pour [48], afin de déterminer avec une précision variant de 100 kHz à 1 MHz [48] les fréquences des transitions rovibrationnelles. Cependant, l'amplitude maximale de champ Stark applicable est actuellement d'environ 100 kV/cm pour quelques millitorrs de gaz, ce qui limite l'utilisation de cette méthode aux molécules possédant un fort moment dipolaire électrique permanent et aux transitions à faibles valeurs de J. Cette technique peut aussi permettre de contrôler la stabilisation et l'accord d'un laser CO_2 pompant optiquement une source submillimétrique [50].

Deux autres méthodes peuvent permettre de palier au manque d'accordabilité des lasers à CO_2 tout en conservant les qualités de cohérence de telles sources. Dans chacune d'entre elles, des photons infra-rouge à fréquence fixe sont additionnés à des photons micro-onde ou radiofréquence accordables, de telle manière que la somme ou la différence de ces fréquences bénéficient de l'accordabilité du rayonnement micro-onde. Cette somme (ou différence) peut être réalisée directement sur les molécules étudiées ou encore dans un cristal non linéaire [7,8]. La première méthode est basée sur la non linéarité de l'interaction molécule champ, permettant des absorptions multiphotoniques. Cette technique introduite par OKA et Col. [51] a permis de mesurer des transitions de double résonance infra-rouge micro-onde [52] ou infra-rouge radiofréquence [53]. Elle fut aussi utilisée pour le pompage de lasers infra-rouge lointain [54]. La deuxième, basée sur la modulation électro-optique haute fréquence fait l'objet de ce travail.

Les diodes lasers à semi-conducteurs dont la bande spectrale d'émission est comprise entre 3 et 30 μm se caractérisent par une grande accordabilité. Cette accordabilité est d'environ 1 cm^{-1} par réglage du courant et environ 50 cm^{-1} par variation de la température. La résolution de ce type de spectromètre est en général limitée à la largeur Doppler. Dans la gamme 9-11 μm , leur calibration par hétérodynage avec un laser à CO_2 ou à N_2O stabilisé permet d'obtenir une précision de mesure de l'ordre du MHz [55]. Pour d'autres bandes d'émission, les techniques conventionnelles de calibration du spectre de ces diodes sont basées sur l'interpolation des franges d'un interféromètre de Pérot-Fabry solide en Germanium ou à interstice d'air. La précision de mesure de ce type de spectromètre est en général limitée à 15 MHz [56]. Une nouvelle technique d'asservissement de diodes par l'intermédiaire d'un interféromètre de Michelson devrait permettre d'accroître d'au moins un ordre de grandeur la précision de ces mesures [57]. Les précision de mesure et résolution ainsi obtenues sont comparables à celles des meilleurs

Tableau IV: La spectroscopie à 9-11 μm .

Technique	Gamme spectrale	Accordabilité	Résolution moyenne	Précision moyenne	Absorption
Spectroscopie à transformée de Fourier	9-11 μm	Continuement	150 MHz (30 MHz à 1.5 GHz)	15 MHz (6 à 30 MHz)	Linéaire
Spectroscopie à diodes lasers	9-11 μm	30 GHz sur le courant	Doppler	20 MHz (1.5 à 30 MHz)	Linéaire
Spectroscopie laser Stark	9-11 μm	_____	Doppler	10 MHz	Linéaire
	9-11 μm	_____	< 1 MHz	100 kHz à 1 MHz	Saturation
Spectroscopie à bandes latérales	9-11 μm	10 GHz	Doppler	8 MHz	Linéaire
	9-11 μm	10 GHz	100 kHz	100 kHz	Saturation
Spectroscopie à lasers CO ₂ guides d'ondes	9-11 μm	500 MHz	1 à 100 kHz	1 à 100 kHz	Saturation

Les spectromètres à transformée de Fourier se caractérisent eux aussi par une grande accordabilité. La calibration de ce type de spectromètre peut être obtenue, soit à partir d'un gaz étalon [60], soit à partir du gaz à étudier pour des fréquences de transitions mesurées très précisément par une autre technique [58].

Les principales caractéristiques de ces différents spectromètres sont reportées dans le tableau IV. Toutes ces techniques de spectroscopie ont bien souvent des résolutions et précisions de mesure différentes. Mais pour une bonne détermination des paramètres d'une molécule, ces méthodes sont complémentaires (sans oublier la spectroscopie millimétrique et submillimétrique), car elles mettent en jeu:

- Des précisions de mesure différentes
- Des nombres quantiques différents
- Des règles de sélection différentes
- Un grand nombre de mesures

III.B. La spectroscopie du bromure méthyle

III.B.1. Etudes antérieures

Les différentes mesures des états rotationnels et rovibrationnels de la molécule de CH_3Br ont été résumées par GRANER [61]. Nous nous sommes intéressés plus particulièrement aux résultats concernant l'état fondamental de vibration, ainsi que ceux de l'état $V_g=1$, ceci pour les deux espèces isotopiques les plus abondantes du bromure méthyle: $^{12}\text{CH}_3^{79}\text{Br}$ et $^{12}\text{CH}_3^{81}\text{Br}$.

Les premières transitions du spectre micro-onde de cette molécule ont été enregistrées par GORDY et Col. [62] en 1947. Depuis, un grand nombre de transitions de l'état fondamental de vibration ont été mesurées, notamment celles de SULLIVAN et Col. [63] en 1971, concernant l'espèce $\text{CH}_3^{79}\text{Br}$. Il convient d'y ajouter les mesures de DEMAISON et Col., celles ci étant à la fois nombreuses et précises. Tout d'abord celles de DUTERAGE et Col. [64] en 1977, concernant l'espèce $\text{CH}_3^{81}\text{Br}$, enregistrées par un spectromètre "Vidéo", ainsi que celles effectuées par DEMAISON et Col. [65] en 1977, au moyen d'un spectromètre à jet moléculaire. La structure hyperfine du spectre rotationnel du CH_3Br a été étudiée en 1982 par KUKOLICH et Col. [66] et par OSIPOV et Col. [67] en 1985. Des transitions d'absorption de l'état fondamental de vibration ont été mesurées dans le domaine sub-millimétrique par BOCQUET et Col. [68] en 1986.

Dans l'état de vibration dégénérée $\nu_6=1$, il faut noter les résultats de MORINO et Col. [69] en 1967, mais surtout les mesures micro-ondes enregistrées par HERLEMONT [70] en 1974 en double résonance infra-rouge micro-onde, ainsi que celles de DUBRULLE et Col. [71] en 1981.

Dans le domaine infra-rouge, le spectre de la bande ν_6 des deux espèces isotopiques, $\text{CH}_3^{79}\text{Br}$ et $\text{CH}_3^{81}\text{Br}$, a été relevé par JONES et Col. [72] en 1966. Une centaine de transitions rovibrationnelles de J faibles ont ensuite été mesurées en spectroscopie laser Stark par IEKI et Col. [73] en 1978. Cette analyse fut complétée en 1982 par HERLEMONT et Col. [74,75], en spectroscopie infra-rouge sub-Doppler haute résolution. Des résonances quadripolaires et des transitions A_1-A_2 du CH_3Br ont été observées par ARIMONDO et Col. [76], par une méthode de double résonance infra-rouge radiofréquence.

En 1982, LATTANZI et Col. [77] ont effectué une analyse rotationnelle du spectre d'absorption infra-rouge des deux espèces isotopiques entre 2150 et 2510 cm^{-1} , par spectroscopie à transformée de Fourier. Une détermination du paramètre $A_0-225.D_{\text{KO}}$ a pu être obtenue grâce aux transitions permises par suite du couplage de Coriolis dans le système $\nu_2+\nu_6$ et $\nu_5+\nu_6$. De même, ANTILLA et Col. [78] ont déterminé le paramètre $A_0-117.D_{\text{KO}}$ grâce aux mesures infra-rouges des bandes ν_2 et ν_5 . NAJIB et Col. [79] ont ensuite enregistré des transitions d'absorption des bandes $\nu_2+\nu_3$ et $2\nu_6$ en spectroscopie à transformée de Fourier. Très récemment, la bande $\nu_6 \rightarrow 2\nu_6^2$ du CH_3Br a été mesurée en spectroscopie laser Stark par SAKAI et Col. [80], permettant la détermination de la constante rotationnelle axiale dans l'état fondamental A_0 , ainsi que les constantes de distortion centrifuge D_{KO} et H_{KO} .

Cet historique pose la question de l'intérêt d'effectuer de nouvelles mesures spectroscopiques de la bande ν_6 du bromure méthyle. La motivation est double:

Non seulement, afin de caractériser le spectromètre à bandes latérales infra-rouge continûment accordable réalisé, sur le spectre d'une molécule stable possédant un grand nombre de raies.

Mais aussi afin de compléter la détermination des paramètres moléculaires du CH_3Br .

III.B.2. La molécule de CH_3Br

La molécule de CH_3Br , toupie symétrique allongée, présente un axe de symétrie d'ordre 3, l'axe C-Br (figure 34). Elle possède trois modes de vibration doublement dégénérée de type E (ν_6, ν_5, ν_4) et trois modes de vibration non dégénérée de type A (ν_3, ν_2, ν_1).

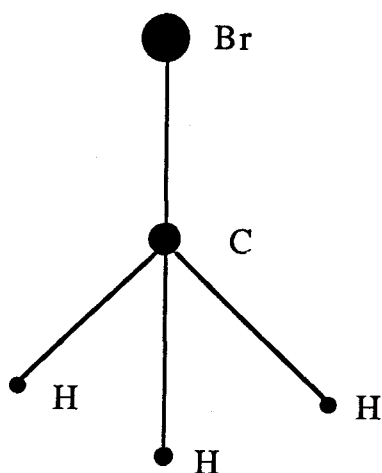


Figure 34: La molécule de CH_3Br

La déformation de l'ensemble de la molécule est caractérisée par la vibration ν_6 alors que ν_2 et ν_5 représentent essentiellement les déformations du groupe méthyle. Quand à ν_3 , elle caractérise la vibration de la liaison C-Br alors que ν_1 et ν_4 sont les vibrations des liaisons C-H. Le gaz étudié contient les deux espèces isotopiques du Brome ^{79}Br et ^{81}Br , dont la concentration naturelle est respectivement de 49.5 et 50.5 %. Cet état de fait permet d'étudier conjointement ces deux espèces, mais il complique la procédure d'identification des transitions rovibrationnelles de la bande ν_6 . Les bandes d'absorption correspondant à la vibration $V_6=1$ sont centrées à environ 954 cm^{-1} , leur centre étant séparés par moins de 2 GHz [81]. La bande chaude $\nu_3 \rightarrow \nu_3 + \nu_6$ a une intensité estimée à 5 % de celle de la bande fondamentale ν_6 à 300 °K. Cette bande appartient elle aussi au domaine d'émission des lasers à CO_2 et à N_2O . Il en est de même pour la bande $\nu_6 \rightarrow 2\nu_6$ dont l'intensité, environ 2 % de celle de ν_6 , est elle aussi du même ordre de grandeur que pour la bande ν_6 de l'isotopomère ^{13}C (1 %).

III.B.3. Le modèle théorique

Energie rotationnelle:

Dans l'état fondamental de vibration, l'énergie rotationnelle est donnée par les éléments diagonaux du hamiltonien de rotation.

$$E_R(J,K) = BJ(J+1) + (A-B)K^2 - D_J J^2(J+1)^2 - D_{JK} J(J+1)K^2 - D_K K^4 \\ + H_J J^3(J+1)^3 + H_{JK} J^2(J+1)^2 K^2 + H_{KJ} J(J+1)K^4 + H_K K^6$$

Dans l'état de vibration dégénéré $V_\sigma = 1$, l'énergie de rotation s'écrit,

$$E_R(J',K') = B'J'(J'+1) + (A'-B')K'^2 - D'_J J'^2(J'+1)^2 \\ - D'_{JK} J'(J'+1)K'^2 - D'_K K'^4 + H'_J J'^3(J'+1)^3 \\ + H'_{JK} J'^2(J'+1)^2 K'^2 + H'_{KJ} J'(J'+1)K'^4 + H'_K K'^6$$

Intéraction de Coriolis:

Dans un état excité de vibration dégénérée tel que l'état $V_\sigma=1$, l'existence d'un moment cinétique de vibration entraîne un couplage de Coriolis entre ce moment cinétique et le moment

cinétique de rotation autour de l'axe de la molécule. Ce moment cinétique de vibration est caractérisé par le nombre quantique ℓ . L'interaction de Coriolis contribue au 1^{er} ordre à l'expression de l'énergie de rotation-vibration sous la forme

$$E_c = - 2A'\xi K\ell$$

Sa dépendance rotationnelle donnée par les éléments diagonaux en $|J, K, \ell\rangle$ s'écrit

$$\left[\eta'_J J'(J'+1) + \eta'_K K'^2 + \eta'_{JJ} J'^2(J'+1)^2 + \eta'_{JK} J'(J'+1)K'^2 \right] K'\ell$$

Résonances rotationnelles de type ℓ :

L'élément de matrice non diagonal responsable de cette interaction est du type [82]

$$\begin{aligned} \langle J', K', \ell | H | J, K \pm 2, \ell \pm 2 \rangle = & \frac{1}{2} \left[q_0 - q_1 J'(J'+1) \right] \left[\left(J'(J'+1) - K'(K' \pm 1) \right) \right. \\ & \left. - \left(J'(J'+1) - (K' \pm 1)(K' \pm 2) \right) \right] \left[(v \pm \ell \pm 2)(v \mp \ell) \right]^{\frac{1}{2}} \end{aligned}$$

si $K'\ell=1$, nous avons donc une interaction entre les niveaux $k'=\ell=-1$ et $K'=\ell=1$, cet élément de matrice se simplifie et est alors donné par la relation suivante

$$\langle J, -1, -1 | H | J, 1, 1 \rangle = \frac{1}{2} \left(q_0 - q_1 J'(J'+1) \right) J'(J'+1)$$

La correction d'énergie E_l associée à cette interaction s'obtient par une diagonalisation directe

$$E_l = \pm \frac{1}{2} \left(q_0 - q_1 J'(J'+1) \right) J'(J'+1)$$

Cette interaction lève la dégénérescence du niveau $K' \ell = 1$ qui se dédouble en 2 niveaux A_1 et A_2 .

Si $K' \ell \neq 1$, la correction d'énergie E_l s'obtient par un calcul de perturbation au 2^{ème} ordre

$$E_l = \frac{|\langle K', \ell | H | K'+2, \ell+2 \rangle|^2}{E_{K', \ell} - E_{K'+2, \ell+2}} + \frac{|\langle K', \ell | H | K'-2, \ell-2 \rangle|^2}{E_{K', \ell} - E_{K'-2, \ell-2}}$$

ℓ ne pouvant prendre que les valeurs ± 1 , un seul des 2 termes est non nul. Donc dans le cas $K' \ell \neq 1$, les niveaux d'énergie sont déplacés de la quantité

$$E_l = \frac{\left[q_0 - q_1 J'(J'+1) \right]^2}{16(A-B-A\xi)(K'\ell-1)} \left[J'(J'+1) - K'\ell(K'\ell-1) \right] \left[J'(J'+1) - (K'\ell-1)(K'\ell-2) \right]$$

Dans le cas du CH_3Br , le rapport $q^2/(A-B-A\xi)$ étant petit, il est légitime d'effectuer le calcul de la correction en énergie par la méthode des perturbations. En effet, la plus grande différence entre les résultats obtenus d'une part par la méthode des perturbations au 2^{ème} ordre et par une diagonalisation d'autre part, n'est que de quelques centaines de kHz, c'est à dire un ordre de grandeur plus petit que la précision des mesures expérimentales.

L'élément de matrice responsable de l'interaction de type r_1 [72], est donnée par

$$\langle K', \ell | H | K' \mp 1, \ell \pm 2 \rangle = q_{12} (2K' \mp 1) \left[J'(J'+1) - K'(K' \mp 1) \right]^{\frac{1}{2}} \left[(v \pm \ell + 2)(v \mp \ell) \right]^{\frac{1}{2}}$$

La correction d'énergie E_l' est obtenue par un calcul de perturbation au 2^{ème} ordre

$$E'_l = 4 q_{12}^2 \frac{(2K'\ell+1) \left[J'(J'+1) - K'\ell(K'\ell+1) \right]}{(A-B+2A\xi)}$$

Energie de rotation-vibration:

Dans l'état vibrationnel excité $V'_\sigma=1$, l'énergie de rotation-vibration s'écrit donc

$$\begin{aligned} E' = & \nu'_\sigma + B'J'(J'+1) + (A'-B')K'^2 - D'_J J'^2(J'+1)^2 - D'_{JK} J'(J'+1)K'^2 \\ & - D'_K K'^4 + H'_J J'^3(J'+1)^3 + H'_{JK} J'^2(J'+1)^2 K'^2 + H'_{KJ} J'(J'+1)K'^4 \\ & + H'_K K'^6 - 2A\xi K'\ell + \eta'_J J'(J'+1)K'\ell + \eta'_K K'^3\ell + \eta'_{JK} J'(J'+1)K'^3\ell \\ & + \eta'_{JJ} J'^2(J'+1)^2 K'\ell - 4 q_{12}^2 \frac{(2K'\ell+1) \left[J'(J'+1) - K'\ell(K'\ell+1) \right]}{A - B + 2A\xi} \\ & + \frac{\left[q_0 - q_1 J'(J'+1) \right]^2 \left[J'(J'+1) - K'\ell(K'\ell-1) \right] \left[J'(J'+1) - (K'\ell-1)(K'\ell-2) \right]}{16 (K'\ell-1) (A-B-A\xi)} \end{aligned}$$

si $K'\ell \neq 1$

$$- (-1)^{\Delta J} \frac{\left[q_0 - q_1 J'(J'+1) \right]}{2} J'(J'+1)$$

si $K'\ell = 1$

$$E_l = \frac{\left[q_0 - q_1 J'(J'+1) \right]^2}{16(A-B-A\xi)(K'\ell-1)} \left[J'(J'+1) - K'\ell(K'\ell-1) \right] \left[J'(J'+1) - (K'\ell-1)(K'\ell-2) \right]$$

Dans le cas du CH_3Br , le rapport $q^2/(A-B-A\xi)$ étant petit, il est légitime d'effectuer le calcul de la correction en énergie par la méthode des perturbations. En effet, la plus grande différence entre les résultats obtenus d'une part par la méthode des perturbations au 2^{ème} ordre et par une diagonalisation d'autre part, n'est que de quelques centaines de kHz, c'est à dire un ordre de grandeur plus petit que la précision des mesures expérimentales.

L'élément de matrice responsable de l'interaction de type r_1 [72], est donnée par

$$\langle K', \ell | H | K' \mp 1, \ell \pm 2 \rangle = q_{12} (2K' \mp 1) \left[J'(J'+1) - K'(K' \mp 1) \right]^{\frac{1}{2}} \left[(v \pm \ell + 2)(v \mp \ell) \right]^{\frac{1}{2}}$$

La correction d'énergie E_l' est obtenue par un calcul de perturbation au 2^{ème} ordre

$$E'_l = 4 q_{12}^2 \frac{(2K'\ell+1) \left[J'(J'+1) - K'\ell(K'\ell+1) \right]}{(A-B+2A\xi)}$$

Energie de rotation-vibration:

Dans l'état vibrationnel excité $V_\sigma=1$, l'énergie de rotation-vibration s'écrit donc

$$\begin{aligned} E' = & \nu_\sigma + B'J'(J'+1) + (A'-B')K'^2 - D'_J J'^2(J'+1)^2 - D'_{JK} J'(J'+1)K'^2 \\ & - D'_K K'^4 + H'_J J'^3(J'+1)^3 + H'_{JK} J'^2(J'+1)^2 K'^2 + H'_{KJ} J'(J'+1)K'^4 \\ & + H'_K K'^6 - 2A\xi K'\ell + \eta'_J J'(J'+1)K'\ell + \eta'_K K'^3\ell + \eta'_{JK} J'(J'+1)K'^3\ell \\ & + \eta'_{JJ} J'^2(J'+1)^2 K'\ell - 4 q_{12}^2 \frac{(2K'\ell+1) \left[J'(J'+1) - K'\ell(K'\ell+1) \right]}{A - B + 2A\xi} \\ & + \frac{\left[q_0 - q_1 J'(J'+1) \right]^2 \left[J'(J'+1) - K'\ell(K'\ell-1) \right] \left[J'(J'+1) - (K'\ell-1)(K'\ell-2) \right]}{16 (K'\ell-1) (A-B-A\xi)} \end{aligned}$$

si $K'\ell \neq 1$

$$- (-1)^{\Delta J} \frac{\left[q_0 - q_1 J'(J'+1) \right]}{2} J'(J'+1)$$

si $K'\ell = 1$

III.B.4. Les règles de sélection

Le moment dipolaire des transitions rovibrationnelles de la bande ν_0 est perpendiculaire à l'axe de symétrie de la molécule. Les règles de sélection sur J et K sont donc

$$\Delta J = 0, \pm 1 \text{ et } \Delta K = \pm 1$$

L'existence du moment cinétique de vibration caractérisé par le nombre quantique ℓ dédouble tous les niveaux $K' \neq 0$ et introduit une règle de sélection supplémentaire

$$\Delta K = \Delta \ell$$

La bande ν_0 de chaque espèce isotopique est constituée des 2 sous-bandes suivantes:

-La sous-bande P correspondant à la règle de sélection $\Delta K = -1$

-La sous-bande R correspondant à la règle de sélection $\Delta K = +1$

Chaque sous-bande est constituée des trois branches P, Q et R correspondant aux règles de sélection $\Delta J = -1, 0, 1$ respectivement. Les transitions rovibrationnelles enregistrées sont par convention notées

$$\Delta K_{\Delta J_K}(J)$$

où $\Delta K = P$ ou R et $\Delta J = P, Q$ ou R selon la transition considérée. Les nombres quantiques J et K caractérisent l'état rotationnel pour le mode fondamental de vibration.

III.C. Résultats spectroscopiques

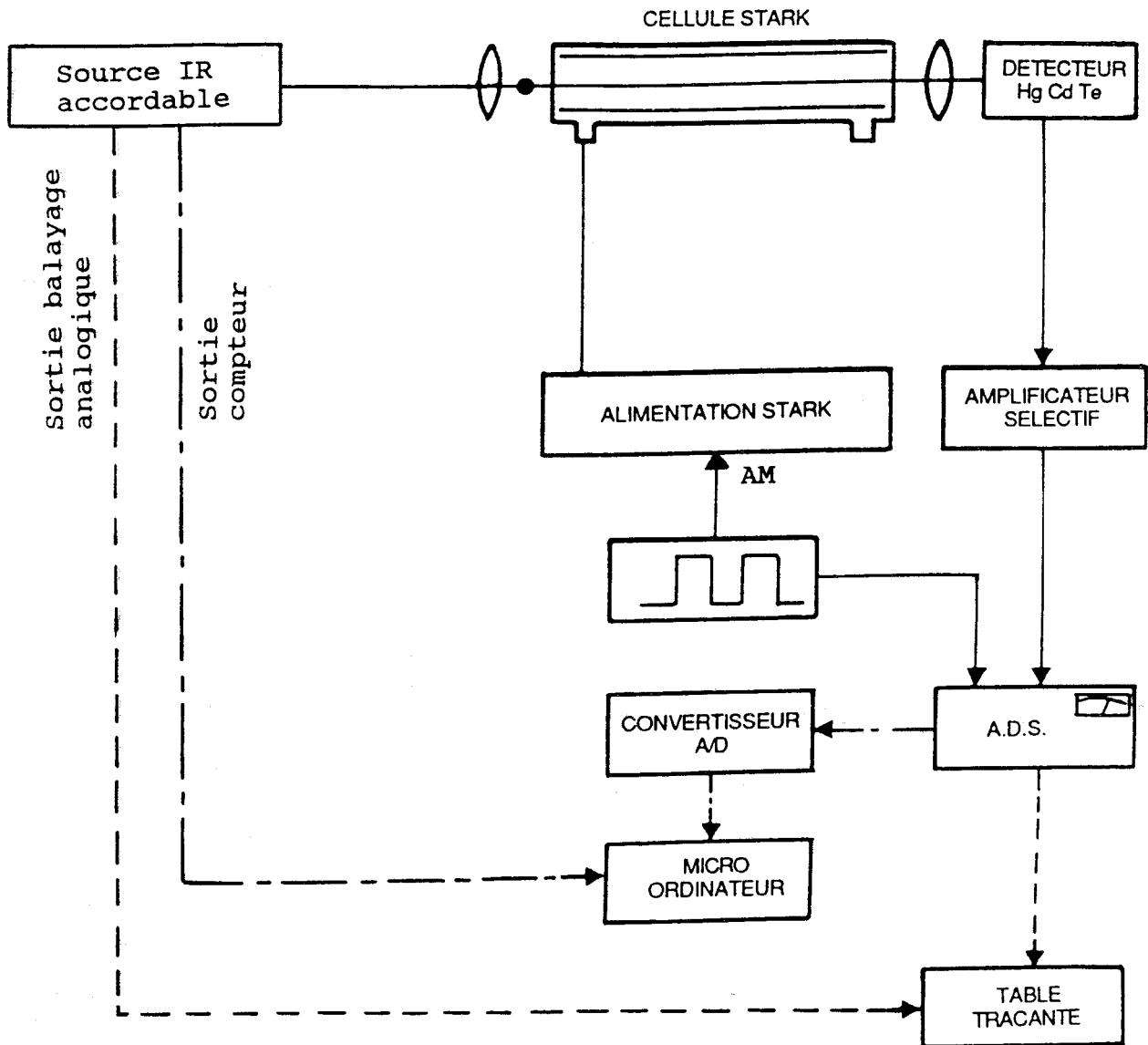


Figure 35: Spectromètre à bandes latérales infra-rouges.

III.C.1. Le spectromètre infra-rouge

Le spectromètre (figure 35) est semblable à celui utilisé pour la spectroscopie des états excités de l'Argon et du Néon. Le

faisceau infra-rouge issu d'un laser CO_2 est focalisé à l'intérieur du modulateur électro-optique contenant le cristal de CdTe. Ce modulateur qui se trouve entre polariseur et analyseur croisés, est soumis au champ électrique micro-onde. Le faisceau infra-rouge filtré par l'analyseur est focalisé à l'intérieur de la cellule d'absorption. Cette cellule est constituée d'un guide d'onde 3 cm, d'une longueur de 80 cm. Une électrode est placée au centre du guide, ce qui permet d'appliquer au gaz étudié un champ électrique qui déplace les niveaux d'énergie par effet Stark. Le faisceau infra-rouge issu de la cellule d'absorption est ensuite focalisé sur un détecteur HgCdTe.

III.C.2. La chaîne de traitement du signal

Le laser CO_2 est stabilisé sur le sommet de son mode d'émission afin de minimiser la dérive en fréquence du laser. Comme précédemment, nous avons décidé de réduire les effets des ondes stationnaires micro-ondes résiduels, par une modulation et démodulation synchrone du signal d'absorption. Le bromure méthyle étant une molécule polaire nous avons donc décidé d'appliquer au gaz un champ électrique Stark modulé à 50 kHz par tout ou rien. Un amplificateur sélectif est inséré dans la chaîne de traitement du signal, entre le détecteur HgCdTe et l'amplificateur à détection synchrone. Les signaux d'absorption sont ensuite filtrés par démodulation synchrone.

Une étude préliminaire nous a conduits, devant la densité des transitions enregistrées, à automatiser l'acquisition des données expérimentales. Cette procédure d'automatisation est commandée par un microordinateur Hewlett Packard 86. Les signaux d'absorption filtrés par l'amplificateur à détection synchrone sont numérisés par l'intermédiaire d'un convertisseur analogique/numérique. La sortie du convertisseur A/D et celle du fréquencemètre sont reliées au microordinateur par l'intermédiaire du bus I.E.E.E. La

séquence d'acquisition des données est de 30 ms, ce qui correspond à la constante de temps d'intégration de l'amplificateur à détection synchrone. La mémoire centrale de l'ordinateur utilisé et la stabilité du laser à CO_2 , nous ont permis d'effectuer des enregistrements "bande moyenne" (# 1.4 GHz), par opposition aux enregistrements "bande étroite" (# 250 MHz) ne permettant l'enregistrement que d'une seule transition d'absorption du CH_3Br . Pour ces enregistrements bande moyenne, la période de balayage de la source modulante est de 1200 s. Tous les 50 MHz (environ), une mesure de la fréquence de modulation est effectuée et enregistrée sur le microordinateur. Par cette méthode, les transitions rovibrationnelles sont représentées par environ 150 points, sauf dans le cas où ces transitions sont enregistrées sur la bande latérale de modulation d'harmonique 2.

Néanmoins pour des enregistrements "large bande" (8-18 GHz), une procédure classique, la sortie de l'amplificateur à détection synchrone ainsi que celle du générateur de balayage de source YIG sont reliées à une table traçante XY. Ces enregistrements permettent de rendre compte, non seulement de la densité des transitions mesurées, mais aussi de la sensibilité du spectromètre. De plus, ils nous ont permis lors de la phase d'identification des transitions d'absorption, de comparer les intensités de ces transitions.

III.C.3. La modulation Stark

Les spectromètres laser Stark classiques, nécessitent des amplitudes de champ électrique très élevées, jusque 80 kV/cm pour CH_3Br [47]. Dans notre cas, une modulation Stark de 1500 V/cm environ a permis de résoudre la plupart des transitions d'absorption mesurées (avec ou sans champ). Les électrodes Stark espacées d'environ 0.5 cm autorisent l'application de telles

amplitudes de champ, tout en permettant de collimater le faisceau infra-rouge à l'intérieur de la cellule d'absorption.

La polarisation du champ électrique Stark étant parallèle à celle du champ infra-rouge, la règle de sélection des transitions d'absorption avec champ est donnée par

$$\Delta M_J = 0$$

L'énergie classique d'interaction entre le moment dipolaire $\vec{\mu}$ de la molécule CH_3Br et le champ statique \vec{E} s'exprime par le hamiltonien H_S

$$H_S = -\vec{\mu} \cdot \vec{E}$$

Pour un état de vibration dégénérée d'une molécule symétrique, les éléments de matrice de la correction d'énergie sont obtenus par un calcul de perturbations au 1^{er} ordre. Pour une interaction entre les états J et J' , les seuls éléments non nuls sont tels que $J'=J$ et $J'=J\pm 1$ et sont respectivement donnés par

$$\langle J, K, M_J | H_S | J, K, M_J \rangle = - \frac{\mu \cdot E \cdot K \cdot M_J}{J(J+1)}$$

et

$$\langle J, K, M_J | H_S | J-1, K, M_J \rangle = \frac{\mu \cdot E}{J} \left[\frac{(J^2 - K^2)(J^2 - M_J^2)}{(4J^2 - 1)} \right]^{\frac{1}{2}}$$

Au second ordre, les seuls éléments non nuls sont donnés pour les niveaux voisins J et $J'=J\pm 1$, la somme de leurs effets s'écrivant

$$\Delta\omega = \frac{\mu^2 \cdot E^2}{2 \cdot B \cdot h} \left[\frac{(J^2 - K^2)(J^2 - M^2)}{J^3(2J-1)(2J+1)} - \frac{[(J+1)^2 - K^2][(J+1)^2 - M^2]}{(J+1)^3(2J+1)(2J+3)} \right]$$

Le déplacement Stark du second ordre en champ est généralement beaucoup plus faible que celui obtenu au 1^{er} ordre de la théorie des perturbations, sauf pour les niveaux $K=0$ où il s'écrit simplement

$$\Delta\omega = \frac{\mu^2 \cdot E^2}{2 \cdot B \cdot h} \frac{J(J+1) - 3M^2}{J(J+1)(2J-1)(2J+3)}$$

III.C.4. Les formes de raie

La forme de raie des transitions enregistrées dépend à la fois du couplage quadripolaire, de l'amplitude du champ Stark, des valeurs des nombres quantiques J et K et des variations de puissance de la source infra-rouge.

Effet du couplage quadripolaire:

Le spin nucléaire des 2 espèces isotopiques du Brome est $I=3/2$. Il existe donc un couplage quadripolaire entre le moment cinétique de rotation J et le moment angulaire de spin I ,

conséquence d'une répartition non sphérique des protons du noyau de l'atome de Brome. Ce couplage induit une décomposition de chaque niveau J donné en quatre sous niveaux correspondant aux différentes valeurs possibles du moment cinétique total $\vec{F} = \vec{J} + \vec{I}$. Au premier ordre, la correction d'énergie est donnée par

$$E(Q) = \frac{eqQ \left[\frac{3.K^2}{J(J+1)} - 1 \right] f(I, J, F)}{2I(2I-1)(2J-1)(2J+3)}$$

où eqQ est la constante de couplage quadripolaire dont la dépendance avec les différents nombres quantiques a pu être établie par ARIMONDO et Col. [76] grâce à des mesures précises en radiofréquence et $f(I, J, F)$ la fonction de Casimir [83]. Typiquement, les valeurs de eqQ sont d'environ 580 et 480 MHz, pour les espèces $CH_3^{79}Br$ et $CH_3^{81}Br$ respectivement. Les règles de sélection préférentielles associées au couplage quadripolaire sont

$$\Delta F = \Delta J = 0, \pm 1$$

Globalement, l'écart entre les composantes dépend des nombres quantiques J et K de la transition considérée, cet écart diminuant lorsque J augmente et augmentant lorsque K augmente. Ces quatre composantes sont en fait groupées deux par deux, l'écart entre ces doublets pouvant atteindre la dizaine de MHz pour des valeurs de J faibles.

Donc pour des transitions de J faibles, les raies enregistrées peuvent apparaître sous forme asymétrique, de largeur supérieure à la largeur Doppler. Les fréquences de telles transitions seront corrigées de la structure quadripolaire, lors de leur introduction dans le calcul.

Effets liés à l'amplitude du champ Stark:

La méthode de détection est telle que l'on enregistre la différence des absorptions avec et sans champ Stark. L'amplitude du champ Stark appliqué est limitée par la tension de claquage avec gaz à environ 1500 V/cm. Néanmoins, la faible biréfringence non électro-optiquement induite peut entraîner la détection d'un signal d'absorption important, pour certaines raies d'émission du laser à CO_2 qui correspondent à une fréquence d'absorption du gaz (ce problème sera discuté au paragraphe suivant). Si cette résonance correspond à une absorption avec champ Stark, elle pourra être minimisée par ajustement de l'amplitude du champ modulant Stark.

L'évolution de la forme de raie avec l'amplitude du champ appliqué dépend du rapport $K/J(J+1)$ et fournit donc un critère de contrôle de l'identification proposée qui vient s'ajouter aux considérations sur l'intensité relative des raies. En effet, la largeur de l'absorption avec champ augmente avec le rapport $K/J(J+1)$ et pour les faibles valeurs de ce rapport, la dégénérescence M_J n'est plus levée car le champ Stark est trop faible. Ceci est illustré sur la figure 36 a), où l'amplitude de l'absorption avec champ est du même ordre de grandeur que l'absorption sans champ. Par contre pour des valeurs de J relativement faibles, l'amplitude de l'absorption avec champ est nettement plus faible que celle de l'absorption sans champ (figure 36 b)). Dans le cas particulier où $K=0$, les absorptions avec et sans champ ne sont plus résolues (figure 36 c)). En effet pour $K=0$, la correction au premier ordre est nulle et l'effet au second ordre en champ devient prépondérant.

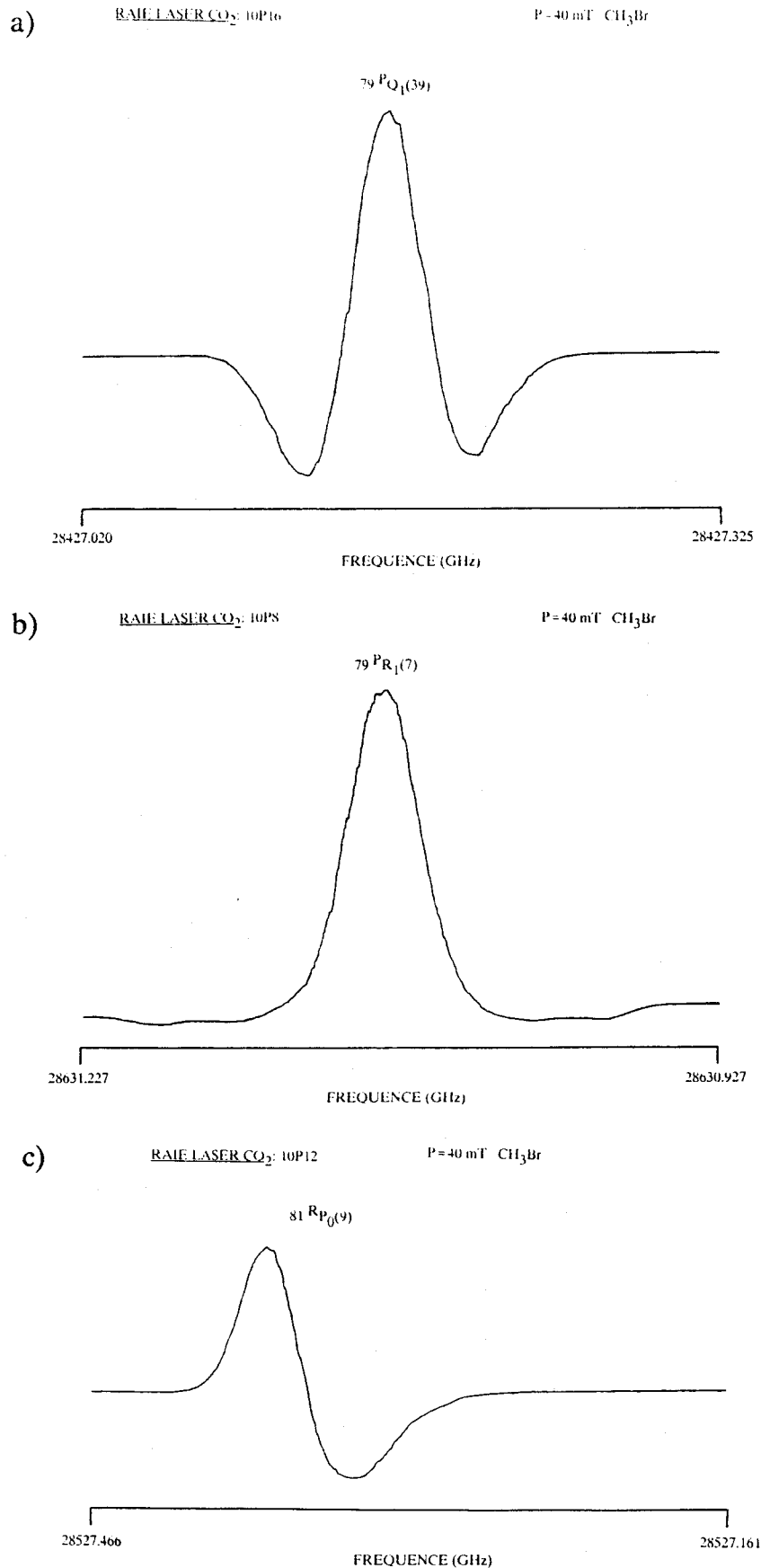


Figure 36: Formes de raie des transitions du CH₃Br. Suivant les valeurs du champ électrique Stark et des nombres quantiques J et K , la dégénérescence M est plus ou moins bien levée en présence de champ électrique.

a) $J > 10$ et $K > 1$, les composantes Stark sont faiblement déplacées de part et d'autre de la raie en absence de champ.

b) $J < 10$, les composantes Stark sont fortement déplacées.

c) $K = 0$, l'effet Stark linéaire est nul: Raie et composantes Stark ne sont pas résolues.

Effets liés aux variations de puissance de la source infra-rouge:

Les variations de puissance de bandes latérales, conséquences du désaccord des vitesses, se traduisent par des variations d'intensité relative des transitions d'absorption mesurées. Il faudra donc tenir compte de ces variations lors des comparaisons d'intensité effectuées à partir des enregistrements larges bandes. Cependant les variations de puissance la source infra-rouge accordable peuvent déformer les raies d'absorption et induire des erreurs sur les mesures de fréquence. De même, ces variations dues au T.O.S. hyperfréquences du modulateur se traduisent par une légère différence d'intensité entre les absorptions avec champ d'une même transition. Néanmoins pour le modulateur en CdTe, ces T.O.S. sont trop faibles pour altérer fortement la forme de la raie.

III.C.5. Les spectres enregistrés

La présentation de quelques spectres enregistrés va nous permettre d'illustrer certaines caractéristiques du spectromètre à bandes latérales laser.

La figure 37 présente le spectre enregistré sur la raie 10P16 du laser à CO_2 , la fréquence de modulation variant entre 8 et 18 GHz. L'analyse de cet enregistrement nous amène aux remarques qui suivent:

- Pour bon nombre de transitions de grande amplitude, le rapport signal sur bruit est excellent (≈ 250). Le bruit résiduel est essentiellement dû au bruit de l'amplificateur sélectif et aux variations de puissance du résidu de porteuse modulée en amplitude à 5 kHz et insuffisamment filtré.

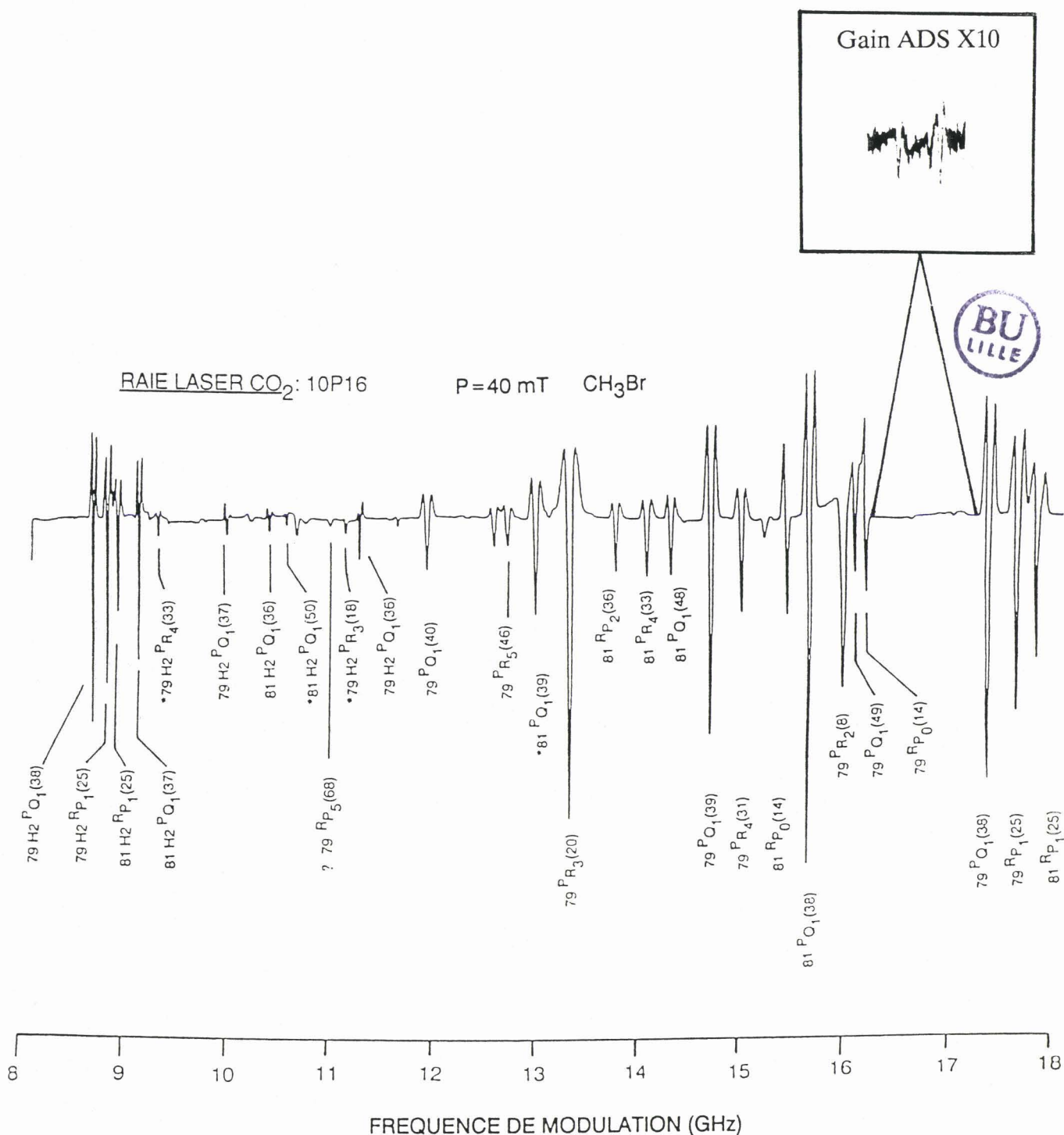


Figure 37: Spectre large bande enregistré, le laser CO₂ émettant sur la raie 10P16 et la fréquence de modulation variant de 8 à 18 GHz. Le symbole H2 signifie que la transition a été mesurée à la fréquence de bande latérale d'harmonique 2. Le symbole * signifie que la transition a été identifiée mais pas mesurée.

- Si l'on compare entre elles les amplitudes respectives des transitions ${}^P Q_1(38)$ et ${}^P Q_1(39)$ pour chaque espèce isotopique, on remarque qu'elles peuvent varier jusqu'à un facteur 3. Ceci s'explique par les variations de puissance de bandes latérales engendrées par le modulateur en CdTe (figure 27) dues aux T.O.S. hyperfréquence et au désaccord des vitesses.

- De même, on constate que l'amplitude de la transition $79{}^P Q_1(38)$, mesurée à la fréquence de l'harmonique 2 de modulation est sensiblement la même que celle de cette même transition mesurée sur l'harmonique 1. Ceci confirme que pour une fréquence de modulation comprise entre 8 et 9 GHz pour le fondamental, la puissance de bandes latérales d'harmonique 2 est nettement supérieure à celle du fondamental et du même ordre de grandeur que celle engendrée par une modulation entre 16 et 18 GHz pour le fondamental.

- Nous remarquons aussi qu'un grand nombre de transitions ont été mesurées aux fréquences de bandes latérales d'harmonique 2. De telles transitions ont été mesurées avec des écarts de fréquence par rapport à la porteuse dépassant 22 GHz. Ces transitions sont effectivement deux fois moins larges que les transitions voisines enregistrées sur les bandes latérales d'harmonique 1.

- Nous constatons que les faibles T.O.S. hyperfréquences de notre modulateur en CdTe altèrent peu la forme des transitions d'absorption mesurées, la forme de ces raies étant dans leur majorité symétrique.

- La majeure partie des transitions enregistrées ont été identifiées. Les autres, d'intensité beaucoup plus faible sont certainement des transitions des bandes chaudes $\nu_3 \rightarrow \nu_3 + \nu_6$, $\nu_6 \rightarrow 2\nu_6$ ou de l'isotopomère ${}^{13}\text{C}$, d'intensité relative 5 %, 2 % et 1 % respectivement. L'enregistrement de telles transitions est présenté en encart de la figure 37, où le gain de l'A.D.S. est multiplié par 10 par rapport à cette figure. On constate que ces transitions de faible intensité sont enregistrées avec un rapport

RAIE LASER CO₂: 10P44 P=40 mT CH₃Br

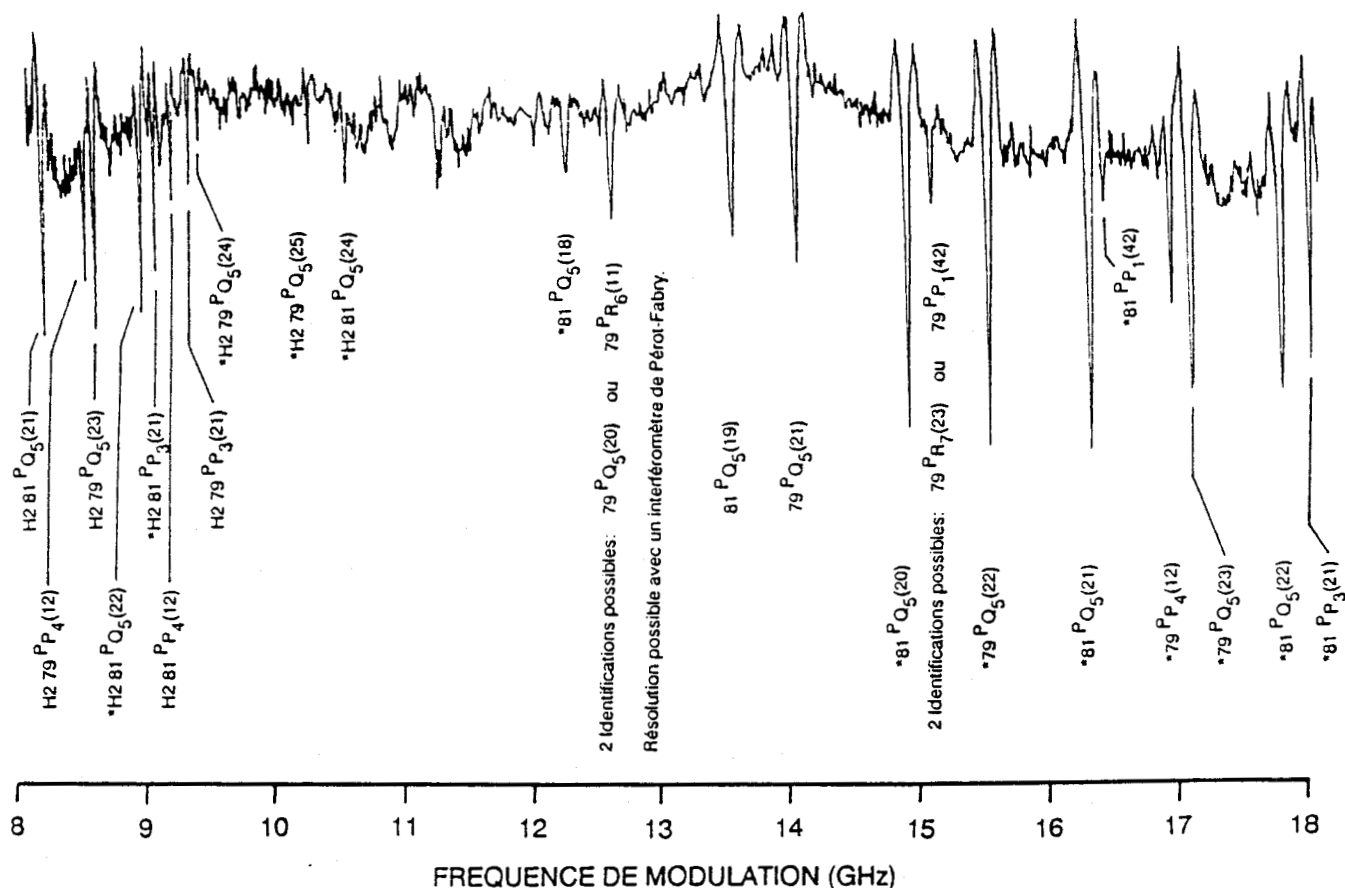


Figure 38: Spectre large bande enregistré, le laser CO₂ émettant sur la raie 10P44 et la fréquence de modulation variant de 8 à 18 GHz. Le symbole H2 signifie que la transition a été mesurée à la fréquence de bande latérale d'harmonique 2. Le symbole * signifie que la transition a été identifiée mais pas mesurée.

signal sur bruit de 10, ce qui démontre l'excellente sensibilité de détection du spectromètre.

- Cependant, le principe de notre dispositif de détection et de traitement du signal peut dans certains cas altérer fortement la sensibilité du spectromètre. Ce cas est illustré par la figure 38, pour laquelle la fréquence de la porteuse correspond à une fréquence de résonance (avec champ Stark) du gaz. Nous avons réglé

la tension Stark afin de réduire l'absorption à la fréquence de la porteuse tout en gardant une amplitude de champ Stark suffisamment grande, nécessaire à la résolution des absorption avec et sans champ. La puissance détectée sur une bande latérale de modulation étant environ 5 à 10 % de la puissance totale détectée, de faibles variations de la puissance de sortie du laser entraînent une baisse sensible du rapport signal sur bruit, environ -15 dB par rapport à la figure 37. Donc dans de tels cas, la mesure de transitions d'absorption apparaît comme limitée aux transitions de grande intensité.

- En examinant cette figure 38, on constate aussi que deux identifications sont parfois possibles pour une même transition. En effet, la résolution de notre spectromètre est limitée à la largeur Doppler. Ceci nous interdit par exemple de résoudre les transitions $79^P R_7(23)$ et $79^P P_1(42)$, qui ont la même fréquence infra-rouge, à la résolution du spectromètre près.

- Par contre, les transitions $79^P Q_5(20)$ et $79^P R_6(11)$ correspondent à la même fréquence de modulation, mais à des fréquences infra-rouges différentes. La résolution de ces deux transitions serait rendue possible par l'adjonction d'un interféromètre de Pérot-Fabry. Cet interféromètre nous permettrait non seulement de sélectionner une seule bande latérale de modulation, mais encore d'atténuer très fortement le résidu de porteuse.

- Pour mesurer la fréquence des transitions d'absorption du CH_3Br , des enregistrements ont été effectués sur des intervalles de fréquence de l'ordre de 1.5 GHz, l'amplitude du signal d'absorption et les mesures de fréquences de modulation étant stockés sur un microordinateur Hewlett Packard 86. La figure 39 représente un exemple d'un tel enregistrement, le laser CO_2 étant stabilisé sur le sommet de l'émission de la raie 10P12. La sensibilité du spectromètre est illustrée par la figure 40, où la bande spectrale balayée est la même, le gain de l'amplificateur à détection synchrone étant multiplié par 50.

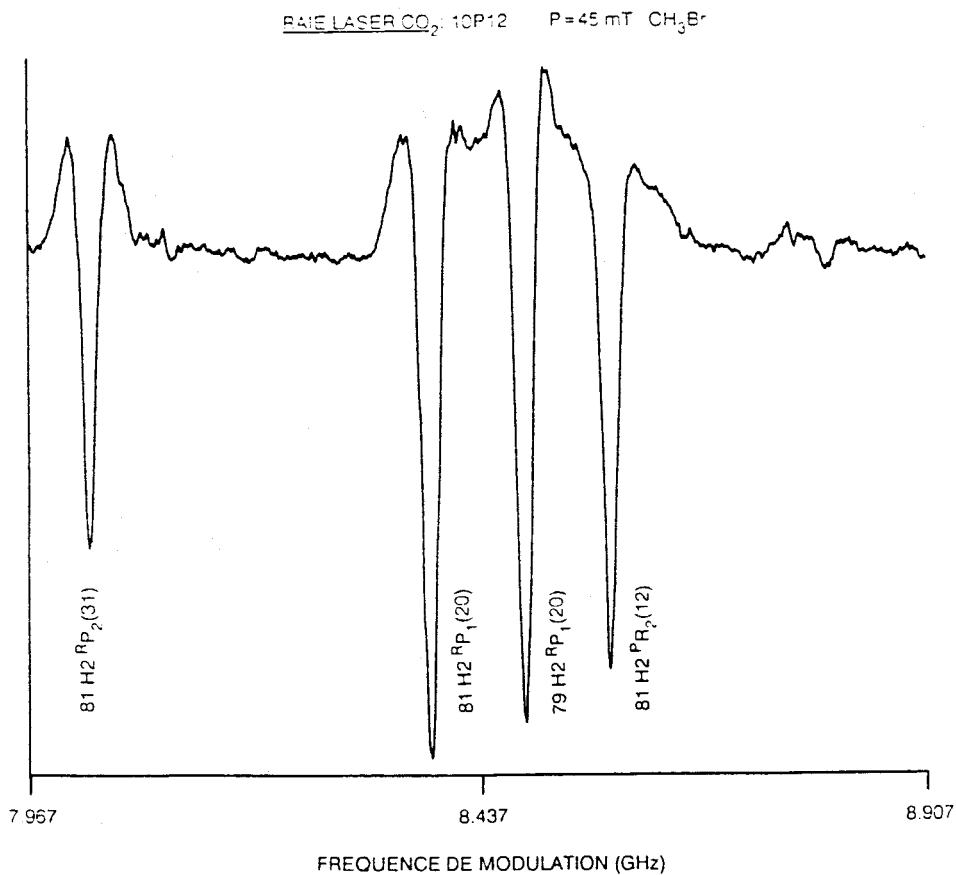


Figure 39: Spectre bande moyenne (≈ 1 GHz) enregistré sur microordinateur. Le symbole H2 signifie que la transition a été mesurée à la fréquence de bande latérale d'harmonique 2.

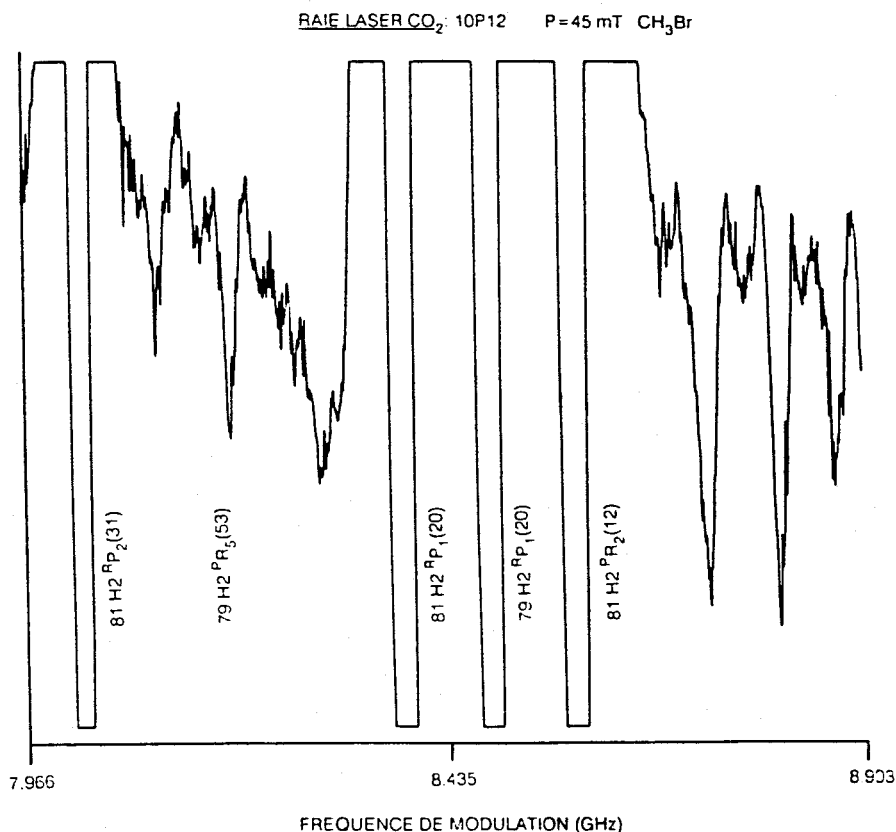


Figure 40: Spectre bande moyenne (≈ 1 GHz) enregistré sur microordinateur. Le symbole H2 signifie que la transition a été mesurée à la fréquence de bande latérale d'harmonique 2. Le gain de l'A.D.S. est multiplié par 50 par rapport à la figure 39.

- La précision des mesures est d'environ 8 MHz, prenant en compte la précision sur la fréquence d'émission du laser CO₂ stabilisé sur le sommet de son contour de mode (≈ 2 MHz), la pureté spectrale de la source (≈ 800 kHz), la largeur Doppler (≈ 35 MHz), la mesure elle-même (≈ 10 % de la largeur de raie) et les T.O.S. de la source infra-rouge. La largeur totale à mi-hauteur des transitions est d'environ 35 MHz, ce qui correspond à la largeur calculée aux pressions habituelles de travail (40 à 50 mT). Certaines transitions sont plus larges (≈ 20 %), cet effet d'élargissement étant dû à la structure quadripolaire mais elles peuvent aussi être apparemment deux fois moins larges lorsque elles ont été mesurées à la fréquence de bande latérale d'harmonique 2.

- La précision des mesures pourrait être accrue en stabilisant le laser sur un signal d'absorption saturée de fluorescence à 4.3 μm [84] et en réalisant une stabilisation en phase de la source YIG. Ces améliorations ne prennent tout leur sens que si l'on réduit les T.O.S. de la source infra-rouge ou si l'on mesure des transitions d'absorption sans effet Doppler. Ces aspects seront abordés en détail dans le chapitre suivant.

III.C.6. Les procédures d'identification

Nous allons maintenant aborder les différentes phases d'identification et de vérification de cette identification des transitions mesurées.

Un spectre prévisionnel a été utilisé pour identifier les transitions rovibrationnelles enregistrées. Ces fréquences sont calculées à partir des niveaux d'énergie exprimés au chapitre III.B.3 et grâce aux constantes rotationnelles et rovibrationnelles, calculées au moyen d'un programme de moindres carrés développé par J. DEMAISON, en utilisant les résultats de

IEKI et Col. [73] et de HERLEMONT et Col. [74] dans le domaine infra-rouge et ceux de DEMAISON et Col. [64,65,68,71] et de SULLIVAN et Col. [63] dans les domaines micro-onde, millimétrique et submillimétrique. A partir de ces données, un premier spectre prévisionnel pour des transitions infra-rouges de J et K faibles a été déduit. Les mesures des transitions ainsi identifiées ont permis d'améliorer la précision de détermination des constantes moléculaires, nous permettant de calculer un second spectre prévisionnel pour des transitions de J et K plus élevées. Cette procédure a été répétée plusieurs fois, afin de minimiser les erreurs de prévision des transitions de J et K élevés, erreurs dues notamment à l'incertitude sur les constantes de distorsion centrifuge sextiques.

Des procédures de vérification des identifications proposées ont été menées conjointement. Elles comprennent respectivement des études:

- De largeur de raie à mi-hauteur afin d'identifier les transitions d'absorption mesurées à la fréquence d'harmonique 2 de modulation.

- D'élargissement de raie dû aux effets de la structure quadripolaire (voir III.C.4).

- De formes de raies avec et sans champ Stark, en fonction des nombres quantiques J et K (voir III.C.4.).

- D'intensité relative des différentes transitions d'absorption mesurées, en fonction des nombres quantiques J et K et de la puissance de bande latérale détectée (voir III.C.4.).

- Sur les nombres quantiques J et K, concernant des transitions de même type (exemple $P_{Q_K}(J)$), mesurées dans un domaine spectral voisin.

Tableau V: Transitions de la bande ν_6 du $\text{CH}_3^{79}\text{Br}$. Toutes les valeurs sont en MHz. o.-c.: Fréquence mesurée - fréquence calculée.

Transition	Fexp.	o.-c.	Transition	Fexp.	o.-c.
PQ(23; 5)	27 588 668	2	PR(14; 3)	28 318 814	-3
PP(12; 4)	27 588 823	5	PQ(49; 1)	28 396 586	8
PQ(21; 5)	27 591 742	-2	PR(31; 4)	28 397 681	-7
PP(21; 3)	27 624 343	-4	PQ(40; 1)	28 424 446	13
PP(18; 3)	27 685 503	-2	PR(46; 5)	28 425 199	-13
PQ(48; 4)	27 742 296	7	PR(20; 3)	28 425 835	22
PR(18; 6)	27 744 384	6	PQ(39; 1)	28 427 177	-0
PQ(47; 4)	27 745 600	12	PR(8; 2)	28 428 477	6
PP(15; 3)	27 746 089	4	RP(14; 0)	28 428 670	-2
PP(36; 1)	27 750 412	8	PQ(38; 1)	28 429 846	-7
PR(23; 6)	27 832 213	9	RP(25; 1)	28 430 122	-12
PP(32; 1)	27 835 569	-4	PQ(37; 1)	28 432 473	15
RP(42; 0)	27 836 358	12	PQ(36; 1)	28 435 005	11
PQ(71; 3)	27 864 360	-6	PR(12; 2)	28 501 831	11
PP(9; 3)	27 865 492	1	RP(43; 3)	28 502 287	9
PR(25; 6)	27 866 814	-1	PR(39; 4)	28 529 504	6
PR(13; 5)	27 868 066	-5	PR(26; 3)	28 530 173	10
RP(50; 1)	27 893 212	5	RP(31; 2)	28 531 317	11
PP(29; 1)	27 898 819	15	PR(53; 5)	28 532 410	-2
PP(17; 2)	27 924 981	9	RP(20; 1)	28 532 991	2
PQ(50; 3)	27 952 829	7	RP(52; 4)	28 533 856	10
PQ(41; 3)	27 981 267	14	PR(30; 3)	28 598 230	-1
PP(25; 1)	27 982 252	9	RP(49; 4)	28 600 559	3
PQ(40; 3)	27 984 079	16	PR(32; 3)	28 631 813	4
PP(14; 2)	27 985 375	15	RP(37; 3)	28 632 074	6
PR(32; 6)	27 985 587	9	RP(15; 1)	28 634 269	6
PQ(39; 3)	27 986 819	14	RP(26; 2)	28 636 027	9
PQ(38; 3)	27 989 481	3	PR(33; 3)	28 648 479	-3
PR(15; 4)	28 119 507	-5	PR(8; 1)	28 649 615	4
PP(7; 2)	28 123 980	-3	RP(36; 3)	28 653 500	7
PP(18; 1)	28 125 842	5	RP(24; 2)	28 677 476	6
PR(17; 4)	28 155 304	-14	PR(22; 2)	28 680 160	0
RP(38; 1)	28 155 514	-17	RQ(27; 0)	28 681 116	-6
PQ(54; 2)	28 157 617	-2	PR(35; 3)	28 681 599	1
PQ(36; 2)	28 213 871	5			

Tableau VI: Transitions de la bande ν_6 du $\text{CH}_3^{81}\text{Br}$. Toutes les valeurs sont en MHz. o.-c.: Fréquence mesurée - fréquence calculée.

Transition	Fexp.		o.-c.	Transition	Fexp.		o.-c.
PP(12; 4)	27 587	460	-0	PQ(47; 2)	28 180	474	5
PQ(21; 5)	27 589	449	-4	PP(4; 2)	28 180	669	4
PQ(19; 5)	27 592	247	1	PQ(46; 2)	28 183	695	10
PR(10; 6)	27 596	863	37	PQ(37; 2)	28 209	520	18
PR(13; 6)	27 651	290	14	PQ(35; 2)	28 214	483	3
PP(18; 3)	27 684	720	3	PP(10; 1)	28 284	921	7
PQ(55; 4)	27 715	414	2	PR(38; 5)	28 292	891	3
PQ(47; 4)	27 743	660	7	RP(41; 2)	28 318	945	0
PP(4; 4)	27 743	956	5	PP(8; 1)	28 324	178	3
PP(15; 3)	27 745	070	4	PP(7; 1)	28 343	719	13
PR(36; 7)	27 835	277	11	PQ(48; 1)	28 398	370	0
PP(32; 1)	27 836	108	-4	PP(4; 1)	28 401	915	12
PR(51; 8)	27 861	537	-3	RP(36; 2)	28 426	256	-1
PR(25; 6)	27 862	573	5	PR(33; 4)	28 426	557	-5
PP(20; 2)	27 863	492	9	RP(14; 0)	28 427	912	1
PR(13; 5)	27 864	730	2	PQ(38; 1)	28 428	149	5
PR(38; 7)	27 867	736	-17	RP(25; 1)	28 430	319	-9
PR(27; 6)	27 896	758	8	PQ(37; 1)	28 430	744	5
RP(70; 3)	27 897	101	-11	PQ(36; 1)	28 433	273	9
PP(17; 2)	27 924	229	12	PR(12; 2)	28 498	883	10
RP(38; 0)	27 925	464	-13	RP(31; 2)	28 532	091	8
PQ(50; 3)	27 951	050	10	RP(20; 1)	28 532	796	6
PQ(40; 3)	27 982	169	15	PR(14; 2)	28 534	986	3
RP(46; 1)	27 983	472	5	RP(49; 4)	28 603	028	3
PP(14; 2)	27 984	388	13	PR(44; 4)	28 604	122	2
PQ(39; 3)	27 984	898	14	PR(32; 3)	28 627	438	1
PQ(38; 3)	27 987	548	1	PR(7; 1)	28 628	607	-0
PQ(37; 3)	27 990	146	7	RP(37; 3)	28 633	443	6
PP(7; 2)	28 122	473	3	RP(15; 1)	28 633	690	11
PP(18; 1)	28 125	272	3	RP(58; 5)	28 634	114	-2
PR(28; 5)	28 127	264	15	RP(24; 2)	28 677	697	7
PR(41; 6)	28 127	462	-14	RQ(25; 0)	28 682	521	-3
PQ(54; 2)	28 156	003	-8	PR(10; 1)	28 683	730	-1
RP(38; 1)	28 156	771	-0				

Les transitions d'absorption mesurées et identifiées sont reportées avec leur précision de mesure dans les tableaux V et VI pour les espèces $\text{CH}_3^{79}\text{Br}$ et $\text{CH}_3^{81}\text{Br}$ respectivement.

III.C.7. Détermination des constantes moléculaires

Les constantes moléculaires sont déterminées au moyen d'un calcul basé sur une méthode de moindres carrés, réalisé par J. DEMAISON et fréquemment utilisé dans le Laboratoire pour le calcul des niveaux d'énergie rotationnels et rovibrationnels des toupies symétriques [75,85].

Chaque transition introduite est affectée d'un poids statistique tenant compte de sa précision de mesure. Une pondération est rendue nécessaire de par la diversité des données traitées. En effet, la précision des mesures introduites varie entre le kHz pour les mesures millimétriques effectuées au moyen d'un spectromètre à jet moléculaire [65] et la dizaine de MHz pour les mesures infra-rouges en spectroscopie laser Stark [73] et spectroscopie à bandes latérales laser. Ce calcul permet de déterminer les constantes moléculaires dans les deux états de vibration considérés ($V=0$ et $V_0=1$). Les avantages de cette méthode de moindres carrés sont liés

- au grand nombre de mesures introduites,
- à l'introduction de mesures très précises,
- à la diversité des nombres quantiques J et K mis en jeu,
- aux règles de sélection différentes suivant l'état de vibration considéré.

Tableau VII: Constantes moléculaires du CH_3Br pour les espèces isotopiques principales déterminées par FLEURY [74]. Les nombres entre parenthèses représentent la déviation standard rapportée au dernier chiffre significatif. Toutes les valeurs sont en MHz.

	$\text{CH}_3^{79}\text{Br}$		$\text{CH}_3^{81}\text{Br}$	
<u>Etat v_6:</u>				
B	9	534.033584 (838)	9	497.812708 (529)
$D_J \times 10^3$		9.9050 (14)		9.84418 (102)
$D_{JK} \times 10^3$		129.662 (108)		128.773 (48)
$H_J \times 10^6$		-0.0057 (9)		-0.0057 (6)
$H_{JK} \times 10^6$		-0.958 (227)		0.152 (31)
$H_{KJ} \times 10^6$		11.6 (24)		4.37 (77)
$\eta_J \times 10^3$		284.588 (128)		283.805 (86)
$q_0^2/(A_e - B_e - A_e \zeta) \times 10^6$		45.3 (16)		37.2 (11)
$v + A' - B' - 2A\zeta - D_{K'} + H_{K'}$ 28 703	473.57	(36)	28 701	666.03 (25)
$A' - B' - A'\zeta - 2D_{K'} + 3H_{K'}$ 111	955.794	(106)	112	010.996 (100)
$A' - B' - A'' + B'' - 6D_{K'} + 15H_{K'}$	903.900	(197)		906.002 (62)
$D_{K'} - 5H_{K'} \times 10^3$ 2	734.9	(186)	2	417.8 (76)
$D_{K'} - D_{K''} - 15H_{K'} \times 10^3$	160.0	(224)		79.9 (29)
q^{eff}		-8.95587 (218)		-8.89476 (161)
$H_{K'} \times 10^3$		4.425 (948)		0.805 (200)
$H_{K'} - H_{K''} \times 10^3$		5.393 (948)		-0.349 (76)
<u>Etat fondamental:</u>				
B	9	568.192831 (44)	9	531.830315 (46)
$D_J \times 10^3$		9.87338 (39)		9.80104 (38)
$D_{JK} \times 10^3$		128.666 (12)		127.833 (11)
$H_J \times 10^6$		-0.0041 (12)		-0.0056 (10)
$H_{JK} \times 10^6$		0.150 (46)		0.166 (44)
$H_{KJ} \times 10^6$		5.911 (66)		5.767 (137)

Tableau VIII: Origine des données pour CH₃Br.

Méthode	Source	Transitions	Incertitude
Spectroscopie à bandes latérales	Ce travail Tableaux V & VI	Bande ν_6 J, K élevés et faibles	8 MHz
Spectroscopie de saturation	Ref.[74]	Bande ν_6 J, K élevés et faibles	500 kHz
Spectroscopie laser stark	Ref.[73] Tableaux I à IV ^{a)}	Bande ν_6 J faibles	10 MHz
Spectroscopie SMM	Ref.[86] Tableaux I & II	$\nu_6=1$ J=18, 20 ; K≤12	100 kHz
Spectroscopie MO et M M	Ref.[71] Tableaux III & IV	$\nu_6=1$ 0≤J≤11 ; K≤7	30 à 100 kHz
Spectroscopie SMM	Ref.[68] Tableau I	$\nu=0$ 13≤J≤40 ; K≤12	50 à 200 kHz
Spectroscopie SMM	Ref.[65] Tableaux I & II	$\nu=0$ 3≤J≤11 ; K≤3	1 à 5 kHz
Spectroscopie MO et M M	Ref.[63] Tableau III	espèce 79, $\nu=0$ 6≤J≤12 ; K≤12	100 kHz
Spectroscopie MO et M M	Ref. [64] Tableau I	espèce 81, $\nu=0$ 0≤J≤15 ; K≤12	100 kHz

a) Les fréquences absolues des centres de raies du N₂O sont pour ce travail, celles données par TOTH [108].

Les constantes moléculaires des deux principales espèces isotopiques du CH_3Br déduites par FLEURY et Col. [75] sont reportées dans le tableau VII. Les caractéristiques des différentes mesures introduites dans le calcul sont présentées dans le tableau VIII, notamment les mesures submillimétriques récentes de WLODARCZAK et Col. [86] reportées en annexe dans les tableaux XIV et XV. Les constantes moléculaires déduites de cette étude sont reportées dans le tableau IX.

Pour la plupart des constantes moléculaires, la précision de détermination est accrue. En particulier, l'incertitude sur les constantes de distortion centrifuge sextiques H_J , H_{JK} et H_{KJ} dans les deux états de vibration considérés a pu être réduite d'un facteur 2 à 12 par suite de l'introduction de données relatives à des transitions mettant en jeu des valeurs de J et K atteignant 71 et 7 respectivement. Deux paramètres q_1 et η_{JK} ont été déterminés pour la première fois de manière significative. Par contre, la constante rotationnelle axiale A_0 n'est pas directement déterminable par nos mesures, tout comme les constantes de distortion centrifuge D_{K0} et η_K . Cependant, les combinaisons linéaires $\nu_6 + A' - B' - 2A'\xi + (3/4)\eta_K$, $A' - B' - A'\xi + \eta_K$, $D'_K - (1/4)\eta_K$, $D_K - (1/4)\eta_K$ et $A' - A - (B' - B) + (3/2)\eta_K$ de ces différentes constantes ont pu être déduites [87]. Deux coefficients de corrélation sont supérieurs à 0.9, c'est le cas de

$$\rho(D_J, H_J) = 0.955 \text{ pour } \text{CH}_3^{79}\text{Br} \text{ et } 0.927 \text{ pour } \text{CH}_3^{81}\text{Br}$$

$$\rho(D'_K - \eta_K/4, D_K - \eta_K/4) = 0.991 \text{ pour } \text{CH}_3^{79}\text{Br} \text{ et } 0.909 \text{ pour } \text{CH}_3^{81}\text{Br}$$

De même, les constantes H'_{JK} des 2 espèces isotopiques ne sont pas cohérentes avec leur valeur dans l'état fondamental. De plus leur dépendance isotopique est très grande. Elles doivent donc être considérées comme des paramètres de calcul.

Tableau IX: Constantes moléculaires du CH₃Br pour les espèces isotopiques principales. Les nombres entre parenthèses représentent la déviation standard rapportée au dernier chiffre significatif. Toutes les valeurs sont en MHz.

	CH ₃ ⁷⁹ Br		CH ₃ ⁸¹ Br	
<u>Etat v₆:</u>				
B	9	534.03523 (66)	9	497.81265 (48)
D _J x 10 ³		9.91717 (70)		9.84479 (43)
D _{JK} x 10 ³		129.624 (32)		128.807 (22)
H _J x 10 ⁶		-0.005217 (138)		-0.004891 (128)
H _{JK} x 10 ⁶		0.0662 (358)		0.0429 (58)
H _{KJ} x 10 ⁶		4.433 (194)		5.09 (21)
η _J x 10 ³		283.430 (88)		282.384 (58)
η _{JK} x 10 ³		0.03686 (114)		0.03283 (117)
v+A'-B'-2Aζ+3η _K /4	28	703 479.97 (25)	28	701 669.96 (26)
A'-B'-Aζ+η _K	111	964.391 (68)	112	017.785 (61)
A'-B'-A''+B''+3η _K /2		925.077 (42)		924.146 (34)
D _{K'} -η _K /4 x 10 ³	1	726.1 (27)	1	720.66 (147)
D _{K''} -η _K /4 x 10 ³	1	622.2 (38)	1	639.3 (24)
q ₀		-8.9647 (33)		-8.8963 (18)
q ₁ x 10 ³		-0.0458 (48)		-0.02666 (174)

Etat fondamental:^{a)}

B	9	568.192793 (28)	9	531.830314 (29)
D _J x 10 ³		9.872902 (165)		9.801143 (186)
D _{JK} x 10 ³		128.6563 (44)		127.8204 (63)
H _J x 10 ⁶		-0.005627 (105)		-0.005235 (93)
H _{JK} x 10 ⁶		0.1098 (71)		0.1098 (93)
H _{KJ} x 10 ⁶		5.9509 (392)		5.876 (62)

a) Ref.[68]

III.C.8. Détermination des constantes axiales A_o et D_{ko}

Les constantes axiales A_o et D_{ko} ne sont pas directement déterminables. L'analyse d'une bande de vibration perpendiculaire permet de déterminer les paramètres $D_{kt} - \eta_{tk}/4$ et $D_{ko} - \eta_{tk}/4$ pour la vibration ν_t considérée [87].

Pour les molécules symétriques de type CH_3X , ALIEV et WATSON [88] ont proposé une méthode indirecte de détermination de la constante axiale D_{ko} . Cette méthode basée sur la règle de sommation suivante

$$\sum_{t=4}^6 \left[\left(D_{ko} - \frac{1}{4} \eta_{tk} \right) - \frac{1}{4} \eta_{tj} \right] = 3 D_{ko} - \frac{1}{4} D_{jko} - \frac{1}{2} D_j$$

fut d'abord utilisée par MATSUURA et Col. [89] pour déterminer la constante D_{ko} du CH_3I . Cette méthode fut ensuite appliquée à un ensemble de molécules symétriques par GRANER et Col. [90]. Dans le cas de CH_3Br , les valeurs de $(D_{ko} - \eta_{tk}/4)$ et de η_{tj} ont été déterminées pour l'état $\nu_5=1$ par ANTILLA et Col. [78] et pour l'état $\nu_4=1$ par BETRENCOURT-STIRNEMANN et Col. [91]. Toutes les valeurs de ces constantes sont présentées dans le tableau X, ainsi que celles dans l'état ν_6 telles que nous les avons déterminées dans le paragraphe III.C.7. On en déduit la valeur de D_{ko} pour chaque espèce isotopique.

$$D_{ko} = 2.749 (20) \text{ MHz} \quad \text{pour le } CH_3^{79}Br$$

et

$$D_{ko} = 2.779 (24) \text{ MHz} \quad \text{pour le } CH_3^{81}Br$$

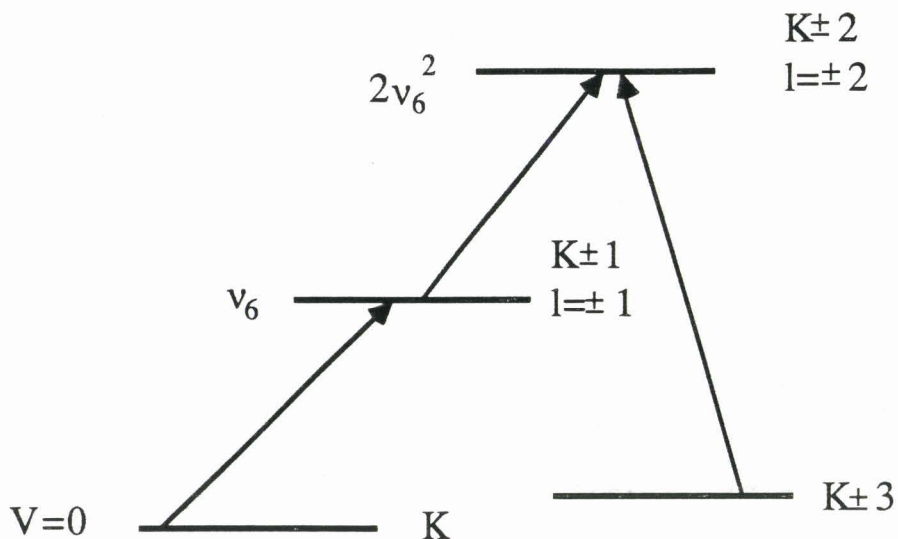


Figure 41: Diagramme illustrant la méthode de détermination de A_0 et D_{K0} utilisée par SAKAI.

Nous allons comparer ces valeurs à celles calculées par GRANER [90] par la méthode d'ALIEV et WATSON, à celles de DUNCAN [92] calculées à partir du champ de forces harmonique, ainsi qu'à celles de SAKAI et Col. [80]. L'ensemble de ces valeurs sont reportées dans le tableau XI.

Les valeurs récemment déterminées par SAKAI sont obtenues en appliquant une nouvelle méthode proposée par NAKAGAWA [93] et appliquée pour la première fois par BÜRGER et Col. [94] à la molécule SiH_3Cl . Cette méthode utilise l'analyse simultanée des trois bandes perpendiculaires ν_t , ν_t et $\nu_t - \nu_t$ afin de déterminer les constantes rotationnelles axiales des toupies symétriques. En posant $\nu_t = \nu_\sigma$ et $\nu_t = 2\nu_\sigma^2$, SAKAI obtint une différence d'énergie entre les niveaux de l'état fondamental de vibration ($\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2$ ou ± 3 et $\Delta K = \pm 3$). Cette méthode est illustrée sur la figure 41.

Tableau X: Valeurs de $(D_{K0}-\eta_{tK}/4)$ et η_{tJ} pour $\text{CH}_3^{79}\text{Br}$ et $\text{CH}_3^{81}\text{Br}$. Les valeurs entre parenthèses représentent la précision de détermination.

	$\text{CH}_3^{79}\text{Br}$		$\text{CH}_3^{81}\text{Br}$		
t	$D_{K0}-\eta_{tK}/4$ (MHz)	η_{tJ} (MHz)	$D_{K0}-\eta_{tK}/4$ (MHz)	η_{tJ} (MHz)	Ref.
4	2.4913 (150)	-.01829 (89)	2.5452 (210)	-.01859 (89)	91
5	4.0652 (375)	-.38373 (300)	4.0817 (435)	-.39273 (300)	78
6	1.6222 (38)	.283430 (88)	1.6393 (24)	.282384 (58)	ce travail

Tableau XI: Valeurs de D_{K0} déterminées pour chaque espèce isotopique. Les valeurs entre parenthèses représentent la précision de détermination.

	$\text{CH}_3^{79}\text{Br}$	$\text{CH}_3^{81}\text{Br}$
Référence	D_{K0} (MHz)	D_{K0} (MHz)
DUNCAN [92]	2.489	2.490
GRANER [90]	2.758 (28)	2.792 (16)
SAKAI [80]	2.539 (12)	2.542 (6)
Ce travail	2.749 (20)	2.779 (24)

Tableau XII: Valeurs (cm⁻¹) des constantes rotationnelles axiales déterminées par SAKAI [80]. Les nombres entre parenthèses représentent la précision de la détermination multipliée par 2.5 pour le dernier chiffre significatif.

Constante	CH ₃ ⁷⁹ Br	CH ₃ ⁸¹ Br
A ₀	5.180632 (21)	5.180615 (11)
D _{K0}	8.47 (4) x 10 ⁻⁵	8.48 (2) x 10 ⁻⁵
H _{K0}	4.1 (20) x 10 ⁻⁹	4.6 (1) x 10 ⁻⁹

Nous constatons que notre valeur de D_{K0} pour chaque espèce isotopique est en bon accord avec celle de GRANER, mais assez sensiblement plus grande que celles de DUNCAN et SAKAI. Ceci s'explique par le fait que cette méthode suppose que les bandes dégénérées soient bien connues. Mais les bandes ν_4 et surtout ν_5 sont assez mal connues. De plus, les bandes ν_2 et ν_5 sont en interaction de Coriolis forte, ce qui affecte très certainement la détermination des paramètres de la bande ν_5 . La méthode ALIEV et WATSON est une méthode approchée, ne tenant pas compte des termes d'ordre supérieur actuellement inconnus, mais qui sont certainement non négligeables. La détermination de la valeur D_{K0} pourrait donc être améliorée par la méthode d'ALIEV et WATSON, grâce à une meilleure détermination des paramètres des bandes ν_4 et ν_5 .

La détermination de la constante D_{k_0} doit nous permettre d'exprimer la valeur de A_0 , LATTANZI et Col. [77] ayant établi une relation entre A_0 et D_{k_0} , par une étude simultanée des bandes $\nu_2 + \nu_6$ et $\nu_5 + \nu_6$ du CH_3Br , bandes couplées par une interaction de Coriolis, ce qui induit des transitions $\Delta K = \pm 2$. De même ANTILLA et Col. [78] ont déterminé par une méthode similaire une relation entre A_0 et D_{k_0} . Néanmoins, la valeur de D_{k_0} déterminée à la suite de ce travail semble imprécise, c'est pourquoi nous ne présenterons pas la valeur de A_0 ainsi déduite. La constante rotationnelle axiale et les constantes de distortion centrifuge déterminées par SAKAI et Col. [80] sont présentées dans le tableau XII. Ces valeurs semblent être plus précises, car déduites directement d'une méthode expérimentale.

CHAPITRE IV AMÉLIORATIONS ET PERSPECTIVES

IV.A. Améliorations des caractéristiques du spectromètre

IV.A.1. Augmentation de la bande de modulation

Dans les chapitres précédents, nous avons montré que le modulateur engendrait, non seulement les premières bandes latérales de modulation $f_L \pm f_M$, mais aussi les fréquences $f_L \pm 2.f_M$ qui correspondent aux bandes latérales de modulation d'harmonique 2 micro-onde. Nous avons donc décidé de tirer parti de cet effet, pour augmenter la largeur de bande de modulation. Nous avons en effet démontré que pour certains niveaux d'excitation micro-onde, la puissance à la fréquence de l'harmonique 2 de la source micro-onde pouvait être équivalente à celle de l'harmonique 1. Compte tenu, à la fois de l'inévitable interstice d'air entre le modulateur et son guide, qui déplace la fréquence d'accord des vitesses vers les plus hautes fréquences, et de la faible bande passante de ce modulateur en CdTe, la contribution de l'harmonique 2 micro-onde à la génération de bandes latérales de modulation peut devenir prépondérante pour des fréquences de modulation comprises entre 8 et 9.5 GHz. L'intérêt de cette approche est confirmé par le fait que les études spectroscopiques sur la molécule de CH_3Br ont permis d'enregistrer des transitions d'absorptions décalées de plus de 22 GHz par rapport à la fréquence d'émission du laser CO_2 .

Nous avons donc décidé de réaliser deux nouveaux modulateurs électro-optiques, dont les bandes de modulation sont 8-15 GHz et 15-22 GHz respectivement. Cette augmentation de la bande de modulation est obtenue au détriment de l'accordabilité instantanée.

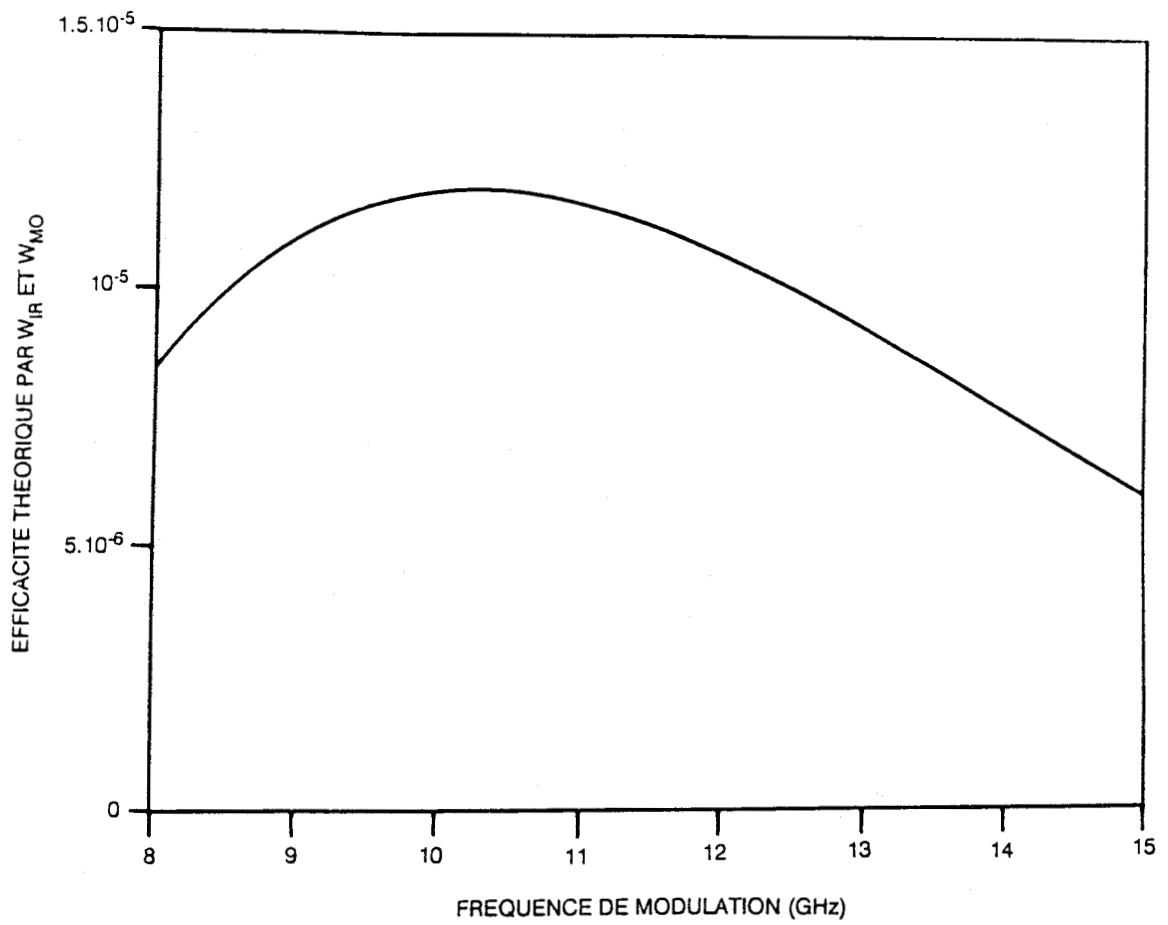


Figure 42: Efficacité théorique du modulateur en CdTe 8-15 GHz en fonction de la fréquence pour un interstice d'air estimé à 20 μ m. La fréquence d'accord des vitesses est 10.6 GHz.

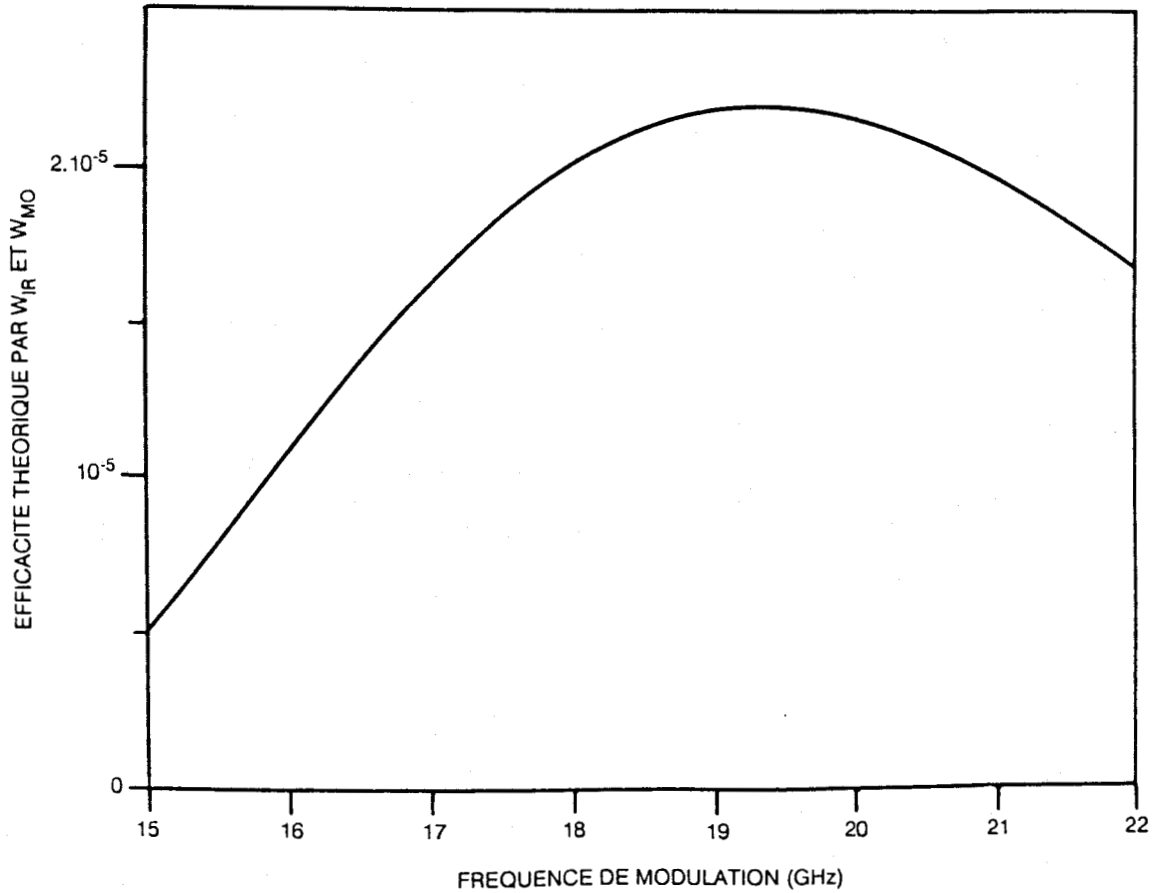


Figure 44: Efficacité théorique du modulateur en CdTe 15-22 GHz en fonction de la fréquence pour un interstice d'air estimé à 20 μ m. La fréquence d'accord des vitesses est 19.5 GHz.

En effet, le modulateur 8-15 GHz sera continuellement accordable sur 7 GHz, alors que le modulateur 15-22 GHz sera accordable sur 3 GHz entre 15 et 18 GHz, et sur 4 GHz entre 18 et 22 GHz, le fonctionnement sur cette dernière bande nécessitant un saut de fréquence de 18 à 9 GHz et une augmentation du niveau de sortie de la source YIG. Dans le cas de ces deux modulateurs, un interstice d'air de 2 centièmes de mm a été pris en compte, lors du calcul de la largeur du modulateur, fixant la fréquence d'accord des vitesses.

Le modulateur 8-15 GHz:

Pour le modulateur 8-15 GHz, la fréquence d'accord des vitesses (avec interstice posé arbitrairement égal à 2/100 mm) a été fixée à 10.6 GHz, de manière à atténuer la génération de bandes latérales de modulation à la fréquence de l'harmonique 2 micro-onde. Cette valeur découle de l'analyse de l'efficacité théorique de modulation pour différentes valeurs de la fréquence d'accord et des résultats quantitatifs du taux d'harmonique 2 micro-onde (voir II.A.3). L'efficacité théorique du modulateur 8-15 GHz est représentée sur la figure 42. Du point de vue de la propagation micro-onde, ce modulateur présente une atténuation d'environ 3 dB et des T.O.S. inférieurs à 1.6 sur la bande 8-10 GHz et à 1.4 sur la bande 10-15 GHz. La figure 43 représente les variations de la puissance de bandes latérales engendrée avec la fréquence par le modulateur 8-15 GHz. Ces variations sont d'assez grande amplitude et il semble donc nécessaire de réaliser une meilleure adaptation de la cavité micro-onde, afin de réduire les T.O.S. de la source infra-rouge avant d'utiliser cette source pour des études spectroscopiques.

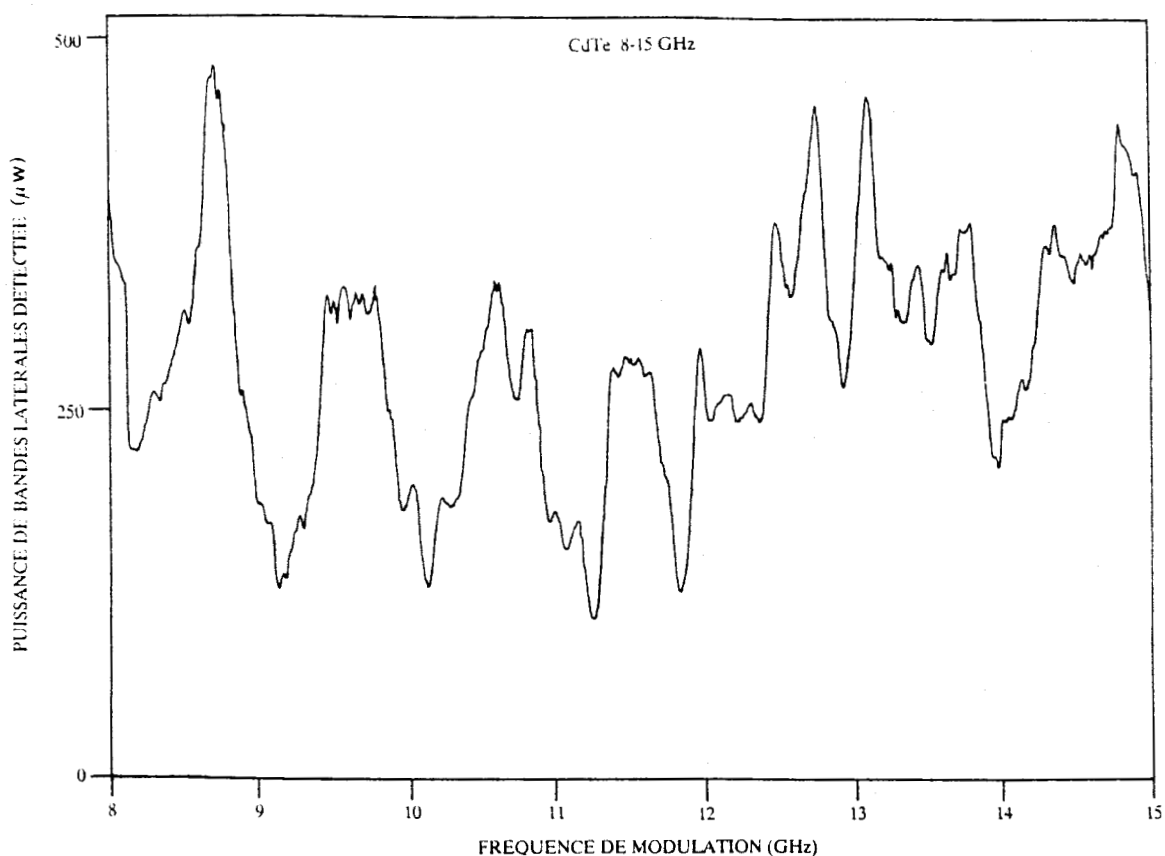


Figure 43: Puissance de bandes latérales détectée en fonction de la fréquence pour le modulateur en CdTe 8-15 GHz.

Le modulateur 15-22 GHz:

Dans le cas du modulateur 15-22 GHz, la fréquence d'accord (avec interstice posé égal à 2/100 mm) a été fixée à 19,5 GHz de manière à favoriser l'efficacité théorique de modulation pour les fréquences supérieures à 18 GHz et à compenser la chute de gain du T.O.P. (8-18 GHz), ainsi que l'atténuation des câbles et transitions (8-18 GHz) pour ces fréquences. L'efficacité théorique de modulation dans cette gamme (15-22 GHz) est représentée sur la figure 44. Notons aussi que l'efficacité théorique de ces deux

modulateurs est équivalente à 15 GHz. Du point de vue de la propagation micro-onde, ce modulateur présente une perte d'insertion d'environ 3 dB et des T.O.S. variant entre 1.2 et 1.6 sur la bande considérée. Les variations de puissance de bandes latérales engendrées par le modulateur 15-22 GHz sur les bandes 15-18 GHz et 18-22 GHz sont présentées respectivement sur les figures 45 et 46, la figure 46 représentant la somme de variations de puissance de bandes latérales d'harmonique 1 et 2. Néanmoins, la puissance de bandes latérales d'harmonique 2 est dans ce cas prépondérante (voir tableau XIII), quel que soit la fréquence de modulation. Comme dans le cas du modulateur 8-15 GHz, ces variations sont d'assez grande amplitude et il paraît donc nécessaire de minimiser les T.O.S. de la source infra-rouge, pour en généraliser l'utilisation en spectroscopie d'absorption.

La réalisation de ces deux modulateurs a permis d'augmenter la bande spectrale couverte et le taux moyen de modulation. Nous pouvons donc maintenant envisager une stabilisation du niveau de bandes latérales sur une bande de fréquence donnée. Des essais avec un interféromètre de Pérot-Fabry nous permettront de caractériser le rapport des puissances de bande latérale sur le fondamental et sur l'harmonique 2 (voir chap. IV.A.4.).

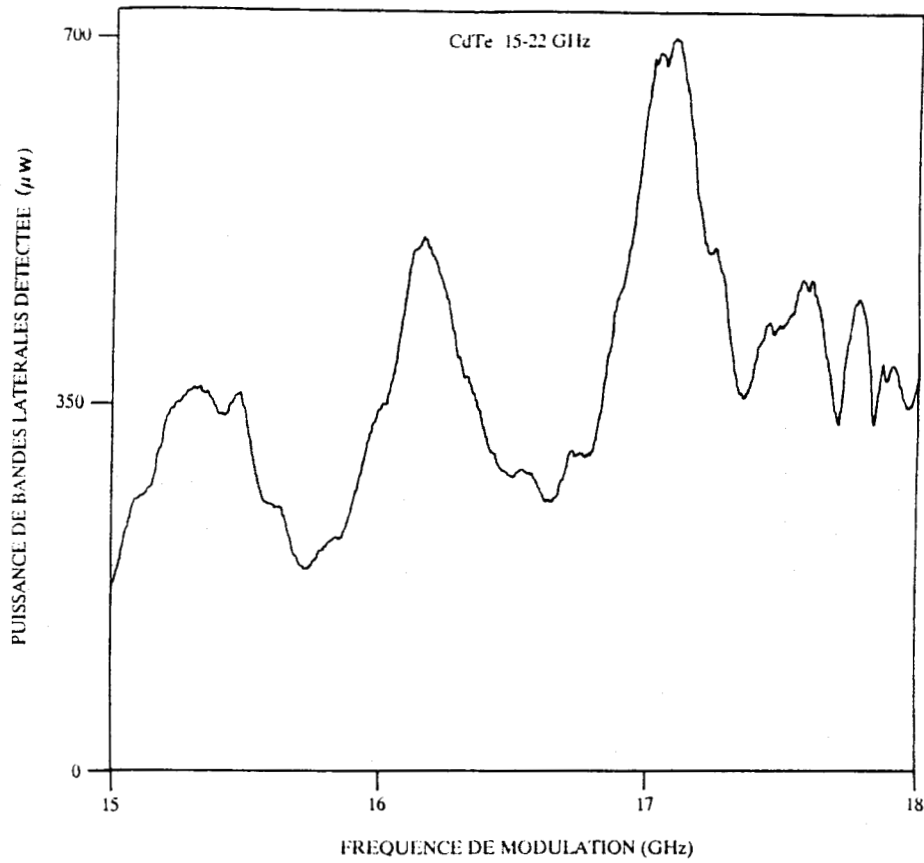


Figure 45: Puissance de bandes latérales détectée en fonction de la fréquence pour le modulateur en CdTe 15-22 GHz.

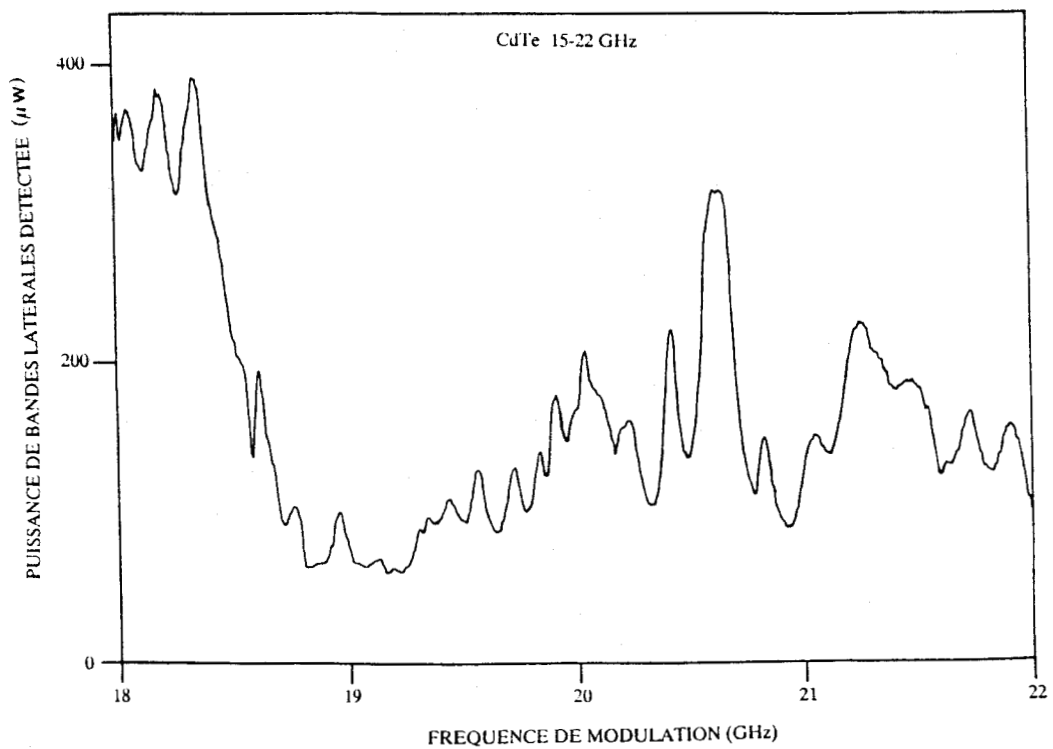


Figure 46: Puissance de bandes latérales détectée en fonction de la fréquence pour le modulateur en CdTe 15-22 GHz.

IV.A.2. Stabilisation du niveau de bandes latérales

La stabilisation de l'amplitude de bandes latérales présente de nombreux avantages. En effet, au cours des études spectroscopiques de l'argon et du CH_3Br , nous nous étions affranchis des problèmes liés aux variations de niveaux de bandes latérales en ne modulant que l'absorption. Mais, pour certaines raies d'émission du laser à CO_2 , une coïncidence ou quasi-coïncidence entre une transition d'absorption du gaz étudié et la fréquence de la porteuse induit un rapport signal sur bruit faible voire nul. Ceci est essentiellement dû aux fluctuations de la puissance transmise sur la porteuse, qui est insuffisamment atténuée par l'analyseur. Pour résoudre ce problème, nous devons, soit atténuer très fortement le résidu de porteuse, soit changer de technique de traitement du signal. Cette deuxième solution peut être réalisée en modulant par tout ou rien (ou en fréquence) la puissance micro-onde à la sortie de la source YIG. Mais ceci nécessite une stabilisation du niveau de bandes latérales engendrées, afin de nous affranchir des T.O.S. de la source infra-rouge dûs essentiellement aux variations de l'efficacité théorique de modulation, de la puissance de sortie de la source YIG et du gain du T.O.P. sur la bande considérée ainsi que des T.O.S. hyperfréquences de la cavité micro-onde. Le dispositif de stabilisation est présenté sur la figure 47. Ce dispositif comprend une séparatrice permettant de prélever une partie du signal de bandes latérales. Ce signal est ensuite focalisé sur un détecteur HgCdTe et analysé par l'intermédiaire d'un amplificateur à détection synchrone. La tension de sortie de cet A.D.S. est ensuite comparée à une tension de consigne réglable et ce différentiel de tension permet de régler le courant modulé par tout ou rien, qui contrôle la transmission de l'atténuateur à diode PIN.

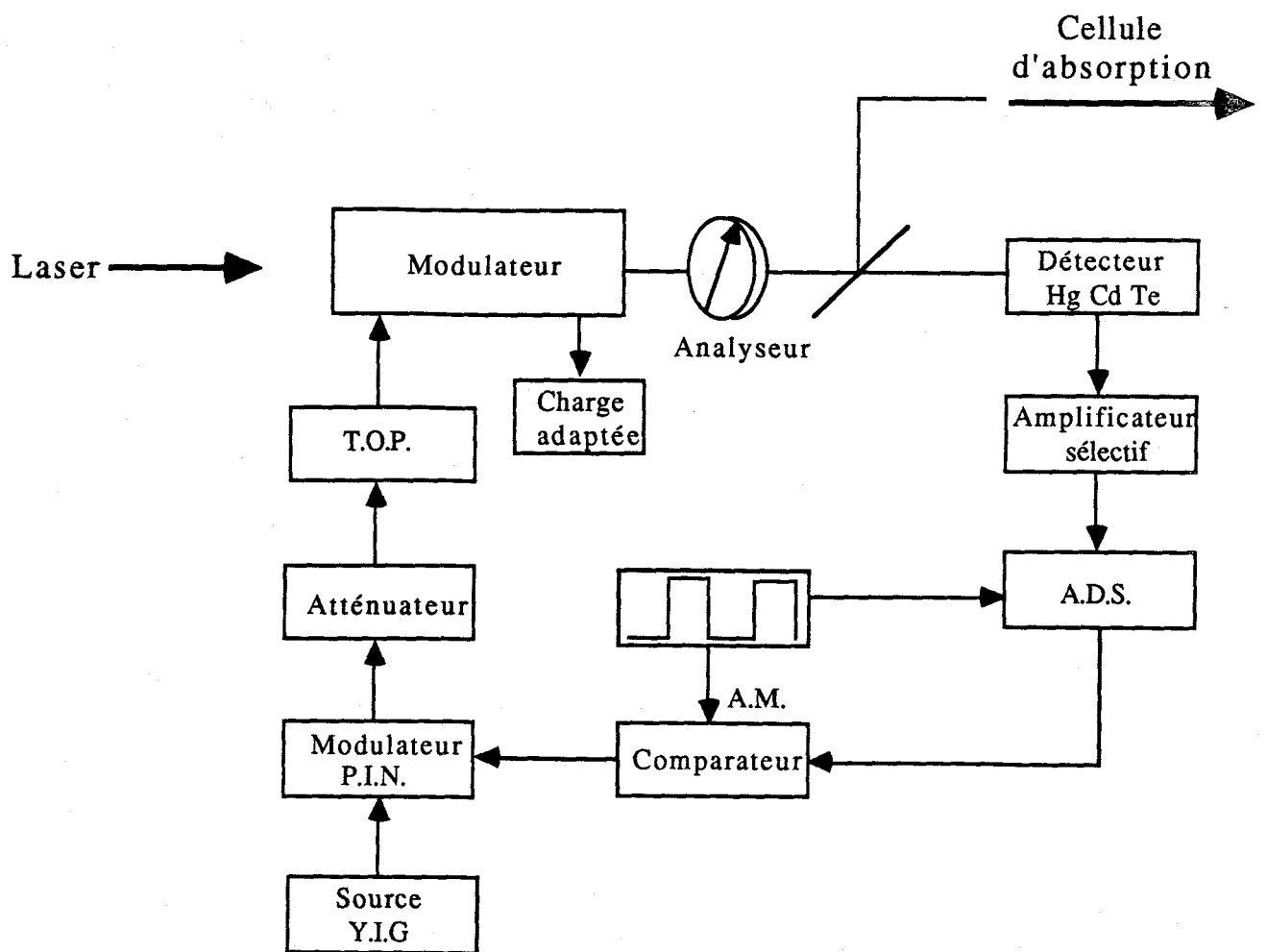


Figure 47: Dispositif de stabilisation du niveau de bandes latérales.

IV.A.3. Stabilisation en fréquence des sources excitatrices

Une stabilisation de phase de la source YIG, a déjà été réalisée avec un synthétiseur ADRET 540 MHz. La pureté spectrale de la source ainsi stabilisée était de l'ordre du kHz. Cette stabilisation est indispensable pour des mesures de transitions d'absorption saturée, qui sont envisagées dans un avenir proche.

La stabilisation en fréquence du laser à CO_2 sur un Lamb-dip d'absorption saturée extra-cavité a été réalisée par CHARDONNET et Col. [110] utilisant le CO_2 comme absorbant. Néanmoins, la faiblesse de son coefficient d'absorption rend son utilisation difficile. Le choix d'un autre gaz [111,112] dont l'absorption n'est pas forcément centrée sur le profil d'émission du laser nécessite un étalonnage précis du spectre d'absorption du gaz utilisé. De plus, un changement de raie nécessite souvent un changement du gaz de référence. Pour palier ce problème, deux techniques sont possibles:

- La première consiste à stabiliser le laser sur le Lamb-dip de fluorescence du CO_2 , technique développée par FREED et Col [84,95]. Le rayonnement émis par le laser CO_2 induit une absorption du CO_2 contenu dans la cellule de fluorescence, du niveau 02^00 ou 10^00 vers le niveau 00^01 . La durée de vie du niveau 00^01 étant faible, les molécules relaxent vers l'état fondamental, en émettant un rayonnement de fluorescence à $4,3 \mu\text{m}$. Ce dip de fluorescence détecté par le détecteur InSb, est très étroit et constitue un excellent discriminateur permettant de stabiliser la fréquence au centre du profil d'émission du laser CO_2 . La méthode de fluorescence intra-cavité est une méthode très sensible, permettant l'utilisation de petites longueurs d'absorbant (qq cm) pour une faible pression (qq mT). L'utilisation du CO_2 comme absorbant permet d'obtenir une émission de fluorescence pour toutes les raies d'émission du laser. Un tel système permet de stabiliser les lasers à CO_2 émettant dans le domaine $9-11 \mu\text{m}$, avec une stabilisation relative de l'ordre de 10^{-9} . Ce type de dispositif est actuellement en cours de réalisation.

- La deuxième méthode consiste à utiliser la variation d'impédance d'un plasma de $\text{CO}_2\text{-N}_2$, soumis à une décharge électrique, pour stabiliser la fréquence d'émission de ce laser. Cette méthode a souvent été utilisée pour stabiliser un laser à CO_2 [96,97]. Le Lamb-dip détecté optogalvaniquement est utilisé pour stabiliser le laser au centre de son profil d'émission avec une stabilité relative de l'ordre de 10^{-9} .

La stabilisation en fréquence du laser à CO_2 , qui doit permettre d'augmenter la précision de mesure des transitions d'absorption, s'avère indispensable dans le cas de mesures de transitions d'absorption saturée.

IV.A.4. Amélioration de la sensibilité de détection

Le cristal de CdTe utilisé, étant devenu faiblement anisotrope en absence de champ, le signal de bandes latérales est de l'ordre de 10 % du résidu porteuse. Un monochromateur ou un interféromètre de PEROT-FABRY doit nous permettre d'atténuer très fortement ce résidu de porteuse. De plus, nous pourrions sélectionner une des bandes latérales, ce qui faciliterait les procédures d'identification, tout en évitant d'éventuels enchevêtrements de raies.

Suggestions d'utilisation:

- L'utilisation de l'interféromètre de Pérot-Fabry en transmission doit nous permettre d'atténuer le résidu de porteuse et de sélectionner une seule bande latérale. En effet, si on règle l'interféromètre sur le maximum de transmission d'une des bandes latérales de modulation, la porteuse et la seconde bande latérale seront presque totalement réfléchies vers le laser, ce qui dans notre cas n'est pas problématique puisque le modulateur électro-optique se trouve entre polariseur et analyseur croisés. Pour cette méthode, le montage reste simple et unidirectionnel.

- Par contre, pour l'utilisation du Pérot-Fabry en réflexion, on règle le Pérot-Fabry de telle façon que la porteuse soit centrée sur le maximum de transmission. Les bandes latérales

seront donc intégralement réfléchies ce qui nécessite d'introduire une séparatrice sur la voie retour. Cette méthode permet d'asservir le Pérot-Fabry sur le maximum de transmission de la porteuse. Néanmoins, le montage n'est plus unidirectionnel et surtout, les deux bandes latérales ne sont plus séparées. L'utilisation en réflexion semble donc beaucoup mieux adaptée au cas de la modulation électro-optique de fréquence, où la porteuse ne peut être atténuée en polarisation.

L'interféromètre de Pérot-Fabry en transmission:

Dans notre cas, les grandeurs caractéristiques les plus importantes d'un interféromètre de Pérot-Fabry sont l'intervalle spectral libre, la finesse et la transmission maximale.

L'intervalle spectral libre $\Delta\nu$ doit être supérieur ou égal à 26 GHz afin de pouvoir filtrer les bandes latérales, néanmoins pour $\Delta\nu > 36$ GHz, le filtrage d'une seule bande latérale sera réalisé quelle que soit la fréquence de modulation comprise entre 8 et 18 GHz. Cette remarque fait abstraction du problème des bandes latérales d'harmonique 2. Cet intervalle spectral libre est défini par

$$\Delta\nu = \frac{c}{2.n.l}$$

où c est la célérité de la lumière dans le vide, n l'indice du milieu situé entre les deux miroirs du Pérot-Fabry et l la distance séparant ces deux miroirs.

La finesse totale d'un Pérot-Fabry est donnée par [98]

$$F_T = F_R \oplus F_P \oplus F_O$$

où F_R , F_P et F_O sont respectivement les finesses de réflexion, de planéité et d'ouverture définies par

$$F_R = \frac{\pi \cdot \sqrt{R}}{1 - R} \quad F_P = \frac{M}{2} \quad \text{et} \quad F_O = \frac{4 \cdot \lambda \cdot f^2}{D \cdot l^2}$$

où R est le coefficient de réflexion du miroir, λ la longueur d'onde de l'onde optique, f la focale de la lentille collectrice, D l'ouverture de l'interféromètre et M le coefficient représentatif de la planéité des lames donnée à λ/M . Notons que la somme $X \oplus Y$ reste toujours inférieure à la somme algébrique $X + Y$, et est au plus égale à la plus petite des valeurs X ou Y , si cette valeur est très petite devant l'autre. Donc la finesse totale F_T est au plus égale à la plus petite des finesses F_R , F_P et F_O .

L'intensité transmise par un Pérot-Fabry est donnée par

$$I = I_0 \frac{T^2}{(1 - R)^2} \frac{1}{1 + m \sin^2 \phi/2}$$

avec

$$m = \frac{4 \cdot R}{(1 - R)^2} \quad \text{et} \quad \phi = \frac{2 \cdot \pi \cdot \delta}{\lambda}$$

où I_0 est l'intensité incidente, $\delta = 2.l$ est la différence de marche entre deux ondes successives et T le coefficient de transmission des miroirs donné par

$$T + R + A = 1$$

où A est le coefficient d'absorption du traitement antireflet des miroirs. L'intensité maximale transmise par le Pérot-Fabry est donnée par

$$I_M = I_0 \left[1 - \frac{A}{1 - R} \right]^2$$

Nous pouvons donc maintenant exprimer l'intensité transmise en fonction de l'intensité maximale transmise et de la finesse de réflexion.

$$I = I_M \frac{1}{1 + \left[\frac{2 \cdot F_R^2}{\pi} \right] \cdot \sin^2 \frac{\phi}{2}}$$

Le retard de phase ϕ entre deux ondes successives peut s'écrire,

$$\phi = \frac{4 \cdot \pi \cdot l}{\lambda} = \frac{2 \cdot \pi \cdot \nu}{\Delta\nu}$$

où ν est la fréquence de l'onde optique.

Calcul du taux de réjection de la porteuse:

La résonance à la fréquence de la porteuse pour le mode d'ordre k est obtenue pour $\phi = 2 \cdot k \cdot \pi$. Nous pouvons donc exprimer la fréquence de résonance de la porteuse en fonction de l'intervalle spectral libre

$$\nu_{ok} = k \cdot \Delta\nu$$

Si l'on pose $f_M = \delta\nu$, où f_M est la fréquence de modulation de la porteuse, la fréquence de bande latérale $f_L + f_M$ s'écrit donc

$$\nu_+ = \nu_{ok} + \delta\nu = k \cdot \Delta\nu + \delta\nu$$

Le retard de phase entre deux ondes successives de fréquence ν_+ s'écrit,

$$\phi = 2 \cdot k \cdot \pi + \frac{2 \cdot \pi \cdot \delta\nu}{\Delta\nu}$$

Donc, l'intensité transmise à la fréquence de la porteuse pour un Pérot-Fabry plan plan réglé sur le maximum de transmission à la fréquence ν_+ et dont les finesses de planéité et d'ouverture sont grandes devant la finesse de réflexion est donné par

$$I = I_M \frac{1}{1 + \left[\frac{2 \cdot F_R}{\pi} \right]^2 \cdot \sin^2 \left[\frac{\pi \cdot \delta\nu}{\Delta\nu} \right]}$$

Etude préliminaire:

Une première caractérisation du taux de bande latérale d'harmonique 2 engendrée a été entrepris au moyen d'un interféromètre de Pérot-Fabry confocal de finesse 10 et d'intervalle spectral libre 32 GHz.

Tableau XIII: Ce tableau représente le rapport des puissances de bandes latérales d'harmonique 2 par rapport au fondamental exprimé en dB, pour chaque modulateur en CdTe réalisé en fonction du niveau de sortie de la source Y.I.G. et de la fréquence de modulation (fondamental).

Modulateur	Niveau Y.I.G. (dBm)	$v_M = 8$ (GHz)	$v_M = 8.5$ (GHz)	$v_M = 9$ (GHz)	$v_M = 9.5$ (GHz)	$v_M = 11.5$ (GHz)	$v_M = 12$ (GHz)
8-18 GHz	-10	+3 dB	+5.5 dB	+7.5 dB	-----	-----	-----
8-18 GHz	10	+4 dB	+7 dB	"infini"	+4.5 dB	-2.5 dB	-----
8-15 GHz	-10	-15 dB	-----	-----	-----	-----	-----
8-15 GHz	10	-3 dB	-11.5 dB	-----	-----	-----	-----
15-22 GHz	-10	-----	-----	-----	-----	-----	-----
15-22 GHz	10	-----	-----	+22 dB	"infini"	+5 dB	0 dB

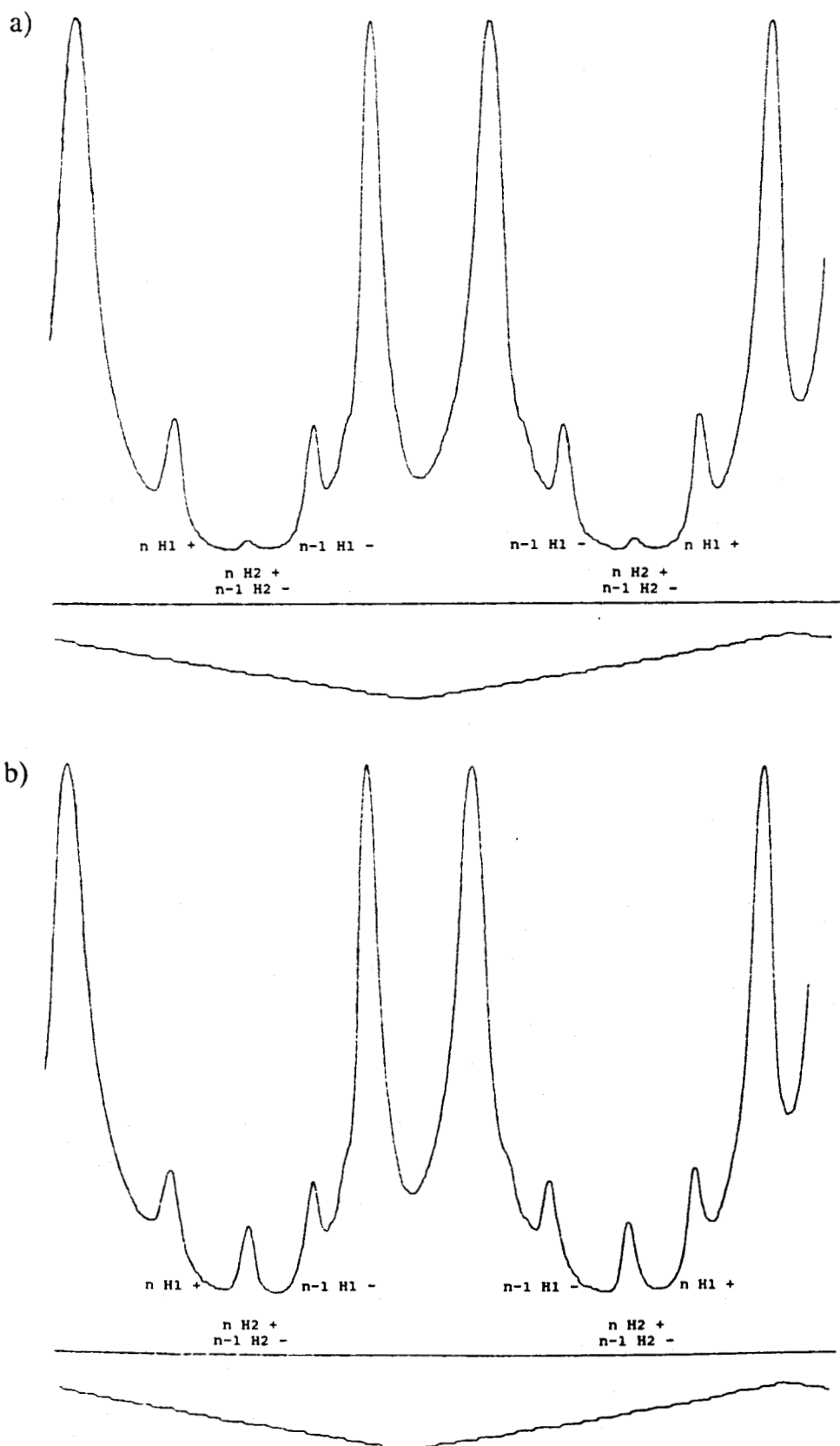


Figure 48: Puissance infrarouge détectée en balayant la longueur du Pérot-Fabry: Fréquence de modulation 8 GHz et modulateur en CdTe 8-15 GHz. $n H1 +$: Résonance d'ordre n du Pérot-Fabry correspondant à la fréquence de bande latérale + d'harmonique 1

a) Faible niveau de sortie de source YIG (-10 dBm)

b) Fort niveau de sortie de source YIG (10 dBm)

Nous avons donc réalisé un enregistrement de la puissance détectée en balayant la longueur du Pérot-Fabry lorsque la fréquence de modulation de l'onde infra-rouge est de 8 GHz pour deux niveaux de puissance de sortie de la source YIG (figure 48), l'interféromètre est situé derrière l'analyseur. Il convient de signaler que cet enregistrement a été effectué avec le modulateur électro-optique 8-15 GHz. On constate que l'atténuation de la porteuse au centre de l'intervalle spectral libre du Pérot-Fabry est d'environ 10 dB. Cette faible atténuation s'explique par la finesse médiocre de l'interféromètre. Nous pouvons aussi constater que pour le modulateur 8-15 GHz, le taux d'harmonique 2 de bande latérale à 8 GHz est faible mais non négligeable (-15 dB), même pour un faible niveau de sortie de source YIG (-10 dBm). Nous avons donc effectué une caractérisation du niveau d'harmonique 2 en fonction de la fréquence de modulation, en modulant par tout ou rien la puissance de sortie de la source YIG. On effectue ensuite un balayage de la longueur du Pérot-Fabry, la puissance de bande latérale détectée étant filtrée par démodulation synchrone. Les résultats de cette analyse sont présentés dans le tableau XIII, pour chaque modulateur réalisé pour diverses fréquences de modulation et deux niveaux de sortie de la source YIG. On constate que dans le cas du modulateur 8-18 GHz, les bandes latérales d'harmonique deux sont prépondérantes pour des fréquences de modulation comprises entre 8 et 9 GHz. Pour le modulateur 8-15 GHz, le taux d'harmonique deux est nettement inférieur à celui du fondamental, sauf dans la bande 8-8.5 GHz. Donc pour des mesures spectroscopiques dans cette bande (sans interféromètre de Pérot-Fabry), il faudra lors de la phase d'identification apporter beaucoup d'attention à la largeur des transitions enregistrées. En effet, il y a un facteur deux sur la largeur des raies suivant que ces raies soient mesurées à la fréquence de bande latérale d'harmonique 1 ou 2. Quant au modulateur 15-22 GHz, son utilisation en spectroscopie peut être étendue jusque 24 GHz.

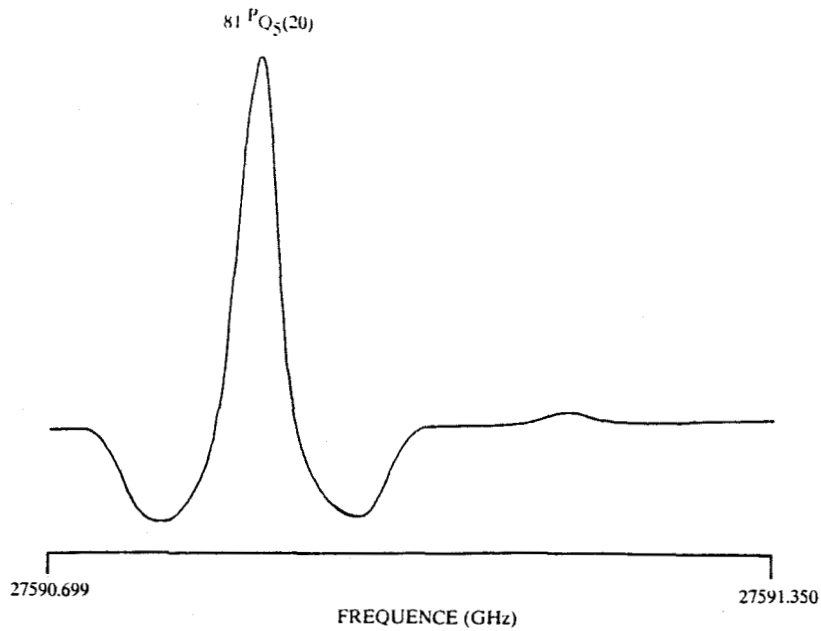


Figure 49: Spectre bande étroite du CH₃Br. La bande latérale de modulation utile a été sélectionnée par un interféromètre de Pérot-Fabry.

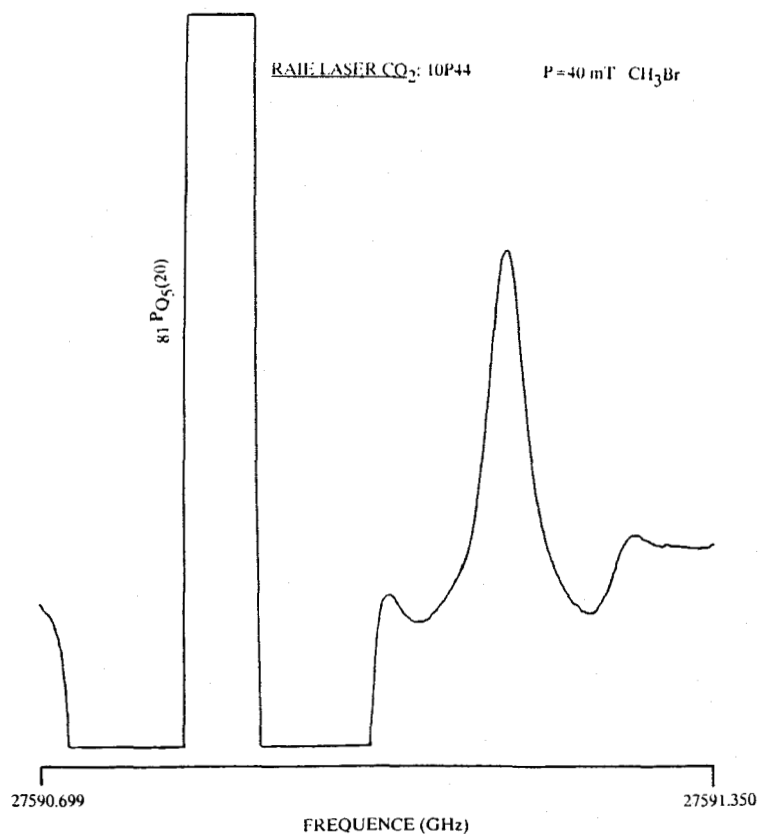


Figure 50: Spectre bande étroite du CH₃Br, le gain de l'ADS étant multiplié par 25 par rapport à la figure 49. La bande latérale de modulation utile a été sélectionnée par un interféromètre de Pérot-Fabry.

Nous avons aussi testé le spectromètre à bandes latérales infra-rouges avec cet interféromètre. Nous avons donc effectué un enregistrement spectroscopique alors que la fréquence de modulation variait entre 14.4 et 15 GHz, le CH_3Br étant soumis à une modulation Stark de 1500 V/cm. La procédure de traitement du signal est la même que celle décrite précédemment (chap. III.C.2.). La raie d'émission du laser CO_2 était la raie 10P44, pour laquelle une forte absorption à la fréquence de la porteuse était détectée. La figure 49 représente l'enregistrement de la transition $81^{\text{P}}\text{Q}_5(20)$. On constate que cette transition est enregistrée avec un excellent rapport signal sur bruit (voir figure 38, chap. III.C.5.). Nous avons effectué le même enregistrement en multipliant par 25 le gain de l'amplificateur à détection synchrone (figure 50). on constate que cet interféromètre nous a permis d'augmenter le rapport signal sur bruit de plus de 20 dB et de mesurer une transition de faible intensité qui dans le cas de la figure 38, était noyée dans le bruit. Cette transition qui n'a pu être identifiée correspond très certainement à une transition d'une bande chaude ou de l'isotopomère ^{13}C .

L'achat d'un interféromètre de finesse supérieure à 50 et d'intervalle spectral libre $\geq 37,5$ GHz, doit nous permettre d'augmenter encore la sensibilité de détection, l'atténuation de la porteuse en fonction de son écart à la résonance dans le cas de cet interféromètre est représentée sur la figure 51. Cette atténuation supérieure à 25 dB doit permettre de filtrer presque totalement la porteuse ce qui laisse envisager un gain en sensibilité supérieur à 100.

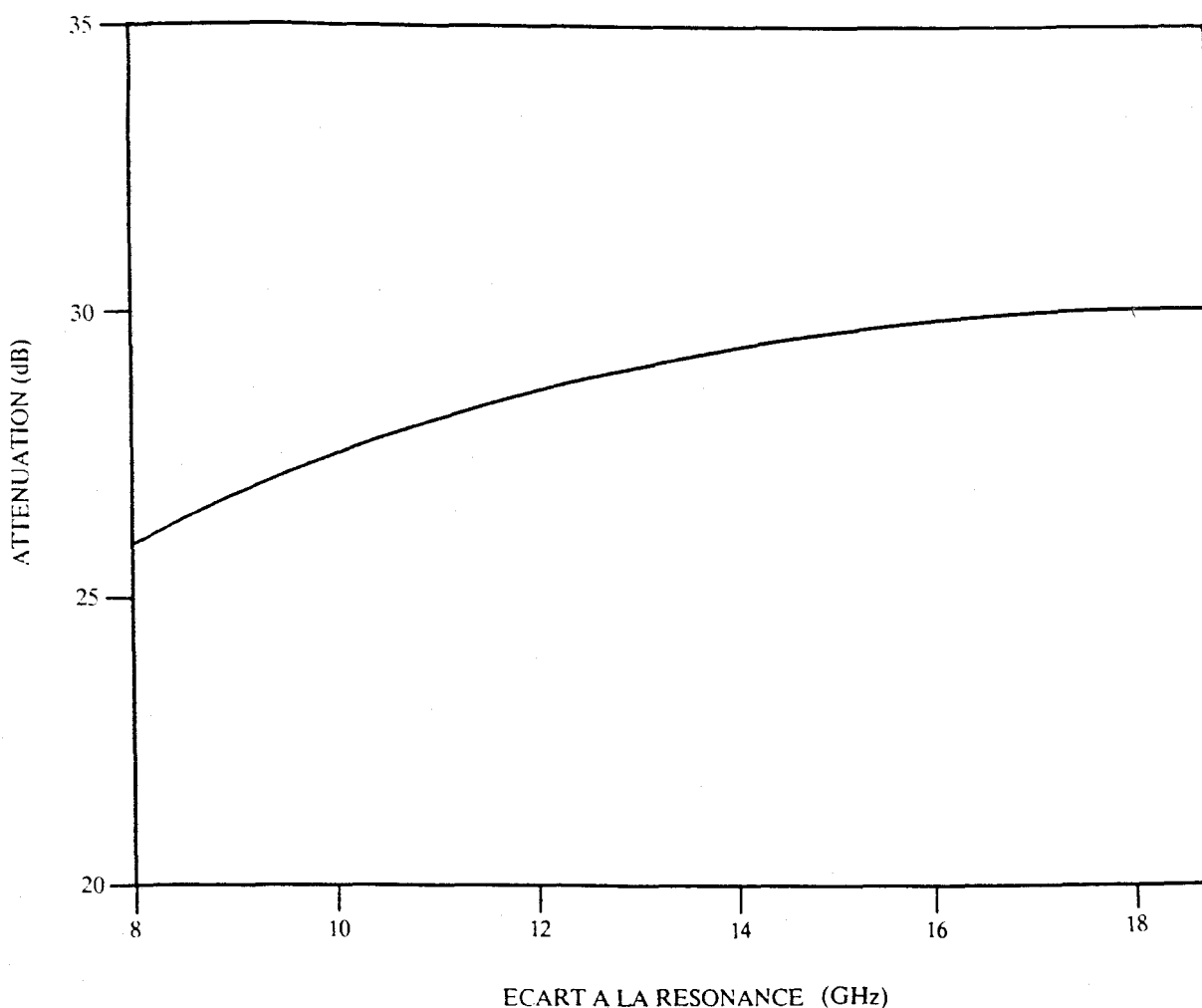


Figure 51: Atténuation de la porteuse en fonction de son écart à la résonance pour un interféromètre de Pérot-Fabry de finesse 50 et d'intervalle spectral libre 37.5 GHz.

IV.A.5. Augmentation de l'efficacité de modulation

- L'insertion du cristal de CdTe à l'intérieur d'une cavité micro-onde résonnante devrait permettre d'augmenter sensiblement l'efficacité de modulation [12,99]. Dans une telle configuration, nous pouvons espérer engendrer environ 1 mW de puissance de bande latérale par Watt laser, pour 10 W micro-onde. La configuration micro-onde résonnante induit bien sûr une diminution de la bande passante instantanée du modulateur.

- Une technique consistant à insérer le modulateur électro-optique en barreau à l'intérieur d'une cavité laser guide d'ondes [100-102] a aussi été testée au laboratoire et une modulation d'amplitude haute fréquence a déjà été mise en évidence.

- Une approche différente actuellement développée au laboratoire, est basée sur la technologie des modulateurs guides d'ondes [5,6]. Ces modulateurs constitués de couches d'AsGa amincies et polies, doivent permettre d'augmenter l'efficacité de modulation de deux ordres de grandeur, l'amplitude du champ modulant étant inversement proportionnelle à l'épaisseur du cristal. Ces modulateurs ont été testés en basse et moyenne fréquence [4], une version haute fréquence (8-18 GHz) étant en cours d'élaboration.

IV.B. Perspectives spectroscopiques

IV.B.1. Le spectromètre

Nous avons donc réalisé des sources infra-rouges large bande. Les stabilisations en fréquence des sources excitatrices permettront d'obtenir des précisions de fréquence de l'ordre du kHz pour le dispositif d'excitation micro-onde et de la cinquantaine de kHz pour le laser à CO₂. Une version d'un tel spectromètre, piloté par un microordinateur est proposée sur la figure 52. Ce microordinateur permet non seulement le balayage et la stabilisation en phase de la source micro-onde, mais aussi l'enregistrement des transitions d'absorption du gaz étudié. En adaptant les paramètres des transitions d'absorption enregistrées, à l'aide d'un programme de moindres carrés de fonctions Gaussiennes, leur fréquence centrale et leur largeur à mi-hauteur peuvent aussi être calculées.

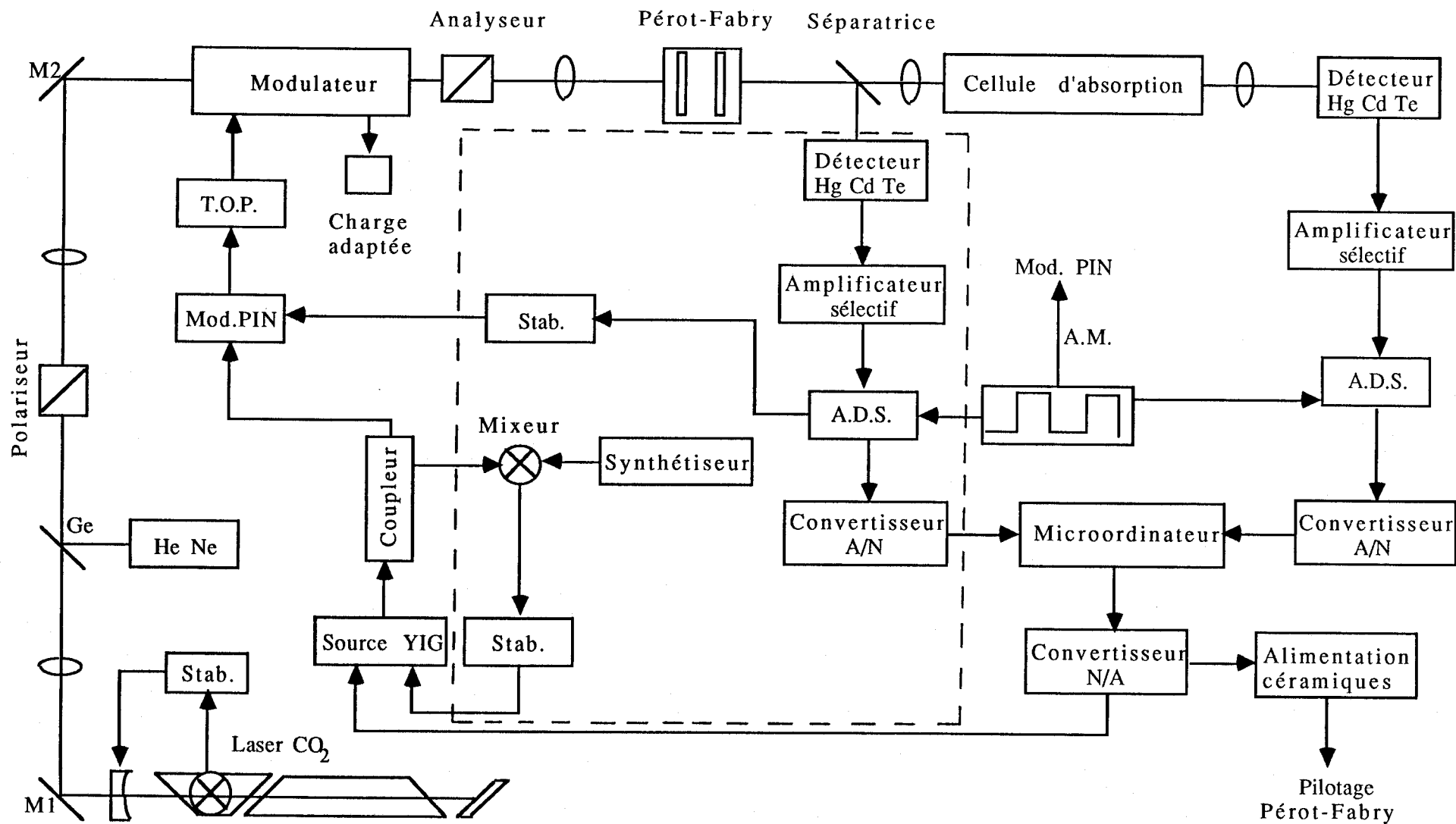


Figure 52: Spectromètre à bandes latérales infra-rouges piloté par un microordinateur. Les parties encadrées en pointillés n'ont pas été utilisées dans le travail rapportée ici.

Par cette méthode, nous espérons mesurer des fréquences de transition en spectroscopie linéaire avec une précision de mesure de l'ordre du dixième de la largeur à mi-hauteur. Mais l'utilisation d'un tel spectromètre peut être étendue en spectroscopie non linéaire.

IV.B.2. Application à la spectroscopie d'absorption saturée

Dans ce paragraphe, nous nous limiterons au cas où faisceaux de pompe et de sonde sont issus de la même source. Les sources infra-rouges continûment accordables réalisées peuvent être utilisées en spectroscopie d'absorption saturée [13,103]. Le découplage des faisceaux aller et retour peut être obtenu en désalignant légèrement l'onde réfléchiée par rapport à l'onde incidente, mais il en résulte un élargissement des résonances de saturation [104]. Ce découplage peut aussi être obtenu sans désalignement, en insérant sur le trajet des faisceaux de pompe et de sonde, une lame quart d'onde précédée d'un polariseur. De même, une atténuation du faisceau de sonde augmenterait le contraste des Lamb-dips. L'utilisation d'une cellule d'absorption multi passages doit permettre d'augmenter la sensibilité de détection des signaux d'absorption saturée [105].

Les résolution et précision de mesure des transitions ainsi enregistrées seraient de l'ordre de la centaine de kHz.

IV.B.3. Application à la double résonance

Dans ce paragraphe, nous discutons des transitions d'absorption saturée pour lesquelles, les faisceaux de pompe et de sonde ne proviennent pas de la même source. La puissance de bande latérale des modulateurs électro-optiques étant suffisante pour étudier des phénomènes de saturation, ces sources sont de par leur

accordabilité un outil précieux pour des études de double résonance infra-rouge-radiofréquence [106,107] et infra-rouge-infra-rouge [109], où elles peuvent être utilisées alternativement comme sonde ou même comme pompe si leur puissance est suffisante. Cette technique présente aussi l'avantage de pouvoir effectuer alternativement des mesures en spectroscopie linéaire et en double résonance pour un même dispositif expérimental.

IV.B.4. Extension au domaine des lasers CO

La méthode spectroscopie laser à bandes latérales infra-rouge micro-onde, dans le domaine 9-11 μm des lasers à CO_2 , peut aisément être étendue au domaine des lasers CO [99]. Cette extension est rendue relativement aisée, les caractéristiques optiques du CdTe (transmission et indice de réfraction) dans ces deux domaines, étant équivalentes. Il faut bien entendu adapter les traitements anti-reflets du cristal de CdTe au domaine spectral des lasers CO (5-6 μm).

CONCLUSION

Nous avons mis au point et testé des modulateurs électro-optiques ultra-rapides pour lasers à CO_2 . Après avoir étudié les différentes configurations de sources accordables, nous avons réalisé une meilleure adaptation de la cavité hyperfréquence du modulateur CdTe en mode progressif.

Le spectromètre haute résolution ainsi obtenu nous a permis de mesurer les fréquences d'absorption d'états excités de Ar et Ne, améliorant la précision de mesure de ces transitions par un facteur 3 à 14 suivant la transition considérée. Une expérience de spectroscopie linéaire du CH_3Br a permis de tester les performances du spectromètre à bandes latérales infra-rouges sur des spectres de molécules stables présentant un grand nombre de transitions d'absorption. Environ soixante-dix transitions de la bande ν_6 ont été mesurées et identifiées pour les deux espèces isotopiques principales. Ces mesures, associées à des mesures submillimétriques [85], ont permis d'augmenter la précisions de détermination des constantes moléculaires du CH_3Br , deux constantes ayant même été déterminées pour la première fois. D'autres transitions mesurées n'ont pu être identifiées et sont certainement des transitions des bandes chaudes $\nu_3 \rightarrow \nu_3 + \nu_6$ et $\nu_6 \rightarrow 2\nu_6$ ou de l'isotopomère ^{13}C .

Deux modulateurs en CdTe ont ensuite été réalisés afin d'augmenter la bande spectrale couverte et le taux moyen de modulation. Le filtrage de la bande latérale utile a été obtenue grâce à un interféromètre de Pérot-Fabry, ce qui devrait permettre non seulement d'augmenter la sensibilité de détection des transitions d'absorption, mais aussi de rendre les procédures d'identification plus facile et d'éviter les risques de recouvrement de raies correspondant à des fréquences d'absorption différentes, mais à des fréquences de modulation équivalentes.

Une augmentation des résolution et précision de mesure d'un facteur supérieur à 100 est envisagée. Ceci nécessite d'une part de réaliser une stabilisation en fréquence des sources infra-rouge et micro-onde ainsi qu'une stabilisation du niveau de bandes latérales et d'autre part d'effectuer des enregistrements à très haute résolution de transitions d'absorption saturée.

Tableau XIV: Transitions J, F \rightarrow J+1, F+1 du CH₃⁷⁹Br dans l'état $\nu_6=1$ mesurées par WLODARCZAK [86]. Toutes les valeurs sont en MHz. (+) et (-) représentent respectivement les composantes supérieures et inférieures des transitions du l-doubling. $\bar{\nu}$ est la fréquence corrigée de la structure hyperfine.

J	Kl	F= $\begin{cases} J+I \\ J-I \end{cases}$	F= $\begin{cases} J+I-1 \\ J-I+1 \end{cases}$	$\bar{\nu}$	o.-c.			
18	-9	361	520.224	361	530.476	361	525.350	-0.045
18	-8	361	615.737			361	619.800	0.056
18	10			361	645.892	361	639.562	-0.112
18	9	361	716.608	361	726.626	361	721.617	0.093
18	-6	361	776.844	361	781.430	361	779.137	0.085
18	8	361	789.675	361	797.836	361	793.756	-0.013
18	-5	361	842.325	361	845.637	361	843.981	0.014
18	7	361	853.184			361	856.287	-0.083
18	1(+)					361	857.096	-0.225
18	6	361	906.823	361	911.890	361	909.357	0.066
18	5	361	950.950	361	954.060	361	952.503	-0.006
18	-2					361	979.478	-0.051
18	4	361	984.896	361	987.301	361	986.098	0.086
18	-1					362	004.807	-0.064
18	0					362	019.947	-0.002
18	2					362	024.370	0.105
18	1(-)					362	196.632	-0.098
20	-11	399	267.421	399	278.807	399	273.114	-0.045
20	-10	399	394.334	399	403.611	399	398.973	0.002
20	12	399	421.143			399	427.895	0.043
20	-9	399	510.322	399	517.850	399	514.086	0.058
20	-8	399	615.335	399	621.367	399	618.350	0.054
20	10			399	645.120	399	640.421	0.012
20	9	399	727.065	399	734.718	399	730.892	0.023
20	-6	399	792.735	399	796.040	399	794.388	0.039
20	8	399	807.602	399	812.023	399	810.599	-0.117
20	-5	399	864.775	399	867.317	399	866.046	-0.039
20	7	399	877.714			399	880.003	0.097
20	1(+)					399	881.035	-0.001
20	6	399	936.674	399	939.872	399	938.273	-0.129
20	5	399	985.039	399	987.481	399	986.260	0.082
20	-2					400	015.871	0.016
20	-1					400	043.739	-0.074
20	3					400	049.638	0.032
20	0					400	060.367	0.040
20	2					400	065.755	0.053

Tableau XV: Transitions J, F → J+1, F+1 du CH₃⁸¹Br dans l'état $v_6=1$ mesurées par WLODARCZAK [86]. Toutes les valeurs sont en MHz. (+) et (-) représentent respectivement les composantes supérieures et inférieures des transitions du l-doubling. $\bar{\nu}$ est la fréquence corrigée de la structure hyperfine.

J	K/	F= $\begin{cases} J+I \\ J-I \end{cases}$	F= $\begin{cases} J+I-1 \\ J-I+1 \end{cases}$	$\bar{\nu}$	o.-c.			
18	-10	360	046.986	360	055.828	360	050.649	-0.015
18	12	360	069.914	360	086.842	360	076.917	-0.133
18	-9	360	149.971	360	158.314	360	154.126	0.095
18	11	360	170.881	360	184.012	360	177.447	0.236
18	-8	360	244.307	360	251.266	360	247.787	0.058
18	10	360	262.754	360	273.339	360	268.047	0.097
18	-7	360	329.032	360	334.281	360	331.657	-0.068
18	9	360	344.998	360	353.308	360	349.153	-0.060
18	8	360	417.542	360	424.339	360	420.940	-0.009
18	-5	360	469.094	360	471.931	360	470.513	0.011
18	7	360	480.542	360	483.866	360	483.129	0.015
18	1(+)					360	483.858	-0.024
18	-3					360	570.250	0.082
18	5	360	577.369	360	580.273	360	578.822	0.233
18	-2					360	605.432	0.160
18	-1					360	630.353	-0.130
18	3					360	635.342	-0.164
18	0					360	645.425	-0.074
18	2					360	649.785	-0.030
18	1(-)					360	821.128	-0.081
20	12			397	918.925	397	913.694	-0.077
20	-9	397	995.584	398	001.964	397	998.774	-0.005
20	11	398	019.859	398	029.263	398	024.561	0.091
20	-8	398	099.802	398	104.867	398	102.335	0.003
20	10	398	120.816	398	128.588	398	124.702	-0.056
20	-6	398	275.633	398	278.690	398	277.162	-0.074
20	-5	398	347.456	398	349.635	398	348.545	0.019
20	7	398	360.557			398	362.474	-0.098
20	1(+)					398	363.634	0.187
20	6	398	291.434	398	296.473	398	420.645	-0.022
20	-3					398	458.810	0.156
20	5	398	467.142	398	469.267	398	468.205	0.090
20	-2					398	497.330	-0.098
20	-1					398	525.335	0.093
20	3					398	531.188	0.096
20	0					398	541.753	0.063
20	2					398	546.960	-0.095
20	1(-)					398	736.069	-0.035

REFERENCES

- [1] J. F. NYE "Propriétés physiques des cristaux" Dunod, chap. 13, p. 247 (1961)
- [2] I. P. KAMINOW "An introduction to electrooptic devices" Academic Press, chap. 2 p. 39 (1974)
- [3] A. YARIV "Quantum electronic" J. Wiley ed., chap. 14 p 326 (1975)
- [4] B. DELACRESSONNIERE, Thèse de doctorat, Lille 1988
- [5] P. K. CHEO and R. WAGNER, IEEE J. Quantum Electron. 13, p. 159 (1977)
- [6] P. K. CHEO, IEEE J. Quantum Electron. 20, p. 700 (1984)
- [7] V. J. CORCORAN, R. E. CUPP, J. J. GALLAGHER and W. T. SMITH, Appl. Phys. Lett. 16, p. 316 (1970)
- [8] V. J. CORCORAN, J. M. MARTIN and W. T. SMITH, Appl. Phys. Lett. 22, p. 517 (1973)
- [9] E. BONEK and H. KORECKY, Appl. Phys. Lett. 25, p.740 (1974)
- [10] G. MAGERL and E. BONEK, J. Appl. Phys. 47, p.4901 (1976)
- [11] G. MAGERL, W. SCHUPITA, E. BONEK and W. A. KREINER, J. Mol. Spectrosc. 83, p. 431 (1980)
- [12] G. MAGERL, W. SCHUPITA and E. BONEK, IEEE J. Quantum Electron. 18, p. 1214 (1982)

- [13] G. MAGERL, J. M. FRYE, W. A. KREINER and T. OKA, Appl. Phys. Lett. 42, p. 656 (1983)
- [14] G. MAGERL and E. BONEK, Appl. Phys. Lett. 34 p. 452 (1979)
- [15] G. M. CARTER and H. A. HAUSS, IEEE J. Quantum Electron. 15, p. 217 (1979)
- [16] D. E. COOPER and T. F. GALLAGHER, Appl. Opt. 24, p. 710 (1985)
- [17] G. CAMY, R. AMER et N. COURTIER, Revue Phys. Appl. 19, p 635 (1984)
- [18] C. KITTEL "Introduction to solid states physics" J. Wiley ed. New-York (1971)
- [19] S. NAMBA, J. Opt. Soc. Am. 51, p. 76 (1961)
- [20] A. YARIV, C. A. MEAD and J. V. PARKER, IEEE J. Quantum Electron. 2, p.243 (1966)
- [21] I. P. KAMINOW, IEEE J. Quantum Electron. 4, p. 23-26 (1968)
- [22] K. TADA and M. AOKI, Jap. J. Appl. Phys. 10, p. 998 (1971)
- [23] J. KIEFER and A. YARIV, Appl. Phys. Lett. 15, p. 26 (1971)
- [24] C. J. JOHNSON, Société II VI Communication personnelle
- [25] G. MAGERL and E. BONEK, Int. Conf. LASERS '79, Dec. 17-21, 1979 Orlando, FL.
- [26] H. KOGELNIK and T. LI, Appl. Opt. 5, p. 1550 (1966)
- [27] E. PEHL, Artech House, Chap. 1 p.1 (1985)

- [28] W. J. R. HOFFER and M. N. BURTON, IEEE Trans. Microwave Theory Tech. MTT-30, p. 2190 (1982)
- [29] A. K. SHARMA and W. J. R. HOFFER, IEEE Trans. Microwave Theory Tech. MTT-31, p. 350 (1983)
- [30] A. F. HARVEY "Microwave engineering" New-York Academic, Chap. 1.4, p. 11 (1963)
- [31] E. BONEK and G. MAGERL, Arch. Elek. Übertragung 32, p. 209 (1978)
- [32] C. C. HUANG, Y. H. PAO, P. C. CLASPY and F. W. PHELPS, IEEE J. Quantum Electron. 10, p. 186-191 (1974)
- [33] E. PEHL "Microwave technology" Artech House, Chap. 2 p. 86 (1985)
- [34] K. S. CHAMPLIN, G. H. GLOVER and J. D. HOLM, IEEE Trans. Microwave Theory Tech. MMT-14, p. 397-398 (1966)
- [35] M. WEISSBLUTH "Atoms and molecules" New-York Academic Press, Chap. 15 p. 313 (1978)
- [36] M. WEISSBLUTH "Atoms and molecules" New-York Academic Press, Chap. 19 p. 385 (1978)
- [37] I. I. SOBELMAN "Atomic spectra and radiative transitions" Springer-Verlag, Chap. 5 p. 89 (1979)
- [38] I. I. SOBELMAN "Atomic spectra and radiative transitions" Springer-Verlag, Chap. 3 p. 32 (1979)
- [39] S. BASHKIN and J. O. STONER Jr "Atomic energy levels and Gortian diagrams" North-Holland Pub. Co (1975)

- [40] A. CORNEY "Atomic and laser spectroscopy" Clarendon Press, Chap. 5 p. 120 (1977)
- [41] T. J. SEARS, S. C. FOSTER and A. R. W. Mc KELLAR, J. Opt. Soc. Am. B3, p. 1037 (1986)
- [42] A. KONO, J. Opt. Soc. Am. B4, p. 430 (1987)
- [43] J. LEGRAND, B. DELACRESSONNIERE, J. M. CHEVALIER and P. GLORIEUX, J. Opt. Soc. Am.
- [44] C. BORDE, C. R. Acad. Sciences 271, p. 371 (1970)
- [45] M. AZIZI, Thèse de 3^{ème} cycle, Lille (1984)
- [46] J. SKRZYPCZAK, G. PIERRE, F. HERLEMONT and J. LEMAIRE
J. Mol. Spectrosc. soumis à publication
- [47] J. L. HALL and Ch. J. BORDE, Phys. Rev. Lett. 30, p. 1101 (1976)
- Ch. J. BORDE, J. L. HALL, C. V. KUNASZ and D. G. HUMMER,
Phys. Rev. 14, p. 236 (1976)
- J. L. HALL, Ch. J. BORDE and K. UEHARA, Phys. Rev. Lett. 37,
p. 1339 (1976)
- Ch. BREANT, Thèse d'état Université de Paris XIII (1985)
- [48] J. G. LAHAYE, C. LAMBEAU, A. FAYT, J. LEMAIRE, F. HERLEMONT
and M. LYSZYK, Appl. Opt. 24, p. 1657 (1985)
- [49] W. H. WEBER and R. W. TERHUNE, J. Chem. Phys. 78, p. 6437 (1983)
- [50] J. L. LACHAMBRE, M. GAGNE and P. BERNARD, Appl. Opt. 25,
p. 4111 (1986)

- [51] T. OKA, Les Houches Session XXVII, p. 529, R. BALIN, S. HAROCHE and S. LIBERMAN ed., North-Holland Pub. Co. (1977)
- [52] S. M. FREUND and T. OKA, Phys. Rev. A13, p. 2178 (1976)
- [53] E. ARIMONDO, P. GLORIEUX and T. OKA, Phys. Rev. A17, p. 1375 (1978)
- [54] G. D. WILLENBERG, C. O. WEISS and H. JONES, Appl. Phys. Lett. 37, p. 133 (1980)
- [55] J. BANTEGNIE, Thèse de 3^{ème} cycle, Lille (1980)
- [56] D. E. JENNINGS, Appl. Opt. 23, p. 1299 (1984)
- [57] A. VALENTIN, C. NICOLAS, L. HENRY and A. W. MANTZ, Appl. Opt. 26, p. 41 (1987)
- [58] G. PIERRE, A. VALENTIN and L. HENRY, Can. J. Phys. 64, p. 341 (1986)
- [59] B. BOBIN, A. VALENTIN and L. HENRY, J. Mol. Spectrosc. 122, p. 229 (1987)
- [60] A. AMREIN, H. HOLLENSTEIN, P. LOCHER, M. QUACK, U. SCHMITT and H. BÜRGER, Chem. Phys. Lett. 139, p. 82 (1987)
- [61] G. GRANER, J. Mol. Spectrosc. 90, p. 394 (1981)
- [62] W. GORDY, J. W. SIMMONS and A. G. SMITH, Phys. Rev. 72, p. 344 (1947)
- [63] T. E. SULLIVAN and L. FRENKEL, J. Mol. Spectrosc. 39, p. 185 (1971)

- [64] B. DUTERAGE, D. BOUCHER, J. BURIE, J. DEMAISON and A. DUBRULLE, C. R. Acad. Sciences 284B, p. 213 (1977)
- [65] J. DEMAISON, A. DUBRULLE, D. BOUCHER and J. BURIE, J. Chem. Phys. 67, p. 254 (1977)
- [66] S. G. KUKOLICH and C. V. COGLEY, J. Chem. Phys. 76, p. 1685 (1982)
- [67] B. D. OSIPOV and M. N. GRABOIS, Opt. Spectrosc. 58, p. 702 (1985)
- [68] R. BOCQUET, D. BOUCHER, J. DEMAISON, G. WLODARCZAK and G. GRANER, Europhys. Lett. 2, p. 275 (1986)
- [69] Y. MORINO and C. HORSE, J. Mol. Spectrosc. 24, p. 204 (1967)
- [70] F. HERLEMONT, Thèse de 3^{ème} cycle, Lille 1974
- [71] A. DUBRULLE, J. BURIE, D. BOUCHER, F. HERLEMONT and J. DEMAISON, J. Mol. Spectrosc. 88, p. 394 (1981)
- [72] E. W. JONES, R. J. L. POPPLEWELL and H. W. THOMPSON, Spectrochim. Acta. 22, p. 647 (1966)
- [73] M. IEKI, E. KUMAMOTO, K. KAWAGUCHI, C. YAMADA, T. TANAKA and E. HIROTA, J. Mol. Spectrosc. 71, p. 229 (1978)
- [74] F. HERLEMONT, J. FLEURY, J. LEMAIRE and J. DEMAISON, J. Chem. Phys. 76, p. 4705
- [75] J. FLEURY, Thèse de 3^{ème} cycle, Lille 1980
- [76] E. ARIMONDO, J. G. BAKER, P. GLORIEUX and T. OKA, J. Mol. Spectrosc. 82, p. 54 (1980)

- [77] F. LATTANZI, C. DI LAURO and G. GUELACHVILI, Mol. Phys. 45, p. 295 (1982)
- [78] R. ANTILLA, C. BETRENCOURT-STIRNEMANN and J. DUPRE, J. Mol. Spectrosc. 100, p. 54 (1983)
- [79] H. NAJIB, N. EENSARI-ZIZI, G. GUELACHVILI and A. ALAMICHEL, J. Mol. Spectrosc. 114, p. 321 (1985)
- [80] J. SAKAI and M. KATAYAMA, J. Mol. Structure 190, p. 113 (1988)
- [81] J. C. DEROCHÉ and C. BETRENCOURT-STIRNEMANN, Mol. Phys. 32, p. 921 (1976)
- [82] D. PAPOUSEK and M. R. ALIEV "Molecular vibrational-rotational spectra" Elsevier. Amsterdam (1982)
- [83] C. H. TOWNES and A. L. SCHAWLOW "Microwave spectroscopy" Mc Graw-Hill (1955)
- [84] C. FREED and A. JAVAN, Appl. Phys. Lett. 17, p. 53 (1970)
- [85] G. WLODARCZAK, Thèse de 3^{ème} cycle, Lille (1985)
- [86] J. M. CHEVALIER, J. LEGRAND, P. GLORIEUX, G. WLODARCZAK and J. DEMAISON, J. Chem. Phys. 90, p. 6833 (1989)
- [87] K. SARKA, J. Mol. Spectrosc. 39, p. 531 (1971)
- [88] M. R. ALIEV and J. K. G. WATSON, J. Mol. Spectrosc. 75, p.150 (1979)
- [89] H. MATSUURA and H. MURATA, J. Mol. Spectrosc. 100, p. 449 (1983)

- [90] G. GRANER and H. BÜRGER, J. Mol. Spectrosc. 115, p. 393 (1986)
- [91] C. BETRENCOURT-STIRNEMANN, G. GRANER and G. GUELACHVILI, J. Mol. Spectrosc. 51, p. 216 (1974)
- [92] J. L. DUNCAN, J. Mol. Spectrosc. 60, p. 225 (1976)
- [93] T. NAKAGAWA, J. Mol. Spectrosc. 104, p. 402 (1984)
- [94] H. BÜRGER, G. SCHIPPEL, A. RUOFF, H. ESSIG and S. CRADOCK, J. Mol. Spectrosc. 106, p. 349 (1984)
- [95] C. FREED and R. G. O'DONELL, Metrologia, P. 151 (1977)
- [96] G. L. BOURDET and P. HOUMAUULT, Opt. Comm. 58, p. 331 (1986)
- [97] J. T. SHY and T. C. YEN, Opt. Comm. 68, p. 306 (1986)
- [98] R. CHABBAL, Thèse de Doctorat Faculté des Sciences de l'Université de Paris (1958)
- P. CONNES, Le Journal de Physique et le Radium 19, p. 262 (1958)
- [99] S. C. HSU, H. SCHWENDEMAN and G. MAGERL, IEEE J. Quantum Electron. 24, p. 2294 (1988)
- [100] J. E. KIEFER, T. A. NUSSMEIER and F. E. GOODWIN, IEEE J. Quantum Electron. 8, p. 173 (1972)
- [101] A. L. WAKSBERG, IEEE J. Quantum Electron 9, p. 1086 (1973)
- [102] C. C. HUANG, Y. H. PAO, P. C. CLASPY and F. W. PHELPS, IEEE J. Quantum Electron. 10, p. 186 (1974)

- [103] J. M. FRYE, G. MAGERL, W. A. KREINER and T. OKA, J. Chem. Phys. 88, p. 730 (1988)
- [104] V. S. LETOKHOV "High resolution laser spectroscopy" Ed. K. Shimoda, Springer-Verlag (1976)
- [105] Y. T. CHEN, J. M. FRYE and T. OKA, J. Opt. Soc. Am. B3, p. 935 (1986)
- [106] F. SCAPPINI, W. A. KREINER, J. M. FRYE and T. OKA, J. Mol. Spectrosc. 106, p. 436 (1984)
- [107] L. JORISSEN, W. A. KREINER, Y. T. CHEN and T. OKA, J. Mol. Spectrosc. 120, p. 233 (1986)
- [108] R. A. TOTH, J. Opt. Soc. Am. B4, p. 357 (1987)
- [109] S. K. LEE and R. H. SCHWENDEMAN, 41th Symp. Molec. Spectrosc., Ohio State Univ., RB11 (1986)
- [110] Ch. CHARDONNET, A. VAN LERBERGHE and Ch. J. BORDE, Optics Comm. 58, p. 333 (1986)
- [111] A. CLAIRON, A. VAN LERBERGHE, Ch. BREANT, Ch. SALOMON, G. CAMY and Ch. J. BORDE, Journal de Physique 42, Colloque C8 p. C8-127 (1981)
- [112] A. CLAIRON, A. VAN LERBERGHE, Ch. SALOMON, M. OUHAYOUN and Ch. J. BORDE, Optics Comm. 35, p. 368 (1980)



Résumé:

Le travail entrepris au cours de cette thèse consiste à réaliser une source infra-rouge de grande pureté spectrale et accordable dans une large gamme de fréquence. Pour cela, on module à haute fréquence l'onde issue d'un laser infra-rouge.

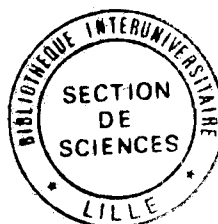
Lorsque celle-ci traverse un cristal électro-optique soumis à un champ électrique de fréquence F_M , le spectre de l'onde résultante comporte en plus de la fréquence F_L de la porteuse, les deux fréquences des bandes latérales $F_L \pm F_M$. Nous avons donc réalisé des modulateurs en guides d'ondes hyperfréquences qui non seulement possèdent de faibles T.O.S. sur la bande 8-18 GHz, mais aussi assurent un accord des vitesses de propagation de l'onde infra-rouge et de la micro-onde. L'insertion de ce modulateur électro-optique entre deux polariseurs croisés permet d'éliminer la plus grande partie de la porteuse. L'efficacité obtenue est comprise entre 75 et 97% de l'efficacité théorique.

Grâce à cette source, nous avons pu mesurer les fréquences d'absorption d'états excités de Ar et Ne, améliorant la précision de ces mesures d'un facteur de 3 à 14 suivant la transition considérée. Une expérience de spectroscopie linéaire de CH_3Br nous a permis non seulement de tester les performances du dispositif réalisé sur des spectres de molécules stables présentant un grand nombre de raies d'absorption, mais aussi d'augmenter la précision de détermination des constantes moléculaires du CH_3Br .

Des améliorations nous ont ensuite permis d'accroître le taux moyen de modulation, la bande spectrale couverte et la sensibilité du dispositif. La stabilisation en fréquence des sources excitatrices ainsi que la mesure de transitions d'absorption saturée sont ensuite discutées, perfectionnements qui devraient nous permettre d'augmenter les résolution et précision de mesure d'au moins deux ordres de grandeur.

Mots clés:

Laser CO_2 ; Modulateurs hyperfréquences; Electro-optique; Infra-rouge; Résonateur Pérot-Fabry; Spectroscopie atomique; Spectroscopie moléculaire.



Résumé:

Le travail entrepris au cours de cette thèse consiste à réaliser une source infra-rouge de grande pureté spectrale et accordable dans une large gamme de fréquence. Pour cela, on module à haute fréquence l'onde issue d'un laser infra-rouge.

Lorsque celle-ci traverse un cristal électro-optique soumis à un champ électrique de fréquence F_M , le spectre de l'onde résultante comporte en plus de la fréquence F_L de la porteuse, les deux fréquences des bandes latérales $F_L \pm F_M$. Nous avons donc réalisé des modulateurs en guides d'ondes hyperfréquences qui non seulement possèdent de faibles T.O.S. sur la bande 8-18 GHz, mais aussi assurent un accord des vitesses de propagation de l'onde infra-rouge et de la micro-onde. L'insertion de ce modulateur électro-optique entre deux polariseurs croisés permet d'éliminer la plus grande partie de la porteuse. L'efficacité obtenue est comprise entre 75 et 97% de l'efficacité théorique.

Grâce à cette source, nous avons pu mesurer les fréquences d'absorption d'états excités de Ar et Ne, améliorant la précision de ces mesures d'un facteur de 3 à 14 suivant la transition considérée. Une expérience de spectroscopie linéaire de CH_3Br nous a permis non seulement de tester les performances du dispositif réalisé sur des spectres de molécules stables présentant un grand nombre de raies d'absorption, mais aussi d'augmenter la précision de détermination des constantes moléculaires du CH_3Br .

Des améliorations nous ont ensuite permis d'accroître le taux moyen de modulation, la bande spectrale couverte et la sensibilité du dispositif. La stabilisation en fréquence des sources excitatrices ainsi que la mesure de transitions d'absorption saturée sont ensuite discutées, perfectionnements qui devraient nous permettre d'augmenter les résolution et précision de mesure d'au moins deux ordres de grandeur.

Mots clés:

Laser CO_2 ; Modulateurs hyperfréquences; Electro-optique; Infra-rouge; Résonateur Pérot-Fabry; Spectroscopie atomique; Spectroscopie moléculaire.