

50376  
1991  
180

260507

N° d'ordre

50376  
1991  
723  
180

# THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES  
DE LILLE FLANDRES ARTOIS

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE

specialité

"LASERS, MOLECULES,  
RAYONNEMENT ATMOSPHERIQUE"

par

DENIS PETITPREZ



SPECTROSCOPIE INFRAROUGE  
PAR LASER A DIODE  
D'ESPECES REACTIVES  
D'INTERET ASTROPHYSIQUE

soutenue le 21 MAI 1991 devant la Commission d'Examen.

Président:	M. B. MACKÉ	Professeur. Université de LILLE 1.
Rapporteurs:	M. P. DAVIES	Professeur. Université de CAMBRIDGE (G.B.)
	M. J.M. FLAUD	Directeur de Recherches. Université de PARIS VI.
Examineurs:	M. J.L. DESTOMBES	Directeur de Recherches. Université de LILLE 1.
	M. J. SCHAMPS	Professeur. Université de LILLE 1.

**A Sophie**

## REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au laboratoire de Spectroscopie Hertziennne de Lille, unité associée au C.N.R.S, dirigé par Monsieur le Professeur Macke qui me fait l'honneur de présider le jury. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.

J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur le Professeur Davies avec qui j'ai eu l'honneur de travailler à plusieurs reprises et qui a accepté de juger ce travail.

Mes plus vifs remerciements vont également à Monsieur Flaud, Directeur de Recherches au C.N.R.S, pour l'honneur qu'il me fait de juger ce travail ainsi qu'à Monsieur le Professeur Schamps qui a bien voulu se joindre au jury.

Je tiens à remercier très chaleureusement Jean-Luc Destombes, qui a dirigé ce travail, Claire Demuynck et Bernard Lemoine pour leur aide constante et les nombreux conseils et encouragements prodigués tout au long de mon séjour au laboratoire. Ce fut un réel plaisir pour moi que de travailler, dans la bonne humeur, au sein de leur équipe soudée et dynamique.

Que Marcel Bogey, Hervé Bolvin et Jean-François Henninot, avec qui j'ai partagé ces années de travail, trouvent ici l'expression de mon amical souvenir.

Je voudrais que trouvent également ici l'expression de mes remerciements :

- Monsieur Lapauw et l'ensemble du personnel de l'atelier d'électronique du laboratoire pour leur intervention experte lors de la mise au point du dispositif expérimental.

- Mademoiselle Deschamps Sandrine pour la tâche ingrate accomplie lors de la dactylographie de ce mémoire.

- L'ensemble du personnel technique et administratif du laboratoire et de l'UFR de Physique grâce auquel ce travail s'est accompli dans les meilleures conditions ainsi que tous ceux qui ont contribué à la réalisation matérielle de ce mémoire.

# SOMMAIRE

<b><u>INTRODUCTION</u></b>	p.1
<b><u>Chapitre I</u></b> <b><u>Le spectromètre à diodes laser</u></b>	p.3
<b><u>I Les diodes laser</u></b>	p.5
I-1 Principe de fonctionnement	p.5
I-2 Caractéristiques et performances des diodes laser	p.8
I-2-a Caractéristiques fréquence-température	p.9
I-2-b Accord en fréquence avec le courant de polarisation	p.10
I-2-c Performances des diodes laser.	p.11
<b><u>II Description de la source infrarouge monochromatique</u></b>	p.13
II-1 Le refroidissement des diodes laser	p.14
II-2 Le module de stabilisation en température	p.16
II-3 Le module de courant de polarisation	p.16
II-4 Dispositif optique	p.17
II-4-a Le miroir de sortie	p.17
II-4-b Le monochromateur à réseau	p.19
<b><u>III Calibration des spectres</u></b>	p.20
III-1 L'étalon de Pérot-Fabry	p.21
III-2 Principe de détection du signal	p.23
III-2-a Modulation et détection du spectre étudié	p.24
III-2-b Modulation et détection du spectre calibration et des franges du Pérot-Fabry	p.26

## **Chapitre II      Automatisation de l'expérience** p.27

### **I Le système à microprocesseur** p.30

### **II Mise au point des programmes informatiques** p.33

#### **II-1 Acquisition des signaux** p.33

#### **II-2 Somme des enregistrements en fréquence croissante et en fréquence décroissante.** p.35

#### **II-3 Détermination des fréquences inconnues** P.38

##### **II-3-a Calcul de l'adresse du centre des raies** p.40

##### **II-3-b Calcul de la fréquence inconnue** p.41

#### **II-4 Test de précision** p.45

## **Chapitre III      Etude du spectre infrarouge de CaH et CaD** p.47

### **I Hamiltonien effectif pour une molécule diatomique** p.51

#### **I-1 Approximation de Born Oppenheimer** p.51

#### **I-2 Niveaux de vibration** p.52

#### **I-3 Niveaux de rotation et structure fine** p.54

#### **I-4 Expression approchée des fréquences du spectre de rotation-vibration** P.55

### **II Dispositif expérimental** p.59

#### **II-1 La cellule à décharge** p.59

#### **II-2 Recherche des premières raies** p.59

#### **II-3 Le second monochromateur** p.62



# INTRODUCTION

Ces dernières années, l'astronomie dans le domaine infrarouge proche et lointain, a connu un essor considérable et ceci malgré les difficultés expérimentales importantes liées à l'opacité de l'atmosphère et à la sensibilité des télescopes.

La mise en oeuvre de télescopes infrarouges plus sensibles et possédant un bon pouvoir de résolution permet d'obtenir des résultats d'excellente qualité, approchant celle atteinte dans les autres régions du spectre électromagnétique. La mise en orbite prochaine du télescope ISO devrait contribuer à ce développement.

L'observation de nombreux spectres moléculaires dans le domaine infrarouge et notamment dans la fenêtre atmosphérique 7-13  $\mu\text{m}$  a permis d'apporter de précieuses informations sur des objets tels que les planètes, les comètes, les étoiles ou les nuages moléculaires.

Parallèlement, les techniques de spectroscopie infrarouge ont elles aussi progressé en sensibilité et en résolution. Les données spectroscopiques de laboratoire fournissent une aide importante aux astronomes pour l'identification (tant dans le domaine infrarouge que millimétrique) de nouvelles espèces, et il y a de la part des astronomes, une forte demande concernant les espèces instables (radicaux libres, ions moléculaires). Ces espèces jouent en effet un rôle fondamental dans les processus chimiques intervenant dans le milieu interstellaire et circumstellaire.

Ce travail est consacré à l'étude par spectroscopie infrarouge à diodes laser des hydrures métalliques CaH et CaD et du magnésium atomique .

Les principales caractéristiques du spectromètre ainsi que le principe de calibration en fréquence des spectres sont exposés dans le premier chapitre.

Un système d'acquisition et de traitement automatique des spectres a été mis en oeuvre et a permis d'accroître la précision des

mesures de fréquence. Le second chapitre décrit ce dispositif comprenant un système à microprocesseur couplé à un microordinateur, ainsi que les procédures informatiques d'acquisition des données et de détermination des fréquences.

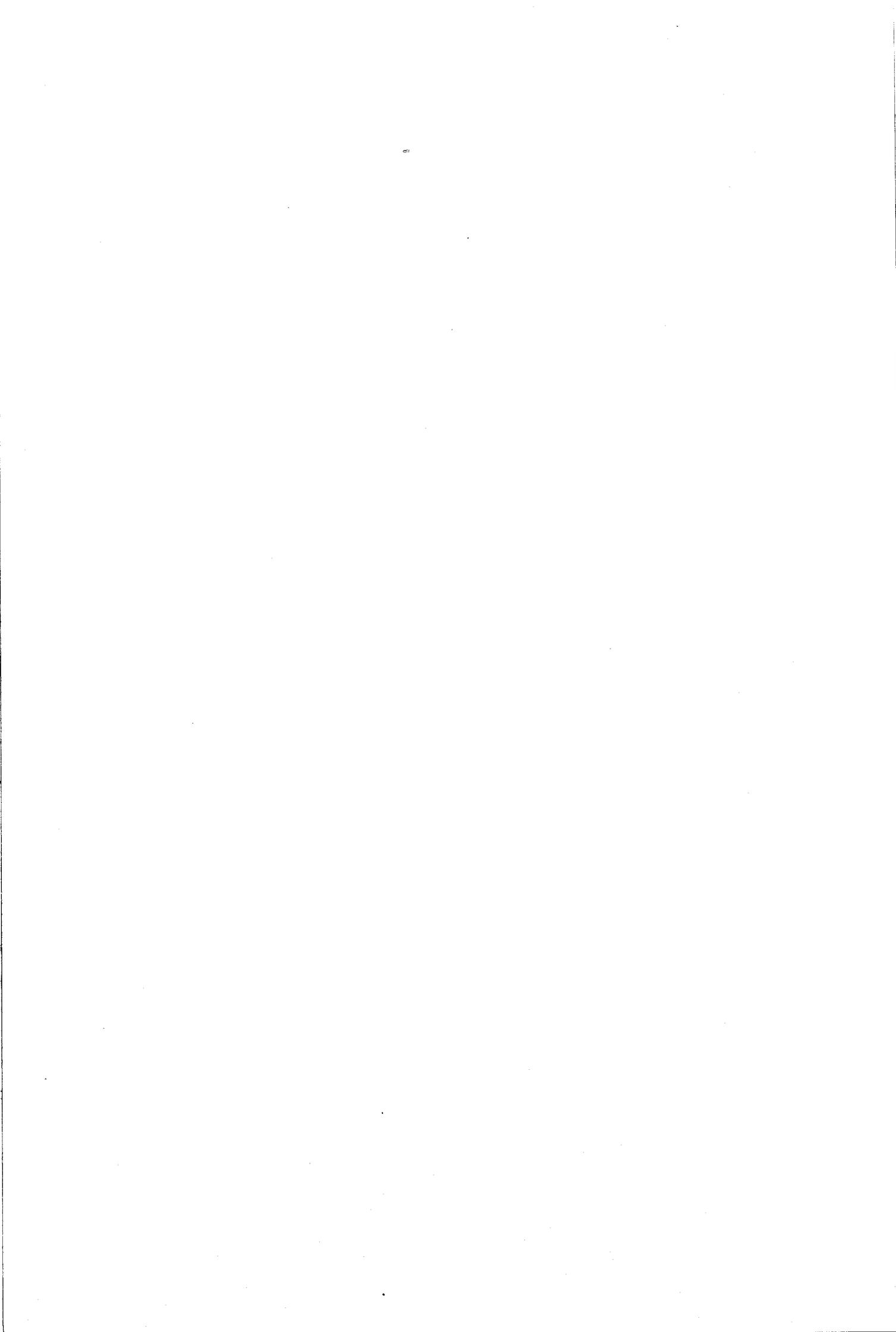
Le troisième chapitre présente l'étude des hydrures métalliques CaH et CaD. Leurs spectres de rotation-vibration ont été observés et interprétés. Un modèle, traitant simultanément les résultats concernant les deux isotopes permet de déterminer un jeu de constantes moléculaires indépendantes de la forme isotopique considérée, ainsi que des termes correctifs à l'approximation de Born-Oppenheimer.

Enfin des transitions infrarouges entre états de Rydberg du magnésium atomique ont été observées pour la première fois au laboratoire, et leurs fréquences mesurées avec précision. Les résultats sont rassemblés dans le dernier chapitre.

L'interprétation des spectres haute-résolution permet de résoudre pour la première fois la structure fine des niveaux 6F et 7F du magnésium.

## CHAPITRE I

# Le spectromètre à diodes laser



## I Les diodes laser

### *I-1 Principe de fonctionnement*

C'est en 1962 qu'ont été publiés les premiers travaux concernant des émissions laser dans des semi-conducteurs [62 HAL], [62 NAT]. Hall y décrit la conception d'une diode laser émettant à  $0,84 \mu\text{m}$  ( $11900 \text{ cm}^{-1}$ ) réalisée à partir d'une jonction p-n dans de l'arsénure de gallium. Par la suite, le développement de diodes laser à base de sels de plomb a permis de diversifier la gamme spectrale couverte par ces lasers. En 1963, Butler met au point une diode à base de tellure de plomb (PbTe) émettant à  $6,6 \mu\text{m}$  ( $1515 \text{ cm}^{-1}$ ) et fonctionnant pour des températures comprises entre 10 et 80 K. Puis en 1966, les premières diodes de composés ternaires de sels de plomb (PbSSe, PbSnTe) permettaient de couvrir une gamme spectrale plus importante, de  $3 \mu\text{m}$  ( $3333 \text{ cm}^{-1}$ ) à  $30 \mu\text{m}$  ( $333 \text{ cm}^{-1}$ ) [66 BUT]<sub>a</sub>. Ces dernières années, grâce à de nouveaux composés quaternaires tels que PbEuTeSe, les recherches sont axées sur une amélioration de la qualité spectrale de ces lasers mais aussi sur la possibilité d'utiliser ces diodes laser à des températures de fonctionnement plus facilement accessibles ( $T > 77 \text{ K}$ ) [83 PAR], [84 PAR].

Le principe de fonctionnement de tels lasers diffère totalement de celui des lasers à gaz. En effet, le milieu amplificateur est une jonction p-n où les niveaux d'énergie sont discrets.

Dans les diodes lasers, la jonction p-n est constituée de semi-conducteurs dits "dégénérés". Dans ce cas, le niveau de Fermi à l'équilibre est localisé dans la bande de conduction pour un matériau dopé de type n et dans la bande de valence pour un matériau dopé de type p (Fig I-1-a). Lorsqu'on applique, aux bornes de la jonction, une tension de polarisation dans le sens passant, la barrière de potentiel diminue et, pour des semi-conducteurs fortement dopés, c'est en grand nombre que les électrons peuvent quitter la bande de conduction du matériau du type n. Ces électrons se recombinent avec les trous de la bande de valence du matériau de type p en émettant

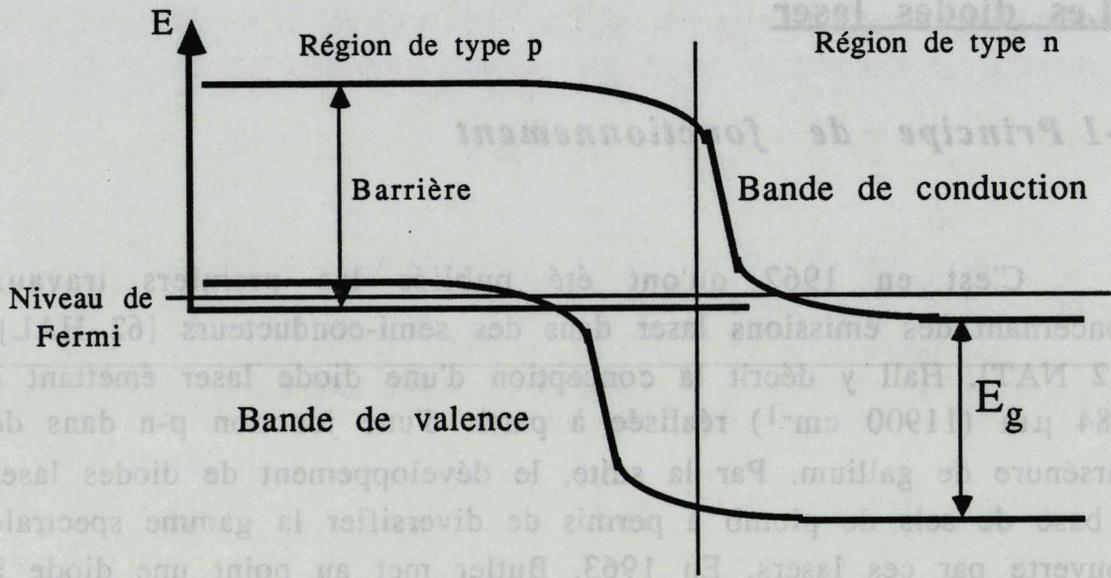


Figure I-1-a : Jonction p-n de semiconducteurs dégénérés à l'équilibre

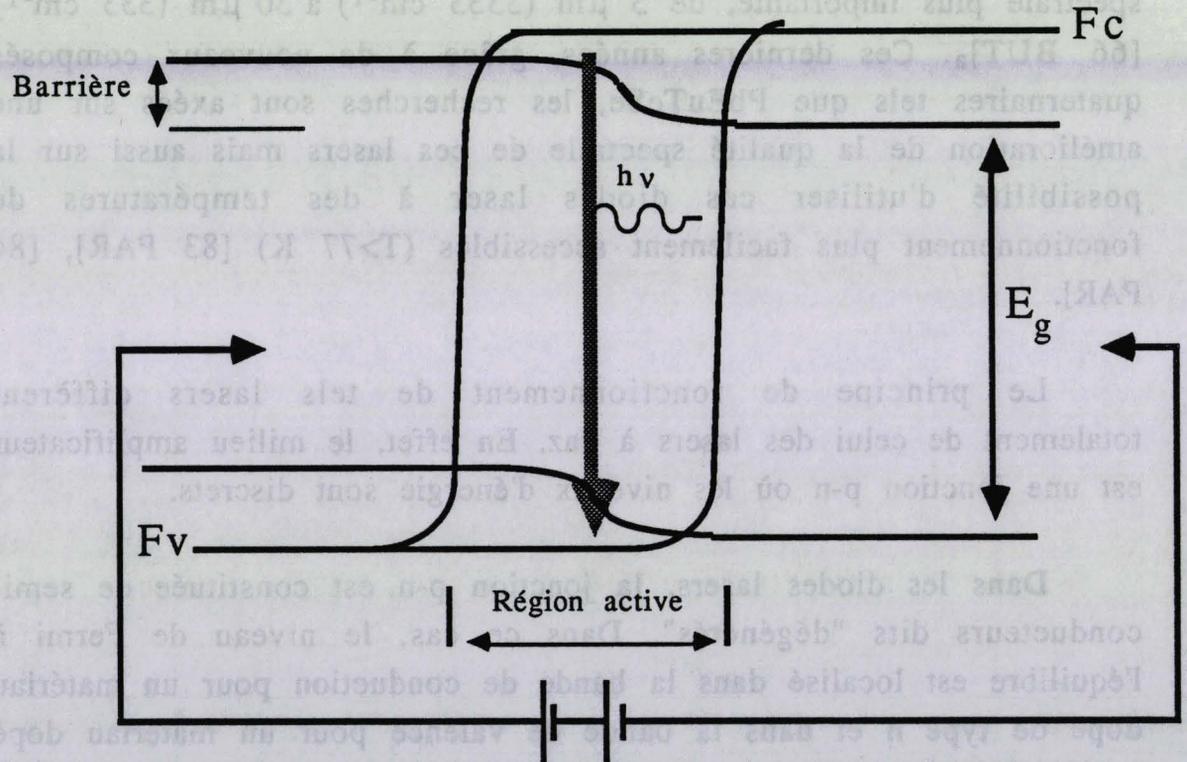


Figure I-1-b : Jonction p-n de semiconducteurs dégénérés polarisée positivement

des photons dont l'énergie est égale, en première approximation, à la différence d'énergie  $E_g$  entre la bande de valence et la bande de conduction (Fig I-1-b).

Le recombinaison de ces porteurs injectés crée le mécanisme de gain produisant l'effet laser.

L'émission laser est ensuite assurée en enfermant la rayonnement émis dans une cavité résonnante. En général, ce sont les faces même du cristal qui font office de résonateur Pérot-Fabry.

Les diodes laser sont taillées à partir des barreaux de fabrication du cristal par clivage suivant les axes privilégiés. Cela assure un état de surface particulièrement uniforme et supérieur au résultat par polissage mécanique. Les faces constituant cette cavité Pérot-Fabry reçoivent un traitement optique afin d'accroître le coefficient de réflexion sur l'une des faces et permettre sur l'autre face un couplage vers l'extérieur d'une partie de l'énergie contenue dans la jonction p-n.

Le rayonnement cohérent est alors en mesure d'être émis et ce, uniquement dans la zone active. Celle-ci étant de taille réduite (typiquement  $100 \mu\text{m} \times 30 \mu\text{m} \times 30 \mu\text{m}$ ), le faisceau émis est très divergent.(Fig I-2).

L'émission laser se présente sous forme de modes très étroits dont la séparation (environ  $2 \text{ cm}^{-1}$ ) est obtenue par la relation :

$$\Delta\nu = \frac{1}{2nL \left[ 1 + \frac{\nu}{n} \left( \frac{\delta n}{\delta \nu} \right) \right]}$$

$\nu$  : fréquence d'émission en  $\text{cm}^{-1}$

$n$  : indice de réfraction

$L$  : longueur de la cavité.

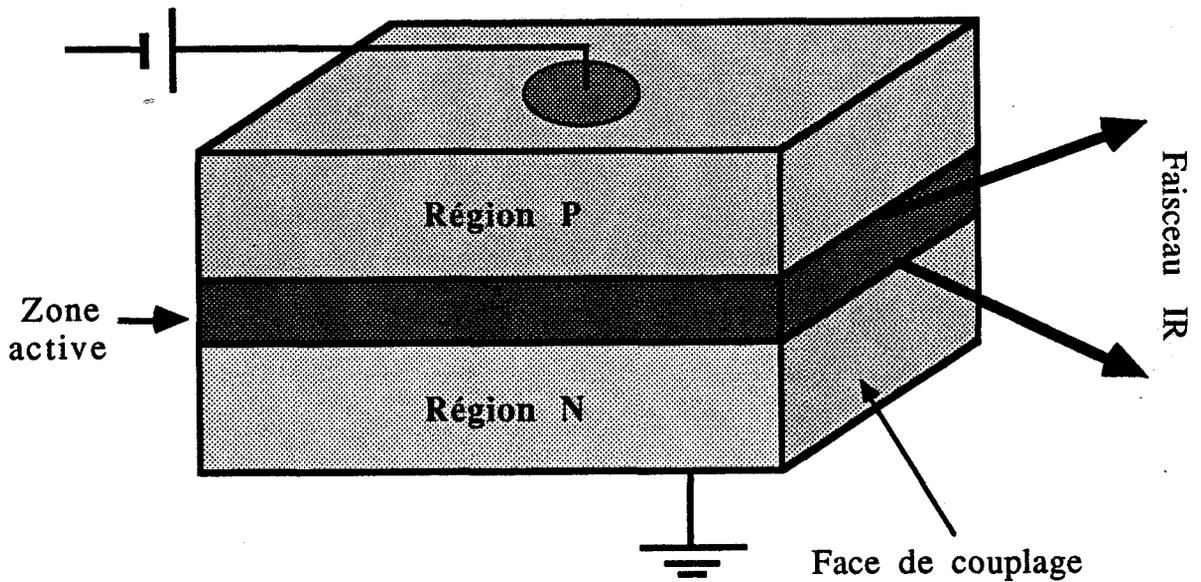


Figure I-2 : Cavité optique Pérot-Fabry d'une diode laser

## ***I-2 Caractéristiques et performances des diodes laser***

Nous avons vu que la fréquence des photons émis par la diode laser dépend de la différence d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction. Or cette différence d'énergie dépend de nombreux paramètres physiques et notamment de :

→ la composition du matériau constituant la jonction p-n.

Dans le cas d'un alliage ternaire de plomb, on peut montrer [66 SMI] que la fréquence centrale d'émission varie linéairement avec le facteur  $x$  de sa composition, définie par :  $Pb_{1-x} Sn_x Te$  ou  $Pb_{1-x} Sn_x S$ .

→ le champ magnétique dans lequel baigne la diode laser. [66 BUT]<sub>b</sub>

→ la pression à laquelle est soumise la diode laser. [65 BES]

→ la température de fonctionnement de la diode.

→ le courant de polarisation traversant la jonction p-n.

Nous allons revenir plus en détail sur ces deux derniers paramètres qui sont facilement contrôlables et qui vont permettre, pour une diode de composition donnée, de faire varier continûment

la fréquence d'émission et d'obtenir ainsi une source infrarouge monochromatique accordable sur une grande plage spectrale.

### I-2-a Caractéristiques fréquence-température

Les figures I-3 illustre la dépendance de la fréquence d'émission de deux diodes PbSnTe du laboratoire. Nous possédons actuellement 9 diodes laser (7 acquises à la Société Spectra-Physics et 2 de la Société Mütek) couvrant la gamme spectrale 750-1450  $\text{cm}^{-1}$ . Les diodes laser émettant dans l'infrarouge fonctionnent à des températures comprises entre 10 K et 80 K. En général, l'accord en fréquence est de l'ordre d'une centaine de  $\text{cm}^{-1}$  (200  $\text{cm}^{-1}$  dans le meilleur des cas). Les facteurs de conversion fréquence-température peuvent varier de 1 K à 4 K par  $\text{cm}^{-1}$ . Le choix de la température de fonctionnement permet d'accorder grossièrement (à quelques  $\text{cm}^{-1}$  près) la fréquence d'émission de la diode.

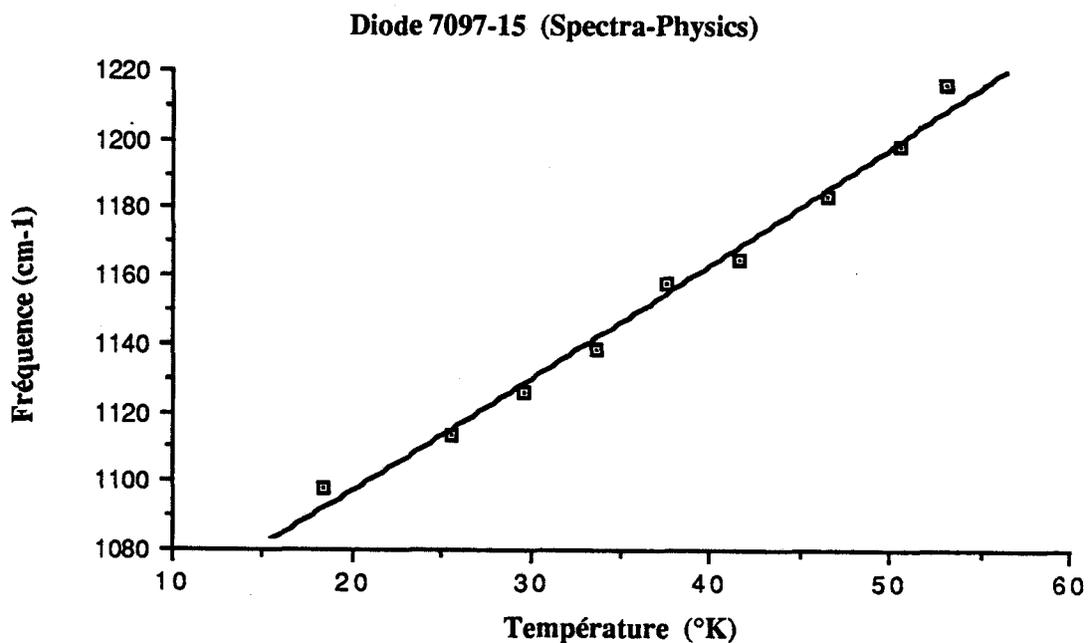


Figure I-3 : Caractéristique fréquence-température

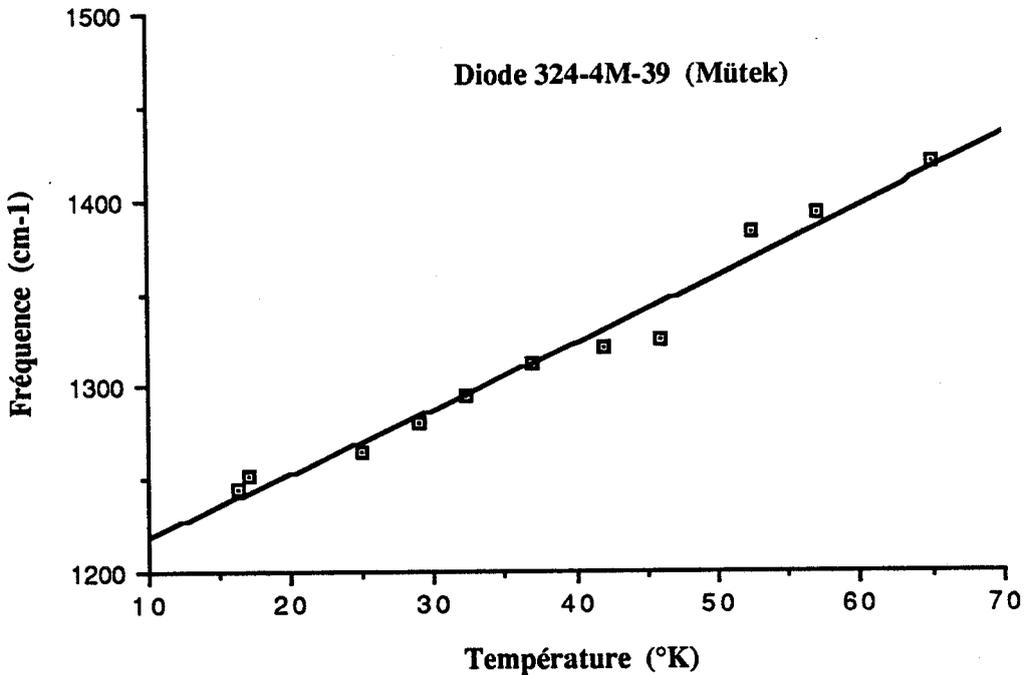


Figure I-3 : Caractéristique fréquence-température

I-2-b Accord plus fin avec le courant de polarisation :

C'est le paramètre d'accord le plus utilisé, il est facilement contrôlable et offre toutes les possibilités de modulation rapide afin de balayer en fréquence la diode. La figure I-4 présente pour une diode typique l'allure de l'émission laser en fonction de l'intensité du courant de polarisation.

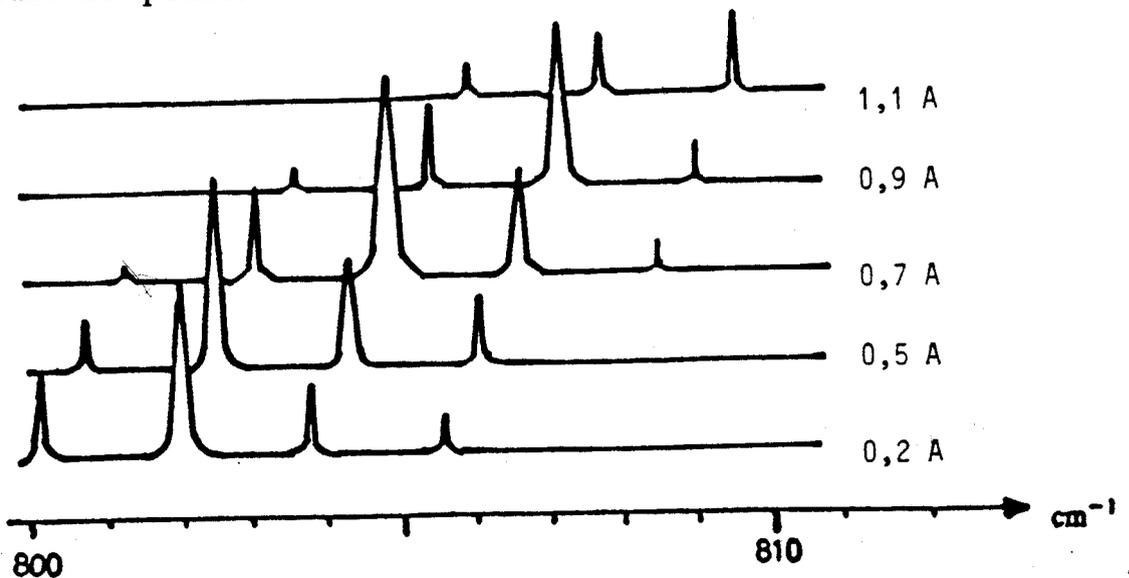


Figure I-4 : Modes d'émission d'une diode laser

Pour une température de fonctionnement fixée, la variation de l'intensité du courant de polarisation permet de balayer continûment (sur environ  $1 \text{ cm}^{-1}$ ) et avec précision plusieurs modes d'émission de la diode avec un taux de variation compris entre  $6.10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  (18 MHz) et  $2.10^{-3} \text{ cm}^{-1}$  (60 MHz) par milliampère selon la diode considérée.

La figure I-4 indique que pour un même courant de polarisation, la diode peut émettre sur différents modes. Ceux-ci étant séparés de plusieurs  $\text{cm}^{-1}$ , il faudra donc filtrer, au moyen d'un monochromateur, l'émission laser afin d'obtenir une source infrarouge monochromatique.

En pratique, il est rare que la situation présentée à la figure I-4 soit réalisée. En effet, certains modes sont très proches ou se chevauchent parfois, rendant impossible leur séparation par le monochromateur. Cette situation entraîne alors des "cassures de mode" provenant d'une oscillation de l'émission entre les deux modes en compétition [84 CAS]. Dans ces conditions, seule une fraction du mode pourra être balayée continûment avec le courant de polarisation, l'émission laser s'interrompt brusquement au delà d'une certaine valeur du courant.

### I-2-c Performances des diodes laser

Nous décrivons ici les caractéristiques essentielles des diodes laser et précisons sommairement leurs nombreuses applications dans les différents domaines scientifiques et industriels.

#### \* Couverture spectrale

Les diodes laser permettent de couvrir un important domaine spectral dans l'infrarouge allant de  $3$  à  $30 \mu\text{m}$  ( $3333 \text{ cm}^{-1}$  à  $33 \text{ cm}^{-1}$ ). Pour une diode de composition donnée, le contrôle de la température de fonctionnement autorise l'accord en fréquence par sauts discontinus (correspondant aux modes de la diode) sur une plage pouvant atteindre plus d'une centaine de  $\text{cm}^{-1}$ . Chaque mode

(d'environ  $1 \text{ cm}^{-1}$ ) est balayé continûment en faisant varier l'intensité du courant de polarisation.

#### \* Haute résolution

Une des caractéristiques importante des diodes laser est la grande finesse de leur émission. Hinkly et col [69 HIN] ont analysé la forme et la largeur de l'émission d'une diode laser émettant à  $10,6 \mu\text{m}$  par hétérodynage avec un laser  $\text{CO}_2$ . La diode laser était montée dans un cryostat maintenu à la température de l'hélium liquide (4,2 K). Leurs travaux montrent que l'émission laser, de profil lorentzien, présente une largeur totale à mi-hauteur de 54 kHz.

Malheureusement, le profil s'élargit considérablement lorsque la diode laser est montée dans un système réfrigérant commercial permettant d'obtenir des températures variables entre 12 K et 80 K.

Alors que le constructeur annonce une résolution de l'ordre de 3 MHz, de nombreuses mesures donnent des largeurs d'émission comprises entre 5 MHz [77 JEN] et 500 MHz [82 REI] selon les diodes utilisées. Ces deux valeurs constituent des extrêmes et montrent la grande sensibilité des diodes laser aux fluctuations de température et aux chocs mécaniques intervenant dans le système de refroidissement.

En ce qui concerne les diodes laser en notre possession, il est difficile d'estimer la résolution atteinte. Nous avons cependant constaté qu'elle est toujours limitée par la largeur Doppler des raies infrarouges des molécules légères étudiées au laboratoire.

#### \* Sensibilité

Les diodes laser émettent une puissance infrarouge relativement élevée qui peut atteindre quelques milliwatts, soit une puissance variant entre 0,01 et 1 milliwatt par mode. Cette puissance confère aux spectromètres utilisant des diodes laser une très bonne sensibilité autorisant par exemple la détection de traces de gaz polluants dans l'air avec une sensibilité meilleure que le ppb ( $10^{-9}$ )

[78 REI] au moyen de cellules multipassages offrant des largeurs d'absorption de plusieurs centaines de mètres.

Grâce à l'ensemble de ces caractéristiques avantageuses, les diodes laser ont connu un essor considérable ces dix dernières années.

Elles ont contribué au développement de la spectroscopie infrarouge à haute résolution où de nombreuses espèces stables et instables ont pu être étudiées (voir par exemple la revue d'articles diffusée par la société Spectra-Physics [88 SPE]).

Nous pouvons citer brièvement parmi les multiples applications

- contrôle de gaz polluant l'atmosphère [84 WEB].
- détection d'isotopes rares [81 LAB].
- détections de radicaux [85 HIR] et d'ions moléculaires [84 GUD], [85 DAV].
- étude cinétique de radicaux [85 KAN] créés par photolyse avec un laser à eximère.

## II Description de la source infrarouge monochromatique

Nous consacrerons cette partie à la description de l'ensemble du spectromètre LS3, de la Société Spectra-Physics, acquis par le laboratoire en 1987.

Le fonctionnement des diodes laser nécessite un appareillage sophistiqué capable de les refroidir continûment à des températures très basses (entre 10 K et 80 K). Pour cela un système réfrigérant maintient un doigt froid, où sont montées les diodes laser, à une température d'environ 10 K. Afin d'accorder la fréquence d'émission de la diode, un module électrique alimente un ensemble de résistances chauffantes portant le doigt froid à des températures comprises entre 10 K et 80 K.

Un deuxième module délivre un courant de polarisation aux bornes de la jonction p-n de la diode laser. La variation de ce courant permettra de balayer continûment les modes de la diode.

Enfin, nous décrirons le dispositif optique du spectromètre et notamment le monochromateur à réseau permettant de sélectionner un mode d'émission de la diode laser.

### **II-1 Le refroidissement de la diode laser**

Le système de refroidissement est composé de deux parties : d'un côté un compresseur, de l'autre une tête froide contenant un système de détente à deux étages et un doigt froid qui peut recevoir quatre diodes laser. Les connexions entre les deux parties sont réalisées par des câbles creux d'environ un millimètre de diamètre interne. L'élément réfrigérant utilisé est de l'hélium pur. Une très bonne pureté de l'hélium est requise pour éviter le piégeage d'autres gaz ( $H_2O$  par exemple) sous forme de glace qui générerait le mouvement du piston assurant la détente de l'hélium.

L'hélium, une fois comprimé à une pression de 17,5 bars est détendu à l'intérieur de la tête froide. L'abaissement en température du gaz est atteint par double détente de Joule à l'aide d'un piston à étages. Une première détente permet de faire passer l'hélium de la température ambiante à une température de 80 K. Une deuxième détente permet d'atteindre 10 K, qui est la température minimale que l'on puisse obtenir au niveau du doigt froid dans les conditions optimales de refroidissement (pression dans la tête froide suffisamment basse, courant d'alimentation nul et bonne pureté de l'hélium).

La figure I-5 présente une coupe schématique de la tête froide et plus particulièrement de l'environnement du doigt froid.

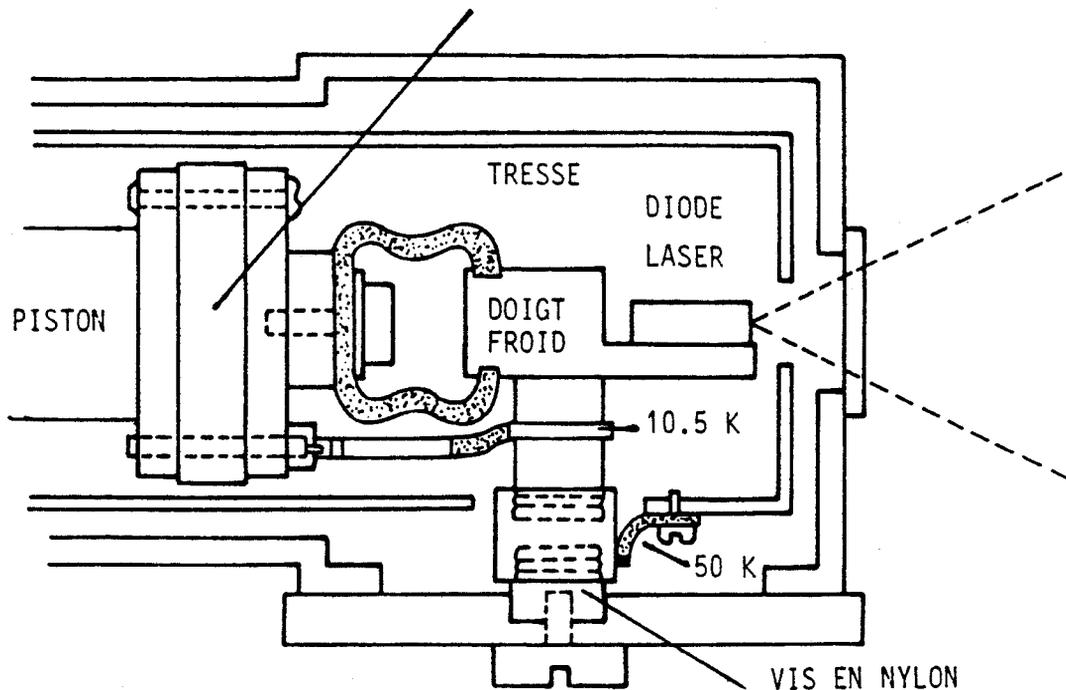


Figure I-5 : Coupe schématisique de la tête froide

Un assemblage de feuilles constituées d'un alliage indium-plomb est inséré à l'extrémité de la chambre où à lieu la seconde détente. Cet assemblage amortit les fluctuations thermiques au niveau de l'extrémité froide à 10 K où sont fixées deux tresses en cuivre assurant le contact thermique entre le doigt froid et le système réfrigérant.

Contrairement aux versions précédentes où il était supporté en trois points, le doigt froid est à présent rigidement fixé, au moyen d'une seule vis, sur le socle métallique supportant l'ensemble de la tête froide.

Malgré toutes les précautions mises en oeuvre quant à l'isolement mécanique du doigt froid du reste du système réfrigérant, la diode laser est encore très sensible aux vibrations provoquées par le mouvement du piston dans la tête froide. Ces vibrations semblent modifier légèrement la pression à laquelle est soumise la diode et provoquent un élargissement du profil de l'émission laser à chaque cycle du piston.

L'analyse spectrale du bruit d'une diode laser typique a été menée au laboratoire. On note la présence d'une importante composante à environ 3 Hz et de quelques unes de ses harmoniques. Cette composante à 3 Hz correspond à la fréquence des chocs mécaniques du piston dans la tête froide. G.Mélandrone et col [85 MEL] ont analysé ce phénomène en détail et ont montré que pour un cycle total du piston d'une durée de 360 ms, seules 70 ms sont très bruyantes (environ 40 ms au début de la phase d'expansion et 30 ms au début de la phase de compression).

Sur un spectre à plus basse résolution, on remarque que la majeure partie du bruit est un bruit basse fréquence inférieur à quelques kilohertz.

## ***II-2 Le module de stabilisation en température :***

La température de fonctionnement d'une diode laser est généralement comprise entre 10 K et 80 K. Cette température est obtenue, au niveau du doigt froid par réchauffement de la masse continuellement refroidie par la double détente. Le module alimente en courant une résistance chauffante dans le doigt froid et stabilise la température choisie par l'opérateur grâce à une boucle d'asservissement.

La stabilité en température, donnée par le constructeur, est de l'ordre du millikelvin par heure ce qui correspond à une dérive inférieure à 30 MHz par heure pour une diode typique.

## ***II-3 Le module d'alimentation en courant***

Ce module rassemble toutes les commandes du courant de polarisation de la diode laser ainsi que les différentes fonctions de balayage et de modulation. L'intensité du courant de polarisation peut varier de 0 à 2A et peut être balayée automatiquement avec une vitesse variant de  $10^{-5}$  à  $10^3$  Hz et une amplitude réglable de 0 à

200 mA. Grâce à un générateur externe, nous pouvons moduler le courant de polarisation à une fréquence pouvant atteindre 10 kHz.

En résumé, l'ensemble de ces deux modules permet à l'opérateur de choisir et de balayer à sa convenance une zone spectrale couverte par la diode laser. En premier lieu, le choix de la température amène le point de fonctionnement de la diode autour d'une fréquence que l'on peut connaître à quelques  $\text{cm}^{-1}$  près. Puis en faisant varier (manuellement ou automatiquement) le courant de polarisation, on peut balayer en fréquence la zone spectrale désirée autour du point de fonctionnement choisi.

## *II-4 Dispositif optique*

L'ensemble du dispositif optique du spectromètre (Fig I-6) permet de recueillir le faisceau infrarouge émis par la diode et de le séparer en deux faisceaux monochromatiques.

La fenêtre de sortie de la tête froide est en thallium bromoiodure (non commercial : KRS 5) de très large bande passante : 0,6 - 30  $\mu\text{m}$  (16600-330  $\text{cm}^{-1}$ ).

### II-4-a Le miroir de sortie

La diode laser, dont la jonction p-n est de petite taille, émet un faisceau fortement divergent. Un miroir parabolique hors d'axe rend ce faisceau sensiblement parallèle. Ce miroir est monté sur une platine micrométrique à trois degrés de liberté. L'ensemble, platine et miroir, peut prendre quatre positions différentes afin de sélectionner le faisceau émis par l'une des quatre diodes laser montées dans la tête froide.

Il convient de régler avec soin la position du miroir à l'aide trois vis micrométriques afin de bien focaliser le faisceau infrarouge au centre de la fente d'entrée du monochromateur. Sinon les vibrations de la tache focale près du bord de la fente, dues au mouvement du piston, provoquent un important bruit d'amplitude.

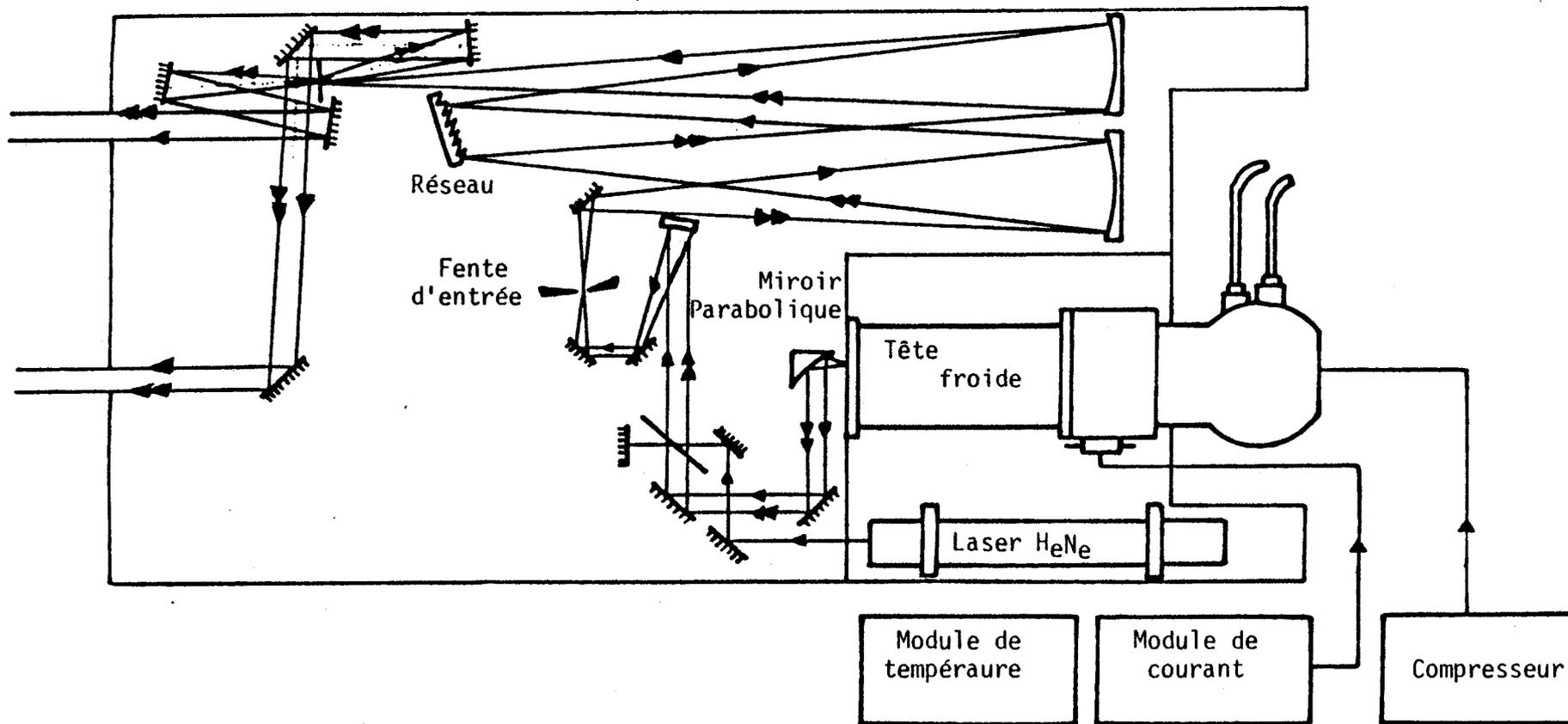


FIG I-6 Dispositif Optique de la source infrarouge

## II-4-b Le monochromateur à réseau

Le faisceau est ensuite focalisé sur la fente d'entrée du monochromateur. La largeur de la fente est réglable entre 0 et 1 mm et le plan de la fente n'est pas perpendiculaire à l'axe du faisceau afin d'éviter toute réflexion parasite vers la diode laser.

Devant cette fente, se trouve un chopper mécanique hachant le faisceau à une fréquence de 400 Hz et permettant de visualiser à l'oscilloscope le contour du mode d'émission de la diode laser.

Le monochromateur est construit selon le montage Cerny-Turner à deux miroirs concaves de focale 650 mm. Le réseau, de surface utile 52 mm x 52 mm, est taillé par la longueur d'onde de miroitement de 10  $\mu\text{m}$  et comprend 90 traits par mm.

Il est possible de connaître la fréquence infrarouge transmise à environ 1  $\text{cm}^{-1}$  près, cette valeur étant la largeur de la bande passante du monochromateur.

A la sortie du monochromateur, le faisceau est focalisé sur un trou en forme de cône pour éviter les réflexions vers la diode.

Ensuite, une séparatrice et un ensemble de miroirs plans divisent le faisceau en deux voies. L'un des faisceaux traverse un interféromètre de Pérot-Fabry, l'autre faisceau traversant une cellule contenant un gaz de calibration et une cellule d'absorption où sont créées les espèces étudiées.

Enfin, une séparatrice et deux miroirs amovibles permettent d'envoyer dans le spectromètre un faisceau laser hélium-néon colinéaire au faisceau infrarouge afin de faciliter les alignements optiques.

### III Calibration des spectres

Nous présentons dans cette partie l'utilisation du spectromètre à diodes laser pour l'étude à haute résolution du spectre infrarouge d'espèces instables. Les diodes laser sont bien adaptées pour une telle étude grâce à leur bonne résolution et leur accordabilité en fréquence sur une très grande plage spectrale.

La détermination de la fréquence des raies infrarouges observées nécessite donc de calibrer avec précision la fréquence d'émission de la diode laser.

Une méthode [70 HIN], [79 HIL], [80 BAN] consiste à réaliser un battement entre la diode laser et un laser à gaz carbonique dont la fréquence des raies d'émission est parfaitement connue. Cette technique bien que permettant des mesures de fréquence très précises (environ  $10^{-4}$   $\text{cm}^{-1}$ ) est lourde en mettre en oeuvre. De plus, l'étalonnage ne couvre qu'une faible bande spectrale (900-1100  $\text{cm}^{-1}$ ), bande dans laquelle se trouve l'ensemble des raies d'émission du laser à gaz carbonique.

D'autres auteurs [79 RED], [80 JEN] proposent d'enregistrer en parallèle avec le spectre étudié, les franges d'interférence issues d'un interféromètre de Pérot-Fabry.

Dans ce type de montage, que nous avons adopté, une séparatrice divise en deux le faisceau infrarouge issu du monochromateur. Une partie du faisceau traverse l'interféromètre alors que le reste du faisceau est dirigé vers une cellule d'absorption contenant l'espèce à étudier et une cellule de calibration. Lors du balayage en fréquence de la diode laser, l'interféromètre crée un spectre de franges d'interférence dont l'interfrange (ou intervalle spectral libre) peut être déterminé avec précision.

Cet ensemble de repères discrets va assurer la calibration relative en fréquence du spectre balayé. La calibration absolue sera

assurée par l'enregistrement des raies d'absorption d'une molécule dont le spectre infrarouge est bien connu, la fréquence des raies ayant été généralement mesurée avec précision par spectroscopie à Transformée de Fourier.

Après avoir décrit l'étalon de Pérot-Fabry, nous exposerons les techniques de modulation et de détection du signal permettant d'enregistrer en parallèle avec le spectre étudié, le spectre de franges de l'étalon et celui d'une molécule connue.

### III-1 L'étalon de Pérot-Fabry

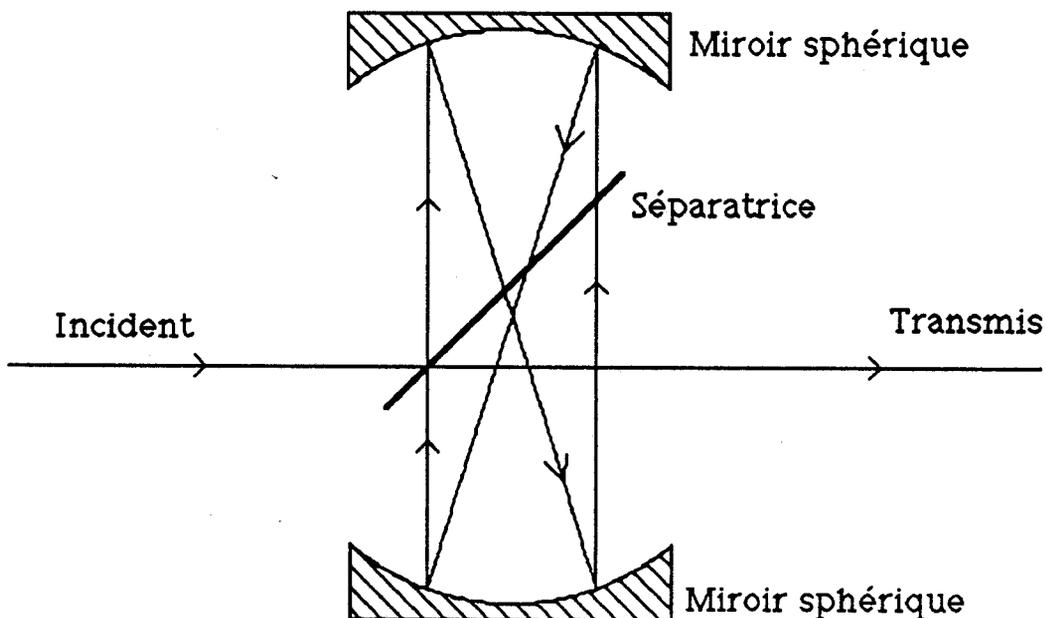


Figure I-7 : Principe de l'interféromètre de Pérot-Fabry confocal

L'étalon utilisé au laboratoire est un interféromètre de Pérot-Fabry confocal très stable. Ce nouveau type d'interféromètre a été introduit par Connes [58 CON] et utilisé avec un spectromètre à diodes laser par Jennings [84 JEN] afin de palier le manque de stabilité des interféromètres de Pérot-Fabry en germanium [86 HIL]

(trop grande variation avec la température de l'indice de réfraction notamment).

La configuration optique de l'étalon de Pérot-Fabry confocal (Fig.I-7) autorise l'utilisation d'une cavité de grande longueur et permet un alignement commode de l'étalon dans le faisceau infrarouge.

Les deux miroirs confocaux, distants d'environ 25 cm, sont montés sur des barres d'invar. Une séparatrice en KBr placée à 45° par rapport à l'axe optique de la cavité assure le couplage entre le faisceau infrarouge et la cavité résonnante. Le bromure de potassium a été choisi pour sa large bande passante (500-2000  $\text{cm}^{-1}$ ) et son coefficient de transmission proche de 0,9. Reich et col [86 REI] ont montré que cette valeur permettait d'obtenir le maximum de contraste pour les franges d'interférence.

L'ensemble des composants optiques se trouve dans une enceinte étanche sous atmosphère d'azote à une pression d'une atmosphère. Les fenêtres d'entrée et de sortie sont réalisées en KBr, matériau très hygroscopique. Elles sont donc chauffées en permanence à une température supérieure à la température ambiante pour éviter leur détérioration.

Le soin apporté à la conception de la cavité résonnante lui confère une très grande stabilité mécanique assurant un interfrange très stable dans le temps. Reich et col ont mesuré, en observant les franges d'interférence d'un laser hélium-néon stabilisé, des variations  $\frac{\Delta \ell}{\ell}$  de la longueur de la cavité résonnante de l'ordre de  $10^{-6}$  heure<sup>-1</sup>.

On mesure l'interfrange en comptant le nombre de franges comprises entre des raies de calibration ( $\text{CO}_2$  dans notre cas) suffisamment éloignées entre-elles (plus d'un  $\text{cm}^{-1}$ ) afin d'améliorer la précision. Cette mesure donne une valeur de  $0.0095607 \pm 0,0000001 \text{ cm}^{-1}$ .

### III-2 Principe de détection du signal:

Rappelons que nous disposons de deux faisceaux infrarouges, l'un traverse l'étalon de Pérot-Fabry, l'autre traverse à la fois une cellule de calibration contenant un gaz de référence et une cellule d'absorption proprement dite où sont produites les espèces étudiées.

Chaque faisceau est ensuite focalisé grâce à une lentille en ZnSe de focale 25 cm sur un détecteur infrarouge de la Société Anonyme de Télécommunications. La surface sensible du détecteur, en HgCdTe, de taille 250  $\mu\text{m}$  x 250  $\mu\text{m}$ , est montée sous vide dans un cryostat refroidi à la température de l'azote liquide. La fenêtre d'entrée est en germanium traité anti-reflet, de bande passante 2,5 - 14  $\mu\text{m}$ . La réponse spectrale du détecteur est donnée à la figure I-8.

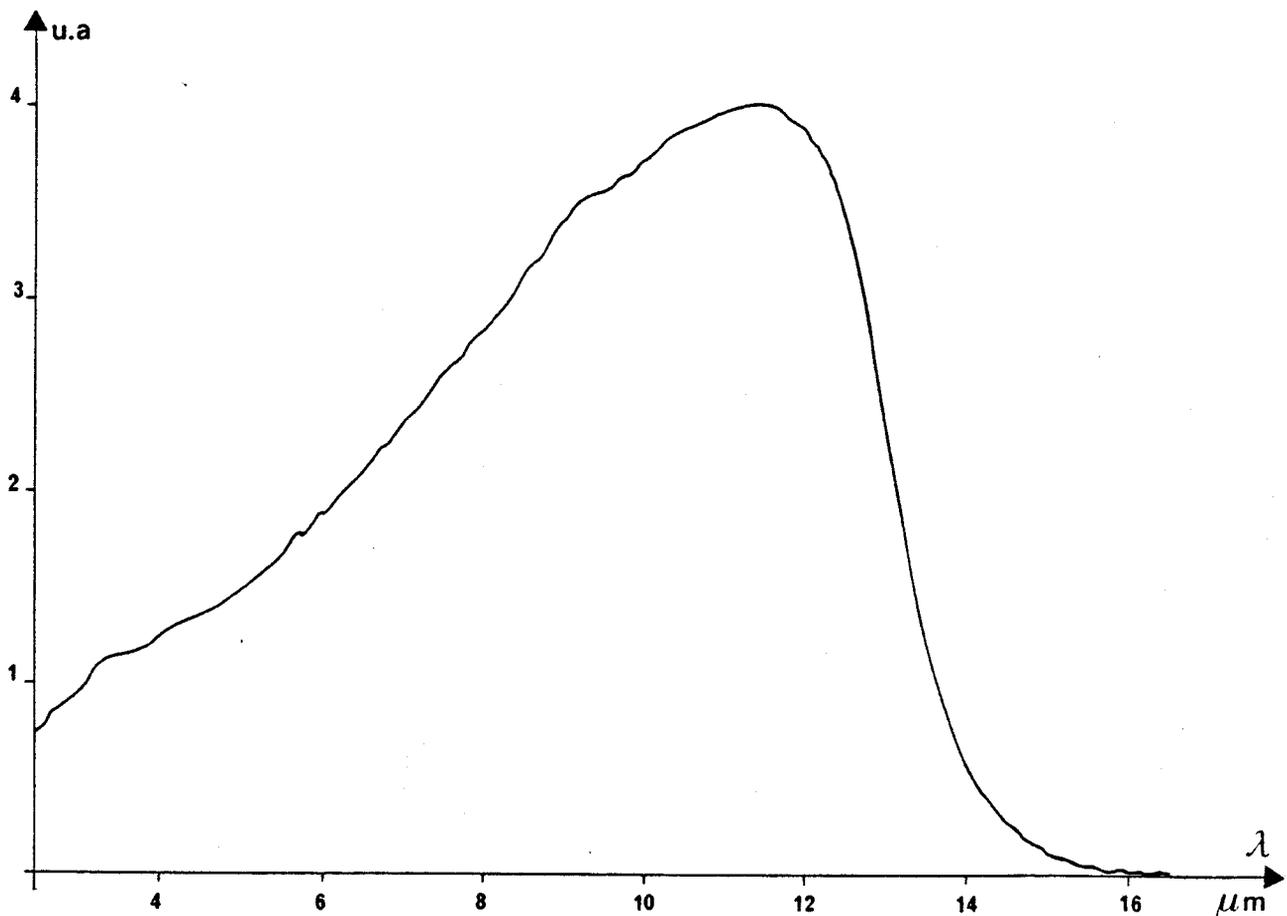


Figure I-8 : Réponse spectrale du détecteur

Pour déterminer la fréquence des raies inconnues, nous devons disposer à la sortie de la chaîne de détection de trois signaux indépendants que nous appellerons dans la suite : spectre des franges de l'étalon, spectre de calibration et spectre étudié. La fréquence des raies étudiées sera alors déterminée à partir du spectre de calibration par interpolation au moyen des franges de l'étalon de Pérot-Fabry.

Il est généralement intéressant de moduler le signal d'absorption observé afin d'augmenter la sensibilité de la détection.

Moduler à une fréquence  $f$  un signal revient à transposer son spectre autour de cette fréquence. Si  $f$  est assez élevée (quelques kHz), le spectre sera alors centré autour d'une fréquence où le bruit de la diode laser est faible. Nous avons vu en effet que le spectre de bruit de la diode laser présentait d'importantes composantes en basse fréquence (dues aux vibrations du piston dans la tête froide à une fréquence de 3 Hz), mais était plus calme au delà de quelques kilohertz.

Grâce à l'amplification à détection synchrone, seul le signal utile autour de  $f$  sera amplifié, améliorant ainsi le rapport signal sur bruit.

Dans notre cas, il sera nécessaire de moduler différemment les raies de calibration et les raies étudiées pour séparer au niveau de la chaîne de détection les deux signaux issus du même détecteur.

### III-2-a Modulation et détection des raies étudiées

Les espèces étudiées dans ce travail sont instables, de durée de vie variable de quelques  $10^{-1}$  à  $10^{-5}$  s. Les plus réactives d'entre-elles sont créées au sein d'une décharge électrique. En modulant par tout ou rien cette décharge à une fréquence  $f_d$ , qui dépend de la durée de vie de la molécule étudiée, nous modulons la concentration moléculaire de cette espèce. Le signal délivré par le détecteur

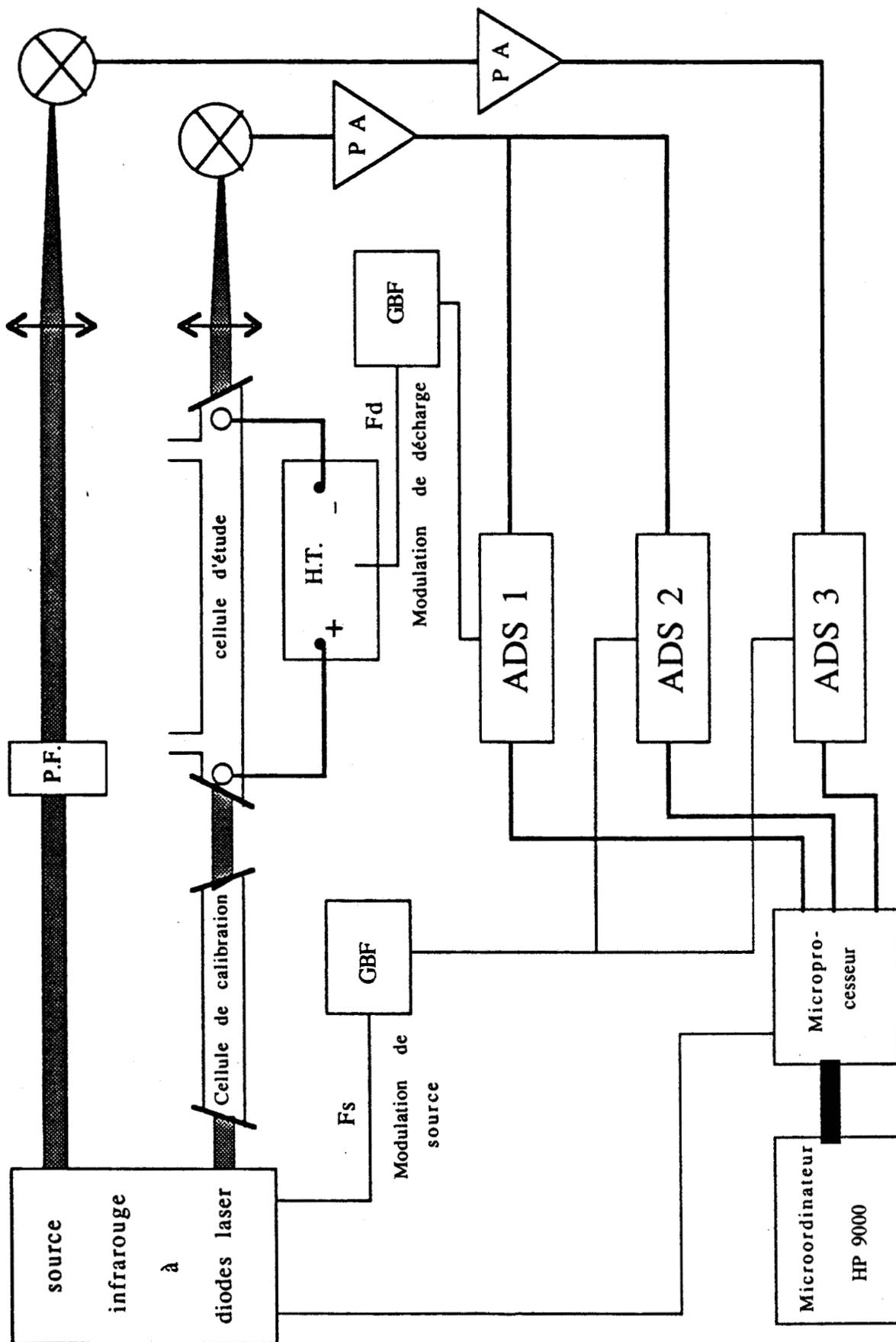


Figure I-9 : Synoptique du spectromètre

infrarouge, préamplifié est envoyé dans un amplificateur à détection synchrone ADS 1 sur la (Fig-I-9) accordé à la fréquence  $f_d$ .

Cette technique de modulation permet de s'affranchir d'éventuelles dérives de ligne de base. Ces dérives peuvent être provoquées par une lente évolution du régime de la décharge (changement de la pression dans la cellule ou du courant de décharge) modifiant légèrement la puissance infrarouge reçue par le détecteur.

Sont aussi éliminées, les franges d'interférence parasites dues aux ondes stationnaires s'installant entre la fente d'entrée du monochromateur et la face de sortie de la diode laser.

Enfin la détection est sélective. Les raies d'espèces stables qui sont soit créées, soit détruites dans la décharge peuvent être minimisées grâce au réglage adéquat la phase de l'amplificateur à détection synchrone.

#### II-2-b Modulation et détection du spectre de franges et du spectre de calibration

Le courant de polarisation de la diode laser et par conséquent sa fréquence d'émission est modulé à une fréquence  $f=5$  kHz. Deux amplificateurs à détection synchrone (ADS 2 et ADS 3), accordés à la fréquence  $2f=10$  kHz, détectent l'harmonique deux des signaux modulés provenant des deux détecteurs. Les signaux obtenus se présentent donc sous la forme de la dérivée seconde du spectre de calibration et du spectre de franges.

Grâce à l'utilisation des modulations différentes (de source et de décharge), nous pouvons placer sur la même voie optique la cellule de calibration et la cellule d'étude, ce qui facilite les différents alignements optiques. A la sortie des trois amplificateurs à détection synchrone, les signaux sont enregistrés sur une table graphique ou transférés, au moyen d'un microprocesseur, vers un microordinateur qui effectuera le dépouillement automatique de l'ensemble des spectres.

## CHAPITRE II

### AUTOMATISATION DE LA MANIPULATION



L'un des soucis majeur en spectroscopie est la mesure avec la meilleure précision possible de la fréquence des raies observées.

Dans le laboratoire, ces fréquences étaient déterminées à partir d'enregistrements graphiques selon la méthode d'interpolation exposée dans le chapitre précédent. Le dépouillement manuel de tels enregistrements est très délicat. Il est en effet difficile de rechercher avec précision le centre d'une raie, surtout si le rapport signal sur bruit est mauvais. De plus, il est quasiment impossible de tenir compte de la non linéarité du balayage en fréquence en fonction du courant de polarisation. La précision des mesures de fréquence est alors de l'ordre de  $10^{-3}$   $\text{cm}^{-1}$ .

"De nombreux dispositifs d'acquisition et de dépouillement automatique des spectres infrarouges ont déjà été décrits [83 DAV], [86 GLE], [87 VAL], [90 NIC]. Ces dispositifs apportent au spectromètre à diodes laser, outre un gain en précision de mesure de fréquence, un gain en sensibilité et en rapidité d'exécution."

Au laboratoire, l'installation d'un système à microprocesseur couplé à un ordinateur HP 9000 permet maintenant d'atteindre une précision de mesure de l'ordre de  $10^{-4}$   $\text{cm}^{-1}$ .

Dans ce système, le microprocesseur pilote la fréquence de la diode laser et échantillonne les signaux provenant des trois voies (que nous continuons d'appeler spectre étudié, spectre de calibration et spectre de franges) grâce à un convertisseur analogique-numérique. Les données numériques sont ensuite transférées à l'ordinateur qui dépouille automatiquement les spectres.

Dans ce chapitre, les différentes fonctions du microprocesseur ainsi que les nombreuses possibilités de balayage en fréquence offertes par le dispositif seront présentées.

Puis on décrira l'ensemble des programmes de dépouillement automatique et en particulier la technique de traitement des enregistrements des trois voies en fréquences croissante et

décroissante pour tenir compte de la non linéarité du balayage en fréquence en fonction du courant.

Enfin quelques tests seront présentés afin d'estimer la précision atteinte par ce nouveau système d'acquisition et de dépouillement des spectres.

## I Le système à microprocesseur

Deux fonctions principales étaient requises lors de la conception du système : d'une part, le pilotage en fréquence de la diode laser soit en incrémentant soit en décrémentant pas à pas le courant de polarisation d'autre part, l'acquisition, en synchronisme avec l'opération précédente, des trois signaux après détection synchrone.

Pour l'intermédiaire d'un convertisseur numérique-analogique 16 bits, on commande le courant dans la diode laser avec une résolution choisie par l'opérateur. La résolution minimale est de 10  $\mu$ A (ce qui correspond typiquement à une résolution en fréquence de 0,3 MHz).

Pour chaque incrément de fréquence, le microprocesseur échantillonne chacun des trois signaux analogiques, les convertit en signaux numériques sur 8 bits et les additionne de manière à ne garder dans chaque cas que les 16 bits les plus significatifs (ce qui correspond donc à une dynamique de  $\pm 32768$ ). La figure II-1 résume l'ensemble de ces opérations.

L'organisation temporelle des différentes opérations d'échantillonnage et de transfert des données vers l'interface numérique est imposée par le temps de lecture de l'ordinateur des données stockées dans l'interface (environ 1,7 ms). Le principe retenu est d'alterner les accumulations des trois voies correspondant à l'incrément  $n$  et, pendant le même temps, de transférer en trois fois les résultats concernant les accumulations de l'incrément  $(n-1)$ . Après chaque transfert une suite de douze échantillons par voie est mémorisée, sauf pour la première suite qui n'en comprend que huit.

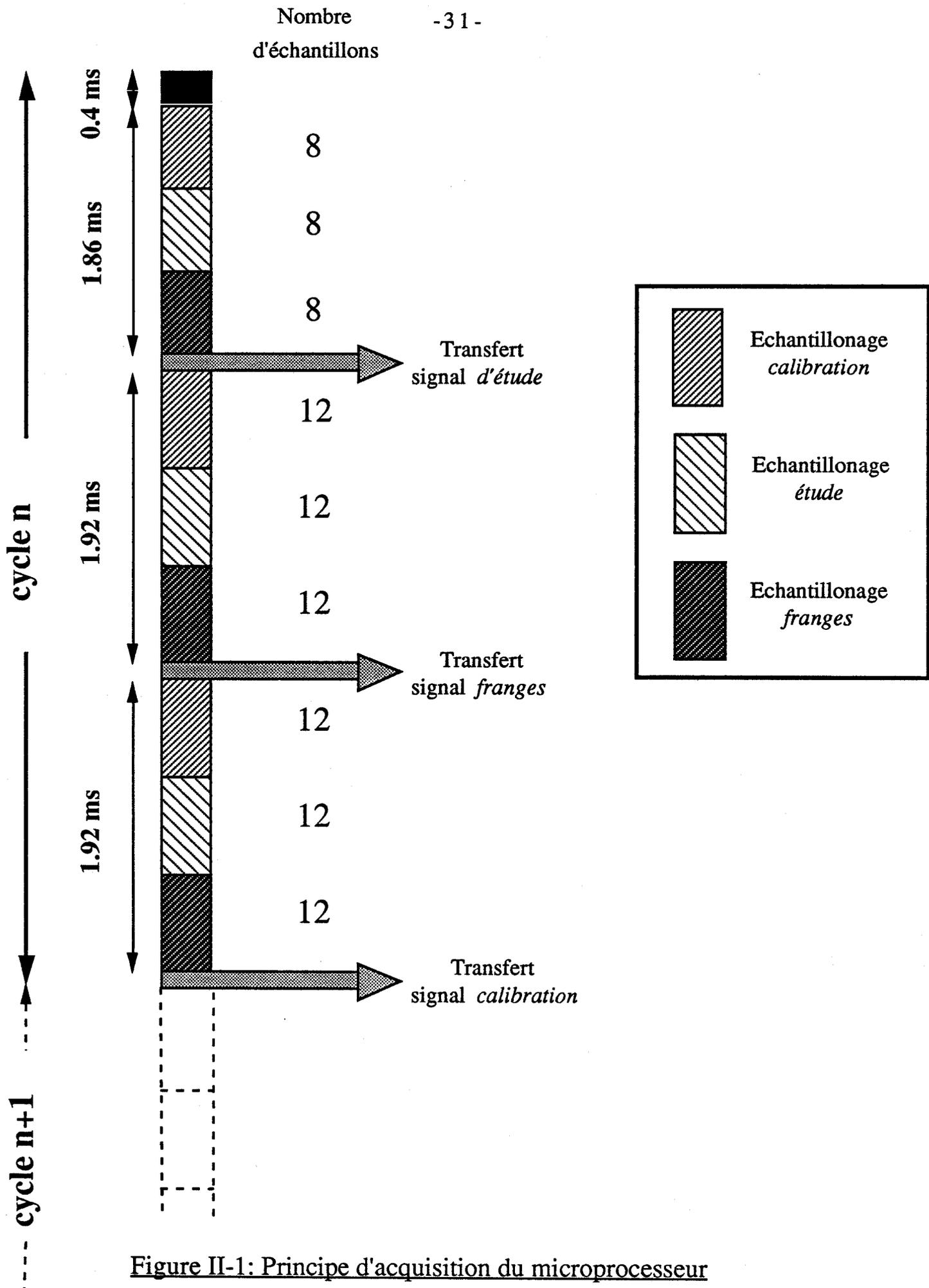


Figure II-1: Principe d'acquisition du microprocesseur

En effet, après l'incrémentation du courant de polarisation, une temporisation de 0,4 ms est nécessaire pour attendre la disparition d'éventuels phénomènes transitoires survenus après le changement du courant.

Au total, ce sont donc trente deux échantillons pour chaque voie, bien répartis statistiquement sur la durée du cycle élémentaire d'acquisition qui sont transférés à l'ordinateur au moyen d'une interface numérique 16 bits parallèles.

La durée totale d'un cycle est d'environ 6,3 ms. A titre d'exemple, le balayage d'une plage spectrale de 100 MHz prendra 0,1 s pour une résolution de 6 MHz. On peut donc accumuler des balayages rapides en fréquence en utilisant une constante de temps d'une milliseconde au niveau de l'amplificateur à détection synchrone.

Pour une durée totale d'enregistrement donnée, cette technique est plus avantageuse qu'un balayage lent de la fréquence de la diode laser avec une constante de temps d'une seconde. En effet l'accumulation de balayages rapides permet d'éliminer le bruit basse fréquence résiduel (fluctuations de la ligne de base).

## II Mise au point des programmes informatiques

Pour piloter la fréquence d'émission de la diode, acquérir et accumuler les trois signaux et enfin traiter les données jusqu'à la détermination de la fréquence centrale des raies à mesurer, un certain nombre de programmes ont été mis au point au laboratoire.

### *II-1 Acquisition et accumulation des signaux*

L'architecture du programme pilotant le microprocesseur est reproduit (Fig II-2). Grâce à un ensemble de clés rassemblant toutes les commandes nécessaires au pilotage du microprocesseur, l'opérateur peut intervenir à sa convenance lors des différentes opérations pour modifier un ou plusieurs paramètres.

La première partie de la procédure d'acquisition du signal consiste à transférer au microprocesseur, via l'ordinateur, l'ensemble des paramètres lui permettant de piloter le courant de la diode.

Les premières données transmises sont les valeurs du courant initial et final entre lesquelles sera balayée la fréquence de la diode.

Puis, on précise l'incrément de courant correspondant à la résolution désirée (habituellement 6 MHz par incrément afin d'avoir une définition correcte des raies et des franges).

La plage spectrale choisie est balayée d'abord en fréquence croissante puis en fréquence décroissante; chaque enregistrement pouvant être gardé en mémoire séparément. L'exploitation ultérieure de ces deux enregistrements permettra en effet de s'affranchir des problèmes de non linéarité du balayage en fréquence dûs à l'inertie thermique du doigt froid, ainsi qu'aux problèmes liés aux constantes de temps électroniques.

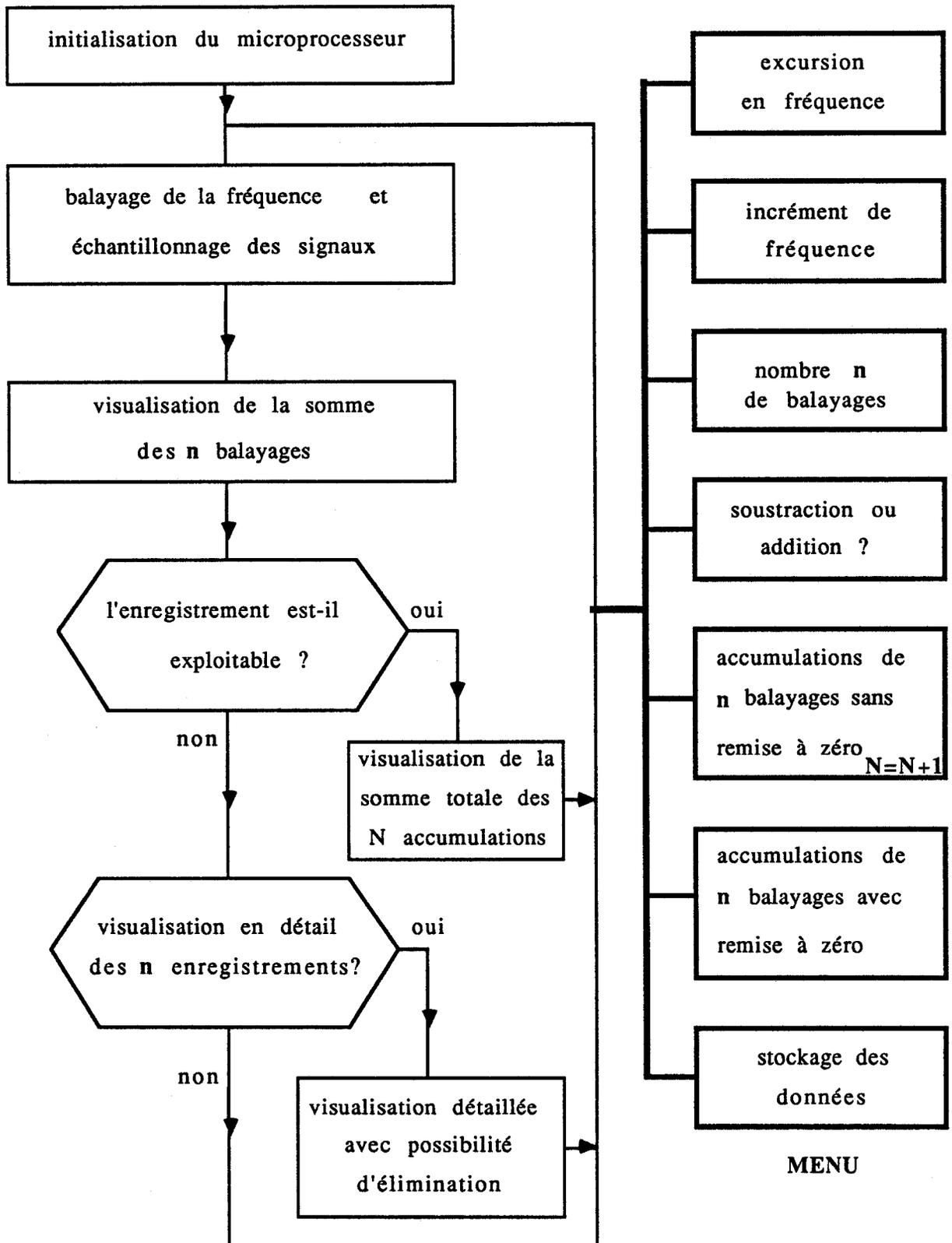


Figure II-2 : Architecture du programme pilotant le microprocesseur

Afin d'améliorer le rapport signal du bruit, il est possible d'accumuler  $n$  enregistrements successifs (le rapport  $\frac{S}{B}$  évoluant comme  $\sqrt{n}$ ).

Les  $n$  spectres provenant des  $n$  balayages sont en fait stockés séparément dans  $n$  fichiers et peuvent être visualisés facilement ce qui permet d'éliminer éventuellement un enregistrement perturbé par un quelconque parasite. Par ailleurs, on peut recommencer la procédure d'acquisition de  $n$  nouveaux enregistrements qui seront ajoutés aux précédents. Cette opération est renouvelable à volonté tant que le rapport signal sur bruit n'est pas satisfaisant.

Une fois l'ensemble des accumulations terminé, les trois spectres comprenant chacun un enregistrement en fréquence croissante et un en fréquence décroissante sont stockés définitivement.

Le pilotage par ordinateur permet par ailleurs de mettre en oeuvre une technique de soustraction bien adaptée à l'étude de molécules à durée de vie relativement longue. Dans ce cas, le microprocesseur commande l'allumage et l'extinction de la décharge en synchronisme avec chaque balayage. La soustraction des deux enregistrements permet alors de supprimer la ligne de base.

## II-2 *Somme des enregistrements en fréquence croissante et en fréquence décroissante.*

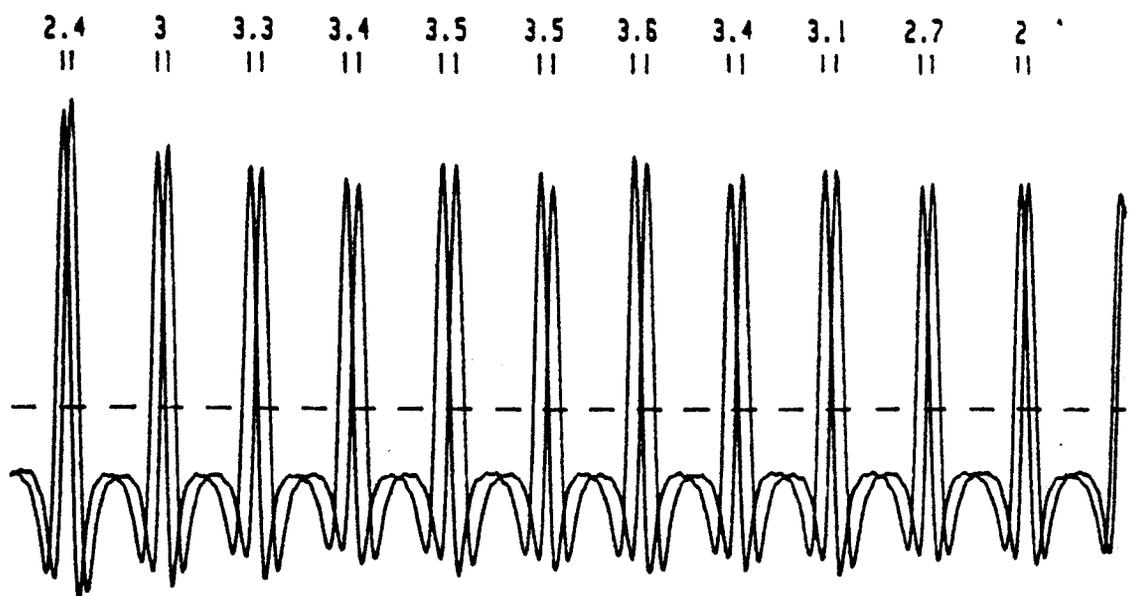


Figure II-3 : Calcul des écarts d'adresses pour les franges

En raison des différentes constantes de temps qui interviennent au cours de l'expérience les enregistrements en fréquence croissante et décroissante ne se superposent pas comme l'illustre la figure II-3 dans le cas des franges de l'étalon de Pérot-Fabry. De plus, le décalage en fréquence n'est pas constant au cours d'un enregistrement complet. Il est dû à la fois à la constante de temps de l'amplificateur à détection synchrone (10 ms dans le cas présent) et aux phénomènes d'inertie thermique du doigt froid. En effet, lors d'un balayage en fréquence croissante, l'augmentation du courant de polarisation induit une dissipation de chaleur et par conséquent une légère augmentation de fréquence non désirée. Le phénomène inverse se produit lors du balayage en fréquence décroissante mais avec une constante de temps différente de celle du balayage en fréquence croissante.

La somme des deux enregistrements exige donc un certain nombre de précautions. Le principe de la méthode est le suivant : pour chaque incrément en fréquence de l'enregistrement, on détermine la valeur de l'écart en fréquence entre les deux balayages puis on calcule la demi-somme des deux enregistrements en tenant compte du décalage ainsi déterminé.

Une procédure automatique permet de repérer l'adresse du sommet de chaque frange du balayage en fréquence croissante ainsi qu'en fréquence décroissante. Dans cette procédure, le programme recherche le barycentre de toute surface placée au dessus d'un axe horizontal dont on indique l'ordonnée (axe en pointillé sur la figure II-3). Le programme détermine ensuite, pour chaque frange de l'enregistrement en fréquence croissante, la différence d'adresse entre cette frange et celle correspondant au balayage en fréquence décroissante. L'enregistrement en fréquence décroissante est toujours décalé vers les basses fréquences par rapport à celui en fréquence croissante.

On obtient ainsi une suite de  $N$  écarts en fréquence ( $N$  étant le nombre total de franges pour un balayage en fréquence croissante).

Dans l'exemple de la figure II-3, N égale onze et la valeur de l'écart est comprise entre deux et quatre incréments.

A partir de ces N écarts et au moyen d'une procédure de moindres carrés, on calcule la courbe théorique donnant la valeur de l'écart en fonction de chaque adresse.

Cette courbe,  $d(n)$  est représentée à la figure II-4. Les astérisques représentent les N points expérimentaux. Les rectangles représentent l'écart, compté en unité d'écart type, entre la valeur expérimentale et la valeur calculée.

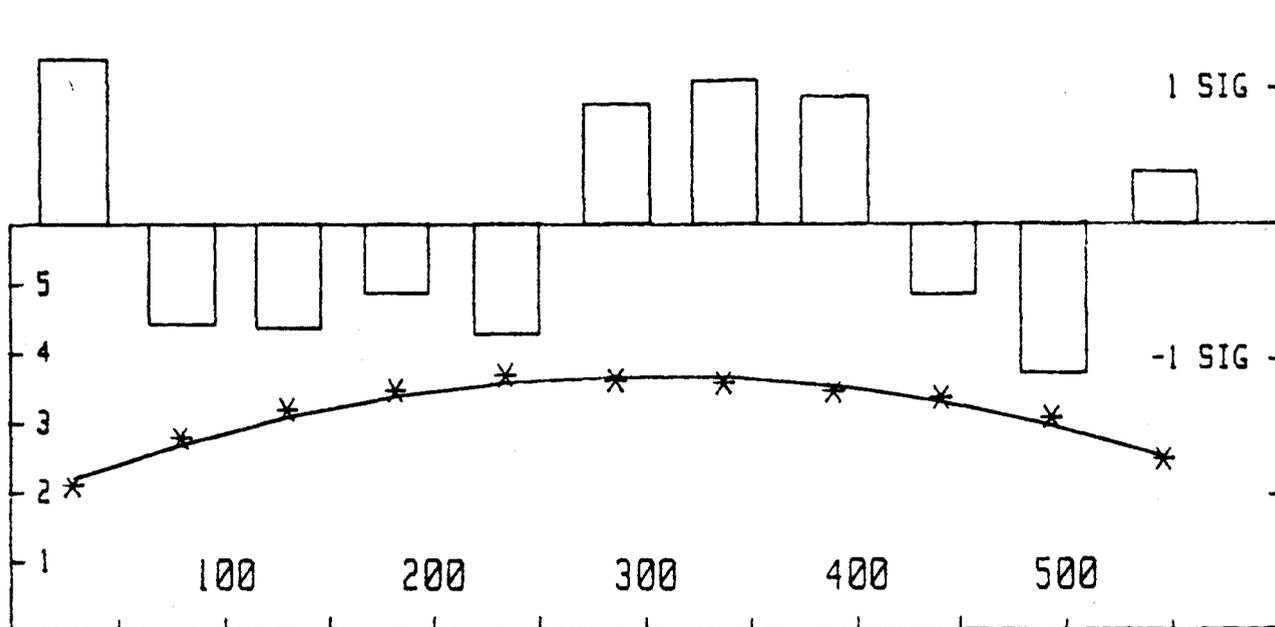


Figure II-4 : Courbe  $d(n)$

Connaissant ainsi la valeur de l'écart  $d(n)$  pour chaque incrément de fréquence,  $n$ , de l'enregistrement, on peut alors calculer la demi-somme des deux enregistrements.

Appelons  $y_c(n)$  (respectivement  $y_d(n)$ ) le signal correspondant à la  $n^{\text{ième}}$  adresse de l'enregistrement en fréquence croissante (respectivement décroissante). La nouvelle valeur du signal à l'adresse  $n$  sera alors :

$$\frac{y_c[n] + y_d[n + d(n)]}{2} \quad (I)$$

L'opération I est réalisée pour toutes les adresses du spectre de franges. Puis elle est appliquée au spectre de calibration ainsi qu'au spectre étudié. Ces deux spectres sont donc recalés en fréquence sur la base des écarts de la courbe  $d(n)$  déterminée à partir du spectre de franges. On peut en effet considérer que les écarts en fréquence, calculés pour le spectre de franges, sont identiques à ceux du spectre de calibration et du spectre étudié si l'on prend garde d'employer la même constante de temps pour les trois amplificateurs à détection synchrone. Ces trois enregistrements sont stockés définitivement et l'étape suivante consiste à déterminer la fréquence des raies inconnues.

### ***II-3 Détermination des fréquences inconnues***

Afin d'illustrer les différentes étapes du calcul, on s'appuiera sur un exemple de dépouillement typique présenté figure II-5.

Il s'agit d'une raie d'absorption entre états de Rydberg du Magnésium neutre vers  $837 \text{ cm}^{-1}$  (voir chapitre IV pour le détail des conditions expérimentales). La calibration en fréquence est assurée par deux raies de l'éthylène ( $\nu_1=837.5134 \text{ cm}^{-1}$  et  $\nu_2=837.5278 \text{ cm}^{-1}$ ) [83 FAY]. La raie repérée par un astérisque sur le spectre de calibration est la raie du magnésium détectée en modulation de source.

L'enregistrement, de 476 incréments, comporte neuf franges repérées par l'indice  $\nu$ . Le but de la procédure est de compter le plus précisément possible le nombre de franges entre le centre de la raie étudiée et le centre des raies de calibration.

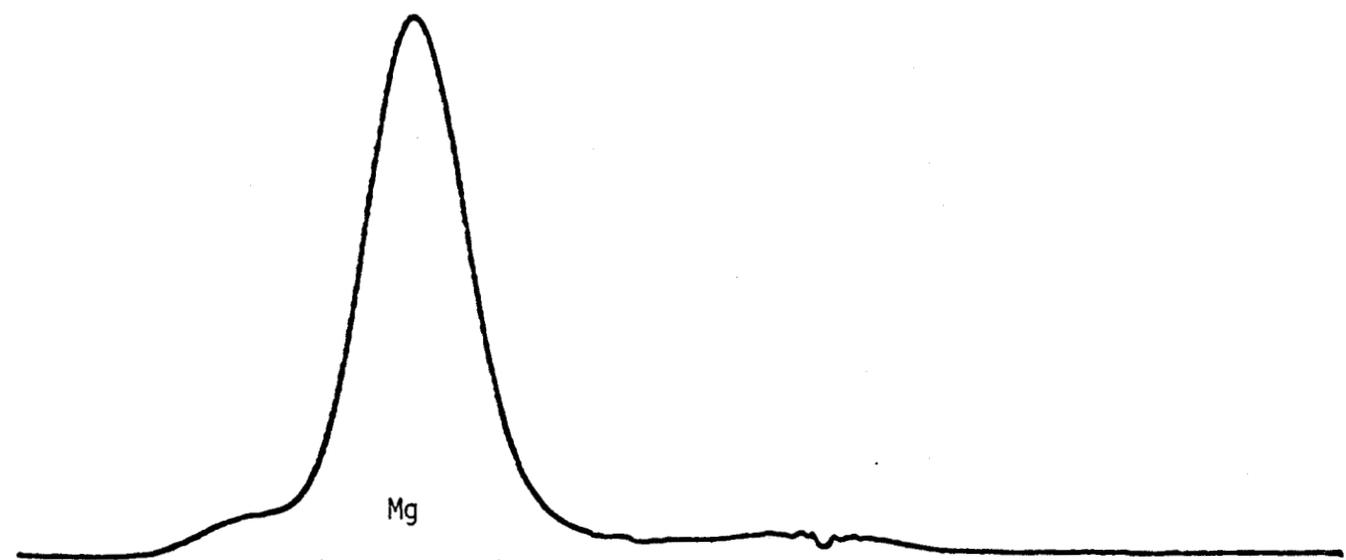
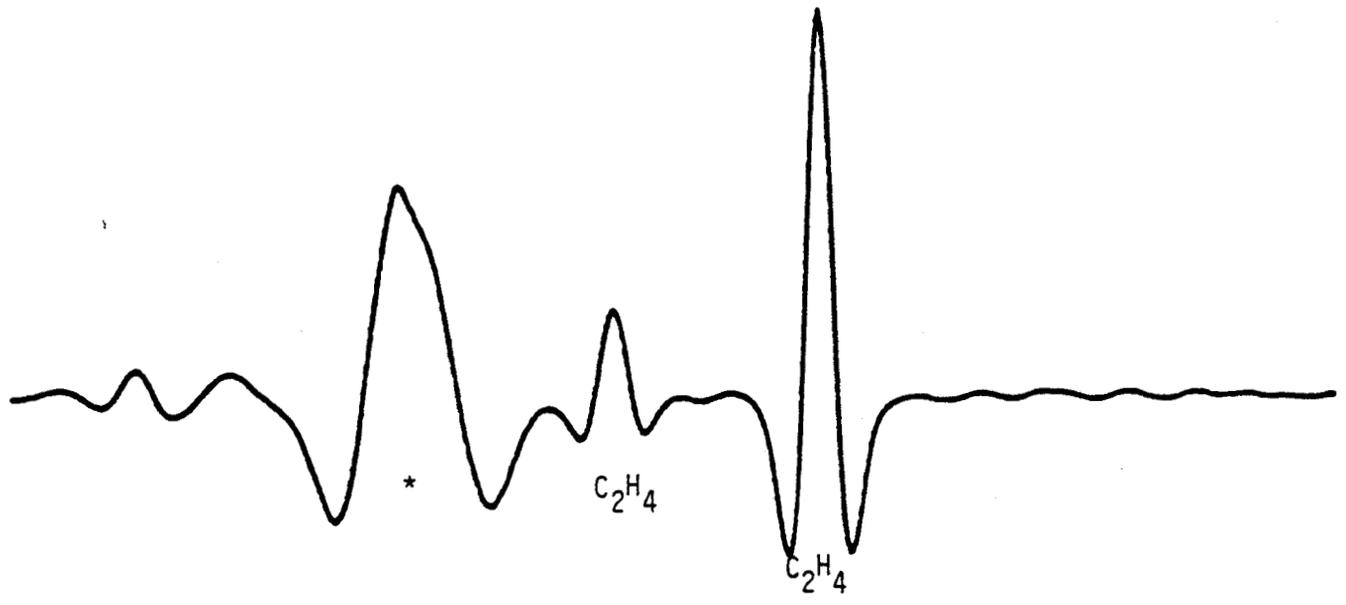
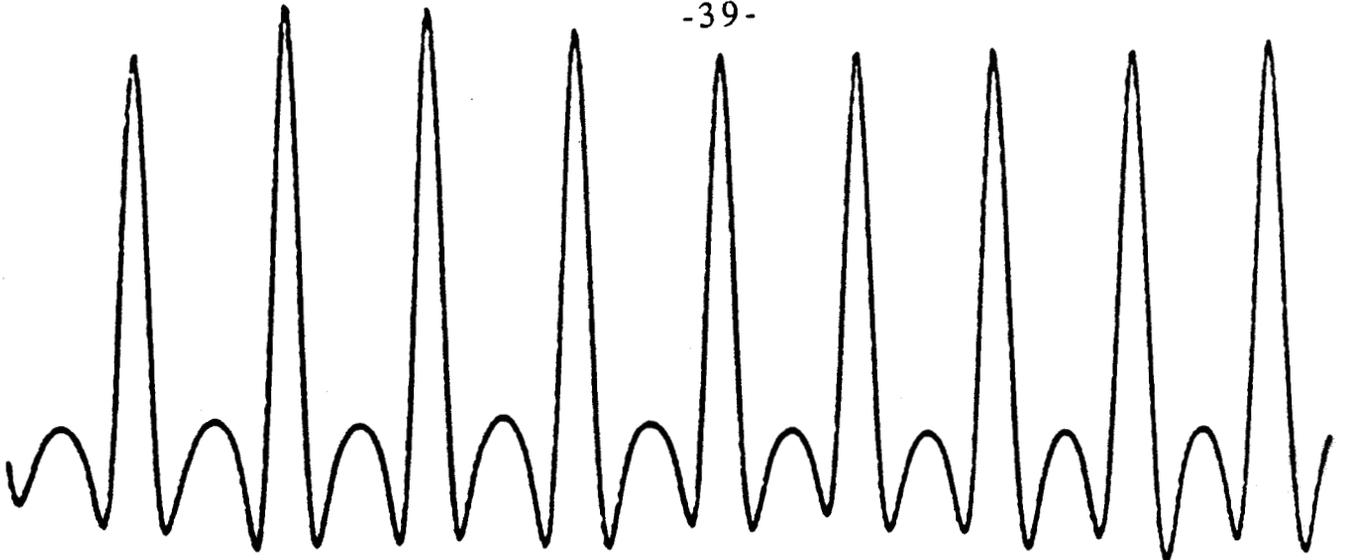


Figure II-5 : Exemple de spectre dépouillé

II-3-a Calcul de l'adresse du centre des raies

Afin de rechercher avec précision le centre des raies, la forme des raies étudiées et de calibration est calculée. La diversité des formes permet de justifier le choix d'une fonction polynomiale. Puisque les raies admettent un axe de symétrie, le polynôme n'est constitué que de puissances paires. Les coefficients du polynômes sont ajustés par une procédure de moindres carrés, le degré du polynôme étant fixé par le nombre des coefficients déterminables de façon significative.

Le degré maximum du polynôme utilisé est 10 et il s'écrit sous la forme suivante :

$$X_0 + X_2 (x-X_{12})^2 + X_4 (x-X_{12})^4 + X_6 (x-X_{12})^6 + X_8 (x-X_{12})^8 + X_{10} (x-X_{12})^{10}$$

$X_{12}$  est l'adresse du centre de la raie. La précision obtenue sur cette adresse est meilleure que le dixième d'incrément en fréquence (soit une précision d'environ 0,6 MHz) dans le cas d'un bon rapport signal sur bruit.

Les différentes formes de raies expérimentales et calculées sont reportées figures II-6-a et II-6-b pour les deux raies de calibration et figure II-6-c pour la raie étudiée.

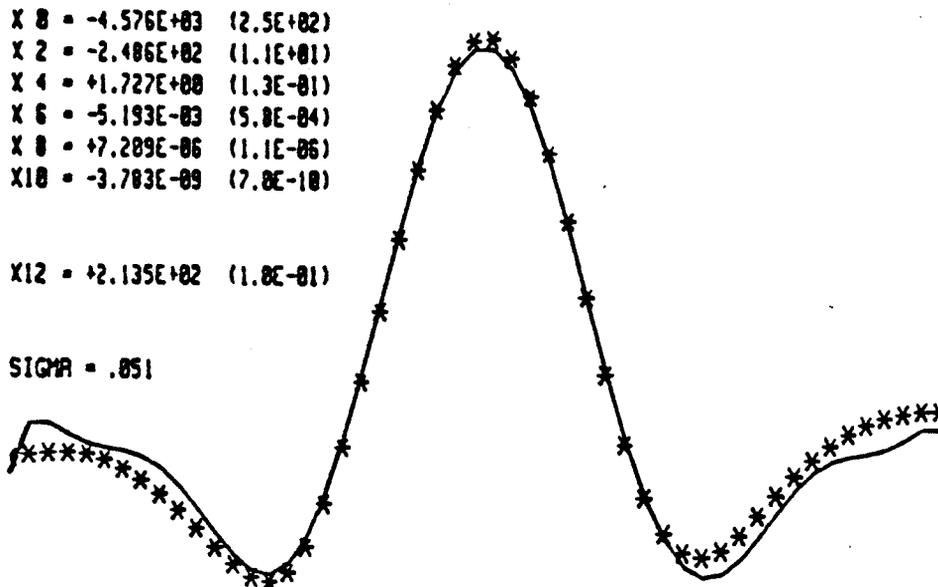


Figure II-6-a : Forme de la première raie de calibration

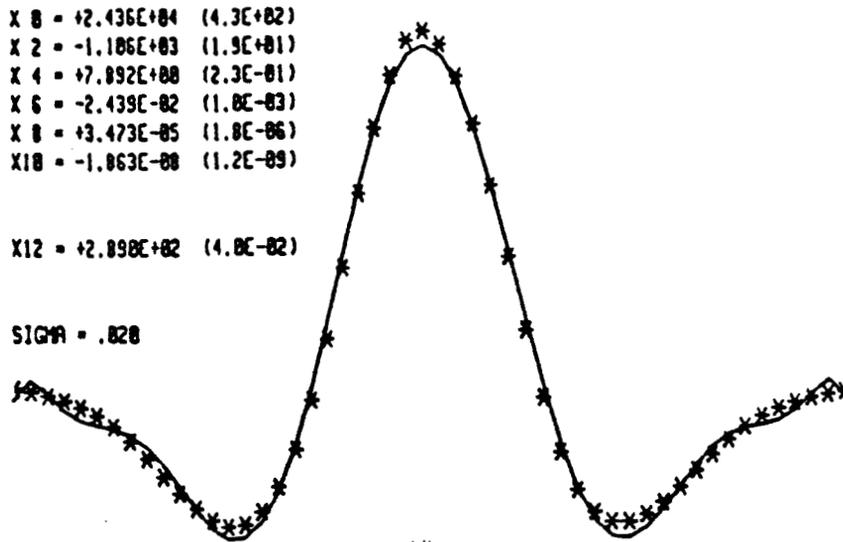


Figure II-6-b : Forme de la deuxième raie de calibration

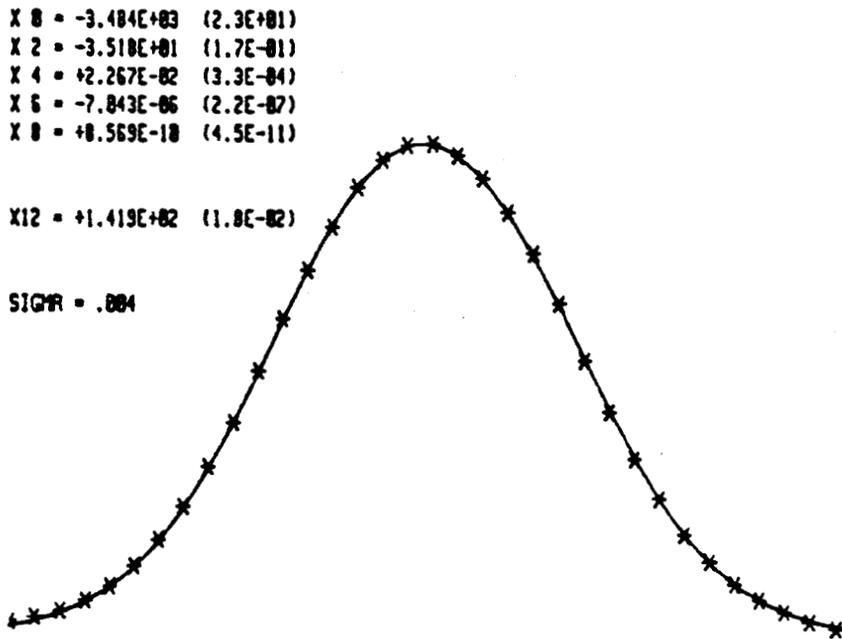


Figure II-6-c : Forme de la raie étudiée

II-3-a Calcul de la fréquence de la raie

Il faut à présent déterminer le nombre fractionnaire de franges compris entre la raie de fréquence inconnue et les raies de calibration connaissant les adresses respectives de leur centre. Pour cela ces adresses doivent être converties en fréquence relative exprimée en unité d'interfrange. Cette conversion est calculée à partir de la figure IV-7 donnant l'adresse des sommets des franges en fonction de l'indice de ces dernières.

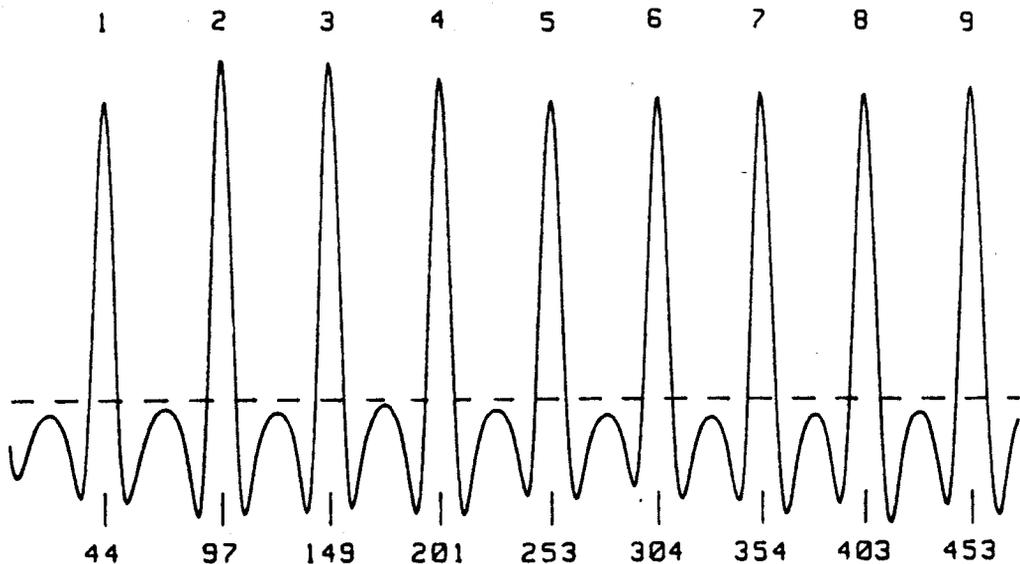


Figure IV-7 : Adresses des sommets des franges en fonction de leur indice

La variation de fréquence en fonction de l'adresse est presque linéaire. Cependant, la présence d'un ou plusieurs modes parasites proches du mode balayé et non séparés par le monochromateur introduit une faible non linéarité dans le balayage en fréquence de la diode laser (phénomène aussi remarqué par Sun et col [80 SUN] et Hedderich [90 HED]).

En se limitant à un intervalle spectral de six franges, la courbe donnant la fréquence relative de la diode en fonction de l'adresse peut être représentée par un polynôme de degré deux, dont les coefficients sont déterminés par une procédure de moindres carrés.

Les figures II-8 illustrent ce calcul entrepris pour les deux raies de calibration (figure II-8-a et II-8-b) et la raie étudiée (figure II-8-c). La courbe polynomiale (trait plein) est déterminée pour l'intervalle spectral de  $\pm 3$  franges réparties autour du centre de chaque raie. Les coordonnées des points expérimentaux (\*) sont d'une part l'indice des franges (axe vertical gauche) et d'autre part leurs adresses respectives (axe horizontal) calculées d'après la figure II-7. Les adresses des sommets des franges sont déterminées par la procédure automatique décrite au paragraphe II-2.

Les rectangles représentent les écarts entre les valeurs expérimentale et calculée comptées en unité d'écart type SIGMA. Connaissant l'adresse du centre de chaque raie, leur fréquence relative (notée  $F_{c1}$  et  $F_{c2}$  pour les raies de calibration et  $F$  pour la raie étudiée) est alors déterminée au millième d'interfrange près (soit une précision d'environ 0,3 MHz).

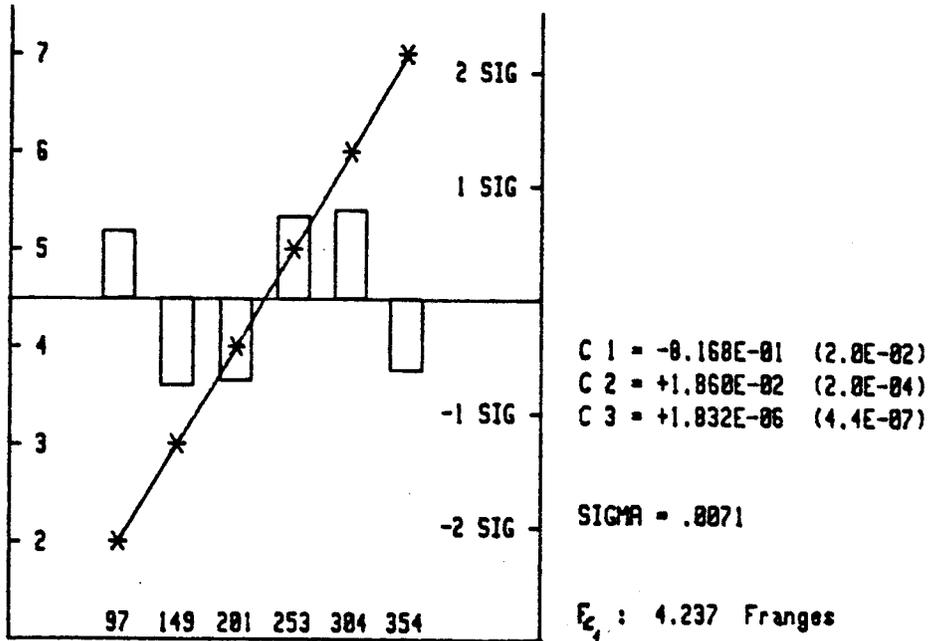


Figure II-8-a : Calcul de fréquence relative pour la 1<sup>ère</sup> raie de calibration

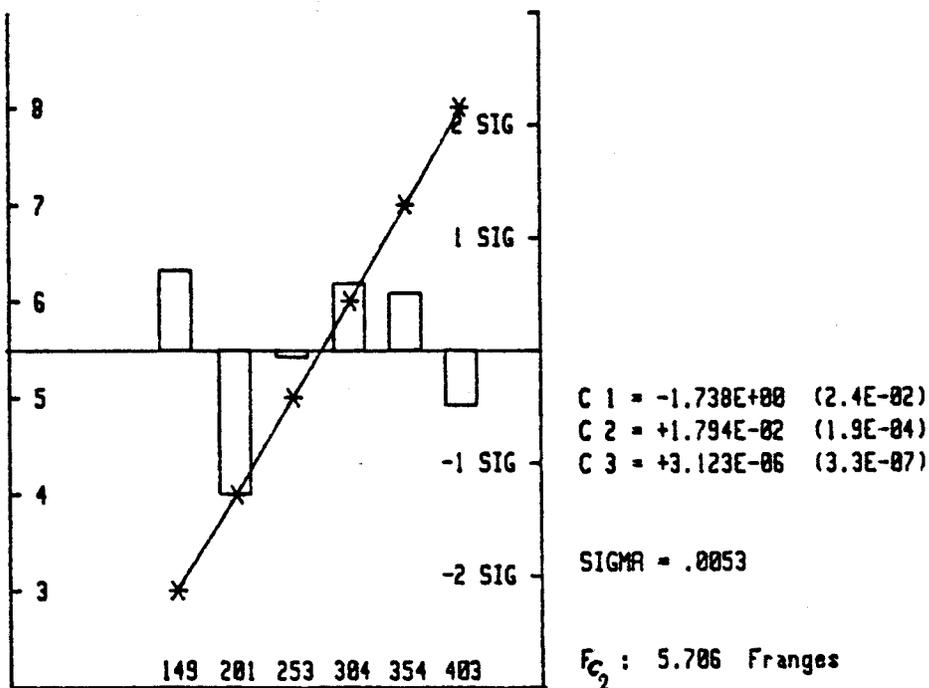


Figure II-8-b : Calcul de fréquence relative pour la 2<sup>ème</sup> raie de calibration

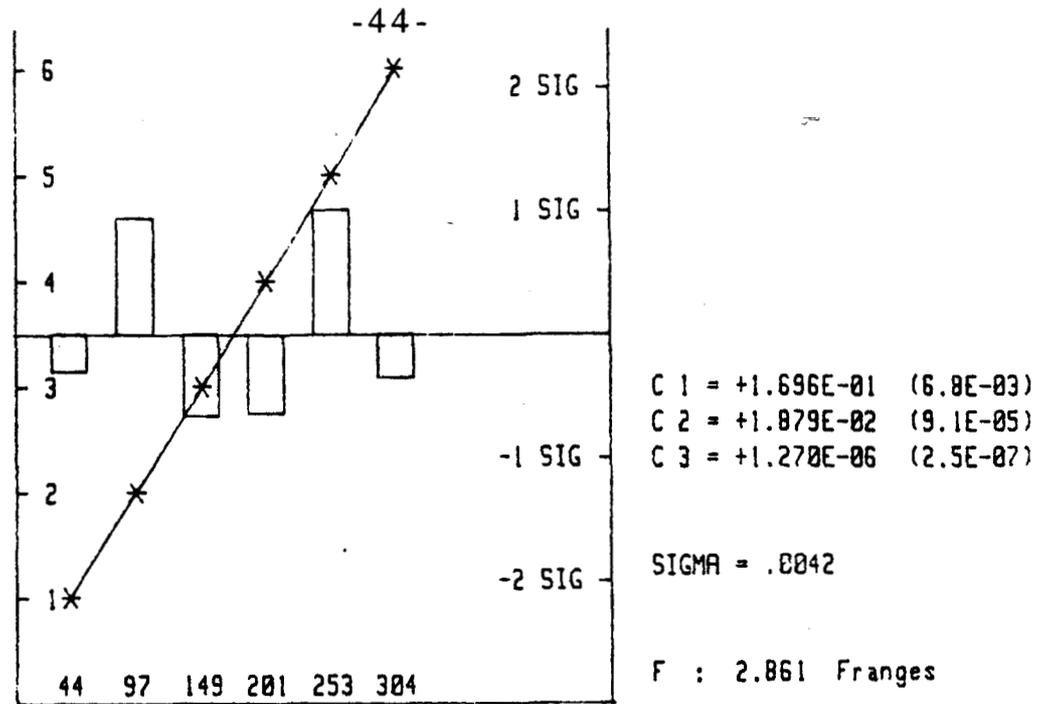


Figure II-8-c : Calcul de fréquence relative pour la raie étudiée

En présence de plusieurs raies de calibration, on détermine pour la raie étudiée  $j$  fréquences, notées  $v(j)$ ,  $j$  étant le nombre de raies de calibration.

$$v(j) = v_c(j) + [F - F_c(j)] \times In \quad (II)$$

$v(j)$  : fréquence de la raie étudiée déterminée à partir de la  $j$ ème raie de calibration.

$v_c(j)$  : fréquence de la  $j$ ème raie de calibration.

$F_c(j)$  : fréquence relative de la  $j$ ème raie de calibration

$F$  : fréquence relative de la raie étudiée

$In$  : interfrange = 0,009561  $\text{cm}^{-1}$ .

La fréquence retenue pour la raie étudiée sera alors la moyenne pondérée de l'ensemble des  $j$  fréquences déterminées :

$$v_{\text{moy}} = \frac{\sum_j P(j) v(j)}{\sum_j P(j)} \quad \text{où } P(j) \text{ est un coefficient}$$

proportionnel à l'inverse de l'erreur commise sur  $v(j)$ .

$$P(j) = \frac{1}{\Delta F + \Delta F_c(j)}$$

$\Delta F$  : erreur commise sur la détermination de la fréquence relative de la raie étudiée

$\Delta F_c(j)$  : erreur commise sur la détermination de la fréquence relative de la  $j^{\text{ème}}$  raie de calibration.

#### *II-4 Test de précision*

Afin d'estimer la précision de mesure de ce système d'acquisition et de dépouillement, les fréquences centrales des 2 raies bien connues du laser à CO<sub>2</sub> (mesurées par hétérodynage [80 FRE]) ont été remesurées. Le gaz de calibration utilisé dans cette expérience est l'ammoniac [86 GUE] dont la fréquence des raies est mesurée par spectroscopie à transformée de Fourier avec une précision de l'ordre de 10<sup>-5</sup> cm<sup>-1</sup>.

Les résultats sont rassemblés ci-dessous.

Raies CO <sub>2</sub>	Ce travail	[80 FRE]	( $\Delta f$ ) 10 <sup>4</sup> cm <sup>-1</sup>
10 R <sub>8</sub>	967.70730	967.70723	0,7
10 R <sub>14</sub>	971.93016	971.93026	1

Nos mesures sont en très bon accord avec les mesures antérieures. Ce résultat, bien que n'étant pas statistiquement significatif montre cependant que la procédure de mesure de fréquence décrite n'introduit pas d'erreur systématique importante.

Par ailleurs, l'erreur de mesure peut être estimée à partir de la relation II.

On a en effet :

$$\Delta v \leq (\Delta F_c + \Delta F) \times I_n + \Delta v_1$$

Où  $\Delta F_c$  et  $\Delta F$  représentent les erreurs commises sur la détermination de la position en nombre de franges de la raie de calibration et de la raie étudiée et  $\Delta v_1$  la précision annoncée sur la fréquence de la raie de calibration, l'erreur sur l'interfrange est négligeable (voir chapitre I). La stabilité de l'interfrange à moyen terme est d'environ  $10^{-7} \text{ cm}^{-1}$ , la valeur de l'interfrange étant remesurée périodiquement.

$\Delta F_c$  et  $\Delta F$  sont de l'ordre du millième d'interfrange.

Donc  $(\Delta F_c + \Delta F) \times I_n \cong 2.10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ .

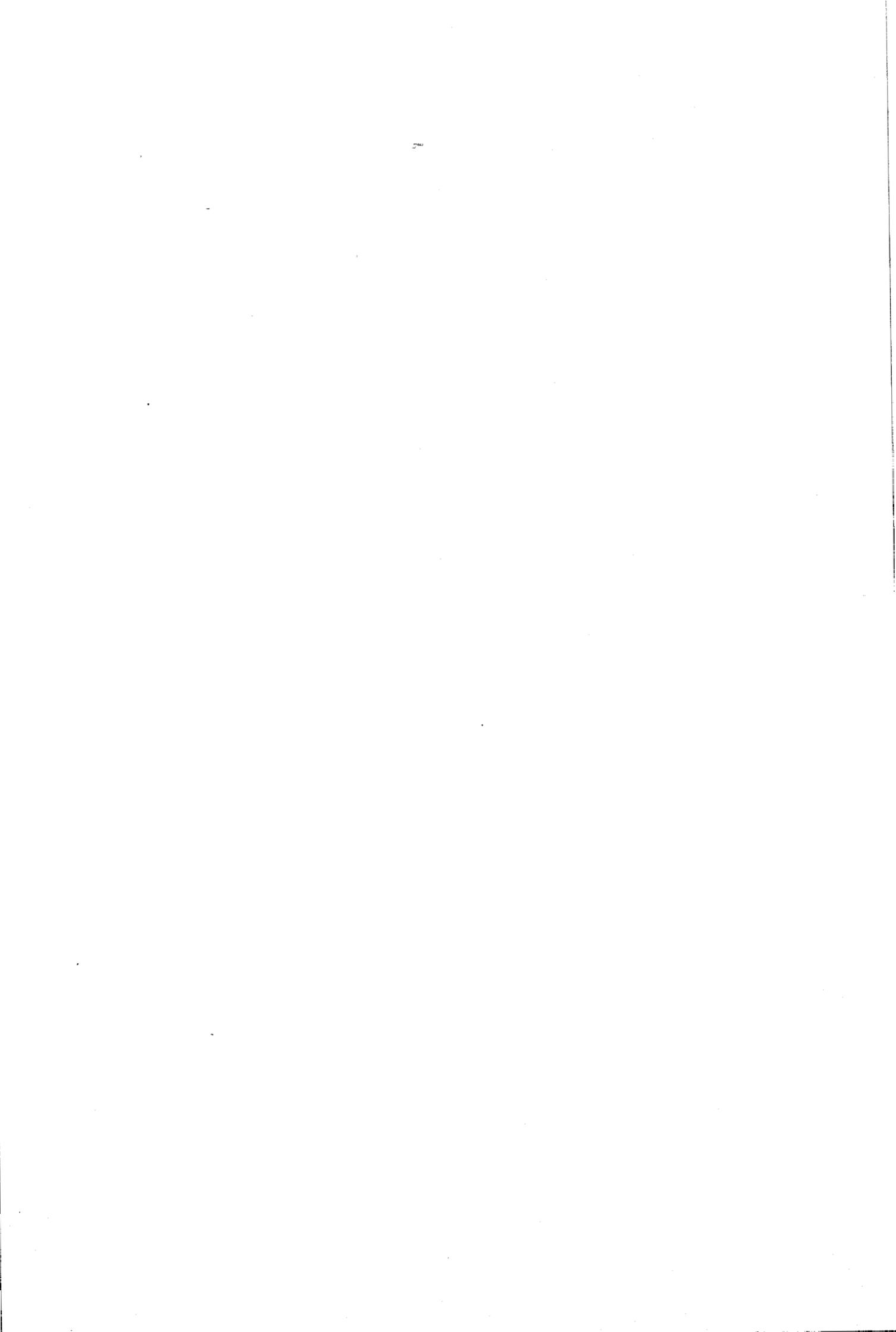
$\Delta v_1$  est très variable selon les gaz de calibration employés, mais aussi, pour un gaz donné, selon les raies retenues pour la calibration du spectre.

En général, pour des molécules connues telles que  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{OCS}$ , la précision sur les mesures de fréquence est comprise entre  $10^{-4}$  et  $10^{-5} \text{ cm}^{-1}$  [86 GUE]. Cette erreur est de l'ordre de celle introduite par notre calcul d'interpolation.

Pour des enregistrements présentant un rapport signal sur bruit très grand, la précision de mesure qui est de l'ordre de quelques  $10^{-5} \text{ cm}^{-1}$  est donc généralement limitée par la précision de mesure des fréquences de calibration. Lorsque le rapport signal sur bruit est faible, la source principale d'erreur est évidemment la difficulté à déterminer le centre de la raie.

## CHAPITRE III

Etude du spectre  
infrarouge de CaH et CaD



Ces dernières années un grand nombre d'hydrures métalliques ont été étudiés dans le domaine infrarouge par spectroscopie à diodes laser. Citons en particulier l'équipe de U.Magg et H.Jones qui ont observé le spectre des espèces suivantes : NaH [88 MAG]<sub>a</sub>, CsH [88 MAG]<sub>b</sub>, BaH [88 MAG]<sub>c</sub>, PbH [90 MAG].

Au laboratoire, B Lemoine et col [88 LEM]<sub>a</sub> ont analysé le spectre de MgH et MgD.

La détection de CaH dans le soleil [08 OLM], [09 EAG] et dans d'autres étoiles [35 OHM] confère à cette molécule réactive un rôle important en astrophysique.

Par ailleurs, des modèles de cinétique chimique [82 GRA], [85 BER] prédisent que l'abondance de certaines espèces (C; CH ; C<sub>2</sub>H ; CO ; HCO<sup>+</sup> ; H<sub>2</sub>O...) dépend notablement de la concentration des métaux dans les nuages interstellaires. Ces molécules se forment en effet, par échange, gain ou perte d'électrons entre atomes et ions. Les métaux qui sont capables de fournir des électrons par photoionisation, sont donc capables d'influencer les processus chimiques de façon significative.

Récemment certains métaux halogénés (NaCl, AlCl, KCl) ont été détectés par radioastronomie millimétrique à l'intérieur de l'enveloppe circumstellaire de l'étoile IRC +10216 [87 CER]. D'autres métaux sont certainement présents dans ces enveloppes circumstellaires et sont susceptibles d'être détectés par l'intermédiaire du spectre infrarouge ou submillimétrique de leurs hydrures.

Des travaux consacrés à CaH et réalisés dans le domaine optique montrent de nombreuses perturbations dans le spectre [84 MAR], [85 GUS] et [87 STE]. De telles perturbations dans les états électroniques excités rendent difficile une détermination correcte des constantes moléculaires, même dans l'état fondamental.

L'étude du spectre de rotation-vibration de CaH et CaD dans l'état X<sup>2</sup>Σ permet d'éliminer l'influence de ces perturbations et donc de déterminer des constantes significatives pour l'état fondamental.

Grâce à la haute résolution du spectromètre ainsi que l'importante gamme spectrale couverte par les diodes laser de nombreuses transitions infrarouges ont pu être observées pour CaH et CaD et mesurées avec précision.

Le traitement des résultats a conduit à la détermination précise des constantes moléculaires et a permis aussi de tester des théories concernant les limites de l'approximation de Born-Oppenheimer.

Dans la première partie de ce chapitre, une théorie sommaire sera exposée afin de prédire l'allure des spectres des molécules à partir des données issues des études en optique.

Après avoir présenté les conditions expérimentales et techniques de la manipulation, les spectres sont analysés en introduisant le potentiel de Dunham. Ce modèle est insuffisant pour traiter toutes les données simultanément.

Un traitement simultané des données concernant les deux isotopes permet de déterminer des paramètres indépendants de la forme isotopique ainsi que des corrections à l'approximation de Born-Oppenheimer.

## I Hamiltonien effectif pour une molécule diatomique

Le hamiltonien le plus général, pour une molécule diatomique, s'écrit en l'absence de champ externe :  $H = T + V_{nn} + V_{ne} + V_{ee} + H_{\text{relat}}$  où  $T$  représente l'énergie cinétique du système formé des deux noyaux A et B et des électrons.

Les termes  $V$  représentent les interactions électrostatiques du type noyau-noyau, noyau-électron, électron-électron.

$H_{\text{relat}}$  contient toutes les corrections relativistes qui font intervenir principalement les spins électroniques et nucléaires.

Il est possible de transformer le hamiltonien en repérant la position des électrons par rapport au centre de masse de la molécule. On a alors :

$$H = H_t + T_n + H_e + H_{\text{relat}}$$

Où  $H_t$  représente l'énergie cinétique de translation de l'ensemble et sera écarté puisqu'il n'a aucune influence sur les spectres.

$T_n$  et  $H_e$  sont respectivement l'énergie cinétique relative des noyaux et l'énergie électronique.

Le problème consiste alors à résoudre l'équation séculaire :

$$H\Psi = (T_n + H_e + H_{\text{relat}}) \Psi = E\Psi$$

La résolution exacte de cette équation étant impossible on est amené à utiliser des méthodes d'approximation. Pour cela, on décompose  $H$  en un hamiltonien d'ordre zéro et une perturbation  $V$ . Cette décomposition est basée sur une comparaison des ordres de grandeur énergétique des différents mouvements du système diatomique.

### *I-1 Approximation de Born-Oppenheimer*

La masse des noyaux est considérée comme suffisamment élevée face à celle des électrons pour que le mouvement électronique

s'effectue par rapport aux noyaux fixes. Le mouvement des électrons est alors déconnecté de celui des noyaux et l'énergie électronique est indépendante des masses nucléaires. La fonction propre de H sera alors le produit direct d'une fonction propre électronique  $\Psi_\Lambda$  et d'une fonction propre  $\Psi_N$  ne dépendant que de la distance internucléaire r.

Le mouvement électronique présente une symétrie axiale autour de l'axe internucléaire (noté z). La composante  $L_z$  du moment cinétique électronique (excluant les spins) est une constante du mouvement et commute avec  $H_e$ . Les kets propres communs à  $H_e$  et  $L_z$  sont :

$$H_e |E_\Lambda, \Lambda\rangle = E_\Lambda |E_\Lambda, \Lambda\rangle$$

$$L_z |E_\Lambda, \Lambda\rangle = \Lambda |E_\Lambda, \Lambda\rangle$$

On peut donc classer les états électroniques des molécules diatomiques d'après les valeurs propres  $\Lambda$ . Lorsque  $|\Lambda|$  prend les valeurs 0, 1, 2, 3 les termes sont désignés respectivement par les majuscules grecques  $\Sigma, \Pi, \Delta, \Phi$ .

En présence d'un spin total S, on doit également prendre en compte la dégénérescence  $(2S+1)$  des niveaux. On adopte donc pour les états électroniques la notation suivante :

$$(2S+1)M \text{ où } M \text{ vaut } \Sigma, \Pi, \Delta, \Phi$$

Ainsi, l'état fondamental de CaH, caractérisé par  $(\Lambda = 0 \text{ et } S = \frac{1}{2})$  est noté :  $2\Sigma$

## II-2 Niveaux de vibration

Le Hamiltonien nucléaire  $T_n$  est décomposé en une partie radiale (ou vibrationnelle) et une partie angulaire (ou rotationnelle) [73 COH] ; à laquelle s'ajoute l'énergie  $E_\Lambda$  de l'état électronique dans laquelle la distance internucléaire r intervient comme un simple paramètre, et qui peut être considérée comme l'énergie potentielle associée au mouvement de vibration. On la note alors habituellement  $V(r)$

$T_n$  s'écrit alors

$$T_n = H_{\text{vib}} + H_{\text{rot}}$$

$$\text{où } H_{\text{vib}} = -\frac{P^2}{2\mu} + V(r) \quad P = \frac{h}{2\pi} \frac{\partial^2}{\partial r^2}$$

$\mu$  = masse réduite de la molécule

$$H_{\text{rot}} = h B(r) R^2$$

$R$  : opérateur de rotation

$B(r) = \frac{h}{8\pi^2 \mu r^2}$  : constante de rotation.

Le hamiltonien dans un état électronique donné s'écrit alors :

$$H = H_{\text{vib}} + H_{\text{rot}} + H_{\text{relat}}$$

$H_{\text{rot}} + H_{\text{relat}}$  représente une perturbation de hamiltonien  $H_{\text{vib}}$  et sera traité ultérieurement.

Au voisinage de la position d'équilibre  $r_e$ , le potentiel d'interaction  $V(r)$  peut se développer en fonction du paramètre  $x = \frac{(r-r_e)}{r_e}$ . Il s'écrit alors, en utilisant les notations introduites par Dunham [32 DUN] :

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

En s'arrêtant au premier terme du développement, on retrouve le problème de l'oscillateur harmonique dont les valeurs propres sont :

$$E_v = h\omega_e \left(v + \frac{1}{2}\right)$$

$$\omega_e = \frac{1}{2\pi} \left[ \frac{1}{\mu} \frac{\partial^2 V(r)}{\partial x^2} \right]_{x=0}^{\frac{1}{2}} = (4a_0 B_e)^{\frac{1}{2}}$$

où  $B_e = \frac{h}{8\pi^2\mu r_e^2}$  : constante de rotation à l'équilibre

Si l'on prend en compte les termes anharmoniques, l'énergie de vibration se développe en puissances successives de  $(v+\frac{1}{2})$  [50 HER]:

$$E_v = h[\omega_e (v+\frac{1}{2}) - \omega_e x_e (v+\frac{1}{2})^2 + \omega_e y_e (v+\frac{1}{2})^3]$$

### I-3 Niveaux de rotation et structure fine

Précisons les notations normalisées utilisées dans la suite des calculs pour les différents moments cinétiques ainsi que leur nombres quantiques associés [53 JOI] :

Type de moment	opérateur	nombres quantiques	
		Total	Projection sur l'axe
internucléaire $O_z$			
orbital	L	L	$\Lambda$
spin	S	S	$\Sigma$
rotation	R	R	-
total	$J = R+L+S$	J	$\Omega = \Lambda + \Sigma$
total sans spin	$N = R+L$	N	$\Lambda$

L'hamiltonien de rotation et de structure fine s'écrit :

$$\frac{H_{rot} + H_{relat}}{h} = B(r) R^2 + A(r) \vec{L} \cdot \vec{S} + \gamma(r) \vec{R} \cdot \vec{S} + \epsilon(r) (3S_z^2 - S^2)$$

où  $A(r)$ ,  $\gamma(r)$  et  $\epsilon(r)$  représentent respectivement les constantes de couplage spin-orbite, spin-rotation et spin-spin.

L'état fondamental de CaH étant un état  $^2\Sigma$ , le traitement de  $H_{\text{rot}} + H_{\text{relat}}$  s'effectue dans la base  $|S, N, J\rangle$  du cas b de Hund [75 TOW].

Puisque  $S = \frac{1}{2}$  l'interaction spin-spin n'existe pas et le terme  $(3S_z^2 - S^2)$  est nul.

En introduisant l'opérateur  $\vec{N} = \vec{R} + \vec{L}$

$$\frac{H_{\text{rot}} + H_{\text{relat}}}{h} = B(r) [N^2 + L^2 - 2\vec{N} \cdot \vec{L}] + [A(r) - \gamma(r)\vec{L} \cdot \vec{S}] + \gamma(r) \vec{N} \cdot \vec{S}$$

Le terme  $B(r) L^2$  peut être introduit dans l'énergie électronique.

On se limite aux termes diagonaux en  $\Lambda$ , puisqu'on néglige les interactions entre états électroniques. En remarquant que  $\vec{N} \cdot \vec{S} = \frac{1}{2} (J^2 - N^2 - S^2)$  on a alors :

$\frac{H_{\text{rot}} + H_{\text{relat}}}{h} = B(r) N^2 + \frac{\gamma(r)}{2} (J^2 - N^2 - S^2)$  qui est diagonal dans la base choisie et dont les éléments diagonaux s'écrivent :

$$\frac{1}{h} \langle S, N, J | H_{\text{rot}} + H_{\text{relat}} | S, N, J \rangle = B(r) N(N+1) + \frac{\gamma(r)}{2} [J(J+1) - N(N+1) - S(S+1)]$$

#### ***1-4 Expression approchée des fréquences du spectre de rotation-vibration pour un état $^2\Sigma$***

Pour un niveau de vibration-rotation caractérisé par les nombres quantiques  $v$ ,  $N$  et  $J$ , l'énergie s'écrira en première approximation, sous la forme :

$$E_{v,N} = h \left[ \omega_e \left( v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 + B_v N(N+1) + \frac{\gamma_v}{2} [J(J+1) - N(N+1) - S(S+1)] \right]$$

où  $B_v = \langle v | B(r) | v \rangle$  et  $\gamma_v = \langle v | \gamma(r) | v \rangle$  représentent respectivement les constantes de rotation et de couplage spin-rotation pour les niveaux de vibration considérés.

$S = \frac{1}{2}$  et  $J$  peut prendre deux valeurs différentes :  $N + \frac{1}{2}$  et  $N - \frac{1}{2}$ , donc chaque niveau d'énergie se scinde en deux niveaux séparés de  $\gamma_v \left( N + \frac{1}{2} \right)$ .

Pour  $J = N + \frac{1}{2}$

$$E_{v,N} = h \left[ \omega_e \left( v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 + B_v N(N+1) + \frac{\gamma_v}{2} N \right]$$

Pour  $J = N - \frac{1}{2}$

$$E_{v,N} = h \left[ \omega_e \left( v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 + B_v N(N+1) - \frac{\gamma_v}{2} N \right]$$

Les règles de sélection de type dipolaire électrique pour les transitions les plus intenses sont :

$$\Delta_v = +1$$

$$\Delta J = \Delta N = 1 \quad \text{branche R}$$

$$\Delta J = \Delta N = -1 \quad \text{branche P}$$

Appelons  $v'$  et  $N'$  ( respectivement  $v$  et  $N$ ) les nombres quantiques du niveau d'énergie supérieur (respectivement inférieur). Les fréquences  $\nu$  des raies d'absorption sont données par la différence :

$$\nu = \frac{E_{v',n'} - E_{v,n}}{h}$$

Pour la branche R  $\quad v' = v + 1 \quad \text{et} \quad N' = N + 1$

$$\text{Quand } J = N + \frac{1}{2} \quad v_R^1 = \omega_e - 2 \omega_e x_e (v+1) + B_{v'} (N+1) (N+2) - B_v N (N+1) + \frac{\gamma_{v'}}{2} (N+1) - \frac{\gamma_v N}{2}$$

$$\text{Quand } J = N - \frac{1}{2}$$

$$v_R^1 = \omega_e - 2 \omega_e x_e (v+1) + B_{v'} (N+1) (N+2) - B_v N (N+1) + \frac{\gamma_{v'}}{2} (N+2) + \frac{\gamma_v}{2} (N+1)$$

Pour la branche P  $v' = v + 1$  et  $N' = N - 1$

$$\text{Quand } J = N + \frac{1}{2}$$

$$v_P^1 = \omega_e - 2 \omega_e x_e (v+1) + B_{v'} N(N-1) - B_v N(N+1) - \frac{\gamma_{v'}}{2} (N-1) - \frac{\gamma_v}{2} N$$

$$\text{Quand } J = N - \frac{1}{2}$$

$$v_P^2 = \omega_e - 2 \omega_e x_e (v+1) + B_{v'} N(N-1) - B_v N(N+1) - \frac{\gamma_{v'}}{2} N + \frac{\gamma_v}{2} (N+1)$$

Pour prévoir l'allure générale des spectres, on peut admettre :

$B_{v'} \cong B_v \cong B$  et  $\gamma_{v'} \cong \gamma_v \cong \gamma$ . De même la distorsion centrifuge n'est pas prise en compte dans ce calcul approché.

L'expression approchée des fréquences est alors, pour la branche R par exemple :

$$v_R^1 = \omega_e - 2 \omega_e x_e (v+1) + 2B (N+1) + \frac{\gamma}{2}$$

$$v_R^2 = \omega_e - 2 \omega_e x_e (v+1) + 2B (N+1) - \frac{\gamma}{2}$$

Le spectre de rotation-vibration se présentera donc, pour chaque bande de vibration, sous la forme d'une suite de doublets

répartis de part et d'autre du centre de bande de fréquence  $\omega_e - 2\omega_e$   
 $x_e (v+1)$ .

Les doublets sont espacés d'environ  $2B$ , l'écart entre les  
composantes étant d'environ  $\gamma$ .

## II Dispositif expérimental

### *II-1 La cellule à décharge*

La conception de la cellule analogue à celle utilisée lors de l'étude de MgH et MgD [88 LEM]<sub>a</sub> est présentée sur la figure III-1. Les hydrures métalliques CaH et CaD sont créés au sein d'une décharge électrique dans un mélange gazeux de calcium et d'hydrogène ou de deutérium.

Le calcium est introduit, à l'état solide, dans un tube de quartz d'une longueur de 50 cm et de 16 mm de diamètre. Le tube est inséré dans un four pouvant être chauffé à une température comprise entre 800°C et 850°C afin d'obtenir une tension de vapeur de calcium d'environ 1 Torr.

Deux tés métalliques s'adaptent aux extrémités du tube. Ils permettent d'une part l'introduction de l'hydrogène ou du deutérium et du gaz porteur (argon) et d'autre part le pompage en continu de la cellule afin d'établir un flux gazeux sous une pression totale de 2 Torr. La cellule est fermée en collant à l'extrémité des tés une fenêtre en sel. Ces tés sont utilisés comme électrodes pour la décharge électrique. La cathode peut être refroidie grâce à une circulation d'eau.

Le courant dans la décharge est limité par une résistance ballast de 5,6 k $\Omega$ . Un modulateur placé entre l'alimentation haute-tension et la cellule à décharge abaisse périodiquement, grâce à une triode, le potentiel électrique de l'anode de la cellule afin de désamorcer la décharge. La fréquence maximum de cette modulation par tout ou rien du courant dans la décharge est de 20 kHz.

### *II-2 Recherche des premières raies*

A partir des principales constantes moléculaires déterminées dans le domaine optique [84 MAR], [85 GUS] un calcul approché des fréquences est possible pour des faibles valeurs de J dans la bande

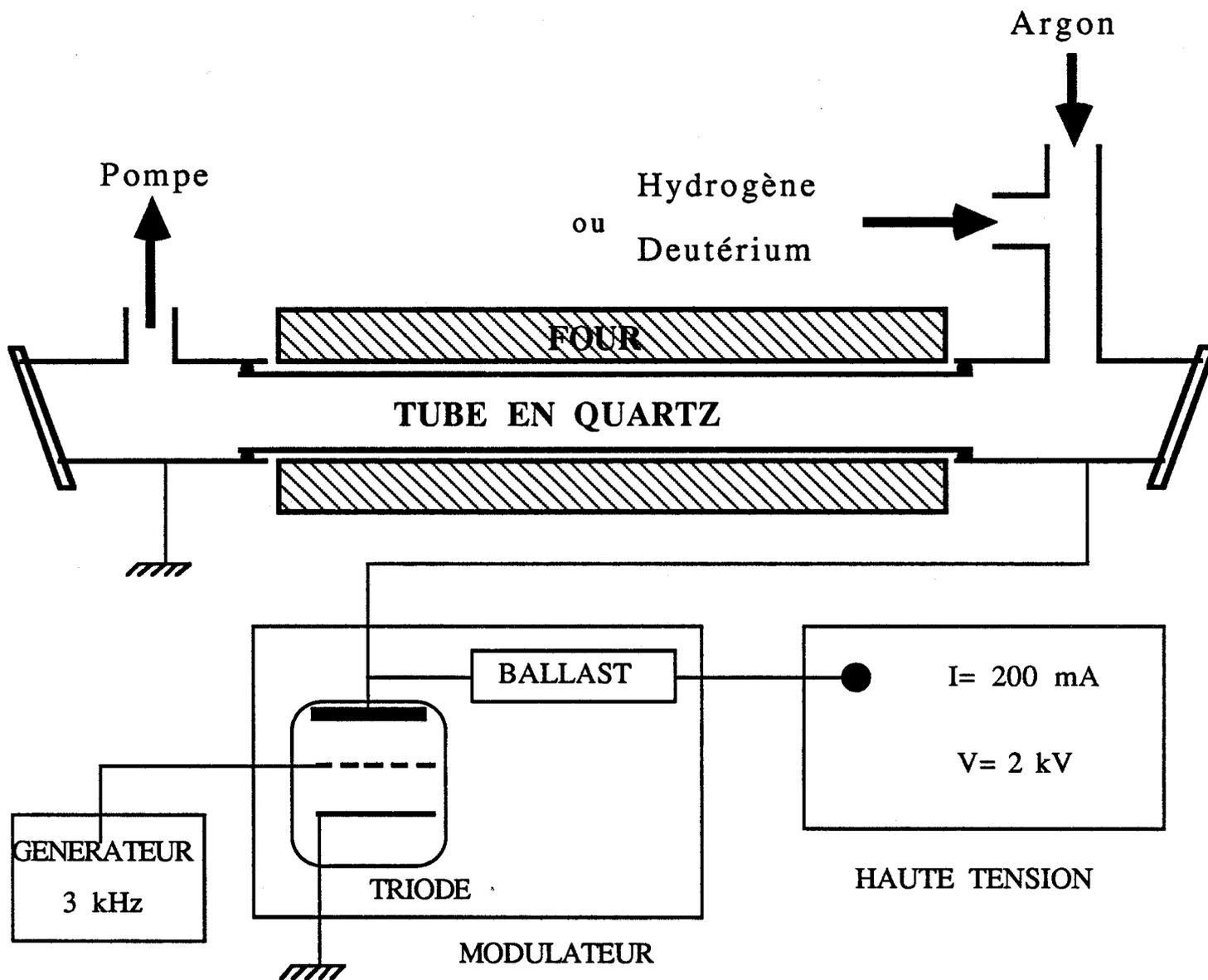


Figure III-1 : Cellule de production de CaH ou CaD

de vibration  $v=0 \rightarrow 1$ . Le centre de cette bande est approximativement situé vers  $1260 \text{ cm}^{-1}$  pour CaH et  $910 \text{ cm}^{-1}$  pour CaD.

Lors des premiers travaux de recherche, le spectromètre n'était pas encore équipé de diodes laser émettant au delà de  $1200 \text{ cm}^{-1}$ . L'étude de CaD a donc été entreprise avant celle de CaH.

Une des difficultés majeure lors d'une telle recherche est la détermination des conditions expérimentales (pression et température) assurant une production efficace des espèces étudiées.

Afin de contrôler la production de CaD, son spectre optique a été observé à l'aide d'un spectroscopie rudimentaire composé d'une fente, d'un prisme en verre et d'une lunette. Ce dispositif a permis l'observation à très basse résolution des bandes optiques caractéristiques de la molécule.

Lorsque la décharge est allumée une large bande d'émission rouge apparait près des raies rouges du calcium ( $\lambda \cong 6400 \text{ \AA}$  [39 HAR]) indiquant la présence de CaD.

En controlant l'intensité de la bande rouge il est alors possible d'optimiser les conditions de pression et de décharge qui sont les suivantes :

pression de deutérium : 0,1 Torr  
pression d'argon : 1 Torr  
pression totale : 2 Torr  
intensité de la décharge : 150 mA  
tension : 2 kV

C'est dans ces conditions expérimentales que des raies d'absorption de CaD ont été observées vers  $950 \text{ cm}^{-1}$ .

Plusieurs tests ont permis de les attribuer sans ambiguïté à CaD. En effet les raies disparaissent dès que la décharge est éteinte, indiquant que la durée de vie des molécules est très courte. Le constat est identique lorsqu'on coupe l'arrivée de deutérium. L'intensité des raies décroît lorsque la température du four s'abaisse.

Enfin les raies se présentent sous forme de doublets, caractéristique attendue pour une molécule dans un état  $^2\Sigma$ .

L'observation directe des raies d'absorption infrarouges permet ensuite d'affiner les différents paramètres expérimentaux. En particulier la fréquence optimale de modulation de la décharge est de 3 kHz (indiquant donc une durée de vie pour la molécule d'environ 0,6 ms).

Les mêmes conditions expérimentales sont valables pour la production de CaH en remplaçant le deutérium par de l'hydrogène. L'identification des raies de CaH a été confirmée en produisant la molécule à partir du composé stable CaH<sub>2</sub>.

### *II-3 Le second monochromateur*

L'observation d'un grand nombre de raies dans les différentes bandes de vibration est nécessaire afin de déterminer les constantes moléculaires avec précision. Cependant l'intensité des raies diminue rapidement pour des valeurs de  $N$  et  $v$  élevées ( $N > 10-15$  et  $v > 1-2$ ). L'observation de ces raies et la mesure précise de leur fréquence sont rendues également difficiles par la qualité médiocre de certaines diodes laser.

Par ailleurs le rayonnement infrarouge intense émis par le four augmente considérablement le bruit du détecteur. Afin d'améliorer le rapport signal sur bruit, il s'est avéré nécessaire d'éliminer ce rayonnement thermique par l'installation d'un second monochromateur placé entre la cellule d'absorption et le détecteur.

Le principe du montage est présenté figure III-2. On utilise une double dispersion du faisceau infrarouge à travers un prisme en chlorure de sodium grâce à un miroir plan placé derrière la face de sortie du prisme. Le maximum de dispersion est obtenu en se plaçant au minimum de déviation. La bande passante du monochromateur est d'environ  $15 \text{ cm}^{-1}$ .

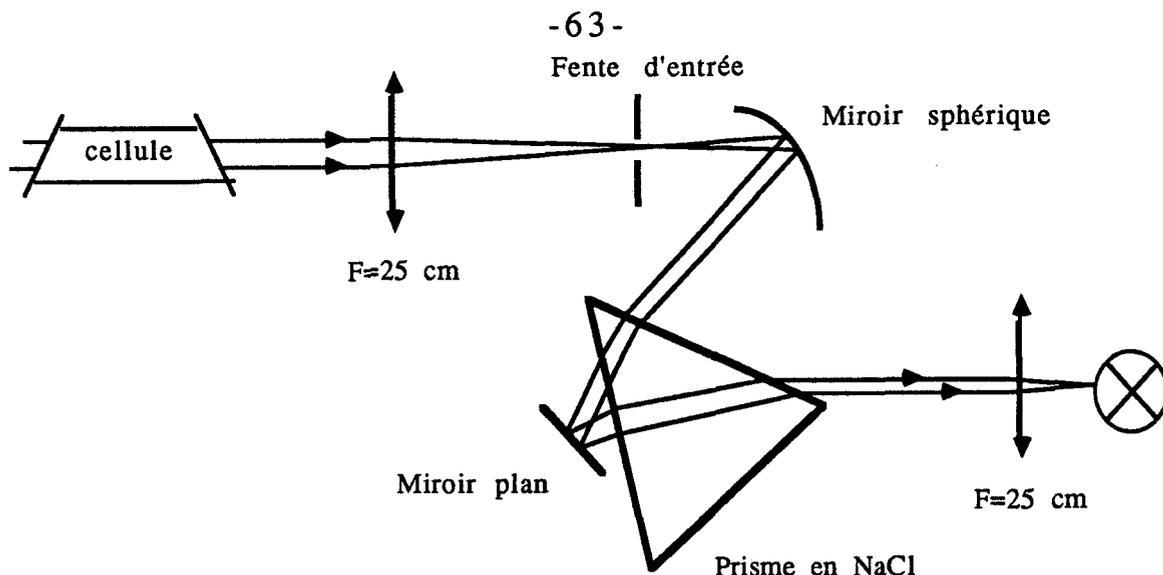


Figure III-2 : Shéma du second monochromateur

La majeure partie du rayonnement infrarouge éblouissant le détecteur est ainsi éliminé et la polarisation du détecteur a permis d'améliorer notablement le rapport signal sur bruit.

L'enregistrement comparé de la raie R(14) de CaD dans la bande chaude  $\nu = 3 \rightarrow 4$  avec et sans polarisation montre un gain du rapport signal sur bruit d'un facteur 5.

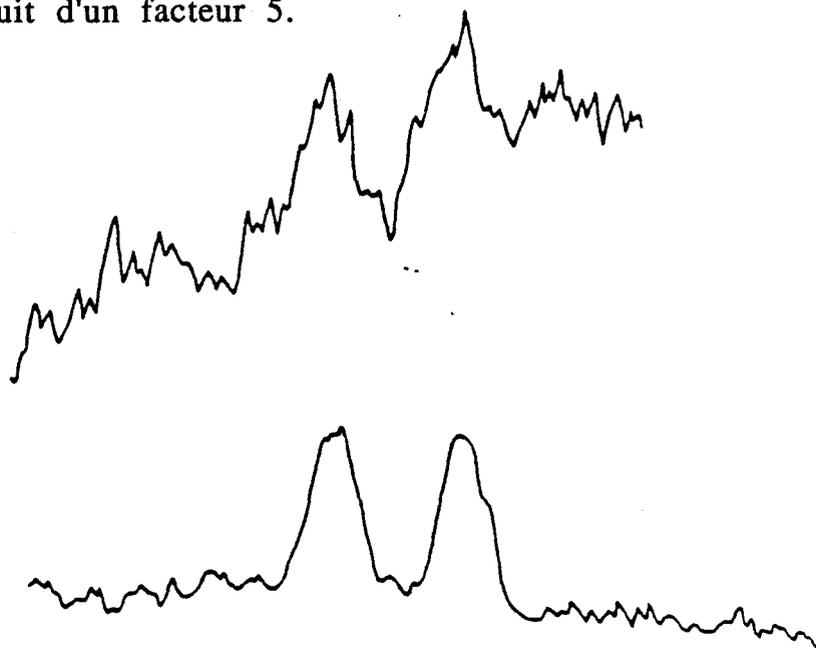


Figure III-3 : Enregistrement comparé de la raie R(14) de CaD dans la bande  $\nu = 3 \rightarrow 4$

Ce dispositif, dont l'alignement optique est difficile est maintenant remplacé par un filtre circulaire variable de la société Oriel. La longueur d'onde centrale transmise par ce filtre, dont le substrat est en germanium, varie linéairement avec l'angle de rotation.

La bande passante, en pourcentage de la longueur d'onde centrale, vaut environ 1,8% et la gamme spectrale d'utilisation du filtre est comprise entre 8  $\mu\text{m}$  et 14,5  $\mu\text{m}$ .

### **III Résultats expérimentaux**

#### ***III-1 Acquisition du spectre***

Plus d'une centaine de transitions ont été enregistrées pour les deux molécules CaH et CaD.

Des absorptions relatives d'environ 2 à 3 % ont été observées pour les transitions les plus intenses.

La fréquence des transitions est comprise entre 825 et 1210  $\text{cm}^{-1}$  pour des valeurs de N comprises généralement entre 0 et 25 dans les différentes bandes de vibration ( $\nu = 0 \rightarrow 1$  et  $\nu = 3 \rightarrow 4$ ).

L'ensemble des fréquences est rassemblée en annexe de ce travail.

En l'absence de diodes laser émettant au delà de 1220  $\text{cm}^{-1}$ , les branches R dans les bandes  $\nu = 0 \rightarrow 1$  et  $\nu = 1 \rightarrow 2$  n'ont pu être observées pour CaH.

La mise au point du système à microprocesseur n'étant pas encore achevée au moment de cette étude, les fréquences des raies sont mesurées à partir d'enregistrements graphiques. La précision des mesures est généralement comprise entre 0,001 et 0,003  $\text{cm}^{-1}$ . La calibration des spectres en fréquence est assurée par les gaz OCS,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  [86 GUE] et  $\text{C}_2\text{H}_4$  [83 FAY].

Deux enregistrements typiques sont présentés ci-dessous :

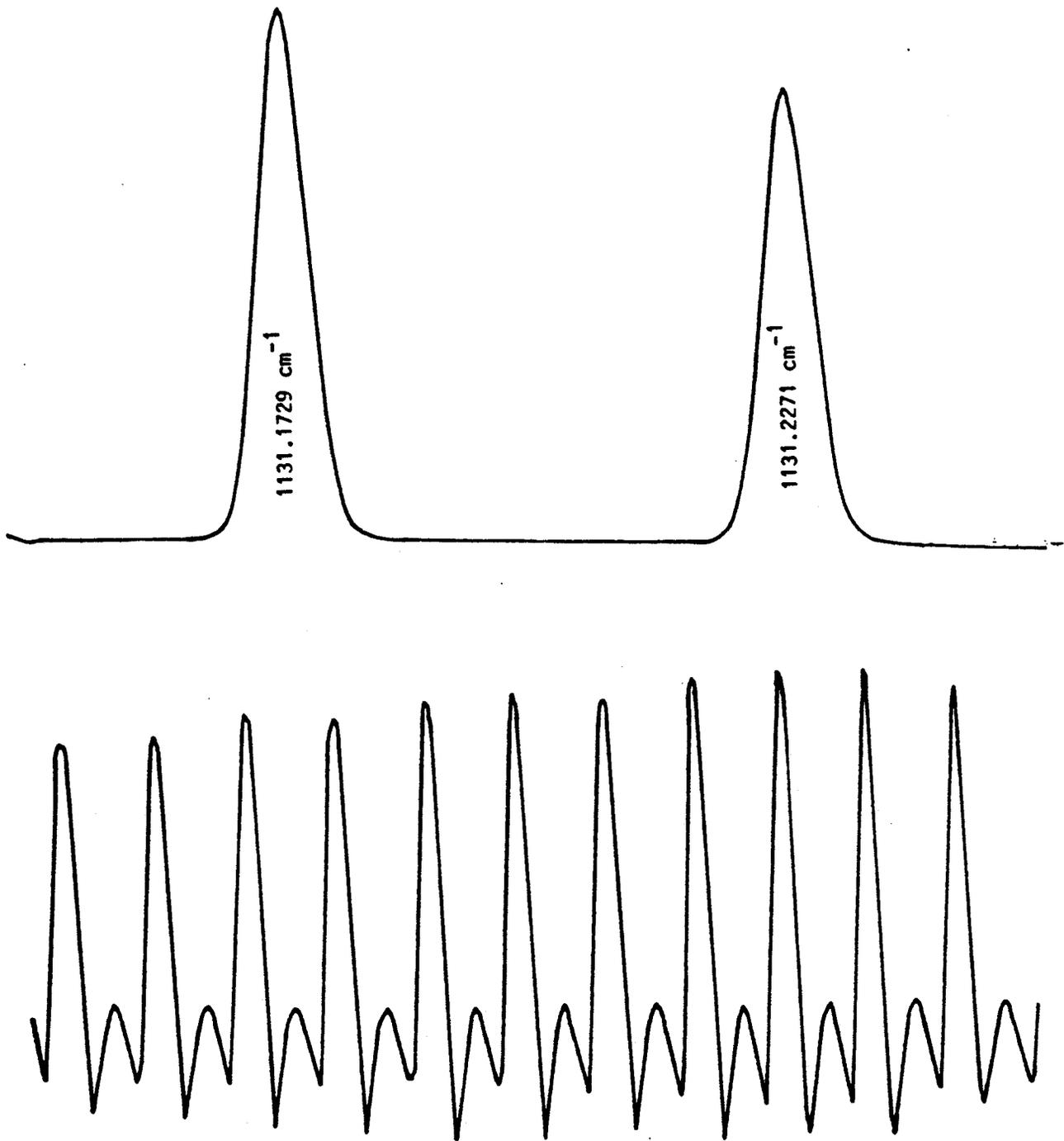


Figure III-4 : Enregistrement de la raie P(10) de CaH dans la bande  
 $\nu = 1 \rightarrow 2$

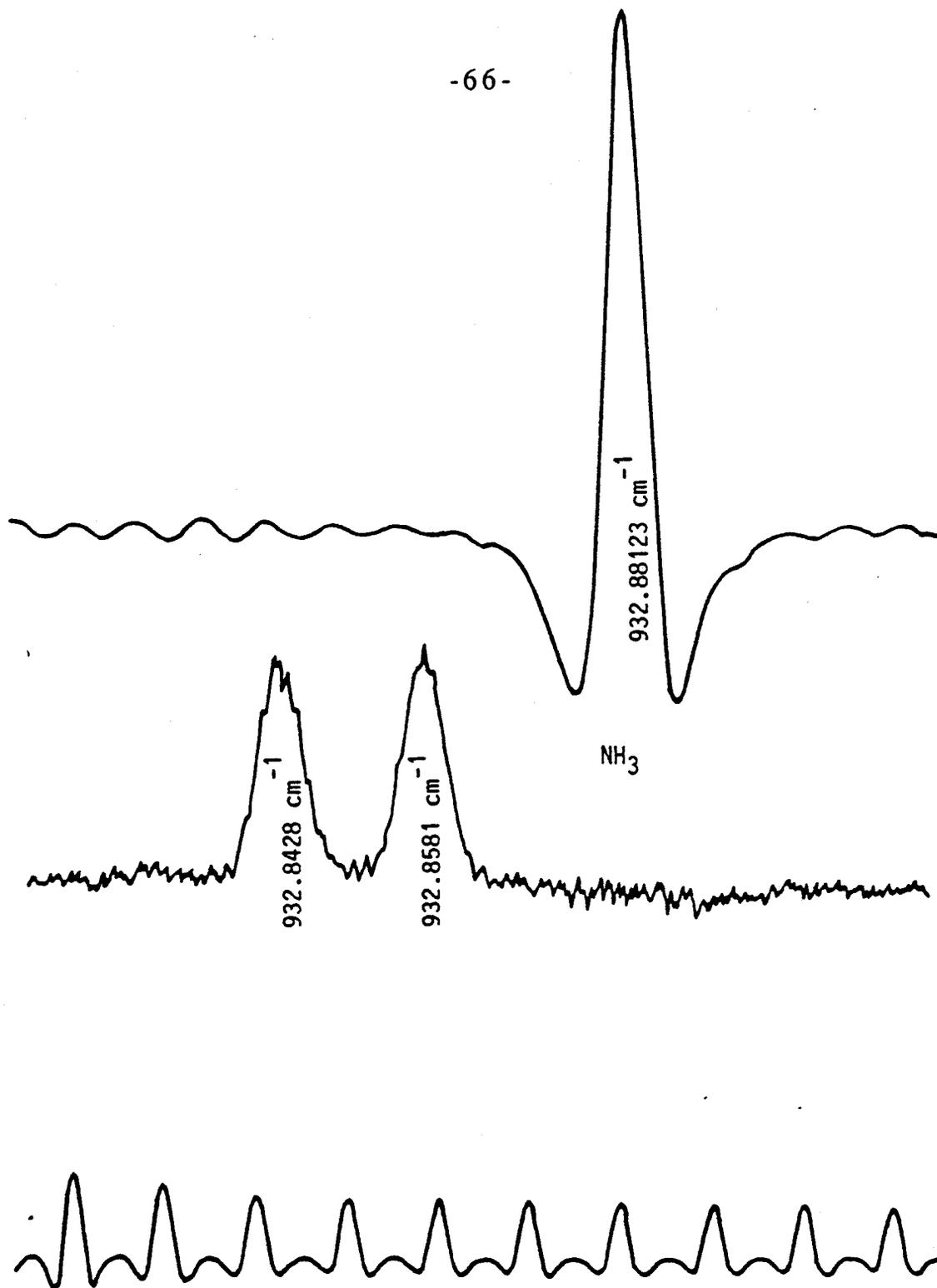


Figure II-5 : Enregistrement de la raie R(10) de CaD dans la bande  $\nu = 1 \rightarrow 2$

### III-2 Procédure de calcul

Les fréquences des transitions observées sont calculées en utilisant un jeu de paramètres moléculaires préliminaires, généralement issus de l'étude CaH dans le domaine visible. En comparant les fréquences calculées avec celles mesurées en laboratoire, les paramètres sont ensuite ajustés grâce à une procédure de moindres carrés.

Cette procédure fait intervenir l'écart type réduit  $\tau$  défini par :

$$\sigma = \left[ \frac{1}{n-p} \sum_{i=1}^n \left( \frac{\delta y_i}{\sigma_i} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}$$

$n$  : nombre de mesures

$p$  : nombre de paramètres à calculer

$(n-p)$  : nombre de degrés de liberté

$\delta y_i$  : écart entre la valeur calculée et expérimentale de la  $i^{\text{ème}}$  fréquence

$\sigma_i$  : erreur de mesure sur la  $i^{\text{ème}}$  mesure.

Si les erreurs expérimentales sont aléatoires et si la théorie est adaptée au problème, la valeur de  $\sigma$  doit être proche de l'unité.

## IV Etude plus précise des niveaux de rotation-vibration

### IV-1 Interaction rotation-vibration

Lors du calcul présenté au paragraphe (I), d'importantes approximations ont été faites afin de prédire l'allure générale du spectre de rotation-vibration de CaH.

Un calcul plus complet permet de tenir compte de l'interaction rotation-vibration et introduit dans l'expression de l'énergie des

termes de distorsion centrifuge [75 TOW]. Ces termes sont de la forme :

$$-D_v J^2 (J+1)^2 + H_v J^3 (J+1)^3$$

La dépendance vibrationnelle des constantes de rotation peut s'exprimer en développant  $B_v$ ,  $D_v$  et  $H_v$  en puissances successives de  $(v+\frac{1}{2})$  :

$$B_v = B_e - \alpha_e (v+\frac{1}{2}) \quad D_v = D_e - \beta_e (v+\frac{1}{2}) \quad H_v \cong H_e$$

où :

$$D_e = \frac{4B_e^2}{\omega_e^2} : \text{constante de distorsion centrifuge à l'équilibre}$$

$$H_e = 16 B_e^5 \left( \frac{3+a_1}{\omega_e^4} \right)$$

$$-\alpha_e = \frac{6B_e^2}{\omega_e} (1+a_1)$$

$$\beta_e = \frac{12B_e^4}{\omega_e^3} \left( \frac{19}{2} + 9a_1 + \frac{9a_1^2}{2} - 4a_2 \right)$$

où les coefficients  $a_n$  sont les coefficients du potentiel de Dunham défini précédemment

D'une manière plus générale, les niveaux d'énergie de rotation-vibration d'une molécule diatomique à couche fermée peuvent s'écrire sous la forme [32 DUN]

$$E_{v,N} = \sum_{i,j=0}^{\infty} Y_{ij} (v+\frac{1}{2})^i [N(N+1)]^j \quad (\text{III-1})$$

Les coefficients de Dunham  $Y_{ij}$  sont fonctions de  $w_e$ ,  $B_e$  et des coefficients  $a_n$ . Ils s'expriment en fonction des constantes  $B_e$ ,  $\alpha_e$ , ... par des relations approchées :

$$\begin{array}{ll}
 Y_{01} \cong B_e & Y_{10} \cong \omega_e \\
 Y_{02} \cong D_e & Y_{20} \cong -\omega_e x_e \\
 Y_{03} \cong H_e & Y_{30} \cong \omega_e y_e \\
 Y_{11} \cong -\alpha_e & Y_{12} \cong -\beta_e
 \end{array}$$

Ces expressions ne sont exactes qu'au premier ordre en  $\frac{B_e}{\omega_e}$ .

A titre d'exemple, l'expression complète de  $Y_{01}$  s'écrit [32 DUN] :

$$\begin{aligned}
 Y_{01} &= B_e \left\{ 1 + \frac{B_e^2}{2\omega_e^2} [15+14a_1-9a_2+15a_3-23a_1a_2 + \frac{21}{2}(a_1^2+a_1^3)] \right\} \\
 &= B_e + \Delta Y_{01}^{(D)} \qquad \qquad \qquad (III-2)
 \end{aligned}$$

$\Delta Y_{01}^{(D)}$  est la correction de Dunham.

Dans le cas d'un état  $^2\Sigma$ , la structure fine peut se mettre sur une forme analogue à celle de l'énergie de rotation-vibration, en écrivant la constante de couplage spin-rotation sous la forme [89 RYS] :

$$\gamma_v = \sum_{i,j=0}^{\infty} G_{ij} (v + \frac{1}{2})^i [N(N+1)]^j \qquad (III-3)$$

On peut donc décrire les niveaux de rotation-vibration de CaH en fonctions des paramètres mécaniques  $B_e$  et  $\omega_e$ , des coefficients du potentiel de Dunham ( $a_1, \dots, a_6$ ), ainsi que d'un certain nombre de paramètres de structure fine.

Les résultats pour CaH sont présentés dans le tableau III-1. La valeur de l'écart type est donnée entre parenthèses.

$\omega_e$	1298.776(51) cm <sup>-1</sup>
$B_e$	4.28360(36) cm <sup>-1</sup>
$a_1$	-2.1666(18)
$a_2$	2.910(98)
$a_3$	-2.382(53)
$a_4$	-3.52(40)
$a_5$	21.1(16)
$a_6$	-39.6(42)

Tableau III-1 : Paramètres mécaniques  $\omega_e$  et  $B_e$  et coefficients du potentiel de Dunham pour CaH.

Ce calcul permet de déterminer les coefficients du potentiel de Dunham avec précision même si ces coefficients sont insuffisants pour recalculer les fréquences du spectre expérimental dans l'erreur expérimentale ( $\sigma = 55$ )

Les coefficients  $a_n$  étant indépendants de la masse réduite  $\mu$ , on peut déterminer facilement la dépendance en  $\mu$  des paramètres  $Y_{ij}$  définis précédemment. En effet,  $B_e$  et  $\omega_e$  sont, d'après leur définition, respectivement proportionnels à  $\mu^{-1}$  et  $\mu^{-\frac{1}{2}}$ .

D'une manière plus générale, on a pu montrer que pour différentes substitutions isotopiques d'une même molécule, les coefficients de Dunham  $Y_{ij}$  sont approximativement reliés par une relation de la forme [50 HER] :

$$Y_{ij} = \mu^{-\left(\frac{i}{2} + j\right)} U_{ij} \quad (\text{III-4})$$

où les coefficients  $U_{ij}$  ne dépendent pas de l'espèce isotopique considérée.

Cette relation n'est valable qu'à environ  $10^{-4}$  près, ordre de grandeur du rapport  $\frac{m_e}{m_p}$  des masses de l'électron et du proton.

Une telle précision est insuffisante pour traiter dans un même calcul l'ensemble des deux spectres, compte tenu de la précision expérimentale. Des corrections à l'approximation de Born-Oppenheimer doivent être apportées afin de rendre compte de la précision expérimentale.

## IV-2 Autres corrections

### IV 2-a Corrections adiabatiques

Dans l'approximation adiabatique, le mouvement nucléaire est pris en compte, mais il est considéré comme suffisamment lent pour que les électrons suivent "instantanément" le mouvement des noyaux. L'énergie potentielle cesse d'être indépendante des masses moléculaires et devient

$$V'(r) = V(r) + V^{ad}(r)$$

La distance internucléaire à l'équilibre est modifiée et l'expression de  $Y_{01}$  devient :  $Y_{01} = \frac{h}{8\pi^2 \mu (r_e^{ad})^2} + \Delta Y_{01}^{(D)}$ .

$\Delta Y_{01}^{(D)}$  est la correction de Dunham.

$r_e^{ad}$  : minimum de la fonction  $V'(r)$ , dépend des masses nucléaires et peut s'écrire sous la forme [73 WAT] :

$$r_e^{ad} = r_e^{B0} \left[ 1 + m_e \left( \frac{d_a^{ad}}{m_a} + \frac{d_b^{ad}}{m_b} \right) \right].$$

$r_e^{B0}$  : distance internucléaire à l'équilibre "de Born-Oppenheimer" qui correspond au minimum de  $V(r)$ .

$d_a^{ad}$  et  $d_b^{ad}$  sont des paramètres indépendants de la forme isotopique considérée.

$m_a$  et  $m_b$  désignent les masses atomiques (ou nucléaires), la distinction entre masse atomique et masse nucléaire étant trop faible pour être significative à ce stade d'approximation.

$m_e$  : masse de l'électron

#### IV-2-b Corrections non adiabatiques

Des termes de correction supplémentaires, dits "non adiabatiques" apparaissent lorsqu'on pousse les calculs à des ordres plus élevés. Ces termes, qui correspondent à la prise en compte de termes du hamiltonien non diagonaux en  $|n\rangle$ , proviennent essentiellement d'éléments tels que  $\langle n' | L_x | n \rangle$ .

En tenant compte de ces corrections  $Y_{01}$  devient [73 WAT] :

$$Y_{01} = \frac{h}{8\pi^2 \mu_A (r_e)^2} \left[ 1 + m_e \left( \frac{\Delta_{01}^a}{M_a} + \frac{\Delta_{01}^b}{M_b} \right) \right]$$

$\Delta_{01}^{a,b}$  : paramètres indépendants de la forme isotopique

$M_a$  et  $M_b$  : masses atomiques

$\mu_A$  : masse réduite atomique.

#### IV-2-c Expression générale des coefficients de Dunham

Les calculs développés précédemment correspondant à des ordres successifs d'approximation. Cependant, leurs ordres de grandeur respectifs peuvent être équivalents et ces différentes contributions ne peuvent être explicitées que pour les coefficients de Dunham de plus bas degré (essentiellement  $Y_{00}$ ,  $Y_{01}$  et  $Y_{10}$ ). Pour les coefficients de Dunham d'ordre plus élevé, Herman et Asgharian [66 HER] ont suggéré très tôt que l'influence des corrections non adiabatiques consistait à remplacer dans l'équation de Schrödinger les masses nucléaires par les masses atomiques, sans pouvoir l'établir de façon définitive. C'est Watson [80 WAT] qui a établi les bases théoriques de telles corrections et a proposé une formulation définitive des coefficients  $Y_{ij}$  :

$$Y_{ij} = \mu_A^{-\left(\frac{i}{2} + j\right)} U_{ij} \left[ 1 + \frac{m_e}{M_a} \Delta_{ij}^a + \frac{m_e}{M_b} \Delta_{ij}^b + \sigma \left( \frac{m_e^2}{M_i^2} \right) \right] \quad (\text{III-5}).$$

$U_{ij}$  et  $\Delta_{ij}^{a,b}$  sont des paramètres indépendants de la forme isotopique.

$\sigma \left( \frac{m_e}{2M_i} \right)$  est un terme correctif trop petit pour être mis en évidence expérimentalement.

Pour un état électronique bien isolé, les coefficients  $\Delta_{i,j}^{a,b}$  sont proches de l'unité tant que  $U_{ij}$  n'est pas accidentellement petit.

On admet généralement que les différents paramètres de structure fine peuvent s'écrire d'une manière analogue, bien que ceci ne repose pas sur des bases théoriques solides [82 TIE].

Cependant, dans le cas de CaH/CaD, l'interaction spin-rotation est trop faible pour qu'un tel développement soit nécessaire.

La dépendance isotopique des constantes de structure fine est simplement prise en compte en exprimant les coefficients  $\gamma_{ij}$  sous la forme [86 GRU] :

$$\gamma_{ij} = G_{ij} \mu^{-\left(\frac{i}{2} + j + 1\right)}$$

où les coefficients  $G_{ij}$  sont indépendants de l'espèce isotopique considérée.

### IV-3 Résultats

Le jeu de paramètres indépendants de la forme isotopique,  $U_{ij}$  et  $G_{ij}$ , pour CaH/CaD déterminés par le calcul de moindres carrés est présenté dans le tableau III-2.

Un certain nombre de coefficients  $\Delta_{ij}^H$  ont pu aussi être déterminés et sont rassemblés dans ce tableau.

U <sub>10</sub>	(cm <sup>-1</sup> amu $\frac{1}{2}$ )	1288.0598(86)
U <sub>20</sub>	(cm <sup>-1</sup> amu)	-18.8547(38)
U <sub>30</sub>	(cm <sup>-1</sup> amu $\frac{3}{2}$ )	4.262(84)E-02
U <sub>40</sub>	(cm <sup>-1</sup> amu <sup>2</sup> )	-9.311(84)E-03
U <sub>01</sub>	(cm <sup>-1</sup> amu)	4.21185(20)
U <sub>11</sub>	(cm <sup>-1</sup> amu $\frac{3}{2}$ )	-9.4573(53)E-02
U <sub>21</sub>	(cm <sup>-1</sup> amu <sup>2</sup> )	1.016(80)E-04
U <sub>31</sub>	(cm <sup>-1</sup> amu $\frac{5}{2}$ )	-7.344(93)E-05
U <sub>02</sub>	(cm <sup>-1</sup> amu <sup>2</sup> )	-1.7850(17)E-04
U <sub>12</sub>	(cm <sup>-1</sup> amu $\frac{5}{2}$ )	4.11(18)E-07
U <sub>22</sub>	(cm <sup>-1</sup> amu <sup>3</sup> )	-1.439(71)E-07
U <sub>03</sub>	(cm <sup>-1</sup> amu <sup>3</sup> )	5.605(87)E-09
$\Delta_{10}^H$		-1.0288(66)
$\Delta_{20}^H$		0.39(10)
$\Delta_{01}^H$		-3.227(58)
$\Delta_{11}^H$		-2.63(62)
G <sub>00</sub>	(cm <sup>-1</sup> amu)	4.317(70)E-02
G <sub>10</sub>	(cm <sup>-1</sup> amu $\frac{3}{2}$ )	-1.676(71)E-03
G <sub>01</sub>	(cm <sup>-1</sup> amu <sup>2</sup> )	8.2(13)E-06

Tableau III-2 Coefficients indépendants de l'espèce isotopique pour CaH/CaD

Dans ce calcul le nombre de degrés de liberté vaut 200 et l'écart type réduit est égal à 2,8. Vu le grand nombre de degrés de liberté cette valeur de  $\sigma$  indique que les résultats sont concluants.

On notera une amélioration très importante de la qualité du calcul puisque l'écart type réduit vaut 2,8 pour un nombre de degrés de liberté important.

Les coefficients  $U_{ij}$  ne sont pas indépendants entre eux. Si le développement de Dunham n'était pas tronqué, ils devraient vérifier les relations suivantes [80 WAT] :

$$U_{02} = -4 \frac{U_{01}^3}{U_{10}^2}$$

$$U_{12} = (192 U_{20} U_{01}^3 + U_{11}^2 U_{10}^2 - 120 U_{11} U_{10} U_{01}^2) / 6 U_{10}^3$$

$$U_{03} = 8(U_{11} U_{10} + 12 U_{01}^2) U_{01}^3 / 3 U_{10}^4$$

Le tableau ci-dessous présente les valeurs déterminées expérimentalement et par le calcul.

	unité	expérience	calculé
$U_{02}$	$\text{cm}^{-1} \text{ uma}^2$	$-1,7850(17) \cdot 10^{-4}$	$-1,801 \cdot 10^{-4}$
$U_{12}$	$\text{cm}^{-1} \text{ uma}^{\frac{5}{2}}$	$4,11(18) \cdot 10^{-7}$	$2,86 \cdot 10^{-7}$
$U_{03}$	$\text{cm}^{-1} \text{ uma}^3$	$5,605(87) \cdot 10^{-9}$	$6,59 \cdot 10^{-9}$

Un bon accord entre l'expérience et le calcul existe pour  $U_{02}$  et  $U_{03}$ . Par contre les valeurs expérimentales et calculées pour  $U_{12}$  sont très différentes l'une de l'autre. Ceci montre que certains coefficients du tableau III-2 ne sont que des paramètres effectifs.

Afin de comparer nos résultats avec ceux obtenus par d'autres auteurs [84 MAR] [74 BER] pour CaH et pour CaD [85 GUS], les coefficients  $Y_{ij}$  et  $Z_{ij}$  ont été calculés pour chaque isotope à partir des relations III-5 et III-6 et sont présentés dans le tableau III-4.

CaH			CaD	
Ce travail	[84 MAR]	[74 BER]	Ce travail	[85 GUS]
Y <sub>10</sub>	1298.3999(40)	1298.057(23)	1298.34(4)	929.9312(45) 930.077(6)
Y <sub>20</sub>	-19.1842(28)	-18.863(14)	-19.10(2)	-9.8342(17) -9.914(3)
Y <sub>30</sub>	4.373(86)E-02	-5.61(25)E-02		1.605(32)E-02 3.18(6)E-02
Y <sub>40</sub>	-9.635(87)E-03			2.532(23)E-03 3.56(4)E-03
Y <sub>01</sub>	4.277019(69)	4.27649(11)	4.2766(4)	2.194646(70) 2.19476(4)
Y <sub>11</sub>	-9.6894(20)E-02	-9.6175(33)E-02	-9.70(4)E-02	-3.5593(14)E-02 3.572(2)E-02
Y <sub>21</sub>	1.051(82)E-04	3.53(11)E-03		2.76(22)E-05 7.6(3)E-05
Y <sub>31</sub>	-7.665(97)E-05			-1.442(18)E-05 -1;90(3)E-05
Y <sub>02</sub>	-1.8471(56)E-04	-1.8367(14)E-04		-4.8549(47)E-05 -4.876(6)E-05
Y <sub>12</sub>	4.29(19)E-07			8.07(35)E-08 1.1(1)E-07
Y <sub>22</sub>	-1.515(75)E-07			-2.04(10)E-08 -2.6(2)-08
Y <sub>03</sub>	5.900(92)E-09	5.445(47)E-09		7.95(12)E-10 8.2(3)E-10
Y <sub>00</sub>	4.391(70)E-02	4.36(6)E-02		2.251(36)E-02 1.94(9)E-02
Y <sub>10</sub>	-1.719(73)E-03	-1.4(2)E-03		-6.31(27)E-04 -5.2(3)E-04
Y <sub>01</sub>	8.45(13)E-05	-3.43(7)E-06		2.22(36)E-06 1.17E-06

Tableau III-4 Coefficients de Dunham pour CaH et CaD

### V Prédiction du spectre de rotation de CaH et de CaD

Afin de préparer une recherche de CaH et CaD dans le milieu interstellaire, une prédiction du spectre rotationnel de ces molécules dans leur niveau fondamental de vibration était souhaitable.

A partir des fréquences infrarouges de la bande de rotation-vibration  $\nu = 0 \rightarrow 1$ , un calcul de moindres carrés, mené pour chaque isotope, permet de déterminer les principales constantes de rotation pour CaH et CaD.

Le tableau III-5 rassemble les constantes  $B_v$ ,  $D_v$ ,  $H_v$  et  $\gamma_v$  pour  $v=0$  et  $v=1$  ainsi que la valeur du centre de la bande  $\nu_{01}$ . Le manque de mesures dans la bande fondamentale de vibration de CaH (la branche R n'est pas observée) entraîne une mauvaise précision dans la détermination de  $H_0$  et  $H_1$ . Ils sont alors assimilés à  $H_e$  soit approximativement la valeur de  $Y_{03}$  du tableau III-4.

	CaH	CaD
$B_0$	4.2265(50)	2.176956(13)
$D_0$	1.850(13)E-04	4.8896(50)E-05
$H_0$	5.9E-09	1.03(10)E-09
$\gamma_0$	4.670(58)E-02	2.174(24)E-02
$\nu_{01}$	1260.1277(35)	910.29978(26)
$B_1$	4.13169(62)	2.141386(15)
$D_1$	1.8495(13)E-04	4.8848(55)E-05
$H_1$	5.9E-09	1.013(94)E-09
$\gamma_1$	4.578(67)E-02	2.115(23)E-02

Tableau III-5 : Constantes de rotation en  $\text{cm}^{-1}$  de CaH et de CaD pour les états de vibration  $v=0$  et  $v=1$ .

Les fréquences des transitions de rotation sont alors calculées en utilisant les constantes du tableau III-5 ainsi que les constantes d'interaction magnétique hyperfine  $b_f$  et  $t$  déterminées par L.B Knight et W.Weltner [71 KNI]. Ces fréquences ainsi que leur intensité sont reportées en annexe de ce travail.

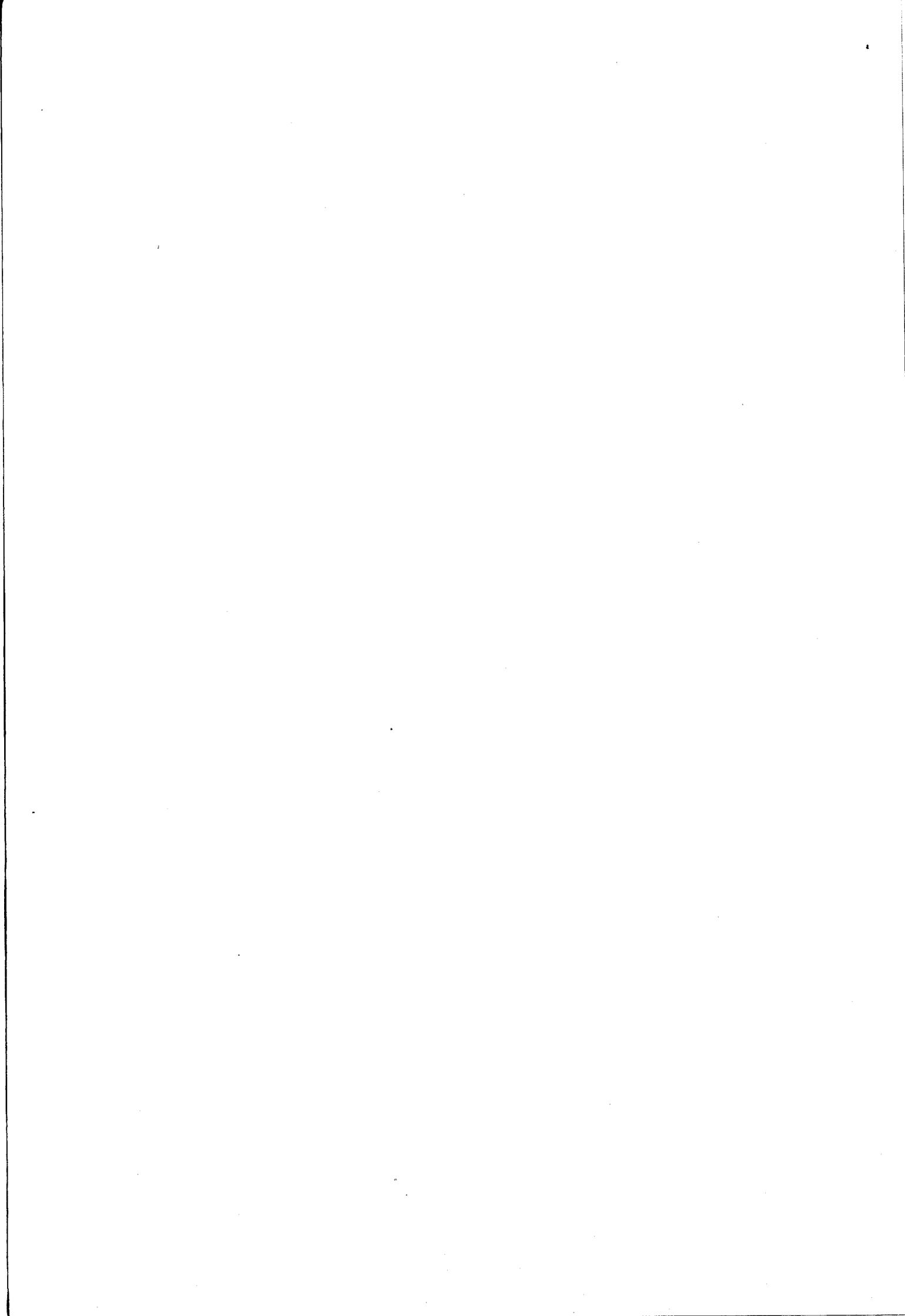
Afin de tester la validité de cette prédiction, un calcul identique à celui présenté ci-dessus a été effectué pour MgH où le spectre de rotation est calculé à partir des mesures de B. Lemoine et col [88 LEM]<sub>a</sub>. Les fréquences de rotation sont alors confrontées à celles mesurées par K.R Leopold et col [86 LEO].

Le tableau III-6 rassemble ces résultats et montre que les différences entre les fréquences calculées et mesurées ( $f_m - f_c$ ) sont inférieures à l'écart type calculé pour chaque fréquence.

N	J	F	$f_c$ (MHz)	$f_m - f_c$ (MHz)	
0-1	0.5-1.5	1-2	344 303 (14)	1.9	
1-2	0.5-1.5	1-2	687 162 (19)	-5.3	
		0-1	687 176 (19)	-5.2	
		1.5-2.5	687 960 (18)	-0.5	
		1-2	687 973 (18)	-0.7	
2-3	2.5-2.5	3-3	1 028 222 (80)	-19.3	
		2-2	1 028 535 (80)	-20.9	
3-4	2.5-3.5	3-4	1 372 706 (22)	-5.6	
		2-3	1 372 709 (22)	-8.7	
		3.5-4.5	1 373 493 (21)	-7.1	
		3-4	1 373 496 (21)	-10.2	
5-6	3.5-4.5	3-3	1 370 131 (105)	-23.2	
		4.5-5.5	5-6	2 054 188 (30)	-17.7
			4-5	2 054 189 (30)	-19.0
		5.5-6.5	6-7	2 054 974 (30)	-29.8

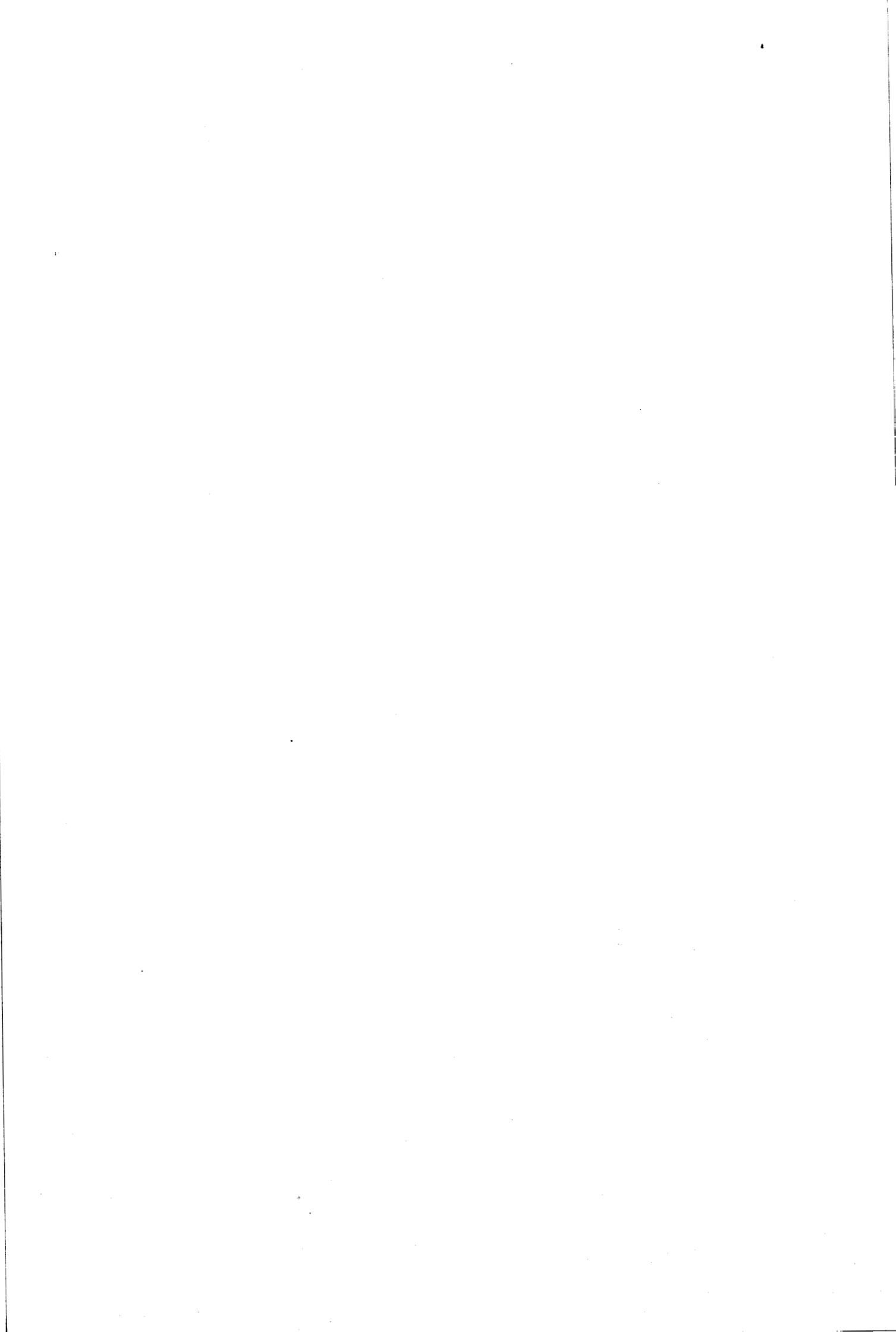
Tableau III-6 : Fréquences des transitions de rotation pour MgH

Ces résultats montrent que l'on peut accorder une bonne confiance aux prédictions concernant le spectre de rotation de CaH et CaD. La précision des résultats devrait faciliter l'observation de telles transitions aussi bien dans le milieu interstellaire qu'en laboratoire.



## CHAPITRE IV

Etude de transitions de  
Rydberg dans le magnésium  
atomique



En 1980, au pôle Sud, lors de l'enregistrement d'un spectre solaire haute résolution ( $\cong 0,02 \text{ cm}^{-1}$ ) dans la bande 8-14  $\mu\text{m}$  avec un spectromètre à transformée de Fourier, Murcray et col [81 MUR] détectèrent une quarantaine de raies en émission non identifiées.

Une partie du spectre autour de  $814 \text{ cm}^{-1}$  est présentée figure IV-1. Les raies d'absorption sont imputables à la vapeur d'eau et au gaz carbonique de l'atmosphère terrestre. Les deux raies en émission, qui sont parmi les plus intenses du spectre (10% environ de fond continu), sont pointées à  $811.575 \text{ cm}^{-1}$  et  $818.058 \text{ cm}^{-1}$ .



Figure IV-1 Spectre solaire entre  $810$  et  $820 \text{ cm}^{-1}$

Une étude détaillée [83 BRA] de ces raies, à plus haute résolution ( $0,005 \text{ cm}^{-1}$ ), à l'observatoire de Kitt Peak, montre un profil très variable selon le lieu de la surface solaire observée. Leur intensité augmente du centre vers le limbe.

Elles présentent un important effet Zeeman dans la pénombre des taches solaires. La figure IV-2 illustre ce comportement pour les deux raies en différents endroits d'une tache solaire.

En analysant le comportement similaire, de deux raies de sodium observées vers  $4530 \text{ cm}^{-1}$  dans une tache solaire, les auteurs indiquent que l'éclatement des raies en trois composantes est du à l'effet Zeeman normal, avec un facteur de Landé "g" très voisin de un.

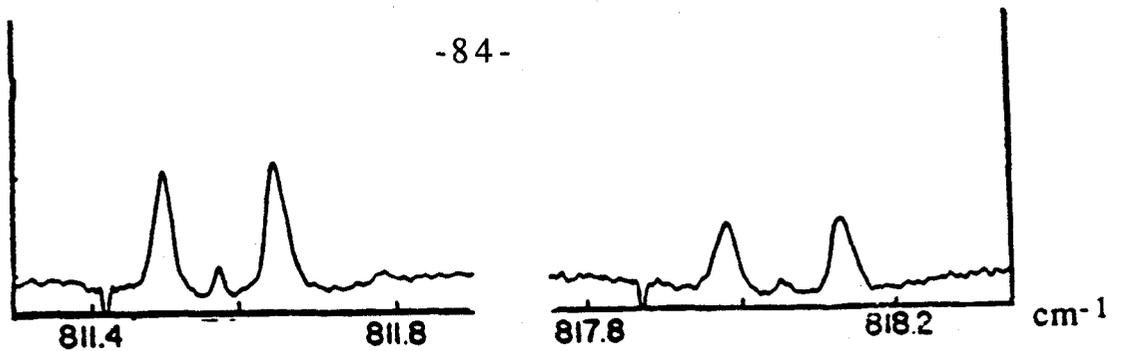


Figure IV-2 Comportement des raies du magnésium dans la pénombre d'une tache solaire :

Finalement des calculs effectués par E.S Chang et R.W Noyes [83 CHA] permirent d'identifier ces raies comme étant des transitions entre les états  $n=7$  et  $n=6$  du magnésium atomique.

Une confirmation définitive est apportée par l'observation, pour la première fois au laboratoire, de ces raies au sein d'une décharge électrique dans un plasma de magnésium et d'argon [88 LEM]<sub>b</sub>. Lemoine et col mesurèrent la fréquence d'une dizaine de raies déjà observées dans les spectres solaires. Une étude de l'effet Zeeman sur la transition (6G-7H) vers  $818 \text{ cm}^{-1}$  permet d'obtenir une calibration précise du champ magnétique solaire.

Outre l'intérêt astrophysique de telles études, l'analyse des transitions entre états de Rydberg permet de déterminer de nouveaux niveaux d'énergie des atomes. De telles études ont été rendues possibles par le développement des techniques infrarouges à haute résolution.

Ainsi, l'équipe de P.B Davies a mesuré, par spectroscopie à diodes laser des transitions infrarouges dans l'oxygène [87 BRO]<sub>a</sub>, dans le carbone et l'azote [88 DAV].

Ce chapitre rassemble les résultats expérimentaux concernant 23 transitions du magnésium neutre (Mg I) observées entre  $740$  et  $1126 \text{ cm}^{-1}$ .

Les fréquences ont été mesurées à l'aide du système à microprocesseur décrit précédemment, ce qui a permis d'obtenir une précision de quelques  $10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  soit un gain d'environ un ordre de grandeur par rapport aux travaux précédents [86 BIE], [88 LEM]<sub>b</sub>.

La structure fine des niveaux 6F et 7F a pu ainsi être résolue pour la première fois.

## I Niveaux d'énergie du magnésium

### *I-1 Approximation du potentiel central*

Le calcul exact des niveaux d'énergie d'un atome ne peut être traité de façon correcte que dans le cas de l'atome d'hydrogène. En effet, en utilisant le référentiel du centre de masse on peut se ramener au cas d'une particule unique soumise à l'action d'un potentiel central.

Pour un atome à plusieurs électrons, le problème est beaucoup plus compliqué et il est notamment difficile de modéliser les interactions des électrons entre eux. De plus il faut tenir compte dans les calculs du principe d'exclusion de Pauli. Cependant, l'introduction de la notion de potentiel central permet d'utiliser les résultats obtenus pour l'atome d'hydrogène.

Pour un atome à Z électrons, la masse de son noyau est considérablement plus grande que celle des électrons et le centre de masse de l'atome coïncide pratiquement avec le noyau. Dans un référentiel centré sur le noyau, l'hamiltonien décrivant le mouvement des électrons s'écrit, en négligeant les corrections relativistes [73 COH] :

$$H = \sum_{i=1}^Z \frac{P_i^2}{2m_e} - \sum_{i=1}^Z \frac{ze^2}{R_i} + \sum_{i < j} \frac{e^2}{|R_i - R_j|} \quad (\text{IV-1})$$

On reconnaît successivement dans le hamiltonien l'énergie cinétique totale des Z électrons, l'énergie électrostatique exercée exercée par le noyau sur les électrons et enfin l'énergie de répulsion mutuelle des électrons. Cet hamiltonien est trop complexe pour qu'il soit possible de résoudre exactement son équation aux valeurs propres.

Si l'on s'intéresse au mouvement d'un électron  $i$ , celui-ci est soumis à l'attraction électrostatique du noyau partiellement compensée par la répulsion de  $(Z-1)$  autres électrons qui jouent le rôle d'écran.

On peut alors considérer que cet électron est soumis à l'action d'un potentiel moyen  $V_c(R_i)$  ne dépendant que de la position  $R_i$  de l'électron par rapport au centre de masse.

Grâce à l'introduction de ce potentiel, il est possible d'utiliser les résultats obtenus pour l'atome d'hydrogène en écrivant le hamiltonien IV-1 sous la forme :

$$H = H_0 + W \quad (\text{IV-2})$$

$$\text{où } H_0 = - \sum_{i=1}^z \left[ \frac{P_i^2}{2m_e} + V_c(R_i) \right] \quad (\text{IV-3})$$

$$W = \sum_{i=1}^z \left[ \frac{ze^2}{R_i} + V_c(R_i) \right] + \sum_{i < j} \frac{e^2}{|R_i - R_j|} \quad (\text{IV-4})$$

Si  $V_c(R)$  est convenablement choisi,  $W$  peut être traité comme une perturbation du hamiltonien  $H_0$ .

Pour obtenir les valeurs propres de  $H_0$  il suffit de déterminer celles du hamiltonien correspondant à un électron :  $\frac{P^2}{2m_e} + V_c(R)$ .

En général, la forme du potentiel  $V_c(R)$  est choisie empiriquement et le calcul des énergies fait intervenir, en plus des résultats provenant de l'atome d'hydrogène, des termes correctifs déterminés expérimentalement.

## I-2 Détermination des termes spectroscopiques du magnésium atomique

Le potentiel  $V_c(R)$  n'étant pas un potentiel coulombien, la dégénérescence accidentelle, qui se produit pour l'atome d'hydrogène, est levée pour les atomes à plusieurs électrons. Les valeurs propres du Hamiltonien IV-3 dépendent alors des deux nombres quantiques :  $n$  et  $l$ .

La prise en compte des effets relativistes lève partiellement la dégénérescence essentielle et donne naissance à une structure fine.

On peut montrer que, pour une couche complète (une couche étant définie par une valeur de  $n$  et occupée par  $2n^2$  électrons), le moment cinétique total  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$  est nul. Il en est de même pour le moment cinétique orbital  $\vec{L}$  et le spin total  $\vec{S}$ .

Par conséquent, le moment cinétique d'un atome est dû uniquement à ses électrons externes.

Le magnésium, possédant douze électrons, a comme configuration électronique dans l'état fondamental :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ .

Les deux premières couches étant remplies, la détermination des termes spectroscopiques du magnésium excité sera donnée à partir de la somme des moments cinétiques des deux électrons  $3s$ . Dans le cas de Mg I, seul un électron occupera un état excité  $nl$ .

En repérant l'électron dans l'état  $3s$  par l'indice (1) et celui dans l'état excité  $nl$  par l'indice (2), les valeurs possibles des nombres quantiques sont alors les suivantes :

$$\vec{L} = \vec{l}_1 + \vec{l}_2 \quad \vec{S} = \vec{s}_1 + \vec{s}_2 \quad \vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

$$s_1 = s_2 = \frac{1}{2} \text{ d'où :}$$

$$S=0$$

$$J=l_2$$

état "singulet"

ou

$S=1$                        $J=l_2-1, l_2$  ou  $l_2+1$                       état "triplet"

La notation des termes spectroscopiques est alors la suivante :

$$n^{2S+1} l_J$$

On adopte la notation habituelle pour  $l$ , c'est à dire les majuscules S, P, D, F, G.... pour  $l=0, 1, 2, 3, 4$

A titre d'exemple les premiers termes spectroscopiques de MgI sont rassemblés dans le tableau ci-dessous.

configuration	terme
$3s^2$	$3^1S_0$
$3s3p$	$3^1P_1$ $3^3P_0$ $3^3P_1$ $3^3P_2$
$3s4s$	$4^1S_0$ $4^3S_1$

Les 38 premiers niveaux d'énergie de Mg I sont rassemblés dans le diagramme de Grotrian, figure IV-3 [87 LEM].

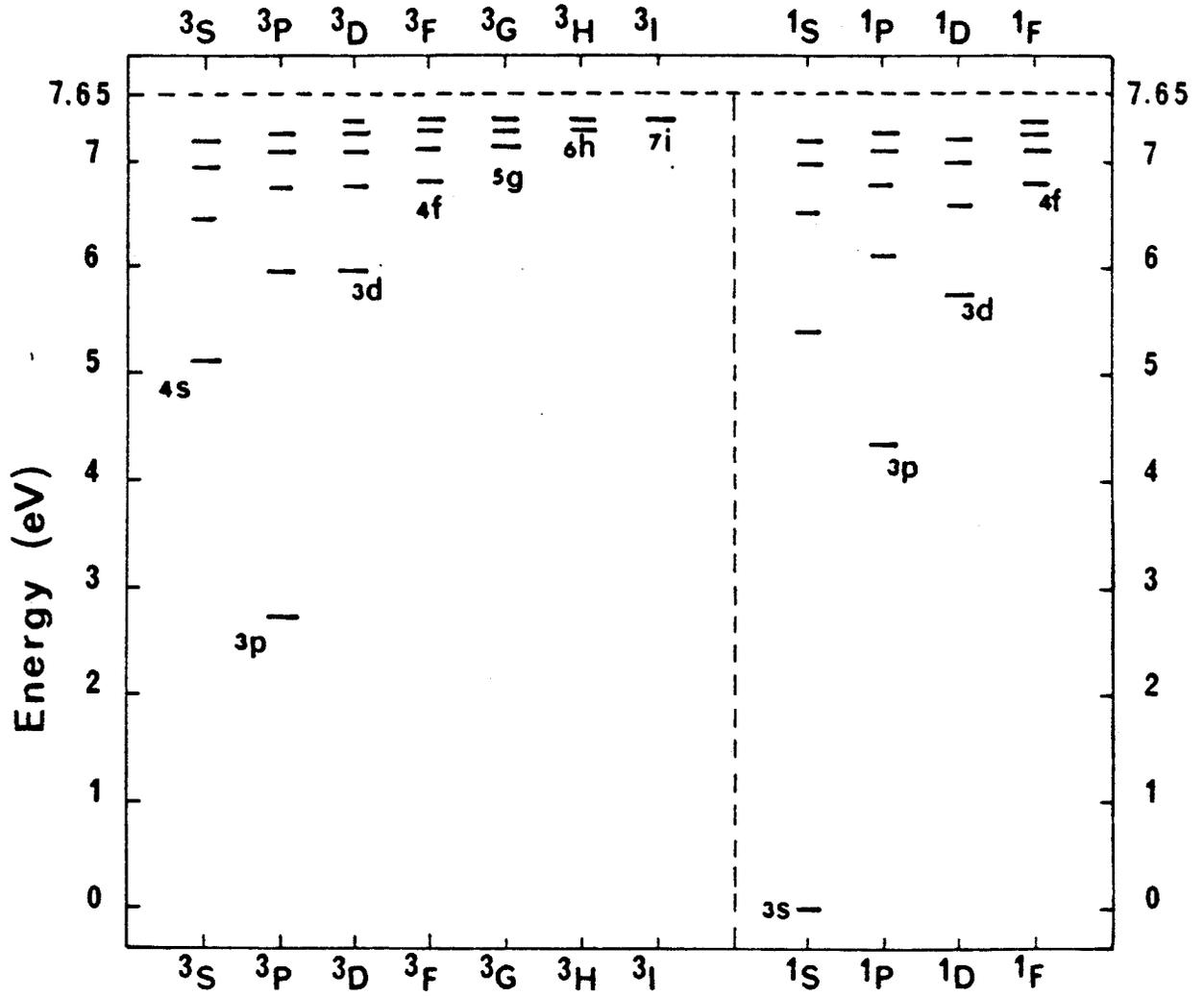


Figure IV-3 : Diagramme de Grotrian

## II Dispositif expérimental :

La cellule de production est identique à celle utilisée pour l'étude de CaH et CaD. Le chauffage d'un ruban de magnésium à une température de 600° C permet d'obtenir une tension de vapeur de magnésium d'environ 1,5 Torr. Les états de Rydberg sont excités dans une décharge électrique haute tension ( $I= 250$  mA,  $V=2,5$  kV). Il est nécessaire d'établir un flux d'argon à une pression comprise entre 0,5 et 1 Torr afin d'entretenir la décharge.

La durée de vie des états excités atomiques étant très courte ( $\cong 10$   $\mu$ s) on peut moduler la décharge électrique à des fréquences élevées. Dans le cas du magnésium la fréquence optimale de modulation est de l'ordre de 20 kHz, fréquence à laquelle le bruit de la diode laser est faible.

Des absorptions intenses ont pu être observées directement sur le contour d'émission de la diode laser, visualisé à l'oscilloscope. Par exemple, l'absorption relative de la transition 7H-6G à 818.058  $\text{cm}^{-1}$  peut atteindre environ 50%, pour un trajet optique utile de 30 cm. Simultanément à l'absorption infrarouge, une intense lumière verte ( $\lambda \cong 5100$  Å) est émise par le plasma dans le tube de quartz.

Deux raies, à 1125.2913  $\text{cm}^{-1}$  et 1125.9325  $\text{cm}^{-1}$ , ont été observées en émission lorsque la pression d'argon est inférieure à 100 mTorr.

Le gain relatif de l'amplification infrarouge est d'environ 10%.

Pour des pressions d'argon plus élevées, ces raies sont observées en absorption. De tels phénomènes ont aussi été observés lors d'études concernant le chlore atomique [87 BRO]<sub>b</sub> et le sodium [88 JON].

La longueur totale à mi-hauteur des raies, de l'ordre de 0,01  $\text{cm}^{-1}$  est nettement plus élevée que pour les raies moléculaires de MgH observées dans les mêmes conditions [88 LEM]<sub>a</sub>. On peut noter que cette largeur est comparable à celle mesurée pour les raies solaires [88 GLE].

Les spectres ont été enregistrés grâce au nouveau système d'acquisition décrit au chapitre II. Plus d'une vingtaine de transitions ont été observées et identifiées dans la gamme spectrale comprise entre  $740 \text{ cm}^{-1}$  et  $1126 \text{ cm}^{-1}$  où la calibration en fréquence est assurée par les gaz :  $\text{NH}_3$  [86 GUE],  $\text{C}_2\text{H}_4$  [83 FAY] et  $\text{C}_2\text{H}_6$  [83 HEN].

Dans les cas favorables, la précision des mesures de fréquence peut atteindre quelque  $10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ , précision jusqu'alors jamais atteinte pour de telles mesures.

### III Interprétation des résultats

Différentes méthodes peuvent être utilisées pour identifier les transitions observées. Un calcul théorique des niveaux d'énergie du magnésium permet en principe de déterminer l'ensemble des transitions permises ainsi que leurs fréquences. Cependant, il est difficile de calculer les valeurs propres de l'hamiltonien IV-2. Seules des formules empiriques, mettant en jeu des coefficients déterminés expérimentalement, peuvent aider à l'identification de certaines transitions.

La détermination expérimentale des niveaux d'énergie du magnésium est également possible, grâce à de nombreux travaux spectroscopiques. En 1964, G. Risberg [65 RIS] identifie 160 raies de longueur d'onde comprise entre  $2025 \text{ \AA}$  et  $26393 \text{ \AA}$ . Ces raies, observées à l'aide d'un spectromètre à réseau, permettent de déterminer environ 80 niveaux d'énergie dans les séries ns, np, nd et nf pour  $3 \leq n \leq 13$ . Les résultats de nombreuses autres mesures sont rassemblés en 1980 par Martin et Zalubas [80 MAR] qui répertorient plus de 150 niveaux d'énergie déterminés avec une précision variant entre  $10^{-2}$  et  $10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ . La structure fine pour des faibles valeurs de  $l$  ( $l \leq 3$ ) est aussi résolue.

Plus récemment, Biémont et Brault [86 BIE] ont enregistré, par spectroscopie à transformée de Fourier, un spectre de MgI entre  $1800$  et  $9000 \text{ cm}^{-1}$ . La précision de leurs mesures est d'environ  $10^{-3} \text{ cm}^{-1}$  et l'analyse des résultats leur permet de résoudre la structure fine des niveaux 4F et 5F.

C'est sur la base de ces différentes données, mais aussi grâce aux observations solaires que l'identification du spectre haute résolution de MgI observé dans ce travail a pu être effectuée.

Par souci de clarté, les transitions entre niveaux singulets seront analysés en premier lieu puis les transitions entre triplets.

Enfin la structure fine des niveaux 6F et 7F sera étudiée.

### *III-1 Transitions entre états singulets*

Le schéma de la figure IV-4 résume la démarche adoptée pour identifier les raies. Dans ce cas, la fréquence de la raie étudiée peut être déterminée par deux méthodes différentes. D'une part, la fréquence calculée par différence d'énergie entre les niveaux  $6^1D_2$  et  $5^1F_3$  de Martin et Zalubas donne une valeur de  $819.083 \text{ cm}^{-1}$ . D'autre part en combinant les transitions  $4^1D_2-5^1F_3$ ,  $4^1P_1-4^1D_2$  et  $4^1P_1-6^1D_2$  observées par Biémont et Brault, on trouve une fréquence de  $819.108 \text{ cm}^{-1}$ , très proche de la fréquence mesurée. ( $819.1055 \text{ cm}^{-1}$ ).

Un calcul analogue permet d'identifier les raies de fréquences  $895.7553 \text{ cm}^{-1}$  et  $906.6225 \text{ cm}^{-1}$  comme étant les transitions  $5^1D_2 - 5^1F_3$  et  $5^1D_2-6^1P_1$ .

Les fréquences de deux raies ( $885.5292$  et  $886.8717 \text{ cm}^{-1}$ ) mettent en jeu des valeurs de  $l$  élevées ( $l \geq 4$ ) ont été mesurées avec précision. Ces deux fréquences apparaissent dans la liste des raies en émission observées par Brault et Noyes en 1983 83 BRA lors de l'étude d'un spectre solaire vers  $12 \mu\text{m}$ . Cette région spectrale étant polluée par des raies terrestres d' $\text{HNO}_3$ , l'observation de ces raies au laboratoire ainsi que la mesure précise de leur fréquence était nécessaire.

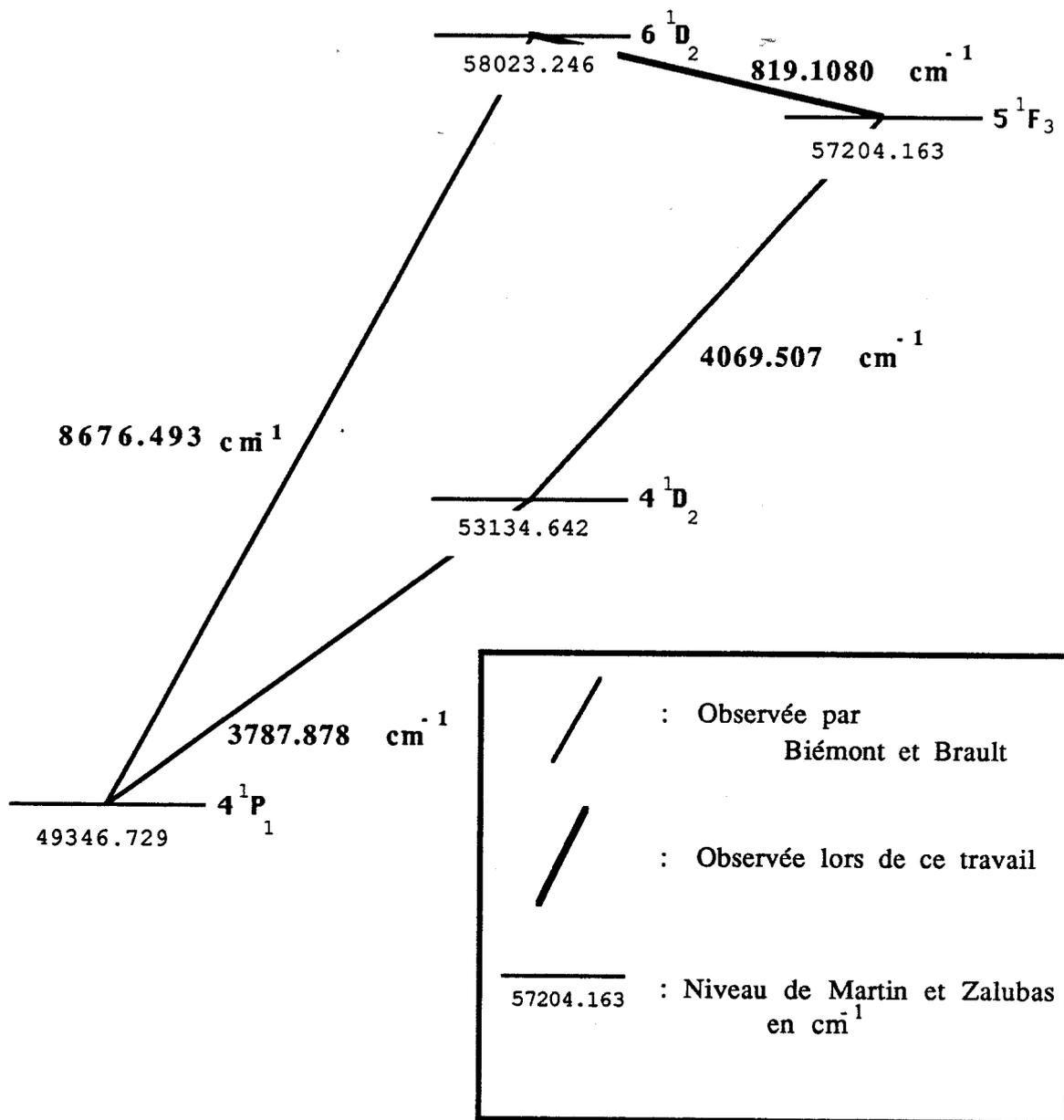


Figure IV-4 : Transitions observées dans le magnésium

Elles sont identifiées comme étant les transitions 9K-7I et 9I-7H du magnésium par Chang et Noyes [83 CHA]. Chang [87 CHA] utilise une formule issue de la théorie de la polarisation et introduite par Edlen [64 EDL], [78 EDL] pour déterminer la fréquence de ces transitions à partir du calcul des niveaux d'énergie  $E(n,l)$  d'un atome neutre :

$$E(n,l) = E_0 - \frac{R}{n^2} + \frac{R\alpha^2}{n^4} \left[ \frac{n}{1 + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4} \right] + \Delta(n,l) \quad (I)$$

$E_0$  : énergie d'ionisation

$R$  : constante de Rydberg pour l'atome considéré

$$R = R_H - \frac{60,2}{A} \quad R_H : \text{constante de Rydberg pour l'hydrogène}$$

$A$  : masse atomique de l'atome en uma.

$\alpha$  : constante de structure fine

$$\Delta(n,l) = AP(n,l) [1+kq(n,l)]$$

$P(n,l)$  et  $q(n,l)$  sont des fonctions tabulées par Edlen [78 EDL]  
 $A$  et  $k$  sont des coefficients expérimentaux indépendants de  $n$  et de  $\ell$   
pour des valeurs de  $l$  supérieures à quatre

Dans le cas du magnésium :

$$\begin{aligned} E_0 &= 61671.02 \text{ cm}^{-1} \text{ [80 MAR]} \\ R &= 109734.83 \text{ cm}^{-1} \text{ [65 RIS]} \\ A &= 34,686 \quad \text{[87 CHA]} \\ k &= -4,203 \quad \text{[87 CHA]} \end{aligned}$$

La formule (I) permet de calculer la fréquence des transitions (9K-7I) et (9I-7H) avec une bonne précision (voir tableau IV-1)

Grâce à ce calcul, la raie située à 891.3646 cm<sup>-1</sup> et jamais observée jusqu'à présent a pu être attribuée à une transition entre les états 7G et 9H.

Ce calcul n'est valable que pour des valeurs de  $l \geq 4$ .

En effet pour  $l < 4$ , la fonction  $\Delta(n, l)$  qui rend compte de la polarisation du coeur atomique formé par le noyau et les  $(Z-1)$  électrons devient beaucoup plus complexe : A et k ne peuvent plus être considérés comme étant indépendant de l [85 DRA].

L'ensemble des résultats concernant les singulets sont rassemblés dans le tableau IV-1. Nos mesures sont confrontées aux valeurs qu'il est possible d'obtenir à partir des niveaux d'énergie répertoriées par Martin et Zalubas et des transitions mesurées par Biémont et Brault. D'autre part apparaissent les fréquences des raies observées dans le soleil ainsi que celles calculées par la formule (I) pour des valeurs  $l \geq 4$ .

Ce travail (cm <sup>-1</sup> )	Martin et Zalubas	Biémont et Brault	Observations solaires	Calcul d'après la formule (I)	Transition
819.1055(6)	.083	.108	.101[83 BRA]		5 <sup>1</sup> F <sub>3</sub> -6 <sup>1</sup> D <sub>2</sub>
895.7553(4)	.782	.753	.754 [88 GLE]		5 <sup>1</sup> D <sub>2</sub> -5 <sup>1</sup> F <sub>3</sub>
906.6225(6)	.611	.622			5 <sup>1</sup> D <sub>2</sub> -6 <sup>1</sup> P <sub>1</sub>
885.5292(2)			.524[88 GLE]	.529	7I-9K
886.8717(2)			.869[83 BRA]	.879	7H-9I
891.3646(2)				.359	7G-9H

Tableau IV-1 Fréquences des transitions entre états singulets

III-2 Transitions entre états triplets (Tableau IV-2)

(cm <sup>-1</sup> )	[86 BIE]	[86 BRA]	Transition	I <sub>0</sub> <sup>(a)</sup>	g <sub>f</sub> <sup>(b)</sup>
743.2442 (6)	.246	.250	6 <sup>3</sup> F <sub>4</sub> -7 <sup>3</sup> D <sub>3</sub>	40	1.1
743.2698 (6)	.257	.275	6 <sup>3</sup> F <sub>3</sub> -7 <sup>3</sup> D <sub>2</sub>	15	cos <sup>2</sup> θ
743.3187 (6)	.275	.319	6 <sup>3</sup> F <sub>2</sub> -7 <sup>3</sup> D <sub>1</sub>	20	0.5
836.1855(5)	.189	.186 <sup>c</sup>	6 <sup>3</sup> P <sub>2</sub> -7 <sup>3</sup> S <sub>1</sub>		2.8
837.5004(3)	.490	.508 <sup>c</sup>	6 <sup>3</sup> P <sub>1</sub> -7 <sup>3</sup> S <sub>1</sub>		1.7
841.7880(30)	.755	.782	7 <sup>3</sup> P <sub>1</sub> -7 <sup>3</sup> D <sub>2</sub>		1,8
848.0109(5)		0.27	6 <sup>3</sup> F <sub>4</sub> -7G	65	100
848.0241(8)		0.34	6 <sup>3</sup> F <sub>3</sub> -7G	50	7.8
848.0610(10)		.061	6 <sup>3</sup> F <sub>2</sub> -7G	30	5.6
848.0698(7)		.079	6 <sup>1</sup> F <sub>3</sub> -7G	40	7.8
911.5381(2)	.533	.538	7 <sup>3</sup> F <sub>4</sub> -9G	57	2.3
		.548	7 <sup>1</sup> F <sub>3</sub> -9G		1.8
911.5704(2)		.578	7 <sup>3</sup> F <sub>3</sub> -9G	51	1.8
		.587	7 <sup>3</sup> F <sub>2</sub> -9G		1.3
957.8629(2)	.889	.866	6 <sup>3</sup> D <sub>1</sub> -7 <sup>3</sup> F <sub>2</sub>	7	1.3
957.8846(3)	.910	.892	6 <sup>3</sup> D <sub>2</sub> -7 <sup>3</sup> F <sub>3</sub>	9	1.9 cos <sup>2</sup> θ
957.9333(2)	.920	.916	6 <sup>3</sup> D <sub>3</sub> -7 <sup>3</sup> F <sub>4</sub>	15	2.8
	.910	.923	6 <sup>3</sup> D <sub>2</sub> -7 <sup>1</sup> F <sub>3</sub>		1.9 sin <sup>2</sup> θ
1125.2913(4)	.23	.294	6 <sup>3</sup> S <sub>1</sub> -6 <sup>3</sup> P <sub>0</sub>		0.7
1125.9325(4)	.92	.936	6 <sup>3</sup> S <sub>1</sub> -6 <sup>3</sup> P <sub>1</sub>		2.2

(a) : intensités mesurées

(b) : intensités calculées [88 MOC]

(c) : [88 GLE]

Tableau IV-2 : Fréquences des transitions entre états triplets

### **$7^3P_1-7^3D_2$**

Cette transition observée dans le spectre solaire de Brault et Noyes [83 BRA] à une fréquence de  $841.784 \text{ cm}^{-1}$  a été identifiée par Chang [87 CHA].

Une confirmation de l'identification est possible en combinant les transitions suivantes de Biémont et Brault :  $(5^3S_1-5^3P_1) + (5^3P_1-7^3D_2) - (5^3S_1-7^3P_1)$  et donnant une valeur de  $841.782 \text{ cm}^{-1}$  proche de notre mesure ( $841.788 \text{ cm}^{-1}$ ). La fréquence issue des niveaux d'énergie de Martin et Zalubas ( $841.755 \text{ cm}^{-1}$ ) est, quant à elle, plus éloignée de notre mesure, ce qui s'explique par une plus faible précision de leur données.

Par la même méthode, la fréquence des deux autres transitions du triplet peut être déterminée. Les valeurs sont alors les suivantes :  $841.020 \text{ cm}^{-1}$  pour la transition  $^3P_2-^3D_3$  et  $842.149 \text{ cm}^{-1}$  pour la transition  $^3P_0-^3D_1$ . Ces transitions n'ont pu être observées à cause d'une très mauvaise qualité spectrale de la diode laser dans cette région.

### **$6^3P-7^3S$**

Ce triplet apparait en absorption dans le spectre solaire observé par Glenar et col [88 GLE]. Seules deux transitions ont pu être observées au laboratoire :  $(6^3P_2-7^3S_1)$  et  $(6^3P_1-7^3P_2-7^3S_1)$ .

### **$6^3S-6^3P$**

Les 2 raies en émission de fréquence  $1125.2913 \text{ cm}^{-1}$  et  $1125.9325 \text{ cm}^{-1}$  correspondent aux transitions  $6^3S_1-6^3P_0$  et  $6^3S_1-6^3P_1$  et confirment les fréquences mesurées dans le soleil par Glenar et col. Ces fréquences sont en très bon accord avec celles déduites de la combinaison des transitions de Biémont et Brault suivante :  $(4^3P-5^3S) + (5^3S-6^3P) - (6^3S-6^3P)$  ( $1125.294 \text{ cm}^{-1}$  et  $1125.936 \text{ cm}^{-1}$ ).

### III-3 Structure fine des niveaux 6F et 7F.

Quatre spectres présentent des composantes de structure fine mettant en jeu les niveaux 6F et 7F. La séparation entre ces composantes étant comparable à la résolution du spectromètre l'analyse de ces spectres en est rendue plus difficile. Une comparaison entre les intensités mesurées et calculées sera parfois nécessaire.

On fait l'hypothèse que la structure fine correspondant aux niveaux  $l \geq 4$  est non résolue.

Le quadruplet vers  $848 \text{ cm}^{-1}$  présenté figure IV-5 permet de résoudre la structure fine du niveau 6F.

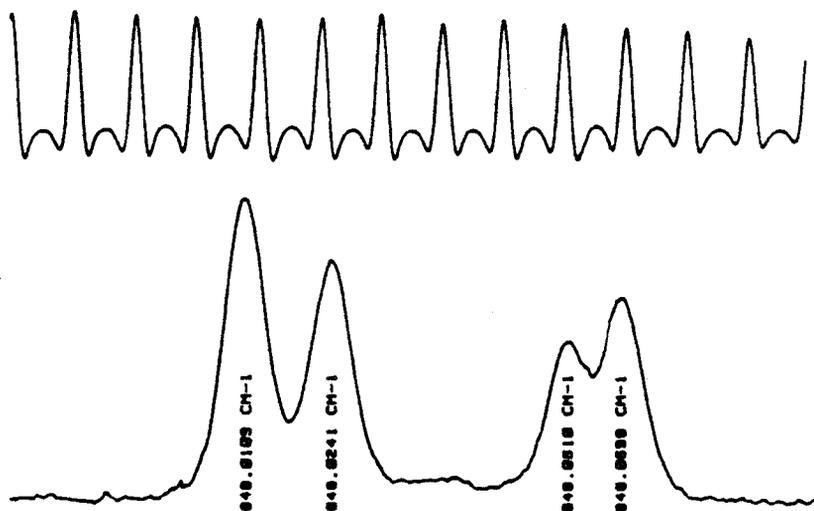


Figure IV-5 : Transition 6F-7G

Brault et Noyes, sur un spectre solaire de cette région, à plus basse résolution, ne détectent que 2 raies à  $848.010 \text{ cm}^{-1}$  et  $848.060 \text{ cm}^{-1}$ . Elles sont attribuées à des transitions entre les niveaux 6F et 7G par Chang et Noyes.

Les intensités relatives des quatre composantes de la transition  $2S+1F_j-G$  sont proportionnelles à  $(2J+1)$ .

Les intensités mesurées, en unités arbitraires, sont respectivement égales, pour les composantes prises dans le sens croissant des fréquences, à 65-50-30 et 40. Ces résultats permettent d'identifier les quatre raies comme étant les quatre transitions suivantes :  $(6^3F_4-7G)$ ,  $(6^3F_3-7G)$ ,  $(6^3F_2-7G)$ ,  $(6^1F_3-7G)$  dont les intensités calculées valent respectivement : 9-7-5 et 7. Seul un échange entre l'identification des transitions  $(6^3F_3-7G)$  et  $(6^1F_3-7G)$  est possible.

En utilisant la combinaison suivante de Biémont et Brault :  $(4^3P-5^3S) + (5^3S-5^3P) + (3^3D-4F) + (4F-7G) - (4^3D-6F) - (4^3P-4^3D) - (3^3D-5^3P)$  il est possible de confirmer l'identification proposée. Il est toutefois nécessaire d'échanger les identifications entre les transitions  $(4^3D_2-6^1F_3)$  et  $(4^3D_1-6^3F_2)$  donnée par ces auteurs comme le suggère leurs mesures d'intensité.

La figure IV-6 présente les transitions  $(6^3F_4-7^3D_3)$ ,  $(6^3F_3-7^3D_2)$  et  $(6^3F_2-7^3D_1)$  dont les fréquences se situent vers  $743 \text{ cm}^{-1}$ . La combinaison suivante des transitions de Biémont et Brault :  $(4^3P-5^3S) + (5^3S-5^3P) + (5^3P-7^3D) - (4^3P-4^3D) - (4^3D-6^3F)$  donne des valeurs très proches de nos mesures.

Le rapport anormal des intensités mesurées (40-15-20) est du au mélange des états  $6^1F_3$  et  $6^3F_3$  qui affaiblit la transition  $(6^3F_3-7^3D_2)$  et renforce la transition  $(6^1F_3-7^3D_2)$  très proche de  $(6^3F_2-7^3D_1)$ .

Finalement la structure fine du niveau 6F est présentée figure IV-7

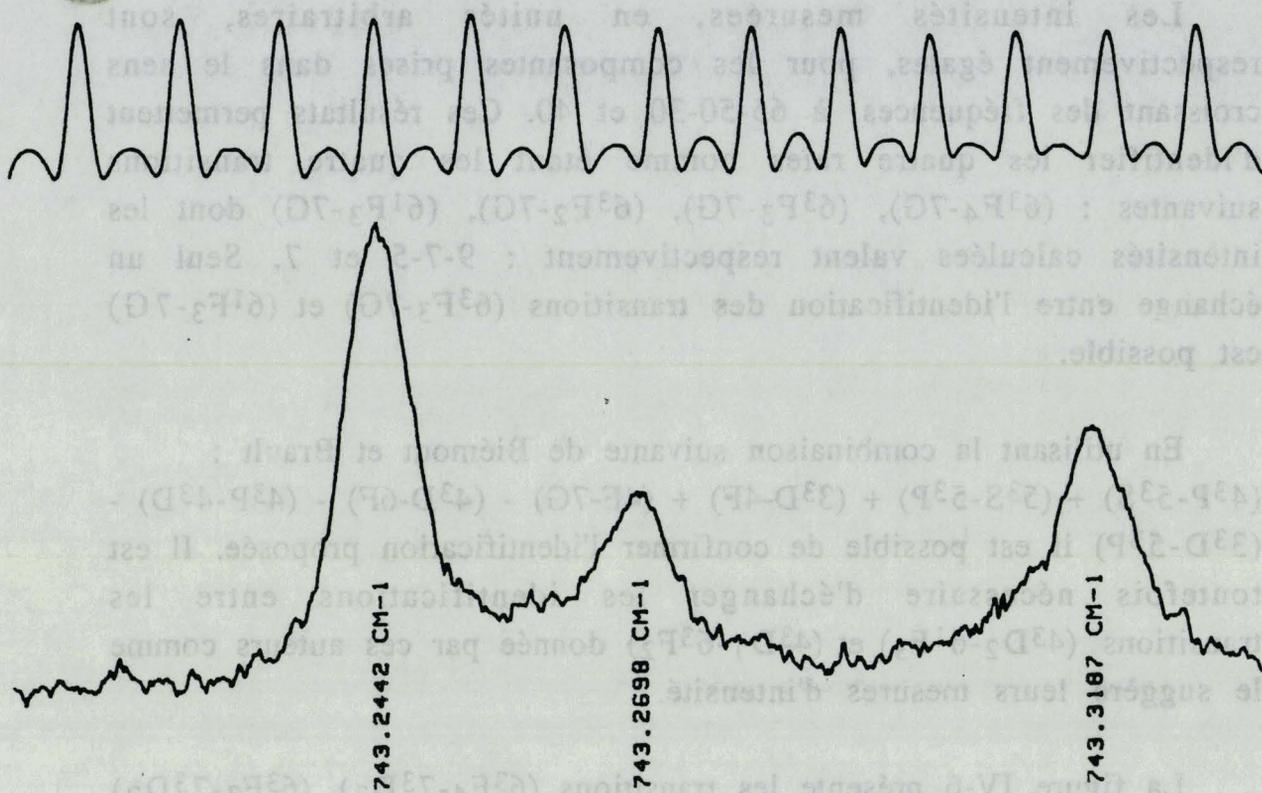


Figure IV-6 : Transition  $6^3F-7^3D$

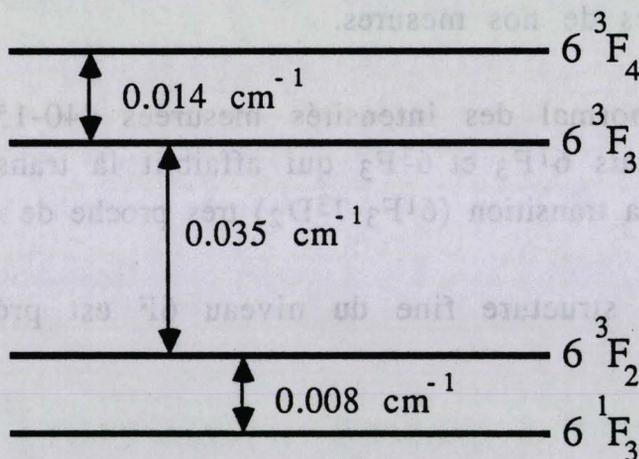


Figure IV-7 : Structure fine du niveau  $6F$

Le spectre de la figure IV-8 permet de déterminer la structure fine de l'état triplet  $7^3F$ . Grâce aux mesures d'intensité (7-9-15), les trois composantes sont respectivement attribuées aux transitions  $(6^3D_1-7^3F_2)$ ,  $(6^3D_2-7^3F_3)$ ,  $(6^3D_3-7^3F_4)$ .

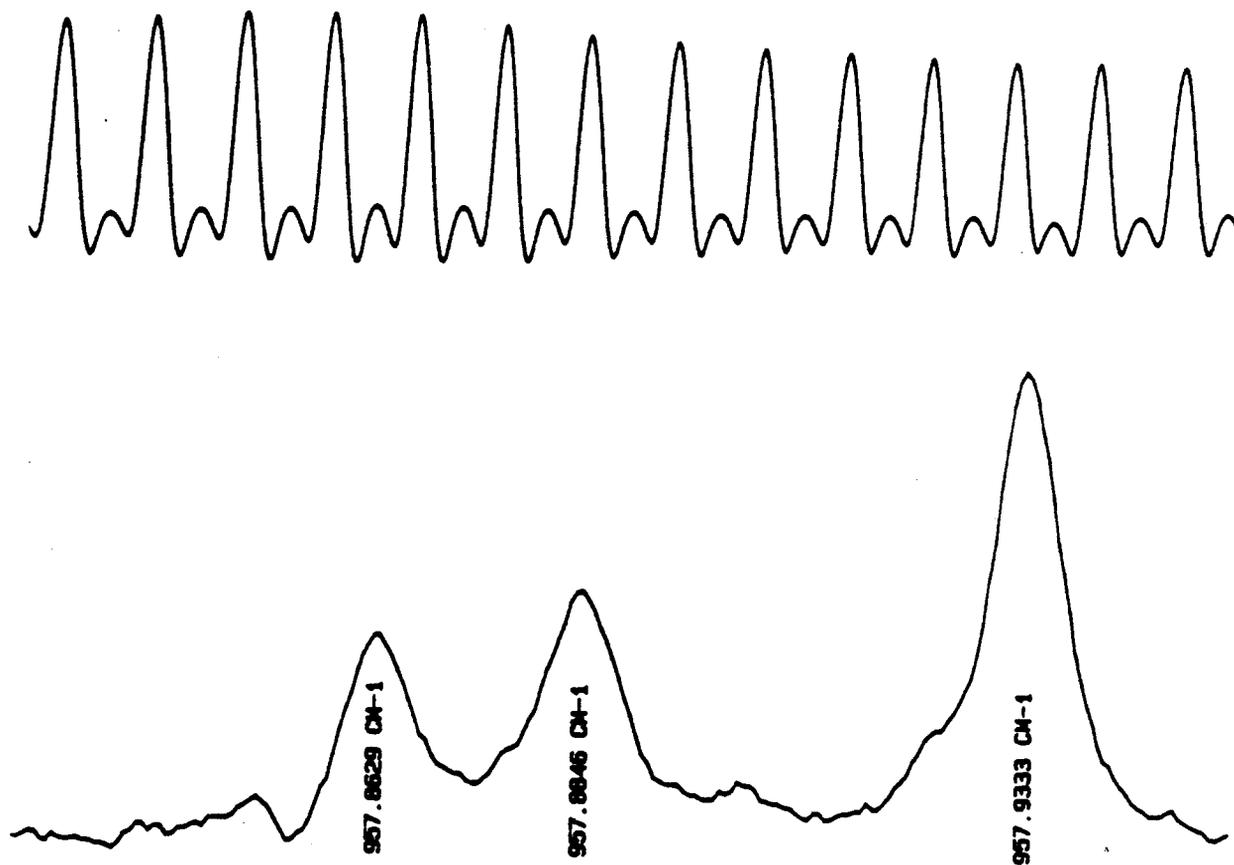


Figure IV-8 : Transition  $6^3D-7^3F$

Nos mesures sont en bon accord avec les fréquences déduites de la combinaison suivante des transitions  $(5^3S-5^3P)$  et  $(5^3P-6^3D)$  de Biémont et Brault.

Ce calcul est illustré sur le schéma de la figure IV-9. On peut remarquer une inversion entre les niveaux  $7^3F_3$  et  $7^3F_2$  par rapport à l'ordre attendu.

La transition  $7F-9G$  a été observée et partiellement résolue (Figure IV-10). La fréquence mesurée est comparée avec celle déduite de la différence entre le niveau  $9G$  calculé par Chang [87 CHA] et le niveau  $7F$  de Martin et Zalubas.

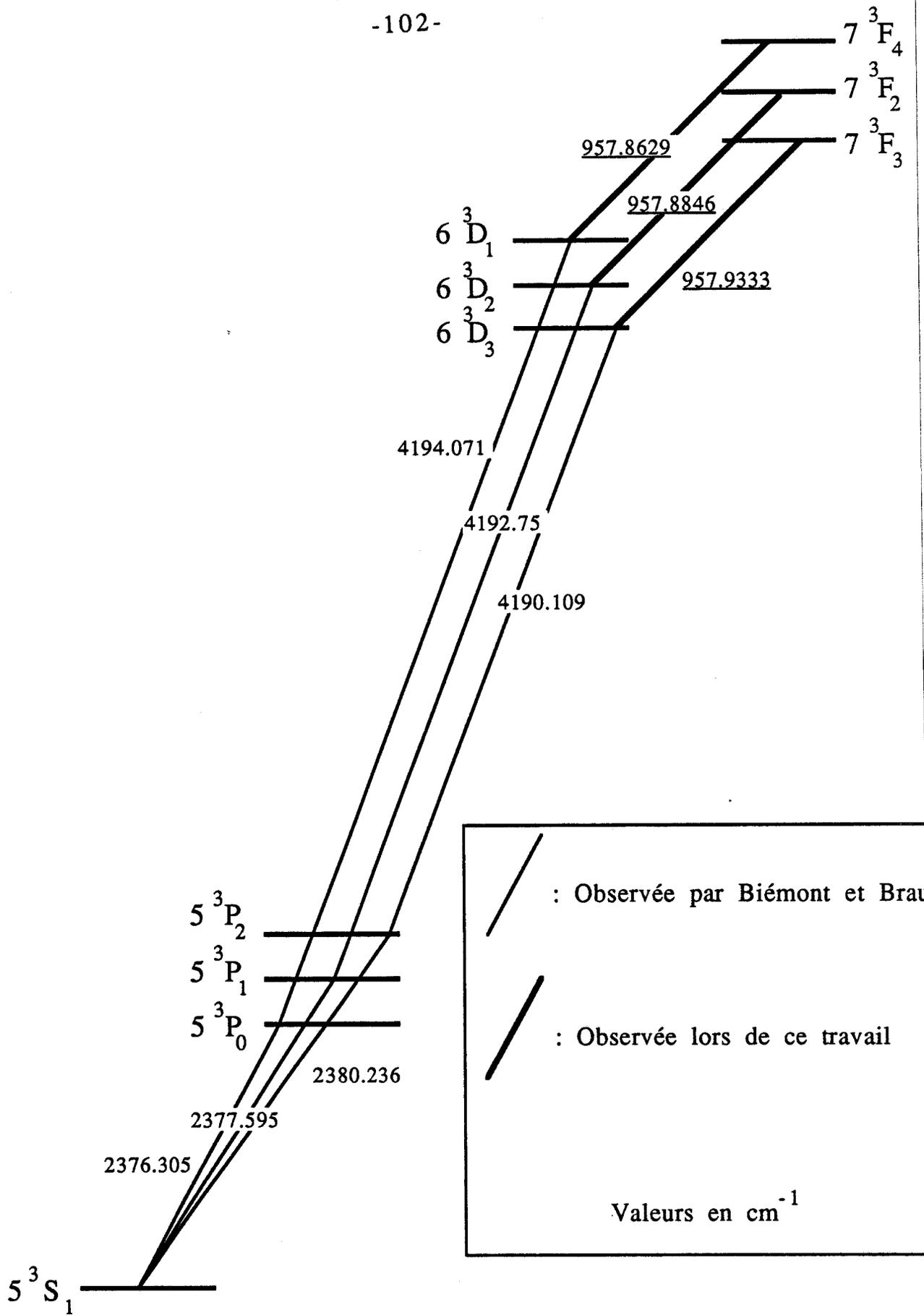


Figure IV-9 : Détermination de la structure fine du niveau  $7^3F$

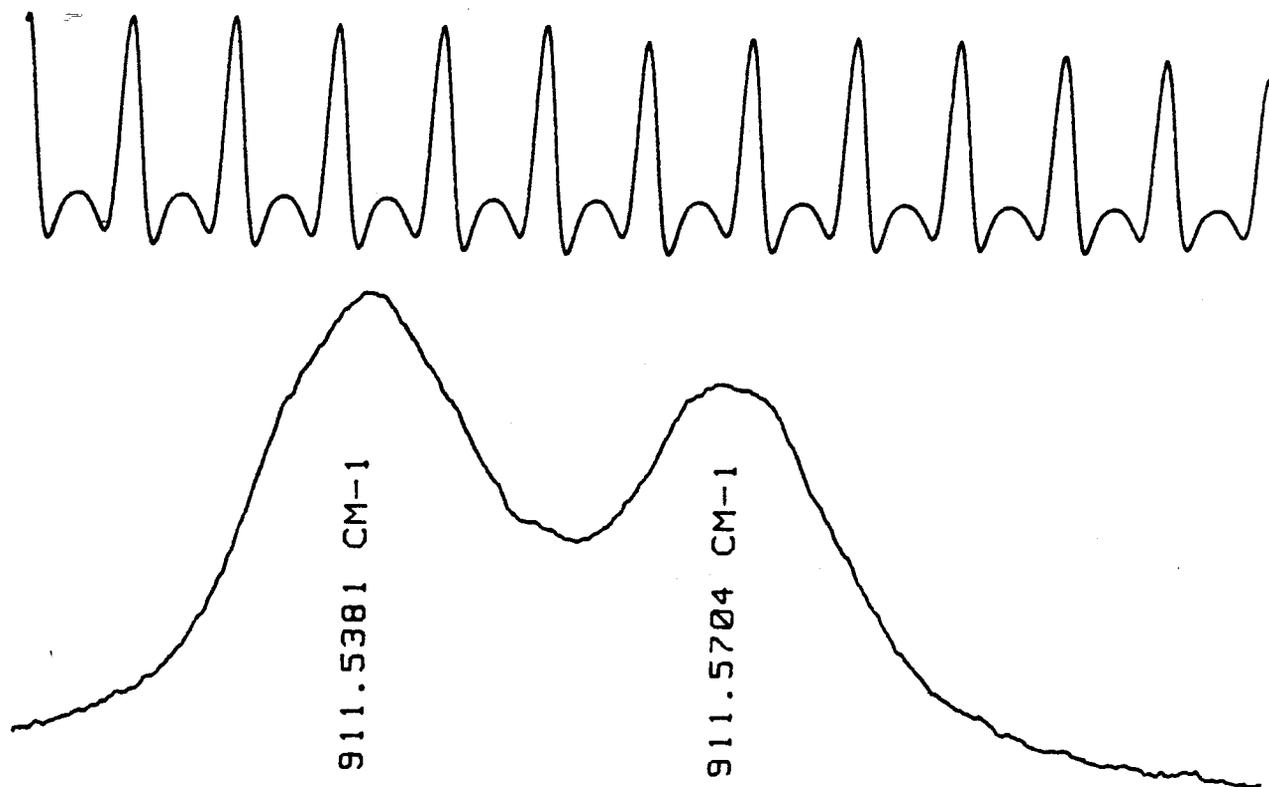


Figure IV-10 : Transition 7F-9G

La composante la plus intense du spectre est attribuée à la transition  $7^3F_4-9G$ , celle située en plus haute fréquence correspond donc aux transitions ( $7^3F_3-9G$ ) et ( $7^3F_2-9G$ ) non résolues.

La fréquence, calculée, de la transition ( $7^1F_3-9^1G_4$ ) vaut  $911.548 \text{ cm}^{-1}$ , ce qui place la raie correspondante très proche de la transition ( $7^3F_4-9^3G_5$ ). Le niveau  $7^1F_3$  est donc situé à  $0,01 \text{ cm}^{-1}$  sous le niveau  $7^3F_4$ .

La structure fine du niveau 7F est représentée figure IV-11.

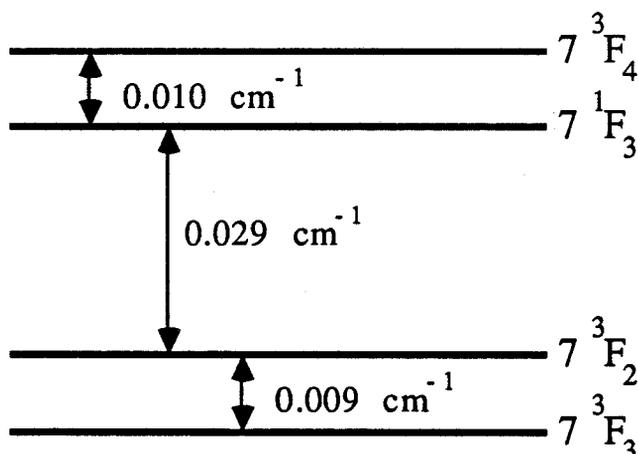
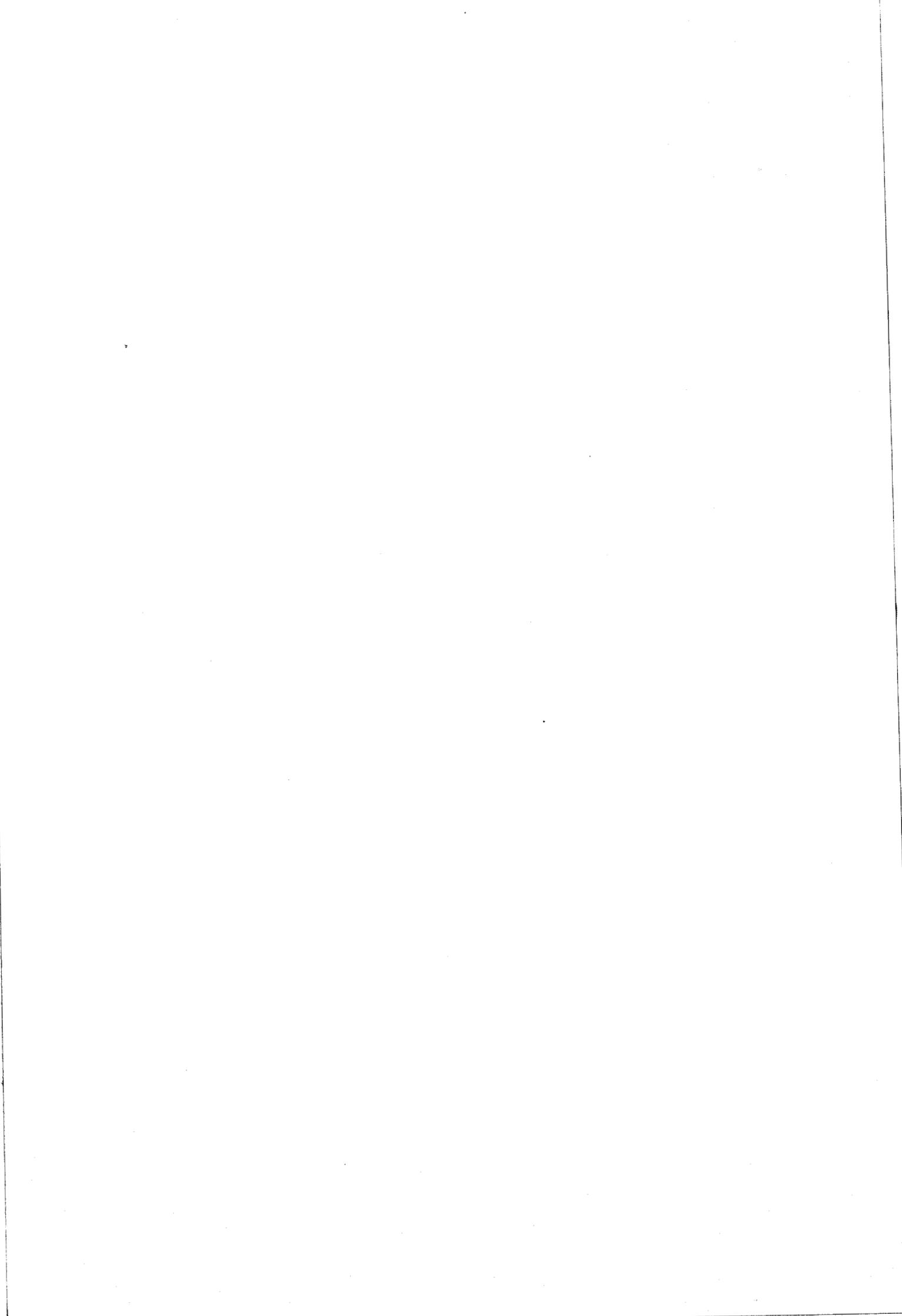


Figure IV-11 : Structure fine du niveau 7F

L'ensemble des résultats présentés dans ce chapitre a permis d'améliorer de façon sensible la connaissance des niveaux 6F et 7F du magnésium neutre.

En effet, la structure fine de ces niveaux, qui n'avait pu être résolue dans les travaux précédents [80 MAR], [86 BIE] est maintenant analysée de façon précise. En particulier la séparation entre niveaux singulet et triplet a disparu au profit d'une structure complexe à 4 niveaux. L'étude théorique de ce phénomène est actuellement entreprise par E. Chang [Communication privée]. Elle pourrait être étayée par l'observation à haute résolution de la transition 7F-9G.

# CONCLUSION



Ce mémoire présente les résultats obtenus dans l'étude par spectroscopie à diodes laser d'espèces instables réfractaires d'intérêt astrophysique. La détection et l'analyse de plusieurs bandes de rotation-vibration des hydrures métalliques CaH et CaD, a permis de déterminer un jeu paramètres moléculaires indépendants de l'espèce isotopique considérée. A partir des données issues du spectre infrarouge de ces molécules, une prédiction de leur spectre de rotation pure a été effectuée afin de faciliter la détection en radioastronomie de ces espèces dans le milieu interstellaire ou circumstellaire.

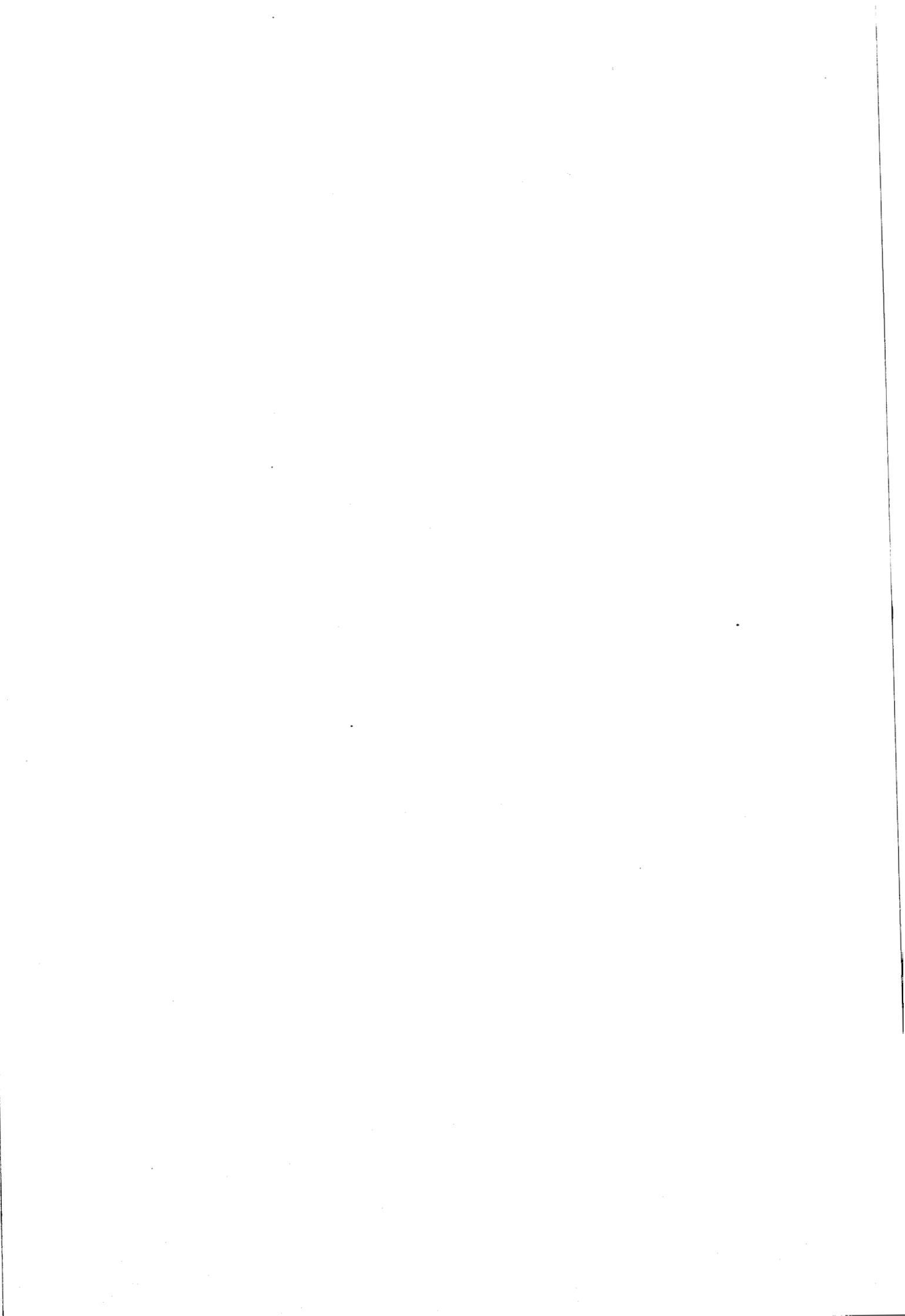
Un certain nombre de transitions entre états de Rydberg du magnésium neutre ont également été observés entre 740 et 1126  $\text{cm}^{-1}$ . La fréquence de ces raies d'absorption a été mesurée avec une précision généralement meilleure que  $10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ , permettant de confirmer l'identification de certaines raies solaires dans cette gamme spectrale. La haute résolution spectrale atteinte par les diodes laser a permis, de mettre en évidence, pour la première fois, la structure fine des niveaux 6F et 7F.

Ce travail montre donc que le spectromètre à diodes laser du laboratoire est bien adapté à l'étude d'espèces réactives. Les diodes laser présentent en effet de nombreux atouts en spectroscopie infrarouge : haute résolution (environ  $10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ), accordabilité en fréquence sur une importante gamme spectrale, bonne sensibilité. La mise au point d'un système automatique d'acquisition et de traitement des données a permis par ailleurs d'obtenir un gain d'environ un ordre de grandeur dans la précision des mesures de fréquence.

La résolution ultime ne peut cependant pas être obtenue car les vibrations mécaniques du piston assurant le maintien continu en froid des diodes laser provoquent un élargissement indésirable de la largeur d'émission de la diode. Cet inconvénient devrait pouvoir être éliminé en stabilisant la fréquence centrale de l'émission infrarouge. Cette stabilisation de fréquence, en cours d'installation utilisera un dispositif d'asservissement ayant comme référence l'étalon de Pérot-Fabry.

L'étude de nouvelles espèces instables d'intérêt astrophysique pourra alors être poursuivie. Un travail similaire à celui effectué sur le magnésium pourrait notamment être entrepris pour le calcium et l'aluminium. Des transitions de ces éléments ont en effet été observées dans le soleil [87 CHA] et l'identification de certaines d'entre-elles reste à éclaircir.

# BIBLIOGRAPHIE



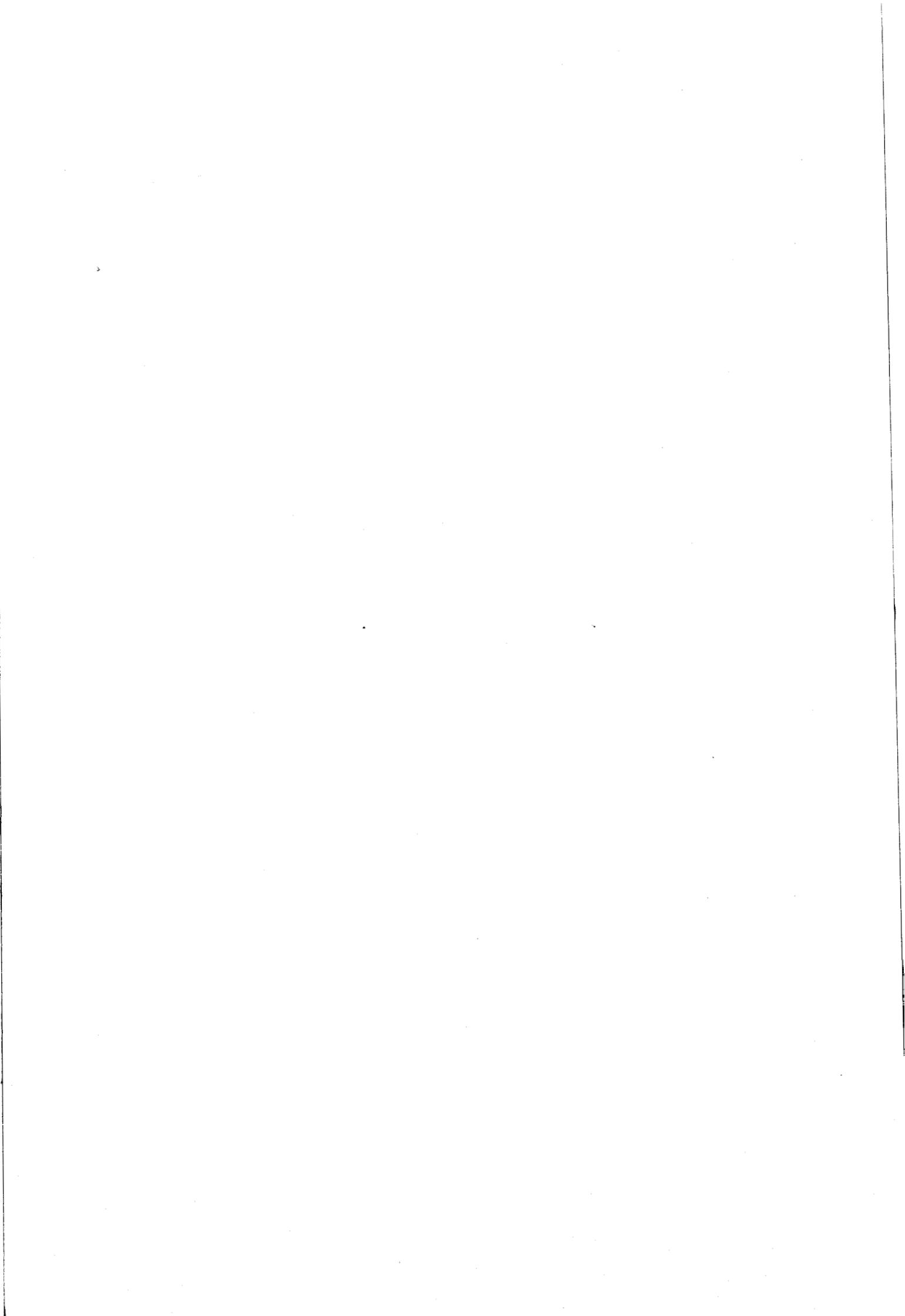
- [08 OLM] C.M Olmstedt, *Astrophys.J.***29**, 66 (1908)
- [09 EAG] A.Eagle, *Astrophys.J.***30**, 231 (1909)
- [32 DUN] J.L Dunham *Phys Rev* **41**, 721 (1932)
- [35 OHM] Y.Ohman, *Stockholm Obs. Ann.* **12,3** (1935)
- [39 HAR] G.R Harrisson "Wavelength tables" the MIT Press-Cambridge Cambridge (1939)
- [50 HER] G.Herzberg "Spectra of diatomic molecules" Van Nostrand-Reinhold (1950)
- [53 JOI] Joint Commission for Spectroscopy J of Opt Soc of Am 425 (1953)
- [58 CON] P. Connes *J. Phys Radium* **19**, 262 (1958)
- [62 HAL] R.N Hall, G.E Fenner, J.D Kingsley, T.J. Soltys, R.O Carlson *Phys Rev Lett* **9**, 366 (1962)
- [62 NAT] M.I Nathan *Appl. Phys Lett* **1**, 62 (1962)
- [64 EDL] B. Edlen "Atomic Spectra", in *Handbuch der Physik* vol XXVII-Spinger Verlag (1964)
- [65 BES] J.M Besson, J.F Butler, A.R Calava, W. Paul et R.H Rediker *Appl Phys Lett* **7**, 206 (1965)
- [65 RIS] G. Risberg *Ark.Fys* **28**, 381 (1965)
- [66 BUT]<sub>a</sub> J.F Butler, A.R Calawa, T.C Harman *Appl Phys Lett* **9**, 427 (1966)
- [66 BUT]<sub>b</sub> J.F Butler et A.R Calawa " Physics of quantum electronics" Mac Graw Hill New York (1966)
- [66 HER] R.M Herman et Asgharian *J. Mol Spectrosc* **19**, 305 (1966)
- [66 SMI] W.V Smith et P.P Sorokin "The laser" Mac Graw Hill New York(1966)
- [69 HIN] E.D Hinckley et C. Freed *Phys Rev Lett* **23**, 277 (1969)
- [70 HIN] E.D Hinckley *Appl Phys Lett* **16**, 351 (1970)
- [71 KNI] L.B Knight, Jr et W. Weltner *J. Chem Phys* **54**, 3875 (1971)
- [73 COH] C.Cohen-Tannoudji, B.Din, F.Laloe "Mécanique Quantique" Herman Paris (1973)
- [73 WAT] J.K.G Watson *J.Mol.Spectrosc* **45**, 99 (1973)
- [74 BER] L.E Berg et L. Klynning *Phys Scr***10**, 331 (1974)
- [74 OPP] M.Oppenheimer et A.Dalgarno *Astrophys.J.***192**, 29 (1974)
- [75 TOW] C.H Townes et A.L Schawlow "Microwave Spectroscopy" Dover Publications (1975)

- [78 EDL] B. Edlen Phys Scr 17, 565 (1978)
- [77 JEN] D.E Jennings et J.J Hillman Rev Sci Instrum 48, 1568 (1978)
- [78 REI] J.Reid, J Shewchum, B.K Ganside et E.A Balbik Appl Opt 17, 300 (1978)
- [79 HIL] J.J Hillman Appl Opt 18, 1808 (1979)
- [79 RED] S.P Reddy, W. Ivancic, V. M. Devi, A. Baldacci, K. N. Rao, A. W. Mantz, R. S. Eng Appl Opt 18, 1350 (1979)
- [80 BAN] J.C Bantegnie - Thèse de 3ème cycle - Lille - 1980
- [80 FRE] C.Freed L,C Bradly, R.G O'Donnell IEEE Journal of Quantum Electronics QE16, 1195 (1980)
- [80 JEN] D.E Jennings Appl Opt 19, 2695 (1980)
- [80 SUN] J NP Sun, M.L Olsen, D.L Griebel, P.R Griffiths Appl Opt 19, 2762 (1980)
- [80 MAR] W.C Martin et R.Zalubas J. Phys Chem Ref Data 9, 1 (1980)
- [80 WAT] J.K.G Watson J.Mol Spectrosc 80, 411 (1980)
- [81 LAB] D.Labie et J.Reid Appl Phys 24, 381 (1981)
- [81 MUR] F.J Murcray, A. Goldman, F.H Murcray, C.M Bradford et D.G Murcray, M.T Coffey et W.G Mankin Astrophys J 247, 197 (1981)
- [82 GRA] T.E. Graedel, W.D Langer et M.A Frerking. Astrophys. J supplé séries 48, 321 (1982)
- [82 REI] J.Reid, D.T Cassidy et R.T Menzies Appl Opt 21, 3961 (1982)
- [82 TIE] E.Tieman J.Mol Spectr 91, 60 (1982)
- [83 BRA] J.W Brault et R.W Noyes Astrophys J 269 L61 (1983)
- [83 CHA] E.S Chang et R.W Noyes Astrophys J 275, L11 (1983)
- [83 HEN] L. Henry, A. Valentin, W.J Lafferty, J.T Hongen, W Devi Malathy, P.P Das et K. N. Rao J. Mol. Spectrosc 100, 260 (1983)
- [83 PAR] D.L Partin Appl Phys Lett 13, 996 (1983)
- [84 CAS] D.T Cassidy Appl Opt 23, 2070 (1984)
- [84 GUD] C.S Gudeman et R.J Saykally Ann.Rev.Phys.Chem.35, 387 (1984)
- [84 JEN] D.E Jennings Appl Opt 23, 1299 (1984)
- [84 PAR] D.L Partin et C.M Thruich Appl Phys 45, 193 (1984)
- [84 MAR] H.Martin, J.Mol.Spectrosc.108, 66 (1984)
- [84 WEB] C.R Webster Appl Opt 23, 1140 (1984)

- [85 BER] P.F. Bernath, J.H. Black, et J.W. Brault, *Astrophys.J.*298, 375 (1985)
- [85 DAV] P.B Davies, P.A Hamilton et S.A. Johnson *J. Opt Soc.Am. B* 2, 794 (1985)
- [85 DRA] R.J Drachman *Phys Rev A*31 1253 (1985)
- [85 GUS] T.Gustavsson, L.Klynning, and B.Lindgren, *Phys.Scr.*31, 269 (1985)
- [85 HIR] E. Hirota "High-Resolution Spectroscopy of Transient Molecules" Springer-Verlag Berlin (1985)
- [85 KAN] H. Kanamori, J.E Butler , K. Kawaguchi, C. Yamada et E. Hirota *J. Mol. Spectrosc* 113, 262 (1985)
- [85 MEL] G. Mélandrone, F. Cappellani et G. Restelli *Appl. Spectrosc.* 39, 63 (1985)
- [86 GUE] G.Guelachvili et K. N. Rao "Handbook of infrared standards" Academic Press New-York (1986)
- [86 HIL] J.J Hillman, D.E Jennings, W.B Olson et A. Goldman *J. Mol Spectros* 117, 46 (1986)
- [86 BIE] E. Biémont et J.W Brault *Phys Scr* 34, 751 (1986)
- [86 LEO] K.R Leopold; L.R Zink;K.M Evenson, D.A. Jennings et M.Mizushima *J. Chem Phys* 84, 1935 (1986)
- [86 REI] M. Reich, R. Schieder, H.J. Clar et G. Winnewisser *Appl Opt* 25, 130 (1986)
- [87 BRO]<sub>a</sub> P.R Brown, P.B Davies et S.A Johnson *Chem Phys Lett* 133, 239 (1987)
- [87 BRO]<sub>b</sub> J.M Brown, E.R Comben, W. Bohle, D. Zeitz et W. Urban *Phys Scr* 35, 146 (1987)
- [87 CER] J. Cernicharo et M. Guelim *Astron Astrophys* 183, L10 (1987)
- [87 CHA] E.S Chang *Phys Scr* 35, 792 (1987)
- [87 LEM] M. Lemke et H. Holweger *Astron. Astrophys.* 173, 375 (1987)
- [87 MON] "Monitoring of gaseous pollutants by tunable diode laser"  
R.Grisar, H Preier, G Schmidtke, G Restelli  
D. Reidel Publishing Company Dordrecht (1987)
- [87 SHI] N.Shida, K. Tanaka, and K.Ohno, *J.Mol Spectrosc.*121, 283 (1987)
- [87 STE] T.C Steimle, T.P. Meyer, Y.Al-Ramadin, and P.Bernath, *J.Mol Spectrosc.*125, 225 (1987)

- [88 DAV] P.B Davies et P.A Martin *Astron Astrophys* **199**, L13-14 (1988)
- [88 GLE] D.A Glenar, D.C Reuter, D. Deming et E.S Chang *Astrophys J.* **335**, L35 (1988)
- [88 JON] H. Jones et V. Magg *Opt Commun* **67** 353 (1988)
- [88 LEM]<sub>a</sub> B.Lemoine, C.Demuynck, J.L Destombes et P.B Davies *J. Chem Phys* **89**, 673 (1988)
- [88 LEM]<sub>b</sub> B. Lemoine, C. Demuynck et J.L Destombes *Astron Astrophys* **191**, L4 (1988)
- [88 MAG]<sub>a</sub> U.Magg et H.Jones *Chem Phys Lett* **146**, 415 (1988)
- [88 MAG]<sub>b</sub> U Magg et H.Jones *Chem Phys Lett* **148**, 6 (1988)
- [88 MAG]<sub>c</sub> U.Magg et H.Jones *Chem Phys Lett* **149**, 321 (1988)
- [88 MAR] H.Martin, *J.Chem.Phys* **88**, 1797 (1988)
- [88 MOC] R. Moccia et P. Spizzo *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.* **21**, 1133 (1988)
- [88 SPE] "Infrared laser spectroscopy applications and Techniques" *Spectra-Physics, Laser Analytics Division, Bedford* (Juin 1988).
- [89 RYZ] CH Ryzlewicz, H.V Schütze-Pahlmann, J. Hoefl et T Törring *Chem. Phys.* **71**, 379 (1989)
- [90 BAR] S.R Bardman, S.A Bone, P.B Davies, N.A Martin *J. Mol Spectrosc* **143**, 100 (1990)
- [90 HED] H G Hedderich, C.E Blom *J.Mol Spect* **140**, 103 (1990)
- [90 MAG] U.Magg et H.Jones *Chem Phys Lett* **166**, 253 (1990)
- [90 NIC] C.Nicolas, J.C Sproul, *Appl Opt* **29**, 798 (1990)

# ANNEXES



# Infrared diode laser spectroscopy of CaH and CaD ( $X^2\Sigma^+$ ). Determination of mass-independent parameters

D. Petitprez, B. Lemoine, C. Demuyne, J. L. Destombes, and B. Macke

Université des Sciences et Techniques de Lille-Flandres-Artois. Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne, associé au CNRS 59655 Villeneuve d'Ascq cedex, France

(Received 20 March 1989; accepted 28 April 1989)

Rotation-vibration bands of CaH and CaD were observed in the  $10\ \mu\text{m}$  region using a diode laser spectrometer. The calcium hydride was produced in a dc discharge of  $\text{H}_2/\text{D}_2$  over calcium or, in the case of CaH, by discharging  $\text{CaH}_2$  with Ar as buffer gas. Hot bands up to  $v = 4-3$  were observed. All the bands of both CaH and CaD were analyzed simultaneously, leading to the determination of a set of mass independent parameters including the mass scaling coefficients  $\Delta_{10}^H, \Delta_{20}^H, \Delta_{01}^H$  and  $\Delta_{11}^H$ , and of the coefficients  $a_1$  to  $a_6$  of the Dunham potential. The molecular parameters are discussed and compared to other works. Moreover, the rotational line frequencies of CaH and CaD, which are of astrophysical interest, are predicted.

## INTRODUCTION

Calcium hydride is an astrophysically important molecule, since it was very early detected in the sun<sup>1,2</sup> and in other stars.<sup>3</sup> CaH could also play possibly a role in the ionization balance of the interstellar medium, and thus in the chemistry of molecular clouds.<sup>4,5</sup>

In the laboratory, CaH was investigated by many authors, both theoretically and experimentally.<sup>6</sup> The most recent experimental works deal with detailed analysis of the electronic spectra,<sup>7-9</sup> especially in relation with a possible second potential minimum in the  $B$  state. Numerous *ab initio* calculations have also been devoted to this problem.<sup>6,10-14</sup> In fact, the optical spectra show various types of perturbation, and a separate study of the well isolated  $X^2\Sigma$  state is clearly desirable.

This paper reports the measurement of  $v = 1-0$  to  $v = 4-3$  rovibrational transitions of CaH and CaD. The experimental data were first used to determine an equilibrium structure and a Born-Oppenheimer potential function, by fitting the data to a power series potential. Nevertheless, this model is too crude to reproduce the data within experimental uncertainty, and the data were also analyzed using a more sophisticated model, which includes corrections to the Born-Oppenheimer approximation. This analysis provides an accurate set of mass independent parameters, including the mass scaling coefficients  $\Delta_{10}^H, \Delta_{20}^H, \Delta_{01}^H$  and  $\Delta_{11}^H$ .

Finally, in view of the potential astrophysical interest of CaH and CaD, the frequencies of the low- $N$  rotational transitions, which lie in the submillimeter range, were predicted.

## EXPERIMENTAL RESULTS

The spectra were recorded by using a Spectra Physics LS3 diode laser system, which has been described elsewhere.<sup>15,16</sup> The frequency measurements were performed by simultaneously recording the observed spectrum, standard gas lines, and the etalon fringe pattern. The standard gas used were OCS,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ <sup>17</sup> and  $\text{C}_2\text{H}_4$ .<sup>18</sup> The accuracy was typically  $0.001$  to  $0.003\ \text{cm}^{-1}$  and depends mainly on the nonlinearity of the scan, the accuracy on the calibration lines, and the observed signal-to-noise ratio. CaH (CaD)

was produced in the device previously used for MgH and MgD,<sup>16</sup> by discharging mixtures of  $\text{H}_2$  ( $\text{D}_2$ ) ( $0.1-0.2$  Torr) and Ar ( $1-2$  Torr) over elemental calcium in a quartz cell heated at about  $800-850^\circ\text{C}$  over a  $30\ \text{cm}$  long section. CaH was alternatively produced by discharging  $\text{CaH}_2$  with Ar, at about the same temperature. In the best conditions, an absorption of about  $2-3\%$  was observed on the most intense transitions.

$P$  and  $R$  branches ranging typically from  $N = 0$  to  $N = 25$  in the  $v = 1-0$  to  $v = 4-3$  bands were observed between  $825$  and  $1210\ \text{cm}^{-1}$  for CaH and CaD. However, in the case of CaH, the  $R$  branches of the  $v = 1-0$  and  $v = 2-1$  bands were not observed, due to the lack of convenient laser diodes. The observed lines present the characteristic spin doubling of a  $^2\Sigma$  state, as shown in Fig. 1. They were easily discriminated from the Rydberg transitions of Ca and Ar which were much broader, as previously observed for Mg.<sup>16,19</sup>

The measured frequencies are given in Table I. Note that the observation of the  $P(1)$  and  $R(0)$  transitions in various bands of CaH and CaD leads to an unambiguous identification of the  $F_1$  and  $F_2$  levels, relying on both relative intensity and fine structure splitting observations.

## ANALYSIS AND DISCUSSION

The spectra were analyzed using the well-known formalism for open-shell molecules<sup>20</sup> in the Hund's case b basis.

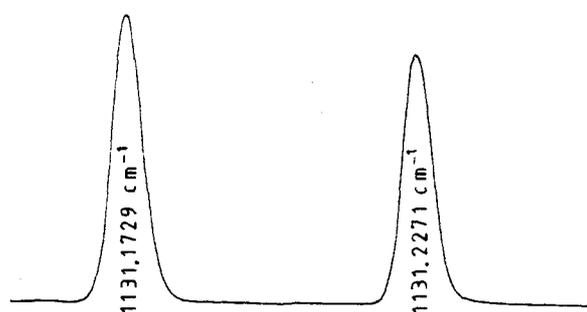


FIG. 1.  $P(10)$  transitions in the  $(1-2)$  vibration band of CaH,  $X^2\Sigma^+$ . Lock in time constant:  $1\ \text{s}$ . Sweeping duration:  $200\ \text{s}$ .

TABLE I. Rovibrational spectrum of CaH and CaD (Frequencies in  $\text{cm}^{-1}$ ; experimental uncertainties given in parentheses).

	<i>V</i>	<i>N</i>	<i>F</i> <sub>1</sub>		<i>F</i> <sub>2</sub>		
			<i>f</i> <sub>m</sub>	<i>f</i> <sub>m</sub> - <i>f</i> <sub>c</sub>	<i>f</i> <sub>m</sub>	<i>f</i> <sub>m</sub> - <i>f</i> <sub>c</sub>	
CaH	0-1	<i>P</i> (5)	1216.0194(10)	0.0013	1215.9698(10)	0.0019	
		<i>P</i> (6)	1206.6600(10)	0.0006	1206.6085(10)	0.0007	
		<i>P</i> (7)	1197.1344(10)	0.0012	1197.0826(10)	0.0024	
		<i>P</i> (8)	1187.4451(10)	0.0011	1187.3911(10)	0.0014	
		<i>P</i> (9)	1177.5950(10)	-0.0011	1177.5413(10)	0.0009	
		<i>P</i> (10)	1167.5943(10)	0.0006	1167.5371(10)	0.0003	
		<i>P</i> (11)	1157.4413(10)	0.0002	1157.3844(10)	0.0013	
		<i>P</i> (12)	1147.1412(10)	-0.0014	1147.0832(10)	-0.0002	
		<i>P</i> (14)	1126.1232(10)	-0.0011	1126.0638(10)	0.0007	
		<i>P</i> (20)	1059.9902(10)	-0.0004	1059.9250(10)	0.0008	
		<i>P</i> (23)	1025.3810(20)	-0.0009	1025.3145(20)	0.0010	
		<i>P</i> (25)	1001.8048(20)	0.0007	1001.7354(20)	0.0007	
		<i>P</i> (26)	989.8739(20)	0.0003	989.8040(20)	0.0002	
		<i>P</i> (28)	965.7460(20)	0.0011	965.6750(20)	0.0006	
		<i>P</i> (30)	941.2804(20)	0.0014	941.2093(20)	0.0013	
	1-2	<i>P</i> (1)			1213.5877(10)	0.0002	
		<i>P</i> (3)	1196.5394(10)	0.0001	1196.4933(10)	-0.0006	
		<i>P</i> (4)	1187.7193(10)	-0.0003	1187.6717(10)	-0.0009	
		<i>P</i> (6)	1169.5510(10)	-0.0017	1169.5016(10)	-0.0012	
		<i>P</i> (10)	1131.2271(10)	-0.0040	1131.1729(10)	-0.0031	
		<i>P</i> (18)	1047.5576(200)	-0.0158	1047.5055(200)	-0.0047	
		<i>P</i> (19)	1036.5318(10)	-0.0045	1036.4682(10)	-0.0041	
		<i>P</i> (22)	1002.7380(10)	-0.0029	1002.6730(10)	-0.0019	
		<i>P</i> (23)	991.2582(10)	-0.0011	991.1915(10)	-0.0012	
		<i>P</i> (24)	979.6730(10)	-0.0019	979.6064(10)	-0.0014	
					967.9237(10)	0.0004	
		2-3	<i>P</i> (1)	1175.3907(10)	0.0025	1175.3271(10)	-0.0017
			<i>P</i> (2)	1167.1093(10)	-0.0008	1167.0667(10)	-0.0013
			<i>P</i> (4)	1150.0307(10)	-0.0017	1149.9850(10)	-0.0022
			<i>P</i> (6)	1132.2368(10)	-0.0014	1132.1888(10)	-0.0012
<i>P</i> (13)	1064.8115(10)		0.0022	1064.7557(10)	0.0032		
<i>P</i> (15)	1044.2128(10)		0.0039	1044.1546(10)	0.0045		
<i>P</i> (18)	1012.3210(10)		0.0077	1012.2592(10)	0.0074		
<i>P</i> (20)	990.4395(30)		0.0105	990.3744(30)	0.0084		
<i>P</i> (23)	956.7527(20)		0.0120	956.6852(20)	0.0094		
<i>R</i> (0)	1191.2469(10)		-0.0026	1191.3046(10)	-0.0018		
<i>R</i> (1)	1198.9389(10)		-0.0012	1198.9756(10)	0.0002		
<i>R</i> (3)	1213.6584(10)		-0.0022	1213.6926(10)	0.0006		
3-4	<i>P</i> (10)		1057.5937(20)	0.0018	1057.5412(20)	0.0010	
	<i>P</i> (15)		1007.9689(10)	-0.0032	1007.9109(10)	-0.0041	
	<i>P</i> (19)		965.7639(30)	-0.0169	965.7020(20)	-0.0183	
	<i>R</i> (0)	1152.1658(10)	-0.0003	1152.2230(10)	0.0027		
	<i>R</i> (1)	1159.6539(10)	0.0004	1159.6893(10)	0.0023		
	<i>R</i> (3)	1173.9609(10)	0.0002	1173.9933(10)	0.0029		
	<i>R</i> (5)			1187.4255(10)	0.0013		
	<i>R</i> (9)	1211.5408(30)	0.0194	1211.5187(30)	-0.0201		
	<i>R</i> (10)	1216.9702(10)	0.0174	1216.9498(10)	-0.0180		
	CaD	0-1	<i>P</i> (1)			905.9359(20)	-0.0016
<i>P</i> (2)			901.5348(15)	-0.0020	901.5119(15)	-0.0018	
<i>P</i> (4)			892.4812(10)	-0.0038	892.4578(10)	-0.0029	
<i>P</i> (5)			887.8560(15)	-0.0027	887.8300(15)	-0.0039	
<i>P</i> (7)			878.4084(10)	-0.0029	878.3832(10)	-0.0021	
<i>P</i> (8)			873.5903(15)	-0.0021	873.5634(15)	-0.0025	
<i>P</i> (10)			863.7687(10)	-0.0015	863.7413(10)	-0.0014	
<i>P</i> (11)			858.7675(10)	-0.0016	858.7403(10)	-0.0008	
<i>P</i> (12)			853.7100(15)	0.0003	853.6813(15)	0.0001	
<i>P</i> (13)			848.5928(10)	-0.0000	848.5642(10)	0.0003	
<i>P</i> (16)			832.9127(15)	0.0029	832.8828(15)	0.0032	
<i>P</i> (17)			827.5788(15)	0.0038	827.5482(15)	0.0039	
<i>R</i> (1)			918.7831(30)	-0.0012	918.8041(30)	-0.0008	
<i>R</i> (3)			926.9829(15)	-0.0005	927.0018(15)	-0.0008	
<i>R</i> (4)			930.9677(10)	-0.0021	930.9868(10)	-0.0015	
<i>R</i> (5)	934.8770(10)	-0.0022	934.8964(10)	-0.0007			
<i>R</i> (7)	942.4620(10)	-0.0006	942.4795(10)	0.0005			
<i>R</i> (8)	946.1334(15)	-0.0009	946.1496(15)	-0.0004			
<i>R</i> (9)	949.7249(10)	0.0004	949.7417(10)	0.0023			
<i>R</i> (13)	963.2462(10)	-0.0011	963.2602(10)	0.0012			

TABLE I. (continued).

<i>V</i>	<i>N</i>	<i>F</i> <sub>1</sub>		<i>F</i> <sub>2</sub>	
		<i>f</i> <sub><i>m</i></sub>	<i>f</i> <sub><i>m</i></sub> - <i>f</i> <sub><i>c</i></sub>	<i>f</i> <sub><i>m</i></sub>	<i>f</i> <sub><i>m</i></sub> - <i>f</i> <sub><i>c</i></sub>
	R(20)	983.5162(10)	-0.0016	983.5253(10)	0.0018
	R(22)	988.4718(10)	-0.0027	988.4799(10)	0.0016
	R(24)	993.0440(20)	-0.0010	993.0504(20)	0.0034
	R(25)	995.1818(20)	-0.0013	995.1867(20)	0.0026
	R(26)	997.2208(200)	-0.0009	997.2249(200)	0.0032
	R(27)	999.1603(20)	0.0003	999.1603(20)	0.0013
	R(30)	1004.3619(20)	0.0024	1004.3619(20)	-0.0017
	R(32)	1007.3130(20)	0.0047	1007.3130(20)	-0.0015
	R(36)	1011.9381(15)	-0.0043	1011.9381(15)	0.0063
	R(43)	1015.8180(30)	-0.0111	1015.8180(30)	0.0076
1-2	P(4)	873.1726(10)	0.0015	873.1489(10)	0.0014
	P(6)	863.9953(10)	0.0011	863.9712(10)	0.0018
	P(8)	854.5621(15)	0.0023	854.5362(15)	0.0023
	P(11)	839.9450(15)	-0.0005	839.9187(15)	0.0006
	R(0)	894.8975(20)	0.0026	894.9295(20)	0.0032
	R(2)	903.1080(15)	-0.0018	903.1315(15)	0.0024
	R(3)	907.1028(20)	0.0026	907.1191(20)	0.0003
	R(4)	911.0172(10)	0.0026	911.0355(10)	0.0029
	R(5)	914.8549(10)	0.0029	914.8734(10)	0.0042
	R(6)	918.6131(10)	0.0020	918.6311(10)	0.0035
	R(8)	925.8916(10)	0.0018	925.9082(10)	0.0033
	R(10)	932.8428(10)	0.0011	932.8581(10)	0.0029
	R(12)	939.4577(10)	0.0000	939.4711(10)	0.0015
	R(13)	942.6376(15)	0.0007	942.6510(15)	0.0030
	R(14)	945.7274(10)	-0.0013	945.7399(10)	0.0009
	R(16)	951.6429(15)	-0.0031	951.6542(15)	-0.0004
2-3	P(4)	853.8293(30)	-0.0022	853.8065(30)	-0.0020
	P(5)	849.3431(20)	-0.0028	849.3189(20)	-0.0033
	P(7)	840.1824(15)	0.0043	840.1543(15)	0.0009
	R(5)	894.7923(15)	-0.0027	894.8111(15)	-0.0005
	R(6)	898.4787(25)	-0.0017	898.4956(25)	-0.0007
	R(7)	902.0846(15)	-0.0015	902.1007(15)	-0.0005
	R(10)	912.4119(25)	-0.0010	912.4248(20)	-0.0010
	R(12)	918.8741(30)	-0.0035	918.8876(30)	-0.0012
	R(13)	921.9767(20)	-0.0038	921.9901(20)	-0.0008
	R(15)	927.9166(15)	-0.0053	927.9269(15)	-0.0038
	R(16)	930.7533(15)	-0.0049	930.7643(15)	-0.0018
	R(17)	933.4979(15)	-0.0054	933.5079(15)	-0.0025
3-4	R(5)	874.6444(15)	-0.0019	874.6611(15)	-0.0012
	R(6)	878.2561(20)	-0.0005	878.2718(20)	0.0000
	R(8)	885.2333(30)	-0.0017	885.2468(30)	-0.0020
	R(10)	891.8834(15)	0.0004	891.8955(15)	0.0003
	R(11)	895.0786(10)	-0.0015	895.0918(10)	0.0003
	R(12)	898.1886(25)	-0.0025	898.2017(25)	-0.0001
	R(14)	904.1493(20)	-0.0010	904.1610(20)	0.0016
	R(15)	906.9957(30)	-0.0006	907.0060(30)	0.0016

As expected for such a light hydride, the centrifugal distortion effects were large, and had to be taken into account on both pure rotation ( $D_v$  and  $H_v$ ) and fine structure ( $\gamma_D$ ). Since the hyperfine splitting due to the  $H/D$  nuclear spin was experimentally unresolved, the hyperfine structure was neglected in the calculations.

The mass and vibrational dependence of the fine structure does not need a very sophisticated treatment and is usually taken into account by expressing the spin rotation interaction constant as<sup>21,22</sup>

$$\gamma_v = \sum_{i,j=0}^{\infty} G_{ij} \mu^{-i(j+1)} \left(v + \frac{1}{2}\right)^i \{N(N+1)\}^j,$$

where  $\mu$  is the reduced mass of the molecule and the  $G_{ij}$  are mass invariant coefficients.

The mass and vibrational dependence of the rotation-vibration parameters can be expressed in several ways:

(a) The rotation-vibration energy can be written using a Dunham expansion<sup>23</sup>:

TABLE II. Coefficients of the Dunham potential and equilibrium constants for CaH (1  $\sigma$  given in parentheses).

$\omega_e$	=	1298.776(51) cm <sup>-1</sup>
$B_e$	=	4.28360(36) cm <sup>-1</sup>
$a_1$	=	-2.1666(18)
$a_2$	=	2.910(98)
$a_3$	=	-2.382(53)
$a_4$	=	-3.52(40)
$a_5$	=	21.1(16)
$a_6$	=	-39.6(42)

TABLE III. Mass invariant parameters for CaH/CaD (1  $\sigma$  given in parentheses).

$U_{10}$	(cm <sup>-1</sup> amu <sup>1/2</sup> )	1288.0598(86)	$\Delta_{10}^H$	- 1.0288(66)
$U_{20}$	(cm <sup>-1</sup> amu)	- 18.8547(38)	$\Delta_{20}^H$	0.39(10)
$U_{30}$	(cm <sup>-1</sup> amu <sup>3/2</sup> )	4.262(84)E - 02		
$U_{40}$	(cm <sup>-1</sup> amu <sup>2</sup> )	- 9.311(84)E - 03		
$U_{01}$	(cm <sup>-1</sup> amu)	4.21185(20)	$\Delta_{01}^H$	- 3.227(58)
$U_{11}$	(cm <sup>-1</sup> amu <sup>3/2</sup> )	- 9.4573(53)E - 02	$\Delta_{11}^H$	- 2.63(62)
$U_{21}$	(cm <sup>-1</sup> amu <sup>2</sup> )	1.016(80)E - 04		
$U_{31}$	(cm <sup>-1</sup> amu <sup>5/2</sup> )	- 7.344(93)E - 05		
$U_{02}$	(cm <sup>-1</sup> amu <sup>2</sup> )	- 1.7850(17)E - 04	calc. <sup>a</sup>	- 1.801E - 04
$U_{12}$	(cm <sup>-1</sup> amu <sup>5/2</sup> )	4.11(18)E - 07	calc. <sup>a</sup>	2.86E - 07
$U_{22}$	(cm <sup>-1</sup> amu <sup>3</sup> )	- 1.439(71)E - 07		
$U_{03}$	(cm <sup>-1</sup> amu <sup>3</sup> )	5.605(87)E - 09	calc. <sup>a</sup>	6.59E - 09
$G_{00}$	(cm <sup>-1</sup> amu)	4.317(70)E - 02		
$G_{10}$	(cm <sup>-1</sup> amu <sup>3/2</sup> )	- 1.676(71)E - 03		
$G_{01}$	(cm <sup>-1</sup> amu <sup>2</sup> )	8.2(13)E - 06		

<sup>a</sup> For definition, see text.

$$E = \sum_{ij} Y_{ij}(\omega_e, B_e, a_1, \dots, a_n) (v + 1/2)^i [N(N + 1)]^j,$$

where  $a_1, a_n$  are the coefficients of the Dunham development for the potential:

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

with  $x = (r - r_e)/r_e$ .

In this expression of  $E$ , the mass dependence is taken into account only by scaling  $B_e$  and  $\omega_e$  for reduced mass. Table II presents the coefficients  $a_1$  to  $a_6$  determined by this method, as well as  $B_e$  and  $\omega_e$  for CaH. The reduced standard deviation of the fit was 55. Such a treatment of the mass dependence may be convenient when the reduced mass is only slightly modified by the isotopic substitution,<sup>24</sup> but it is definitely not sufficient in the case of hydrides, where the reduced mass is roughly doubled by substituting H in D. Nevertheless, this method leads to a rather good determination of the coefficients of the Dunham development, even if it does not reproduce the measurements within the experimen-

tal uncertainty. A more sophisticated treatment, including adiabatic and nonadiabatic corrections to the Born-Oppenheimer approximation has been recently applied to OH<sup>+</sup> and ArH<sup>+</sup>,<sup>25</sup> by calculating the energies by standard variational basis set methods and direct numerical integration of the rovibrational Hamiltonian,<sup>25</sup> but such a treatment requires elaborate computations.

(b) The mass dependence of the parameters can also be taken into account in a simple way by using the usual form<sup>26</sup>:

$$E = \sum_{ij} \mu^{-(i/2+j)} U_{ij} \left( 1 + \frac{m_e}{M_{Ca}} \Delta_{ij}^{Ca} + \frac{m_e}{M_H} \Delta_{ij}^H \right) (v + 1/2)^i [N(N + 1)]^j$$

In this expression,  $\mu$  is the reduced mass of the molecule  $m_e, M_{Ca}, M_{H/D}$  are, respectively, the electron and nuclear masses, the  $U_{ij}$  are mass independent coefficients, and

TABLE IV. Dunham coefficients for CaH and CaD (1  $\sigma$  given in parentheses).

	CaH			CaD	
	This work	Ref. 7	Ref. 27	This work	Ref. 8
$Y_{10}$	1298.3999(40)	1298.057(23)	1298.34(4)	929.9312(45)	930.077(6)
$Y_{20}$	- 19.1842(28)	- 18.863(14)	- 19.10(2)	- 9.8342(17)	- 9.914(3)
$Y_{30}$	4.373(86)E - 02	- 5.61(25)E - 02		1.605(32)E - 02	3.18(6)E - 02
$Y_{40}$	- 9.635(87)E - 03			2.532(23)E - 03	3.56(4)E - 03
$Y_{01}$	4.277019(69)	4.276 49(11)	4.2766(4)	2.194 646(70)	2.19476(4)
$Y_{11}$	- 9.6894(20)E - 02	- 9.617 5(33)E - 02	- 9.70(4)E - 02	- 3.559 3(14)E - 02	- 3.572(2)E - 02
$Y_{21}$	1.051(82)E - 04	3.53(11)E - 03		2.76(22)E - 05	7.6(3)E - 05
$Y_{31}$	- 7.665(97)E - 05			- 1.442(18)E - 05	- 1.90(3)E - 05
$Y_{02}$	- 1.8471(56)E - 04	- 1.8367(14)E - 04		- 4.8549(47)E - 05	- 4.876(6)E - 05
$Y_{12}$	4.29(19)E - 07			8.07(35)E - 08	1.1(1)E - 07
$Y_{22}$	- 1.515(75)E - 07			- 2.04(10)E - 08	- 2.6(2)E - 08
$Y_{03}$	5.900(92)E - 09	5.445(47)E - 09		7.95(12)E - 10	8.2(3)E - 10
$\gamma_{00}$	4.391(70)E - 02	4.36(6)E - 02		2.251(36)E - 02	1.94(9)E - 02
$\gamma_{10}$	- 1.719(73)E - 03	- 1.4(2)E - 03		- 6.31(27)E - 04	- 5.2(3)E - 04
$\gamma_{01}$	8.45(13)E - 05	- 3.43(71)E - 06		2.22(36)E - 06	- 1.17E - 06

TABLE V. Molecular constants of CaH and CaD.  $X^2\Sigma$ ,  $v = 0, 1$ , in  $\text{cm}^{-1}$ .  $1\sigma$  given in parentheses).

	CaH	CaD
$B_0$	4.228 65(50)	2.176 956(13)
$D_0$	1.850(13)E - 04	4.889 6(50)E - 05
$H_0$	5.9E - 09 <sup>a</sup>	1.03(10)E - 09
$Y_0$	4.670(58)E - 02	2.174(24)E - 02
$Y_{01}$	1260.127 7(35)	910.299 78(26)
$B_1$	4.131 69(62)	2.141 386(15)
$D_1$	1.849 5(13)E - 04	4.884 8(55)E - 05
$H_1$	5.9E - 09 <sup>a</sup>	1.013(94)E - 09
$Y_1$	4.578(67)E - 02	2.115(23)E - 02

<sup>a</sup>Fixed ( $H_0 = H_1 = Y_{01}$ ).

$\Delta_{ij}^{\text{Ca}}, \Delta_{ij}^{\text{H}}$  are the mass scaling coefficients accounting for the breakdown of the Born-Oppenheimer approximation.

The reduced standard deviation of the fit is  $\sigma = 2.8$  and the set of determined molecular constants is presented in Table III. The  $U_{ij}$  parameters are not independent and, if not biased by the necessary truncation in the Dunham development, should verify the following relations<sup>26</sup>:

$$U_{02} = -4U_{01}^3/U_{10}^2$$

$$U_{12} = (192U_{20}U_{01}^3 + U_{11}^2U_{10}^2 - 120U_{11}U_{10}U_{01}^2)/6U_{10}^3$$

$$U_{03} = 8(U_{11}U_{10} + 12U_{01}^2)U_{01}^3/3U_{10}^4$$

TABLE VI. Predicted frequencies for the rotational transitions of CaH, in MHz ( $1\sigma$  given in parentheses).

$N$	$J$	$F$	$f_c$	$I_R^a$
0-1	0.5-1.5	1-2	254 221(33)	0.42
		0-1	254 269(33)	0.21
	0.5-0.5	1-1	254 134(33)	0.05
		1-1	252 075(36)	0.21
		1-0	252 120(36)	0.08
1-2	0.5-1.5	0-1	252 210(36)	0.05
		1-2	506 202(63)	0.20
		0-1	506 211(63)	0.08
	1.5-2.5	1-1	506 256(63)	0.05
		2-3	507 610(63)	0.35
2-3	1.5-1.5	1-2	507 618(63)	0.23
		2-2	504 055(72)	0.05
	1.5-2.5	2-3	759 329(100)	0.23
		1-2	759 333(100)	0.15
		3-4	760 732(100)	0.32
3-4	2.5-3.5	2-3	760 736(100)	0.24
		3-4	1 012 054(130)	0.24
	3.5-4.5	2-3	1 012 056(130)	0.18
		4-5	1 013 456(130)	0.30
		3-4	1 013 458(130)	0.24
4-5	3.5-4.5	4-5	1 264 247(170)	0.27
		3-4	1 264 248(170)	0.23
	4.5-5.5	5-6	1 265 648(170)	0.25
		4-5	1 265 650(170)	0.21

<sup>a</sup>Relative intensities calculated from the transition line strengths by normalizing them to total unity intensity for each rotational transition. Lines with  $I_R < 0.05$  were omitted.

The calculated values for  $U_{02}$ ,  $U_{12}$  and  $U_{03}$  are given in Table III. A good agreement is found for  $U_{02}$  and  $U_{03}$ , but  $U_{12}$  disagrees significantly with the experimental value, which proves that some of the parameters presented in Table III are only effective parameters.

Since in previous works the CaH and CaD data were always treated separately, the  $U_{ij}$  and  $\Delta_{ij}$  parameters were used to recalculate the mass dependent  $Y_{ij}$  and  $\gamma_{ij}$  parameters defined by<sup>22,25</sup>:

$$Y_{ij} = U_{ij}\mu^{-(v/2+j)} \left( 1 + \frac{m_e}{M_{\text{Ca}}} \Delta_{ij}^{\text{Ca}} + \frac{m_e}{M_{\text{H/D}}} \Delta_{ij}^{\text{H}} \right)$$

$$\times \gamma_{ij} = G_{ij}\mu^{-1(v/2+j+1)}$$

They are presented in Table IV, where they are compared with previous determinations.

TABLE VII. Predicted frequencies for the rotational transitions of CaD, in MHz ( $1\sigma$  given in parentheses).

$N$	$J$	$F$	$f_c$	$I_R^a$	
0-1	0.5-1.5	1.5-2.5	130 846.9(36)	0.33	
		0.5-1.5	130 882.7(36)	0.12	
		0.5-0.5	130 856.2(36)	0.10	
		1.5-1.5	130 805.7(36)	0.10	
		0.5-0.5	129 910.8(72)	0.10	
	1-2	0.5-0.5	1.5-0.5	129 860.0(72)	0.10
			1.5-1.5	129 833.8(72)	0.12
			1.5-2.5	260 674.9(39)	0.17
		0.5-1.5	0.5-1.5	260 674.5(39)	0.06
			1.5-1.5	260 700.7(39)	0.05
2-3	1.5-2.5	0.5-0.5	260 690.4(39)	0.05	
		2.5-3.5	261 332.9(39)	0.27	
		1.5-2.5	261 339.1(39)	0.17	
		0.5-1.5	261 339.7(39)	0.10	
		2.5-3.5	391 094.1(42)	0.18	
	3-4	1.5-2.5	1.5-2.5	391 094.0(42)	0.11
			0.5-1.5	391 096.8(42)	0.07
		2.5-3.5	3.5-4.5	391 748.5(42)	0.24
			2.5-3.5	391 751.1(42)	0.17
			1.5-2.5	391 751.3(42)	0.13
4-5	2.5-3.5	3.5-4.5	521 405.5(45)	0.18	
		2.5-3.5	521 405.4(45)	0.13	
		1.5-2.5	521 406.9(45)	0.10	
		3.5-4.5	522 058.6(45)	0.22	
		3.5-4.5	522 060.1(45)	0.18	
	5-6	4.5-5.5	2.5-3.5	522 060.2(45)	0.14
			4.5-5.5	651 575.7(51)	0.18
		3.5-4.5	3.5-4.5	651 575.7(51)	0.14
			2.5-3.5	651 576.7(51)	0.11
			4.5-5.5	652 228.3(51)	0.21
5-6	4.5-5.5	4.5-5.5	652 229.3(51)	0.17	
		3.5-4.5	652 229.3(51)	0.14	
		5.5-6.5	781 570.2(54)	0.18	
		4.5-5.5	781 570.2(54)	0.15	
		3.5-4.5	781 570.9(54)	0.12	
	5.5-6.5	5.5-6.5	6.5-7.5	782 222.6(54)	0.21
			5.5-6.5	782 223.3(54)	0.18
		4.5-5.5	4.5-5.5	782 223.3(54)	0.15

<sup>a</sup>Relative intensities calculated from the transition line strengths by normalizing them to total unity intensity for each rotational transition. Lines with  $I_R < 0.05$  were omitted.

TABLE VIII. Calculated frequencies for the rotational transitions of MgH, in MHz ( $1\sigma$  given in parentheses).

$N$	$J$	$F$	$f_c$	$f_m - f_c^a$
0-1	0.5-1.5	1-2	344 303(14)	1.9
1-2	0.5-1.5	1-2	687 162(19)	-5.3
		0-1	687 176(19)	-5.2
2-3	1.5-2.5	2-3	687 960(18)	-0.5
		1-2	687 973(18)	-0.7
		3-3	1 028 222(80)	-19.3
3-4	2.5-2.5	2-2	1 028 535(80)	-20.9
		3-4	1 372 706(22)	-5.6
5-6	2.5-3.5	2-3	1 372 709(22)	-8.7
		3-5	1 373 493(21)	-7.1
		3-4	1 373 496(21)	-10.2
		3-3	1 370 131(105)	-23.2
5-6	4.5-5.5	5-6	2 054 188(30)	-17.7
		4-5	2 054 189(30)	-19.0
		6-7	2 054 974(30)	-29.8

<sup>a</sup> Using measured frequencies from Ref. 29.

(c) Due to the astrophysical interest of CaH (and possibly CaD), a prediction of the rotational spectrum of these molecules in their vibrational ground state was desirable. In order to obtain the best predictions, the (1-0) bands of CaH and CaD were fitted separately and the conventional  $B_0$ ,  $D_0$ ,  $H_0$ , (for CaD only) and  $\gamma_0$  were determined. They are presented in Table V. By using the magnetic hyperfine interaction constants  $b_F$  and  $t$  determined in ESR<sup>28</sup> and the constants of Table V, the frequencies of the rotational transitions of CaH and CaD were calculated. They are presented in Tables VI and VII, together with their variances and their relative intensities. Due to the lack of data for the (1-0) band of CaH (no  $R$  branch observed), the variances (which are calculated without taking into account the uncertainties on the hyperfine structure constants) are much better for CaD than for CaH. In order to check the quality of the predictions, similar calculations were performed on the MgH molecule, using the magnetic hyperfine constants from ESR<sup>28</sup> and the rotational and fine structure constants obtained by fitting the (1-0) rovibrational band.<sup>16</sup> The rotational spectrum was calculated and compared to the measurements.<sup>29</sup> As shown in Table VIII, the differences ( $f_m - f_c$ ) were typically much smaller than the calculated variances on the frequencies, giving a good confidence in the predictions for CaH and CaD.

Such an accuracy is good enough to permit a search for

the rotational transitions in the laboratory as well as by radioastronomy.

## ACKNOWLEDGMENTS

This work was partially supported by the CNRS (GDR 127) and the Etablissement Public Régional Nord Pas-de-Calais. We wish to thank Dr. H. Martin for helpful correspondence.

- <sup>1</sup>C. M. Olmstedt, *Astrophys. J.* **29**, 66 (1908).  
<sup>2</sup>A. Eagle, *Astrophys. J.* **30**, 231 (1909).  
<sup>3</sup>Y. Öhman, *Stockholm Obs. Ann.* **12**, 3 (1935).  
<sup>4</sup>M. Oppenheimer and A. Dalgarno, *Astrophys. J.* **192**, 29 (1974).  
<sup>5</sup>P. F. Bernath, J. H. Black, and J. W. Brault, *Astrophys. J.* **298**, 375 (1985).  
<sup>6</sup>H. Martin, *J. Chem. Phys.* **88**, 1797 (1988), and references therein.  
<sup>7</sup>H. Martin, *J. Mol. Spectrosc.* **108**, 66 (1984).  
<sup>8</sup>T. Gustavsson, L. Klynning, and B. Lindgren, *Phys. Scr.* **31**, 269 (1985).  
<sup>9</sup>T. C. Steimle, T. P. Meyer, Y. Al-Ramadin, and P. Bernath, *J. Mol. Spectrosc.* **125**, 225 (1987).  
<sup>10</sup>N. Honjou, T. Noro, M. Takagi, K. Ohno, and M. Makita, *J. Phys. Soc. Jpn.* **48**, 586 (1980).  
<sup>11</sup>L. G. M. Petterson, P. E. M. Siegbahn, and S. Ismail, *Chem. Phys.* **82**, 335 (1983).  
<sup>12</sup>G. Jeung, J. P. Daudey, and J. P. Malrien, *Chem. Phys. Lett.* **98**, 433 (1983).  
<sup>13</sup>T. V. R. Rao, R. R. Reddy, and A. Subbarami Reddy, *J. Mol. Struct. Theochem.* **105**, 249 (1983).  
<sup>14</sup>N. Shida, K. Tanaka, and K. Ohno, *J. Mol. Spectrosc.* **121**, 283 (1987).  
<sup>15</sup>B. Lemoine and J. L. Destombes, *Chem. Phys. Lett.* **111**, 284 (1984).  
<sup>16</sup>B. Lemoine, C. Demuynck, J. L. Destombes, and P. B. Davies, *J. Chem. Phys.* **89**, 673 (1988).  
<sup>17</sup>G. Guelachvili and K. N. Rao, *Handbook of Infrared Standards* (Academic, New York, 1986).  
<sup>18</sup>A. Fayt (private communication).  
<sup>19</sup>B. Lemoine, C. Demuynck, and J. L. Destombes, *Astron. Astrophys.* **191**, L4 (1988).  
<sup>20</sup>J. M. Brown, E. A. Colbourn, J. K. G. Watson, and F. D. Wayne, *J. Mol. Spectrosc.* **74**, 294 (1979).  
<sup>21</sup>C. H. Ryzlewicz, H. U. Schütze-Pahlmann, J. Hoefl, and T. Törring, *Chem. Phys.* **71**, 389 (1989).  
<sup>22</sup>M. Bogey, C. Demuynck, and J. L. Destombes, *Chem. Phys. Lett.* **155**, 265 (1989).  
<sup>23</sup>J. L. Dunham, *Phys. Rev.* **41**, 721 (1932).  
<sup>24</sup>M. Gruebele, M. Polack, G. A. Blake, and R. J. Saykally, *J. Chem. Phys.* **85**, 6276 (1986).  
<sup>25</sup>M. Gruebele, E. Keim, A. Stein, and R. J. Saykally, *J. Chem. Phys.* **131**, 343 (1988).  
<sup>26</sup>J. K. G. Watson, *J. Mol. Spectrosc.* **80**, 411 (1980).  
<sup>27</sup>L. E. Berg and L. Klynning, *Phys. Scr.* **10**, 331 (1974).  
<sup>28</sup>L. B. Knight, Jr. and W. Weltner, Jr., *J. Chem. Phys.* **54**, 3875 (1971).  
<sup>29</sup>K. R. Leopold, L. R. Zink, K. M. Evenson, D. A. Jennings, and M. Mizushima, *J. Chem. Phys.* **84**, 1935 (1986).

## High-precision infrared diode laser spectrum of Mg I

B Lemoine†, D Petitprez†, J L Destombes† and Edward S Chang‡

† Université de Lille Flandres Artois, Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne, associé au CNRS, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

‡ Department of Physics and Astronomy, University of Massachusetts, Amherst, MA 01003, USA

Received 17 November 1989, in final form 23 March 1990

**Abstract.** We have measured Mg I transitions at 740–1126  $\text{cm}^{-1}$  with a precision of 0.0002  $\text{cm}^{-1}$ . Results include several new lines as well as resolving discrepancies between previous measurements. Our superior resolution allows a complete determination of the fine structure in the 6F and 7F states.

### 1. Introduction

Much progress has been made in measuring the energy levels of the magnesium atom since the analysis and compilation of Martin and Zalubas (1980). In particular the near-infrared FTS data of Biemont and Brault (1986) improved the accuracy of existing levels by at least one order of magnitude. Notably, they measured the complete fine structure of the 4f and the 5f levels for the first time and transitions from these to the  $ng$  levels ( $n = 5-8$ ). In the mid-infrared range, Brault and Noyes (1983) have taken FTS data of the Sun. Many of the emission lines have been identified theoretically as belonging to high- $l$  Rydberg-Rydberg transitions in Mg I (Chang and Noyes 1983). Theory has since been confirmed in our laboratory with diode laser absorption spectroscopy through a discharge (Lemoine *et al* 1988a). Recently some low- $l$  Rydberg lines have also been observed in solar absorption from both the ground and the SPACELAB satellite (Glenar *et al* 1988).

In a previous analysis of existing data (Chang 1987), it was found that high- $l$  Rydberg states suggested a higher ionisation potential than the one inferred from the  $nf$  series by Risberg (1965). However, the solar data used were subject to blending. Further, there existed small though significant discrepancies with the laboratory data involving the 6f and the 7f levels. Yet these are precisely the levels whose fine structure is largely unknown. For example, Martin and Zalubas (1980) listed the  $7^1F$  and  $7^3F$  levels as unresolvable, and the  $6^1F$  level as 0.03  $\text{cm}^{-1}$  below the  $6^3F$ . Meanwhile Lemoine *et al* (1988a) showed that the spacing is different in both their laboratory and in the solar data.

In the present work we apply a technique as described in section 2 to improve the resolution resulting in an order of magnitude improvement in frequency precision. Our scanning frequency range is expanded to 743–1126  $\text{cm}^{-1}$ , covering the important transitions involving the 6f and the 7f levels as well as several new transitions. It is anticipated that the fine structure of these f states will be uncovered for the first time,

showing how the inverted electrostatic fine structure for  $n = 4$  and 5 passes over to the normal form at higher  $n$  as measured by Beigang *et al* (1984).

## 2. Experimental technique

The diode laser spectrometer used in this study has been partly described elsewhere (Lemoine *et al* 1988b). However, since data acquisition and processing have been improved by using a dedicated microprocessor system interfaced with a microcomputer, some relevant details are given hereafter.

The spectrometer mainly consists of a LS3 diode laser system (Spectra Physics Inc) equipped with diodes covering the  $750\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$  region. The frequency of the IR emission is controlled by digitally driving the current in the diode with a range of  $\pm 32\,768$  steps and an ultimate resolution of  $10\text{ }\mu\text{A}$  which corresponds to a frequency increment of about  $10^{-4}\text{ cm}^{-1}$  ( $= 3\text{ MHz}$ ) for a typical diode which is better than the spectral linewidth ( $3 \times 10^{-4}\text{ cm}^{-1} \approx 10\text{ MHz}$ ).

After spatial mode filtering, the IR beam is divided into two parts by a beam splitter and detected by two liquid-nitrogen-cooled HgCdTe detectors (SAT Inc). The main part of the beam is directed through the absorption cell where the species of interest are produced. They are detected through a concentration modulation technique allowing phase-sensitive detection to be used (Lemoine *et al* 1988b). In contrast to the long lifetimes of rovibrational transitions in molecules, the electronic transitions in atoms here all have lifetimes shorter than  $10\text{ }\mu\text{s}$ . Therefore it is possible to use a modulation frequency as high as  $20\text{ kHz}$ , which falls in a frequency range where the IR diode noise is very low. The secondary beam passes through an evacuated Fabry-Perot etalon giving a system of  $0.009\,560 \pm 10^{-6}\text{ cm}^{-1}$  ( $286.80 \pm 0.03\text{ MHz}$ ) spaced fringes and then through a small cell containing gases with accurately calibrated frequencies. Source modulation ( $f = 5\text{ kHz}$ ) is used to observe the reference lines and the etalon fringes. Detection is achieved at twice this frequency ( $f = 10\text{ kHz}$ ) giving a second derivative fringe shape (see figures). The reference gases  $\text{NH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  and  $\text{C}_2\text{H}_6$  have been used to cover the frequency range studied in this work (Fayt 1983, Guelachvili and Narahari Rao 1986, Henry *et al* 1983).

For accurate frequency measurements, it is necessary to take into account the frequency drift due to the time constant of the phase-sensitive detection ( $\tau = 100\text{ ms}$ ). In this case, a symmetric up and down frequency scan is used. The typical sweeping speed corresponds to  $270\text{ ms/step}$ . This time duration is used to average the signals corresponding to the line of interest, the etalon fringes and the reference gases, and to transfer the results of the previous step to the microcomputer. A HP 9000-310 computer is used for the data processing which includes the smoothing and baseline subtraction necessary to make the data more convenient for automatic line frequency measurement.

The absorption cell is made of a  $12\text{ mm}$  ID and  $70\text{ cm}$  long quartz tube. The excitation of Mg in Rydberg states is achieved by an electric discharge ( $\text{HV} = 2.5\text{ kV}$ ,  $I = 250\text{ mA}$ ). Argon at about  $0.5\text{--}1\text{ Torr}$  was found to be necessary to sustain the discharge whatever the Mg partial pressure was. The best signals were obtained by heating *in situ* a Mg ribbon to about  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , raising the Mg vapour pressure to about  $1.5\text{ Torr}$ . Synchronous with the apparition of strong IR absorption, a bright green emission is visually observed over the whole length of the oven ( $L = 30\text{ cm}$ ), which clearly determines the active length of the absorption cell.

Most of the lines have been observed in absorption, which can be rather strong: the 7h-6g transition at  $818.058\text{ cm}^{-1}$  was observed with a relative absorption  $\Delta P/P$  of about 50%. However, under some conditions (Ar pressure  $<100\text{ mTorr}$ ), two lines ( $1125.2913$  and  $1125.9325\text{ cm}^{-1}$ ) were observed in emission, i.e. they amplify the IR power travelling through the cell. A gain  $\Delta P/P \approx 10\%$  was measured. At higher Ar pressure, these lines are observed in absorption, like the other Mg lines. Such population inversions have also been observed on other atoms in Rydberg states, like Cl and Na (Brown *et al* 1987, Jones and Magg 1988).

Another general characteristic of the Mg Rydberg lines is their unusual linewidth, typically  $0.01\text{ cm}^{-1}$ , 3 to 4 times broader than the MgH molecular lines which can be observed simultaneously by adding a small amount of  $\text{H}_2$  to the discharge (Lemoine *et al* 1988b). Note that a similar situation occurs in the Sun where the Mg atomic lines (see figure 1 in Glenar *et al* (1988)  $\text{FWHM} \approx 0.045\text{ cm}^{-1}$ ) appear to be 2-3 times broader than the molecular OH lines (see figure 1 in Sauval *et al* (1984)  $\text{FWHM} \approx 0.015\text{ cm}^{-1}$ ). Part of this linewidth is due to self and Ar pressure broadening as has been qualitatively verified by changing the Ar pressure and the temperature in the oven. A contribution of the discharge electric fields (which are in the range of  $\approx 10\text{ V cm}^{-1}$  (Von Engel 1965)) is also possible, for atoms in Rydberg states are known to be very sensitive to electric fields. Figure 1 shows a typical recording of the observed signal.

The 23 measured transitions are listed in table 1. Each measured frequency corresponds to the mean value of several up and down frequency scan measurements. Thanks to the use of a new system for data acquisition and processing, an accuracy better than  $10^{-3}\text{ cm}^{-1}$  can now be obtained, depending mostly on the accuracy of the

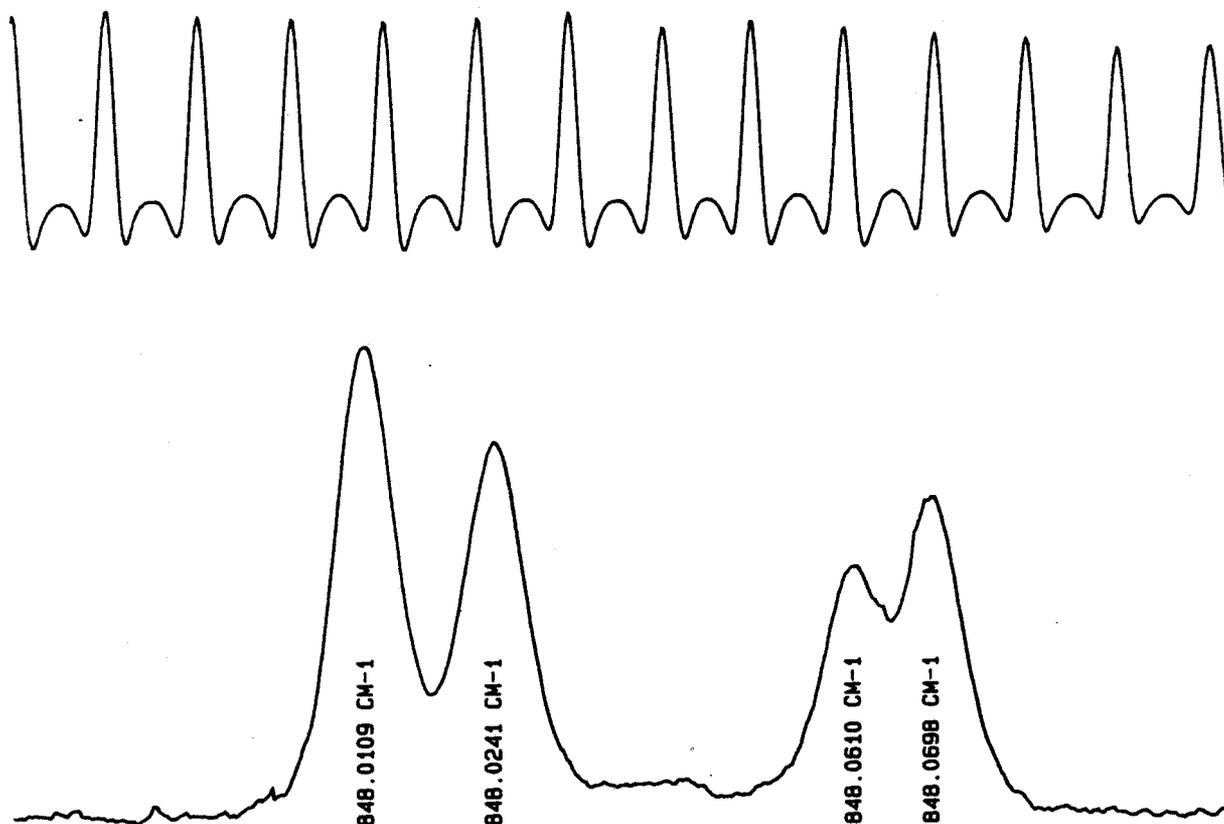


Figure 1. The 6f-7g Rydberg transitions. The four components shown on the recording are essentially due to the fine structure of the 6f level.

Table 1. Observed Mg I lines.

$\sigma_0(\text{cm}^{-1})$	MZ <sup>a</sup>	FTS <sup>b</sup>	Transition	$I_0$	$gf^c$
743.2442 (6)	.246	.250	$6^3F_4-7^3D_3$	40	1.1
743.2698 (6)	.257	.275	$6^3F_3-7^3D_2$	15	$0.8 \cos^2 \Theta$
743.3187 (6)	.275	.319	$6^3F_2-7^3D_1$	20	0.5
		.321	$6^1F_3-7^3D_2$		$0.8 \sin^2 \Theta$
819.1055 (6)	.083	.108	$5^1F_3-6^1D_2$		8.8
836.1855 (5)	.189	.186 <sup>d</sup>	$6^3P_2-7^3S_1$		2.8
837.5004 (3)	.490	.508 <sup>d</sup>	$6^3P_1-7^3S_1$		1.7
841.7880 (30)	.755	.782	$7^3P_1-7^3D_2$		1.8
848.0109 (5)		.027	$6^3F_4-7G$	65	10.0
848.0241 (8)		.034	$6^3F_3-7G$	50	7.8
848.0610 (10)		.061	$6^3F_2-7G$	30	5.6
848.0698 (7)		.079	$6^1F_3-7G$	40	7.8
885.5292 (2)		.524 <sup>d</sup>	7I-9K		11.9
886.8717 (2)		.869 <sup>e</sup>	7H-9I		13.1
891.3646 (2)		.359 <sup>f</sup>	7G-9H		10.5
895.7553 (4)	.782	.753	$5^1D_2-5^1F_3$		6.3
906.6225 (6)	.611	.622	$5^1D_2-6^1P_1$		2.1
911.5381 (2)	.533	.538	$7^3F_4-9G$	57	2.3
		.548	$7^1F_3-9G$		1.8
911.5704 (2)		.578	$7^3F_3-9G$	51	1.8
		.587	$7^3F_2-9G$		1.3
957.8629 (2)	.889	.866	$6^3D_1-7^3F_2$	7	1.3
957.8846 (3)	.910	.892	$6^3D_2-7^3F_3$	9	$1.9 \cos^2 \Theta$
957.9333 (2)	.920	.916	$6^3D_3-7^3F_4$	15	2.8
	.910	.923	$6^3D_2-7^1F_3$		$1.9 \sin^2 \Theta$
1125.2913 (4)	.23	.294	$6^3S_1-6^3P_0$		0.7
1125.9325 (4)	.92	.936	$6^3S_1-6^3P_1$		2.2

<sup>a</sup> Martin and Zabulas (1980).

<sup>b</sup> Fourier transform spectra from Brault's high resolution instrument. Unless stated otherwise, the position is inferred from combinations of near-infrared lines of Biemont and Brault (1986). Details in text.

<sup>c</sup> Low  $I$  values (both  $\leq 3$ ) are from Moccia and Spizzo (1988); high  $I$  values are hydrogenic (times two reflecting the spin degeneracy).

<sup>d</sup> Glenar *et al* (1988).

<sup>e</sup> Brault and Noyes (1983).

<sup>f</sup>  $I \geq$  levels from Chang (1987).

reference gas frequencies, and of course on the signal-to-noise ratio of the signal. To check the reliability of the measurements, some well known CO<sub>2</sub> laser lines were remeasured with NH<sub>3</sub> as reference gas. The differences between our measurements and those obtained by heterodyne techniques (Freed *et al* 1980) were always smaller than  $3 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ .

### 3. Results and discussion

Our measurements consist of 23 mostly new mid-infrared lines tabulated in table 1. Their frequencies in wavenumbers are shown in the first column with the one standard deviation error in the last decimal place given in parentheses. The transitions are identified through the energy level compilation of Martin and Zalubas (1980) in the

second column and in the next column through the FTS measurements of Brault's high resolution instrument. For the sake of brevity, only the decimal places are displayed. As expected, the FTS data are usually in much better agreement with our measurements than the energy differences which originated mostly from diffraction grating data. In the last column of table 1, the  $gf$  value of each line is given. When lines occur in a group of close proximity, their relative intensities  $I_0$  are displayed to facilitate identification of the fine structure. These complexes involving the hitherto unknown fine structure of F states are deferred to the end of this section. Thus we have chosen to group related lines together and proceed to discuss them in order of increasing complexity.

### 3.1. Singlet lines

Our observed position of the  $5^1F-6^1D$  line is almost 40 standard deviations from the value of  $819.083\text{ cm}^{-1}$  given by Martin and Zalubas (1980), raising some doubt in its identification. However, by combining the  $4^1D-5^1F$ ,  $4^1P-4^1D$  and  $4^1P-6^1D$  lines of Biemont and Brault (1987), we infer a value of  $819.108\text{ cm}^{-1}$  for the  $5^1F-6^1D$  transition which lies only 4 standard deviations from our measured value. Its identity is also directly confirmed in the solar emission data at  $819.101(3)\text{ cm}^{-1}$  (Brault and Noyes 1983) as identified by Chang (1987).

Similarly, the  $5^1D-5^1F$  line is observed to be 67 standard deviations from the value of  $895.782\text{ cm}^{-1}$  (Martin and Zalubas 1980). However, the combination of the  $4^1P-5^1D$ ,  $4^1P-4^1D$  and  $4^1D-5^1F$  transitions of Biemont and Brault (1986) yields a value differing from the observed one by only 6 standard deviations. Further confirmation is provided by direct observation of the line at  $895.754\text{ cm}^{-1}$  in the solar absorption spectrum of Glenar *et al* (1988).

Unseen in the solar spectrum, the  $5^1D-6^1P$  line is measured here for the first time. The discrepancy of 20 standard deviations from the value of Martin and Zalubas (1980) is actually smaller than in the two previous lines. Unquestionably, the combination of the  $4^1P-5^1D$ ,  $4^1P-5^1S$  and  $5^1S-6^1P$  lines (Biemont and Brault 1986) placed the  $5^1D-6^1P$  position at  $906.622\text{ cm}^{-1}$ , within one standard deviation of our measured value.

### 3.2. High- $l$ lines

Previously Lemoine *et al* (1988a) have reported the measurement of four high- $l$  ( $l \geq 4$ ) Rydberg lines confirming the identification of the solar emission lines by Chang and Noyes (1983). As the 6h-7i and the 6g-7h lines were already in perfect agreement, no new measurements are needed. On the other hand, the 7i-9k and the 7h-9i solar lines were contaminated by telluric  $\text{HNO}_3$  absorption (Chang 1987), so we have re-measured their positions with a tenfold improvement in accuracy. Comparison with the older values (Lemoine *et al* 1988a) shows that they are now closer to the solar measurements.

With the improved accuracy, we have measured a new line at  $891.3646\text{ cm}^{-1}$ . It is identified as the 7g-9h transition with the value of  $891.359\text{ cm}^{-1}$  calculated from the polarisation theory (Chang 1987).

### 3.3. Triplet lines

The low- $l$  triplet lines listed in table 1 have been observed in the solar spectra. The  $7^3P_1-7^3D_2$  line was first identified (Chang 1987) as the solar emission line at

841.784  $\text{cm}^{-1}$ , which agrees with our present measurement at 841.788 (3)  $\text{cm}^{-1}$ . Further confirmation is provided by the combination of  $5^3\text{S}_1-7^3\text{P}_1$ ,  $5^3\text{S}_1-5^3\text{P}_1$ , and  $5^3\text{P}_1-7^3\text{D}_2$  transitions (Biemont and Brault 1986) which yields a value of 841.782  $\text{cm}^{-1}$  for the  $7^3\text{P}_1-7^3\text{D}_2$  transition. As expected the value of Martin and Zalubas (1980) falls substantially short. A similar procedure predicts the  $^3\text{P}_2-^3\text{D}_3$  and the  $^3\text{P}_0-^3\text{D}_1$  transitions at 841.020 and 842.149  $\text{cm}^{-1}$  respectively. However, unfavourable diode laser characteristics prevent us from detecting these lines, even though the former has a greater *gf* value of 3.3. Note that the  $7^3\text{P}_2-7^3\text{D}_3$  line has already been identified as the solar emission line at 841.021  $\text{cm}^{-1}$  (Chang 1987).

The triplet lines  $6^3\text{P}-7^3\text{S}$  have been observed in the solar absorption spectrum (Glenar *et al* 1988). We can readily match the lines at 836.1855 and 837.5004  $\text{cm}^{-1}$  to the stronger two. As the weakest one at 838.14  $\text{cm}^{-1}$  does not appear in our spectra, we infer that its *gf* value of 0.56 is below our detection sensitivity. Returning to the observed lines  $6^3\text{P}_1-7^3\text{S}_1$  and  $6^3\text{P}_2-7^3\text{S}_1$ , it should be noted that the usual procedure of combining three transitions of Biemont and Brault (1986) did not produce improved values over those of Martin and Zalubas (1980). Most likely, the reason was that one set of the transitions of Biemont and Brault (1986), the  $5^3\text{P}-7^3\text{S}$ , appeared only when both neon and argon were added to the magnesium vapour, thereby shifting the measured line positions.

Similarly we can readily identify the 9  $\mu\text{m}$  lines with the  $6^3\text{S}_1-6^3\text{P}_0$  and  $6^3\text{S}_1-6^3\text{P}_1$  solar absorption lines at 1125.291 and 1125.930  $\text{cm}^{-1}$ . The values inferred from the  $4^3\text{P}-6^3\text{S}$ ,  $4^3\text{P}-5^3\text{S}$  and  $5^3\text{S}-6^3\text{P}$  transitions of Biemont and Brault (1986) are in satisfactory though less good agreement.

### 3.4. F Complexes

The remaining data involving the 6F and the 7F levels fall into complexes because their fine structure splittings are comparable to the instrumental resolution. According to Martin and Zalubas (1980), the 6F electrostatic fine structure is inverted with the  $^1\text{F}$  lying 0.03  $\text{cm}^{-1}$  below the  $^3\text{F}$ , and the magnetic fine structure is unknown. As for the 7F state, all four sublevels are given as coincidental. These structures will be greatly elucidated by our new measurements and analysis.

The high resolution 6F-7G spectrum is shown in figure 1. It is easy to imagine that, at the lower resolution of the solar data of Brault and Noyes (1983), pairs of lines coalesce to form two emission lines at 848.010 and 848.060  $\text{cm}^{-1}$ . Note that previous measurements by Lemoine *et al* (1988a) gave erroneous values because of an unrecognised mode overlap of a bad diode. In our analysis we assume that all fine structures of high-*l* ( $l \geq 4$ ) levels are unresolved. Theoretically their splittings have been shown to be 0.003  $\text{cm}^{-1}$  or less (Chang 1987). So the relative intensity of the four fine-structure components  $^{2S+1}\text{F}_J-G$  should be proportional to  $(2J+1)$  as indicated by their *gf* values in table 1. Thus the observed intensities allow for an unambiguous assignment of the peaks, except for a possible interchange of  $^1\text{F}_3$  with  $^3\text{F}_3$ . Using the laborious combination of the  $4^3\text{D}-6\text{F}$ ,  $4^3\text{P}-4^3\text{D}$ ,  $4^3\text{P}-5^3\text{S}$ ,  $5^3\text{S}-5^3\text{P}$ ,  $3^3\text{D}-5^3\text{P}$ ,  $3^3\text{D}-4\text{F}$  and  $4\text{F}-7\text{G}$  transitions of Biemont and Brault (1986), we obtain the inferred 6F-7G frequencies in the third column. (We found that it was necessary to interchange the tentative assignment of the  $4^3\text{D}_2-6^1\text{F}_3$  and the  $4^3\text{D}_1-6^3\text{F}_2$  given by these authors, which is already suggested by their measured intensities.) The agreement with our measurements is rather good considering the weakness of some of their lines and our combination based on seven transitions.

Next the group of three lines in figure 2 can be identified with the  $6^3F_4-7^3D_3$ ,  $6^3F_3-7^3D_2$  and  $6^3F_2-7^3D_1$  transitions of Martin and Zalubas (1980) with the usual allowance for discrepancies of several  $0.01\text{ cm}^{-1}$ . As before, much better agreements result if the combination of  $4^3D-6F$ ,  $4^3P-4^3D$ ,  $5^3S-4^3P$ ,  $5^3P-5^3S$  and  $5^3P-7^3D$  of Biemont and Brault (1986) is used. Further, the deviation from the expected strength ratios of 405:280:189 can be understood. Mixing of the  $6^1F_3$  and the  $6^3F_3$  states decreases the  $6^3F_3-7^3D_2$  intensity by the square of the cosine of the mixing angles  $\theta$ . On the other hand it created the intercombination line which happens to be close to the  $6^3F_2-7^3D_1$  line. Thus the simultaneous depletion of the second and enhancement of the third line generate the anomalous observed ratios of 40:15:20.

Next the  $7F-9G$  transition wavenumber may be predicted by taking the  $7F$  level from Martin and Zalubas (1980) and the calculated  $9G$  position (Chang 1987) to be  $911.533\text{ cm}^{-1}$ . It agrees well with our measured value of  $911.5381\text{ cm}^{-1}$ . Now the  $7F-9G$  spectrum can be expected to be similar to that of  $6F-7G$  in figure 1 except for a smaller fine structure. Figure 3 shows that the  $7F$  fine structure is only partially resolved so that only two distinct peaks are observed. Fortunately the fine structure of the  $7F$  state can be inferred from the  $6^3D-7^3F$  lines already reported at a lower resolution (Lemoine *et al* 1988a, b). The higher resolution spectrum is shown in figure 4.

Once more the combination of the  $5^3P-6^3D$ ,  $5^3S-5^3P$ ,  $4^3P-5^3S$ ,  $4^3P-4^3D$  and  $4^3D-7^3F$  transitions of Biemont and Brault (1986) yield frequencies in very good agreement with ours. By combining our  $6^3D-7^3F$  with the  $5^3S-5^3P$  and  $5^3P-6^3D$  data, we find that the fine structure of the  $7^3F$  level is anomalous. It is illustrated in figure 5 along with the  $7^3F$  normal fine structure of the  $6F$  state. Assuming that the strongest transition  $7^3F_4-9G$  matches the observed line, the remaining three fine structure lines are then calculated and entered into the third column. Evidently the remaining two triplet

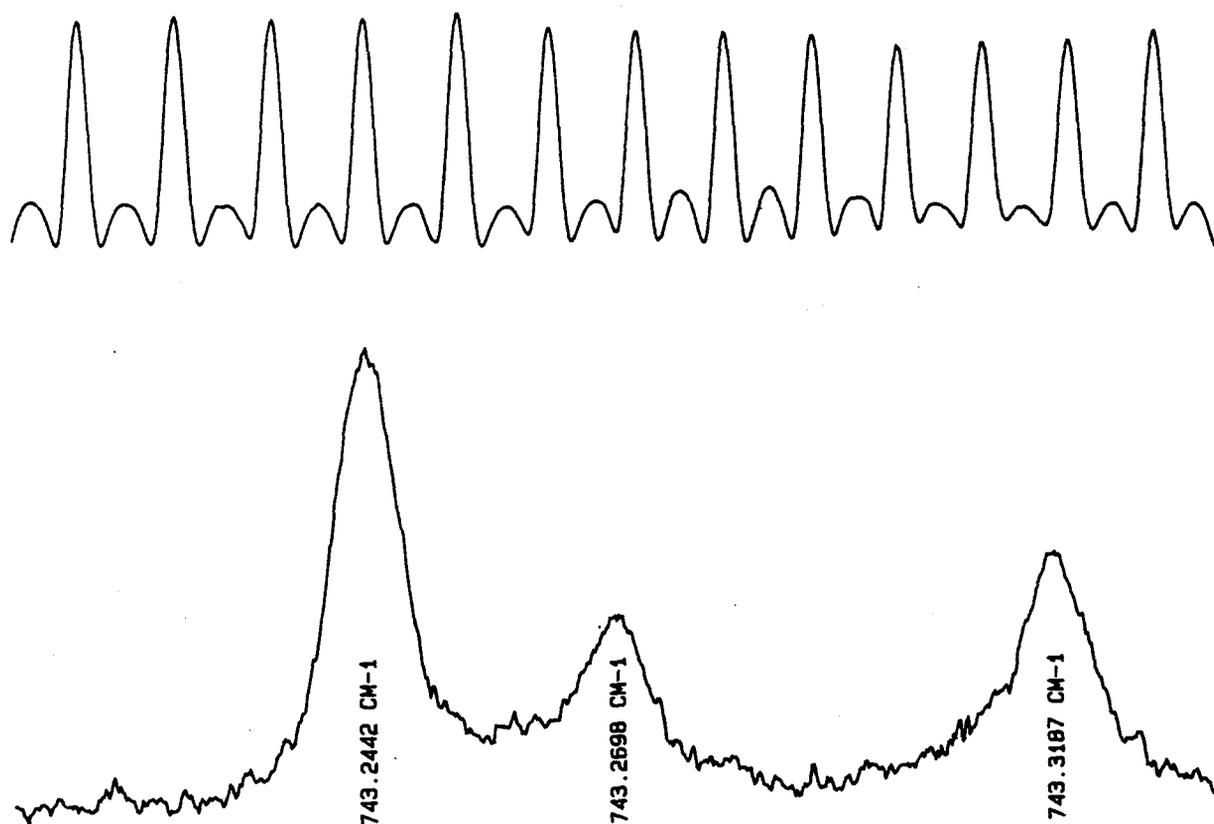


Figure 2. The  $6^3F_4-7^3D_3$ ,  $6^3F_3-7^3D_2$  and  $6^3F_2-7^3D_1$  transitions.

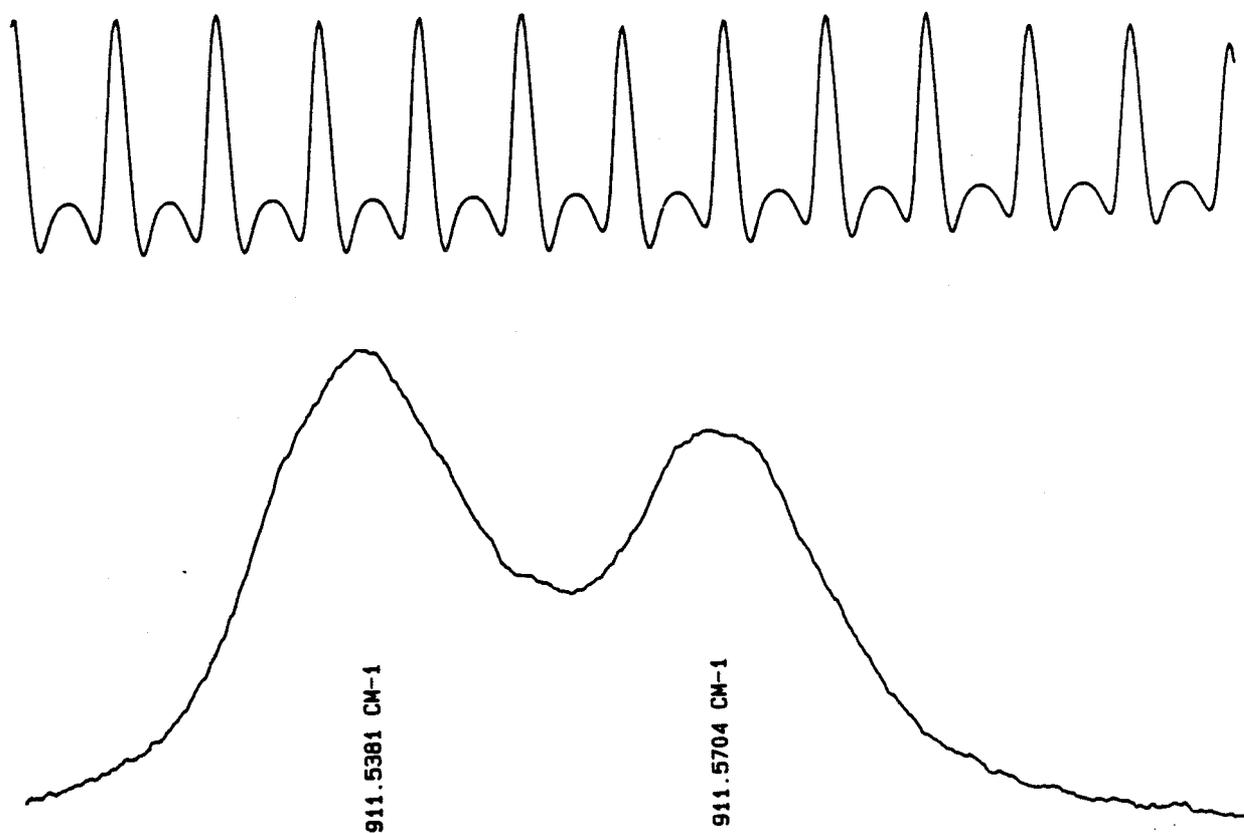


Figure 3. The 7F-9G spectra showing partial resolution of the 7F fine structure.

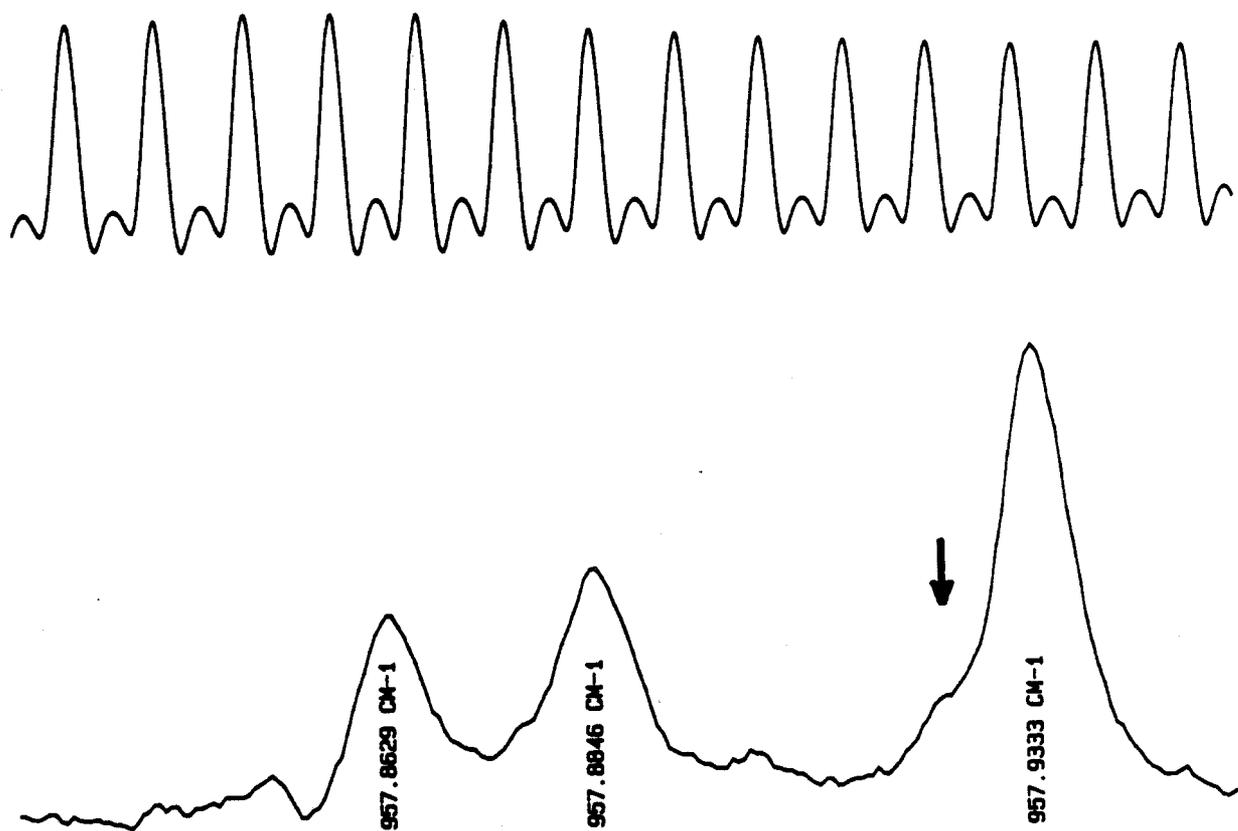


Figure 4. The  $6^3D_1-7^3F_2$ ,  $6^3D_2-7^3F_3$  and  $6^3D_3-7^3F_4$  transitions. The shoulder marked by an arrow is due to the  $6^3D_2-7^1F_3$  transition.

transitions account for the higher frequency line in figure 3. Therefore the unaccounted  $7^1F-9^1G$  transition must have coalesced with the  $7^3F_4-9^3G$  transition to form the lower frequency line. The interpretation places the  $7^1F_3$  level at  $0.038\text{ cm}^{-1}$  above the  $7^3F_3$  level. Thus the intercombination line  $6^3D_2-7^1F_3$  should be  $0.038\text{ cm}^{-1}$  higher than the  $6^3D_2-7^3F_3$  line. In figure 4 its position coincides with the shoulder on the strongest line (marked by an arrow). Finally the  $6F$  and  $7F$  fine structures are illustrated in figure 5.

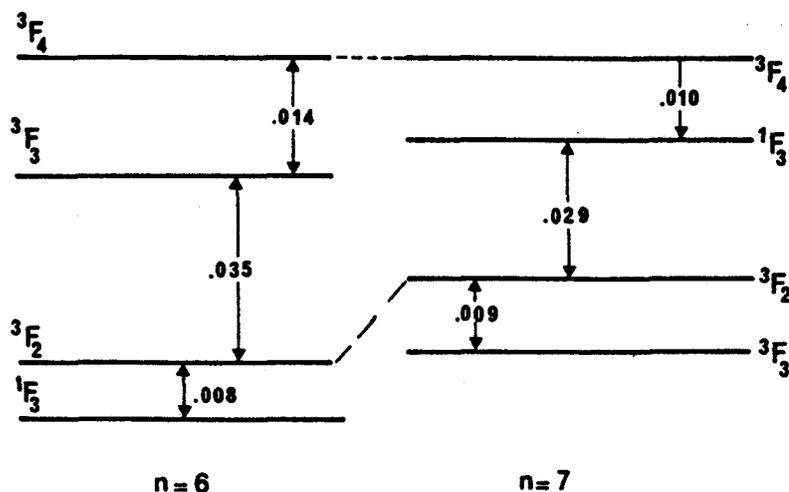


Figure 5. Fine structure of the  $6F$  and  $7F$  complexes. Spacings are given in  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 4. Conclusions

We have measured the transitions in magnesium summarised in table 1 to the indicated precision. In comparing with the FTS data, either directly in the mid-infrared or indirectly in the near-infrared, our precision is superior by about one order of magnitude. In turn the FTS data are found to be more than one order of magnitude more precise than the compilations of Martin and Zalubas (1980), containing predominantly data from a diffraction grating.

The resolution achieved is sufficiently high to completely unravel the fine structure in the  $6F$  and the  $7F$  states. For comparison, the lower resolution in the spectra of Biemont and Brault (1986) was already good enough to separate the fine levels of  $4F$  and  $5F$ . For these two lower states, they found that the magnetic fine structures are normal but the electrostatic fine structures are inverted (triplet above singlet). In figure 5 we note that for  $n=6$  the singlet level, although still the lowest, has merged with the triplet levels to form a four-level complex. As  $n$  increases to 7, the complex remains, but the  $^1F_3$  and  $^3F_3$  sub-levels have switched over their identities. For  $n \geq 14$ , Beigang *et al* (1984) have determined that the  $nf$  electrostatic fine structures are indeed normal. A theoretical study of this interesting behaviour will be presented elsewhere.

#### References

- Beigang R, Schmidt D and Timmerman A 1984 *Phys. Rev. A* **29** 2581-5  
 Biemont E and Brault J W 1986 *Phys. Scr.* **34** 751-7  
 Brault J W and Noyes R W 1983 *Astrophys. J.* **269** L61-6  
 Brown J M, Comben E R, Bohel W, Zeitz D and Urban W 1987 *J. Chem. Phys.* **89** 673-7

- Chang E S 1987 *Phys. Scr.* **35** 792-7  
Chang E S and Noyes R W 1983 *Astrophys. J.* **275** L11-13  
Fayt A 1983 Private communication  
Freed C, Bradley L C and O'Donnell R G 1980 *IEEE J. Quantum Electron* **QE-16** 1195  
Glenar D A, Reuter D C, Deming D and Chang E S 1988 *Astrophys. J.* **335** L35-8  
Guelachvili G and Narahari Rao K 1986 *Handbook of Infrared Standards* (London: Academic)  
Henry L, Valentin A, Lafferty W J, Hougen J T, Malathy Devi W, Das P P and Narahari Rao K 1983 *J. Mol. Spectrosc.* **100** 260-89  
Jones H and Magg U 1988 *Opt. Commun.* **67** 353-7  
Lemoine B, Demuyne C and Destombes J L 1988a *Astron. Astrophys.* **191** L4-6  
Lemoine B, Demuyne C, Destombes J L and Davies P B 1988b *J. Chem. Phys.* **89** 673-7  
Martin W C and Zalubas R 1980 *J. Phys. Chem. Ref. Data* **9** 1-58  
Moccia R and Spizzo P 1988 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **21** 1133-43  
Risberg G 1965 *Ark. Fys.* **28** 381-95  
Sauval A J, Grevesse N, Brault J W, Stokes G M and Zander R 1984 *Astrophys. J.* **282** 330-8  
Von Engel A 1965 *Ionised Gases* (Oxford: Oxford University Press)

