50376
1991
214

68030

50376
1991
214

N° d'ordre 796

THESE

L'Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres Artois

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE

en

LASERS, MOLECULES, RAYONNEMENT ATMOSPHERIQUE

par

Weidong CHEN

BIBLIOTHEQUE INTERUNIVERSITAIRE
SECTION DE SCIENCES
LILLE

TECHNIQUES D'HETERODYNAGE DANS L'INFRAROUGE LOINTAIN

QUELQUES APPLICATIONS EN SPECTROSCOPIE DE ROTATION

Soutenue le 25 Octobre 1991 devant la Commission d'examen

M. B. MACKE	Professeur, Université de Lille I	Président
M. G. CAZZOLI	Professeur, Universita di Bologna	Rapporteur
M. Y. LIN	Professeur, Zhongshan University	Rapporteur
M. D. DANGOISSE	Professeur, Université de Lille I	Rapporteur
M. J. LEOTIN	Professeur, Université de Toulouse	Examinateur
M. J. DEMAISON	Directeur de Recherche CNRS, Lille I	Examinateur
M. D. BOUCHER	Professeur, Université de Lille I	Directeur de Thèse

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne de l'Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres Artois, unité associée au CNRS (U.A.249) dirigée par Monsieur le Professeur B. MACKE qui a bien voulu me faire l'honneur de présider ce jury. Qu'il trouve ici l'expression de ma plus profonde gratitude.

Je remercie très vivement Messieurs les Professeurs G. CAZZOLI et Y. LIN qui me font l'honneur de juger ce travail, ainsi que Messieurs les Professeurs J. LEOTIN et D. DANGOISSE qui ont bien voulu se joindre au jury.

J'exprime ma reconnaissance tout particulièrement à Monsieur le Professeur D. BOUCHER, qui a dirigé ce travail et à Monsieur J. DEMAISON, Directeur de Recherches au CNRS, pour les précieux conseils et les critiques avisées qu'ils m'ont prodigués tout au long de mon séjour au laboratoire.

Je remercie très sincèrement Monsieur R. BOCQUET qui m'a aidé précieusement à mener à bien ce travail. Mes remerciements vont également à Messieurs J. BURIE et G. WLODARCZAK pour leur appui amical tout au long de cette tâche expérimentale.

J'accorde toute ma reconnaissance à Monsieur LECLUSE, à Monsieur LAPAUW, aux équipes d'électronique et de mécanique pour leur sympathique collaboration. Je tiens aussi à remercier Monsieur VANBREMEERSCH, Ingénieur de la Centrale Technologie du Centre Hyperfréquences et Semiconducteurs, et l'ensemble des techniciens du C.H.S. pour leur contribution à la réalisation des grilles capacitives. Je remercie également Monsieur G. ZHANG, Professeur du département d'électronique à l'Université de Zhongshan (Chine), pour son aide dans la caractérisation des grilles.

J'ai eu la chance et le grand plaisir de connaître et travailler avec J. COSLEOU, M. LE GUENNEC, H. DELBARRE et l'équipe du laboratoire. Qu'ils trouvent ici l'expression de mon amical souvenir.

Je suis très reconnaissant envers l'ensemble du personnel technique et administratif de l'UFR de Physique grâce auquel tout s'est accompli dans les meilleures conditions ainsi qu'à tous ceux qui ont contribué à la réalisation matérielle de ce document.

SOMMAIRE

INTRODUCTION 1

PRESENTATION GENERALE 7

PARTIE A: Spectromètre superhétérodyne 13

I-La source infrarouge lointain 16
I.1. Le laser à CO_2 16
I.2. Le laser IRL 19
I.2.1. Principes généraux de conception 19
I.2.2. Description du laser moléculaire 20
I.2.2.1. Cavité guide d'onde laser 20
I.2.2.2. Couplage d'entrée 22
I.2.2.3. Coupleurs de sortie 27
I.2.2.4. Autres paramètres influant sur les performances du laser IRL 39
I.3. Stabilité du dispositif d'ensemble 40
I.4. Résultats expérimentaux 40

II-La source micro-onde 43

III-Les mélangeurs à diode Schottky 44
III.1. Schéma électrique équivalent 44
III.2. Adaptation d'impédance 46
III.2.1. Impédance du corner cube 46
III.2.2. Adaptation d'impédance 46
III.2.3. Résultats expérimentaux 49

IV-Composants quasi-optiques 54
IV.1. Miroirs quasi-optiques 55
IV.1.1. Introduction 55
IV.1.2. Réalisation de surfaces de révolution 59
IV.1.3. Réalisation des miroirs paraboliques 62

IV.2. Séparateur de type résonateur 64
IV.3. Rotateur de polarisation 67

V-Conception de la ligne optique 69
V.1. Rappel d'optique Gaussienne 69
V.2. Conception de la ligne quasi-optique 72

VI-Récepteur hétérodyne 79
VI.1. Description générale 79
VI.2. Sensibilité de la réception hétérodyne 86

VII-Réduction du taux d'ondes stationnaires 91
VII.1. Méthode de modulation 91
VII.2. Méthode d'isolation 93
VII.3. Méthode de compensation 94

VIII-Performances du spectromètre hétérodyne 95
VIII.1. Couverture spectrale 95
VIII.2. Métrologie de fréquence 97
VIII.3. Sensibilité du spectromètre 99
VIII.4. Résolution spectrale 100

PARTIE B: Spectromètre bolométrique 101

I-Composants optiques 105
I.1. Duplexeur 105
I.1.1. Duplexeur non-polarisant 105
I.1.2. Duplexeur polarisant 107
I.1.3. Performance du duplexeur 109
I.2. Filtre interférentiel IRL Pérot-Fabry 118
I.2.1. Conception des réflecteurs 118
I.2.2. Réalisation d'un interféromètre Pérot-Fabry 119
I.2.3. Performance de l'interféromètre Pérot-Fabry 121

II-Détection bolométrique 126

PARTIE C: Applications spectroscopiques 127

I-Spectre rotationnel de HC_3N 129

II-Spectre submillimétrique de CH_3CN et CD_3CN dans V8=1, 2 135

III-Spectre rotationnel de GeH_3F 143

IV-Spectre de rotation de BrCN 162

V-Spectre de rotation de CH_3CCH dans V=0 164

CONCLUSION 167

ANNEXES 171

I-Grilles métalliques 171

II-Interféromètre de Pérot-Fabry 181

III-Tunable Heterodyne Spectrometry Using Coherent Submillimeter Waves Components and Methods 189

BIBLIOGRAPHIE 195

FIGURES

Figure S1	Schéma de principe du spectromètre à détection superhétérodyne	11
Figure S2	Synoptique du spectromètre à détection en bande de base	11
Figure AI-1	Laser moléculaire infrarouge lointain optiquement pompé	16
Figure AI-2	Construction du laser CO_2	17
Figure AI-3	Emissions du laser CO_2	18
Figure AI-4	Efficacité du couplage du mode EH_{11}	21
Figure AI-5	Couplage de la pompe à la cavité laser infrarouge lointain	23
Figure AI-6	Transmission du guide d'onde	24
Figure AI-7	Puissance de sortie du laser par couplage à trou	28
Figure AI-8	Coupleurs de sortie pour laser infrarouge lointain optiquement pompé	32
Figure AI-9	Coupleur de sortie à grille capacitive	33
Figure AI-10	Transmission de la grille en espace libre	35
Figure AI-11	Transmission de la grille déposée sur substrat	36
Figure AI-12	Profil transverse du rayonnement laser IRL	37
Figure AIII-1	Schéma équivalent de la diode	44
Figure AIII-2	Impédance du corner cube	47
Figure AIII-3	Adaptateur à stub en circuit ouvert	48
Figure AIII-4	Schéma du double stub	49
Figure AIII-5	Adaptation par un double stub	50
Figure AIII-6	Perte d'insertion du stub	51
Figure AIII-7	Adaptation par stub en circuit ouvert	51
Figure AIII-8	Simulation d'adaptation d'impédance	52
Figure AIV-1	Réflecteurs à miroir métallique	56
Figure AIV-2	Perte due à la tolérance du miroir	58
Figure AIV-3	Montage pour la réalisation de la surface de révolution	60
Figure AIV-4	Réalisation du miroir parabolique	63
Figure AIV-5	Séparateur de type résonateur	64
Figure AIV-6	Schéma équivalent du résonateur	65
Figure AIV-7	Dispositif à trois miroirs	68

Figure AV-1	Contour du faisceau Gaussien	70
Figure AV-2	Transformation du faisceau Gaussien	71
Figure AV-3	Télescope pour faisceau Gaussien	72
Figure AV-4	Mesure du rayon de ceinture du faisceau laser	73
Figure AV-5	Focalisation du faisceau sur l'antenne de la diode Schottky	76
Figure AV-6	Transmission de la cellule d'absorption	78
Figure AV-7	Cône de Winston du bolomètre	78
Figure AVI-1	Récepteur hétérodyne du spectromètre	80
Figure AVI-2	Battement entre la fréquence laser 692 GHz et la RF 14 GHz	82
Figure AVI-3	Battement entre la fréquence laser 692 GHz et le fondamental, l'harmonique 2 de RF	82
Figure AVI-4	Battements issus du 1er et 2ème mélangeurs	83
Figure AVI-5	Etage de détection	84
Figure AVI-6	Raie d'absorption moléculaire	85
Figure AVI-7	Mesure de la température de bruit	88
Figure AVI-8	Température de bruit du récepteur hétérodyne	90
Figure AVII-1	Circulateur quasi-optique	93
Figure S3	Spectromètre superhétérodyne	95
Figure S4	Spectromètre bolométrique	103
Figure BI-1	Duplexeur non-polarisant	106
Figure BI-2	Duplexeur polarisant	107
Figure BI-3	Adaptation de deux faisceaux Gaussiens	110
Figure BI-4	Efficacité du duplexeur	112
Figure BI-5	Coefficient de réflexion du Mylar	113
Figure BI-6	Transmission maximale du duplexeur	115
Figure BI-7	Comparaison des duplexeurs non-polarisant et polarisant	116
Figure BI-8	Mesure de la transmission des grilles par spectromètre à transformée de Fourier	120
Figure BI-9	Transmission du réflecteur pour l'interféromètre Pérot-Fabry	120
Figure BI-10	Support de tension de réflecteur pour l'interféromètre Pérot-Fabry	121
Figure BI-11	Réponse fréquentiele du P-F	122
Figure BI-12	Réponse spatiale du P-F	124
Figure BI-13	Séparation des bandes latérales	124

Figure A1	Grilles métalliques	173
Figure A2	Circuit équivalent de la grille	176
Figure A3	Impédance caractéristique de la grille	179
Figure A4	Transmission du P-F compte tenu de l'absorption	185
Figure A5	Transmission du P-F en présence de diffraction	186
Figure A6	Transmission du P-F compte tenu du défaut de parallélisme des réflecteurs	187
Figure A7	Coefficient de qualité optimale du P-F	188

TABLEAUX

Tableau I	Puissance de sortie du laser IRL pour différents types de coupleurs	38
Tableau II	Emission laser moléculaire SMM	42
Tableau III	Comparaison des caractéristiques des diodes Schottky	53
Tableau IV	Efficacité de couplage du faisceau au mélangeur à diode Schottky	76
Tableau V	Puissance des bandes latérales	96

INTRODUCTION

Le travail présenté dans ce mémoire concerne la seconde étape du développement d'un spectromètre infrarouge lointain (IRL[a]) à bandes latérales.

La première étape avait consisté à démontrer la faisabilité de l'instrument et a fait l'objet des thèses de doctorat de G. P. PIAU [PIAU86] puis de F. X. BROWN [BROW88].

Ces premiers travaux avaient conduit à définir une architecture globale du spectromètre et permis d'obtenir les premiers résultats spectroscopiques.

Notre projet a été mené en visant deux objectifs:

-étendre la couverture spectrale: dans la version primitive celle ci n'excédait pas 10% du domaine 600-2500 GHz.

-améliorer la sensibilité.

L'extension de la couverture spectrale a pu être obtenue par la mise en oeuvre de deux catégories de moyens:

-L'ensemble du système laser a été reconstruit. L'utilisation d'un laser de pompe infrarouge de très haute puissance (200W max.), et l'amélioration du rendement du laser infrarouge lointain ont permis de porter de 15 à 40 le nombre des émissions potentiellement utilisables.

-Simultanément le domaine accordable, autour de chaque raie laser, a été porté de 2 à 18 GHz.

La couverture spectrale totale, qui atteint au minimum 50% de la gamme 600-2000 GHz, sera probablement étendue. Des investigations systématiques permettront, de façon certaine, d'augmenter sensiblement le nombre d'émissions laser utilisables.

---

a) La terminologie pour la région électromagnétique dont les fréquences sont comprises entre 300 GHz et 6000 GHz (soit de 1 mm à 50 µm ou de 10 à 200 cm^{-1}) n'est pas standardisée. En général, le terme "submillimétrique (SMM)" désigne le domaine des ondes électromagnétiques de longueur d'onde de 1 mm à 300 µm, tandis que le terme "infrarouge lointain (IRL)" correspond à la gamme spectrale qui s'étend de 300 µm à 50 µm. Dans la suite, les terminologies de "SMM" et "IRL" seront employées indifféremment pour désigner le domaine qui joint l'infrarouge lointain aux ondes submillimétriques. Nous adopterons également la notation IR concernant le rayonnement de pompe CO2.

Le domaine spectral situé au delà de 2 THz devra faire l'objet d'autres études. Ce domaine n'est accessible à la présente version du spectromètre qu'au prix d'une diminution de la sensibilité, conséquence de la dégradation des taux de conversion des mélangeurs actifs du système. L'apparition de nouveaux semi-conducteurs rapides permettra de progresser vers les fréquences élevées dans un très proche futur.

Les techniques mises en oeuvre pour étendre la couverture spectrale du système sont décrites dans les chapitres I à III de la partie A.

L'étude de l'amélioration de la sensibilité a été menée sur des bases quantitatives. Le spectromètre utilise un schéma de réception de type superhétérodyne probablement unique pour cette catégorie d'instruments. Ce récepteur a été développé selon une approche voisine de celle utilisée dans les récepteurs de radiotélescope, consistant à minimiser les contributions à la température de bruit de système. Ces principes ont guidé la conception de lignes optiques à faibles pertes, raisonnablement achromatiques compte tenu de la largeur de la gamme de fonctionnement prévue.

La partie électronique a été développée en utilisant exclusivement des composants à très faible bruit.

Les tests de bruit de l'ensemble du système ont montré des performances proches des valeurs théoriques limites.

Le dispositif optique est décrit dans les chapitres IV et V, le système de réception dans les chapitres VI à VIII de la partie A.

La partie B est consacrée à la description d'une version du spectromètre en détection directe. Ce système a été principalement construit pour des tests de sensibilité comparatifs avec le système hétérodyne. Il s'agit cependant d'un instrument complet et opérationnel pour le travail spectroscopique.

Les premiers résultats spectroscopiques sont présentés dans la partie C. Les premières expériences ont été effectuées sur les spectres de rovibration des molécules HC_3N, CH_3CN, CD_3CN, GeH_3F, BrCN, et

CH_3CCH. Elles ont permis de confirmer les prévisions de sensibilité et de relever des insuffisances concernant la métrologie de fréquence. Des difficultés similaires sont rapportées par la plupart des autres groupes travaillant dans le domaine. Elles nous mènent à considérer que d'autres développements seront nécessaires comme l'adjonction d'une stabilisation active des lasers et d'une métrologie de fréquence complète.

PRESENTATION GENERALE

Spectromètre à bandes latérales laser

Un spectromètre se compose schématiquement de trois parties principales:

-La source de rayonnement
-Le dipositif d'interaction du rayonnement avec l'échantillon sous étude
-Le dispositif de détection

Concernant la source, la quasi totalité des dispositifs actuellement opérationnels utilise le même principe. Un rayonnement monochromatique est produit par somme (et/ou différence) de fréquence entre le rayonnement submillimétrique émis par un laser moléculaire et celui d'une source accordable située dans le domaine hyperfréquence ou radiofréquence.

Une exception remarquable est représentée par le dispositif mis au point par RÖSER qui, fonctionnant en détection cohérente, utilise une source de rayonnement incohérent de type corps noir [RÖSE91].

La plus grande part des expériences dans le domaine spectral considéré utilise le principe de réception en bande de base sur des détecteurs de type bolométrique au germanium ou à l'antimoniure d'indium ou des photoconducteurs Ge:Ga.

L'expérience décrite dans ce mémoire utilise un schéma de réception superhétérodyne.

Pour le type d'application décrit la distinction essentielle entre les deux types de récepteurs se situe au plan de la réjection de la fraction non modulée de la puissance d'émission du laser submillimétrique. Typiquement le rapport entre la puissance obtenue dans les bandes latérales et la puissance du laser primaire est de l'ordre de 10^{-3}. Toute réalisation selon le schéma bande de base requiert ainsi des filtres optiques réjecteurs permettant d'isoler la bande latérale utile avant détection.

Dans notre réalisation hétérodyne, la fréquence primaire du laser est utilisée comme oscillateur local pour le récepteur. Aucun filtrage optique n'est plus nécessaire. Le schéma hétérodyne simplifie en conséquence le dipositif optique au prix évidemmement d'une plus grande complexité de l'électronique du récepteur.

Nous allons tout d'abord procéder à une brève description globale nous permettant de préciser le schéma d'ensemble du spectromètre et d'introduire l'étude des principaux blocs fonctionnels.

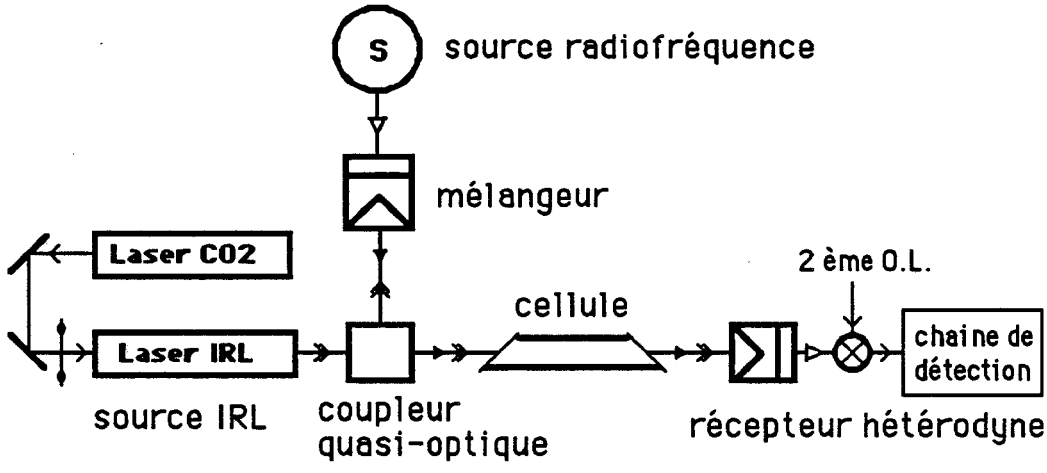
La source de rayonnement est du type générateur de bandes latérales. La base du dispositif est un laser moléculaire optiquement pompé. Le laser de pompe est du type CO_2 de puissance. Le laser moléculaire est du type guide d'onde. Le rayonnement de fréquence continûment accordable est produit par mélange d'une radiofréquence accordable et du rayonnement émis par le laser moléculaire. Le mélange s'effectue sur une diode Schottky à l'arséniure de gallium montée en structure "corner cube".

La cellule d'absorption est constituée d'un tube de quartz fermé par deux fenêtres à l'incidence Brewster.

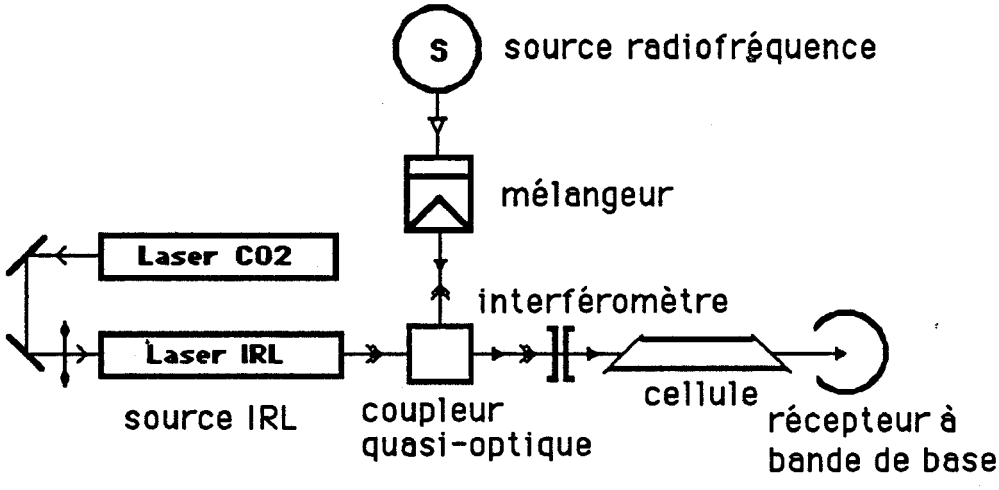
L'originalité principale de l'instrument réside dans son dispositif de réception. Le récepteur hétérodyne utilise un double changement de fréquence. La première fréquence intermédiaire est obtenue par mélange, sur une diode Schottky, des bandes latérales et de la fraction non modulée de l'émission laser. Elle se situe à la valeur exacte de la radiofréquence utilisée dans la production du rayonnement accordable. Elle est donc à fréquence variable. Après amplification, un second changement de fréquence est effectué par battement avec une source asservie à un écart de fréquence constant vis à vis de la première fréquence intermédiaire. Cet écart est de l'ordre de 600 MHz. Le résultat de ce second mélange est donc une seconde fréquence intermédiaire fixe à 600 MHz. Après amplification ce signal est détecté puis traité par un processeur de signal numérique. La figure S1 représente le schéma de principe du spectromètre.

L'équipement disponible au laboratoire nous a permis de développer une version de l'instrument en configuration bande de base. Dans ce cas un interféromètre sélectionne, après la source, la bande

latérale utile, rejetant donc la fraction non modulée de la puissance laser. Après traversée de la cellule d'interaction le signal est détecté directement sur un bolomètre au germanium ou à l'antimoniure d'indium, selon la fréquence de travail (Fig.S2). Cette partie n'entrait pas dans les objectifs principaux de l'étude et a été menée pour comparer les performances de notre instrument à celles d'autres systèmes plus classiques.

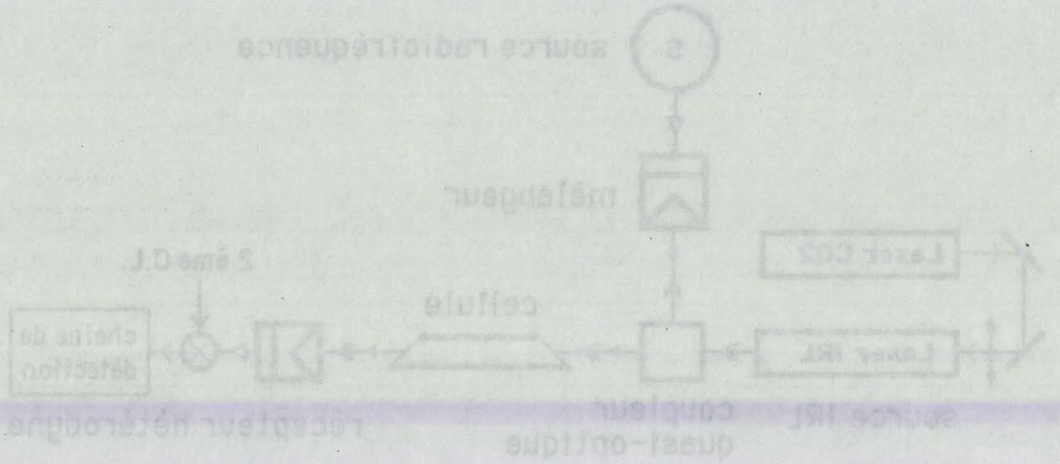


-Fig.S1 Schéma de principe du spectromètre à détection superhétérodyne

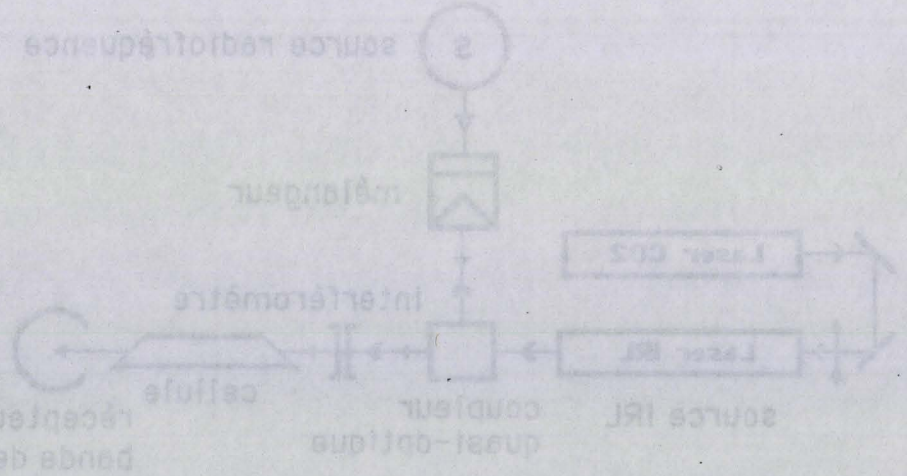


-Fig.S2 Synoptique du spectromètre à détection en bande de base

latérale utile, rejetant donc la fraction non modulée de la puissance laser. Après traversée de la cellule d'interaction le signal est détecté directement sur un bolomètre au germanium ou à l'antimoniure d'indium, selon la fréquence de travail (Fig.S2). Cette partie n'entrait pas dans les objectifs principaux de l'étude et a été montée pour comparer les performances de notre instrument à celles d'autres systèmes plus classiques.



-Fig.S1 Schéma de principe du spectromètre à détection superhétérodyne



-Fig.S2 Synoptique du spectromètre à détection en bande de base

PARTIE A

Spectromètre Superhétérodyne

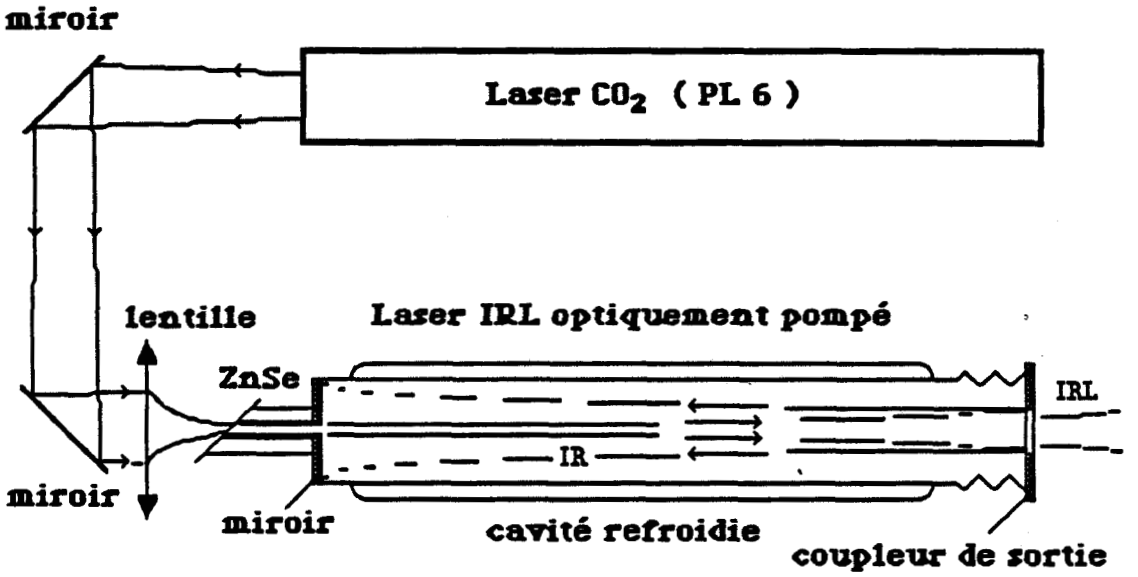
Nous allons tout d'abord procéder à l'examen des cinq grandes fonctions à réaliser pour la construction de l'instrument, à savoir:

-la production du rayonnement infrarouge lointain
-les fonctions mélange de fréquences
-le guidage des faisceaux optiques
-les divisions et recomposition de faisceaux
-le changement de polarisation

A - I

La source infrarouge lointain

La source IRL est donc constituée d'un laser moléculaire optiquement pompé par un laser à CO_2 (Fig.AI-1). Nous allons décrire successivement les caractéristiques du laser CO_2 et du laser IRL dans ce chapitre. Nous examinerons également le dispositif d'injection de la puissance de pompe et d'extraction de la puissance laser IRL.

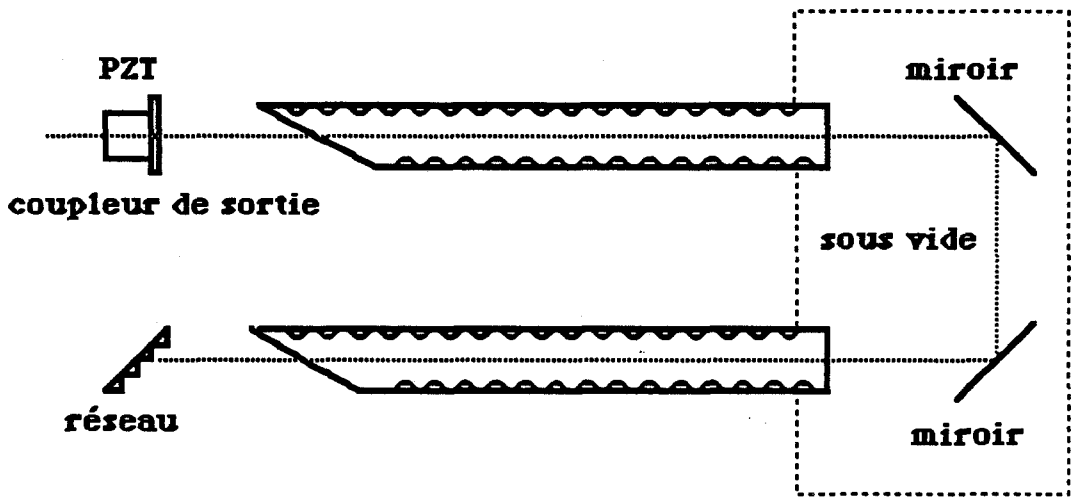


-Fig.AI-1 Laser IRL moléculaire optiquement pompé

AI-1-Le laser à CO_2

Le laser CO_2, commercialisé par Edinburgh Instruments (PL6), est constitué d'un résonateur en forme de U avec deux tubes parallèles en pyrex (Fig.AI-2). Ces deux tubes à décharge sont refroidis par eau (à une température de travail de 10°C environ). Chaque tube a une longueur de 154 cm. Les extrémités libres du U sont fermées par des fenêtres de ZnSe, placées à incidence de Brewster, qui fixent la direction de la polarisation du rayonnement. Dans la présente installation le vecteur

champ électrique est vertical. Les parois internes des tubes amplificateurs sont profilées afin d'éliminer les modes hors d'axe de la cavité en minimisant la réflexion des parois dans les directions proches de l'axe optique. La branche basse du U est formée d'un renvoi par deux miroirs à angle droit placés sous vide. La cavité plan-concave, de longueur 388 cm est constituée par un réseau de diffraction solidaire d'une monture refroidie par circulation d'eau. Ce réseau est gravé à 90 traits/mm et recouvert d'or. L'angle de blaze correspond à 10 µm. L'autre extrémité de la cavité est constituée d'un miroir de couplage en ZnSe ayant un pouvoir réflecteur de 60%. Le rayon de courbure est de 20 m. Ce coupleur est monté sur un transducteur céramique piézo électrique qui assure la sélection des modes longitudinaux par un réglage fin de la longueur de cavité. La sélection des émissions du laser CO_2 est effectuée "pas à pas" par rotation du réseau. Le système mécanique de rotation est muni d'un tambour gradué de précision qui permet une recherche rapide et fiable de l'émission voulue.



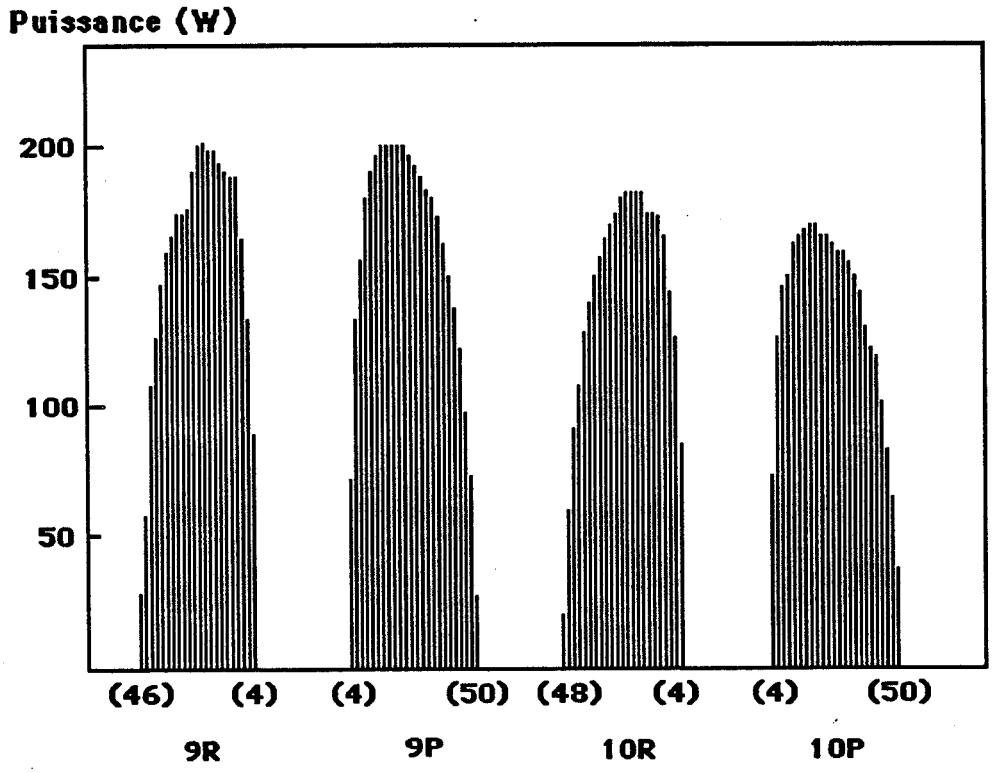
-Fig.AI-2 Construction du laser CO2 (PL6)

Les éléments de la cavité laser sont maintenus dans un support en invar, rendant la cavité rigide mécaniquement et stable thermiquement.

Le mélange gazeux (7% de dioxyde de carbone, 18% d'azote et 75% d'hélium) est d'origine commerciale, certifié exempt d'impuretés. Pour la puissance maximale la pression d'alimentation est de l'ordre de 25 mbar, le courant de décharge de l'ordre de 40 milliampères. Les

décharges sont indépendantes pour les deux tubes. La puissance électrique est fournie par une alimentation à découpage.

La puissance émise par le laser PL6 est supérieure à 120 Watts sur plus de 60 raies et supérieure à 200 Watts pour les plus intenses (Fig.AI-3).



-Fig.AI-3 Emissions du laser CO2

Les spécifications du constructeur prévoient 90% de la puissance dans le mode fondamental Gaussien TEM_{00} avec un angle de divergence inférieur à 2 mrad.

La situation constatée s'est révélée notablement différente de ces spécifications[a]. La forme réelle du mode est voisine d'un anneau et passablement irrégulière. Cette situation a été à l'origine de nombreux inconvénients lors du couplage du faisceau infrarouge à la cavité du

---

a) Aprés nos expériences le laser a été modifié par le constructeur. La forme du mode est désormais plus proche du cas pur TEM00. La puissance dans le mode fondamental est désormais de l'ordre de 75% et pourra encore être améliorée par l'utilisation de tubes à décharge modifiés.

laser submillimétrique. Dans les premières expériences ce couplage s'effectuait par un trou percé dans l'un des miroirs de la cavité. Un diamètre minimal est nécessaire pour éviter des pertes excessives. La situation idéale est donc celle d'une tache de focalisation limitée par la seule diffraction en mode fondamental unique. Cette situation ne peut naturellement être approchée avec la forme de mode précédemment décrite. Un certain nombre de conséquences néfastes s'en déduisent:

-La totalité de la puissance infrarouge ne peut être couplée au laser moléculaire. La puissance non couplée est pour l'essentiel rétro-réfléchie vers le laser CO_2 et contribue aux instabilités.

-Le mode à l'intérieur de la cavité du laser moléculaire reste très différent du mode EH_{11}. Il a été montré que l'efficacité du pompage était moindre dans ce type de situation [ABRA74].

AI-2-Le laser IRL optiquement pompé

AI.2.1. Principes généraux de conception

Le laser submillimétrique a été étudié et construit au laboratoire. Il s'agit de l'un des composants fondamentaux du montage, qui a fait l'objet de nombreux essais dont certains encore en cours. Ce laser a été conçu pour les besoins du montage qui présente quelques caractéristiques particulières.

La première de ces caractéristiques concerne la puissance. Les mélangeurs schottky utilisés dans l'expérience nécessitent, à l'optimum, des niveaux d'éclairement de l'ordre de 1 mW. Compte tenu des divisions du faisceau, des pertes de propagation, en particulier pendant les phases de réglage, une puissance d'émission de l'ordre de 10 mW est proche de l'idéal. Les puissances inférieures sont inutilisables. Les puissances excédentaires sont inutiles, parfois nuisibles.

Une seconde contrainte est la nécessité d'un fonctionnement large bande. Le spectre à couvrir s'étend de 500 à 3000 GHz et un seul laser doit nécessairement y suffire. La couverture totale exige de trouver une émission utilisable tous les 30 GHz environ, soit, dans le cas d'une répartition idéale, 80 émissions au total.

Enfin, les lignes optiques d'utilisation étant de grande longueur, un faisceau peu divergent à la sortie du laser est souhaité. Cette condition

est la meilleure garantie de pouvoir réaliser des trajets optiques correctement achromatiques.

Nous allons décrire de façon détaillée l'instrument qui a été construit.

AI.2.2. Description du laser moléculaire

AI.2.2.1. La cavité guide d'onde laser

Les caractéristiques géométriques de la cavité jouent un rôle déterminant sur les caractéristiques finales d'un laser moléculaire optiquement pompé. Diverses lois d'échelle ont été proposées permettant de simplifier la conception [LOUR79].

-L'efficacité de l'absorption de la puissance de pompe IR par le laser moléculaire croît avec la longueur L de la cavité.

-La désexcitation vibrationnelle augmente en efficacité lorsque le diamètre du tube décroit. Le gain du laser est en conséquence inversement proportionnel au rayon du tube Rc.

-A l'inverse, les pertes de propagation de la pompe IR et du rayonnement IRL deviennent plus importantes lorsque le diamètre du tube décroit. En théorie la perte de propagation dans la cavité est inversement proportionelle à λ^2/Rc^3 et proportionnelle à la longueur de cavité L.

Le premier dimensionnement général consiste donc à trouver un compromis longueur de cavité-diamètre du guide compte tenu de la gamme d'émission envisagée.

Des contraintes plus complexes doivent ensuite être examinées.

Le faisceau de pompe IR, refocalisé périodiquement par les parois du tube, tend à produire une distribution d'intensité radiale en 1/Rc. Ce mécanisme concentre la puissance en une tache centrale très intense sur le coupleur de sortie. Il est à l'origine des difficultés de mise au point de coupleurs sophistiqués dans les expériences récentes à pompe très puissante.

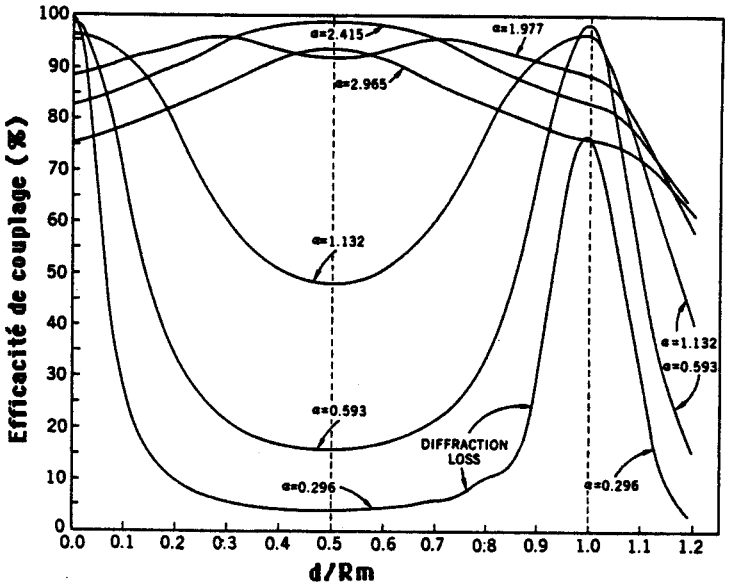
Au total de nombreux paramètres influent de façon contradictoire. Les lois d'échelle fournissent un guide efficace. Le schéma définitif se fonde essentiellement sur l'expérience.

Dans l'instrument décrit, la cavité est contituée d'un guide d'onde diélectrique en quartz de longueur 2,7 mètres et de diamètre 38 millimètres.

Tout au long de cette étude nous nous sommes attachés à examiner soigneusement les dispositifs de couplage du rayonnement en vue d'obtenir la haute qualité de faisceau indispensable au fonctionnement correct de la partie spectromètre.

L'un des paramètres importants est lié à la géométrie interne de la cavité.

L'efficacité du couplage des modes guidés issus de la cavité sur le mode TEM_{00} en espace libre dépend de la distance d séparant l'extrémité du guide d'onde et le miroir de couplage [DEGN73]. Un couplage optimal exige l'adaptation du rayon de courbure du miroir R_m au rayon de courbure R du front d'onde.



-Fig.AI-4 Efficacité du couplage du mode EH11(α comme paramètre)

L'efficacité de couplage est représentée à la figure AI-4 (extraite de [DEGN73]) en fonction de d/R_m avec $\alpha(=2\pi R c^2/\lambda R_m)$ comme

paramètre. On remarque que pour $\alpha<1$, un rapport d/R_m inférieur à 0,1 assure une efficacité de couplage supérieure à 95%.

Pour un miroir plan de couplage, la perte de couplage du mode EH_{11} au mode TEM_{00} est exprimée par [HILL85]:

$$\Gamma_{11}(\%) \approx 70(\lambda d/\pi \omega_0^2)^{3/2} \qquad (I\text{-}1)$$

pour que $\Gamma_{11} < 2\%$, on trouve:

$$d < 5{,}5 10^{-3} (R_c^2/\lambda) \qquad (I\text{-}2)$$

Dans notre gamme de fréquence d'intérêt (700-2500 GHz) la condition est remplie dès lors que d est inférieure à 10 mm. Il est mécaniquement aisé de rendre d de l'ordre de 2 à 5 mm. L'utilisation de miroirs courbes ne s'impose pas dans ces conditions. Le laser a donc été réalisé avec des miroirs plans aux deux extrémités.

La cavité guide d'onde diélectrique laser IRL est refroidie par eau afin d'éliminer la dérive thermique de la longueur de cavité et de stabiliser la radiation IRL du laser en amplitude et en fréquence.

La puissance émise peut également être optimisée par refroidissement à basse température du milieu actif. Un systéme de circulation d'alcool dont la température peut être régulée à ±1°C près entre -65°C et l'ambiante a ainsi été développé. La température optimale doit être ajustée pour chaque émission du laser.

Les principales difficultés dans la mise au point du laser ont été rencontrées dans les couplages du rayonnement à la fois pour l'injection de la puissance de pompe et pour l'extraction de la puissance IRL. Nous allons donc examiner ces points en détail.

AI.2.2.2. Couplage de la pompe IR dans la cavité laser IRL

L'injection de la radiation IR de pompe dans le laser IRL est classiquement réalisée à travers un trou percé au centre de l'un des miroirs d'extrémité de la cavité, après focalisation du faisceau. Cette

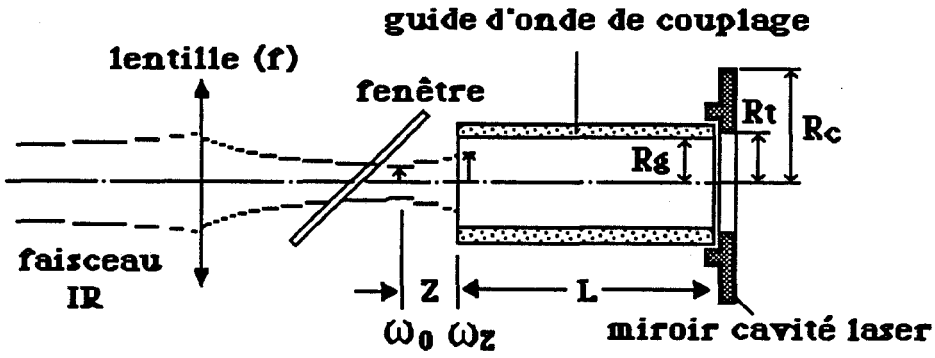
focalisation s'effectue soit par un élément réflecteur (par exemple miroir sphérique), soit par une ou des lentilles.

Un couplage à deux lentilles a été utilisé dans le dispositif initial. L'avantage d'un tel dispositif est de permettre le réglage continu du diamètre de la tache de focalisation, donc de la divergence du faisceau de pompe dans la cavité IRL. Cet avantage est contre-balancé par bon nombre d'inconvénients dont:

-une extrême sensibilité aux défauts d'alignement
-des pertes de transmission non négligeables
-des retours de puissance excessifs vers le laser CO_2

Nous avons été conduits à examiner le principe d'un couplage par guide d'onde diélectrique [NEDV87].

Le dispositif est illustré à la Fig.AI-5. La radiation IR du laser CO_2 est focalisée par une lentille dans le guide d'onde diélectrique.



-Fig.AI-5 Couplage de la pompe IR à la cavité laser IRL

L'intensité d'un faisceau Gaussien en cordonnées cylindriques (r, Z) s'exprime sous la forme:

$$I(r, Z) = I(0, Z)\exp(-2r^2/\omega(Z)^2) \qquad (I\text{-}3)$$

Le taux de transmission en puissance d'un faisceau Gaussien par un guide d'onde de rayon R_g de longueur L peut s'écrire sous la forme donnée par [CREN82]:

$$T = [1-\exp(-2P^{-2})]/\{1+2qP_0^{-2}[1-\exp(-P^{-2})\mathrm{COS}(SP^{-2})]^{-2}\} \qquad (I\text{-}4)$$

où $P = \omega(Z)/R_g$

$P_0 = \omega_0/R_g$

$S = Z\lambda/\pi\omega_0^2$

$q = (v^2+1)L/[k^2R_g^3(v^2-1)^{1/2}]$

$\omega(Z)$: le rayon du faisceau à 1/e de l'amplitude du champ

ω_0: le rayon de ceinture ("waist") du faisceau

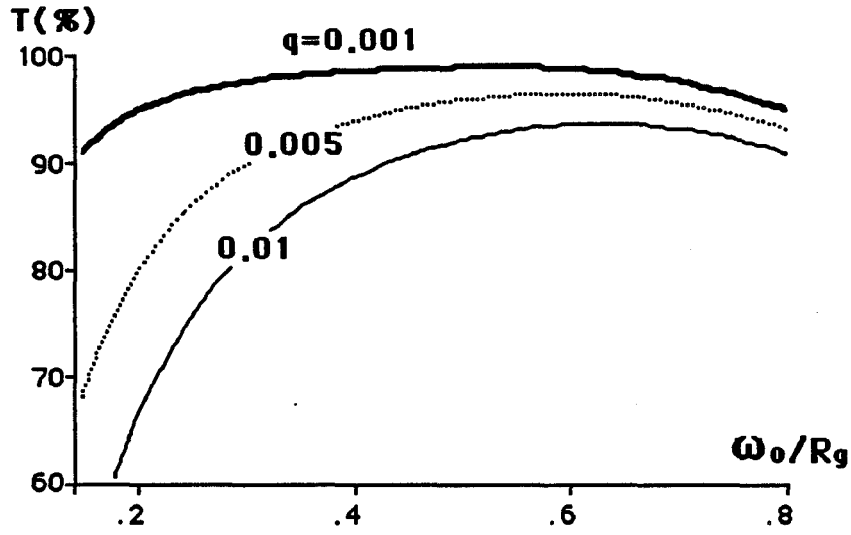
λ: la longueur d'onde du faisceau incident

v: l'indice de réfraction du matériau diélectrique

nota $\omega(Z) = \omega_0(1+S^2)^{1/2}$

$k = 2\pi/\lambda$

La Figure AI-6(a) nous montre la transmission du guide d'onde diélectrique, lorsque le rayon de ceinture ω_0 se trouve à l'entrée du guide en fonction du rapport ω_0/R_g avec q comme paramètre.

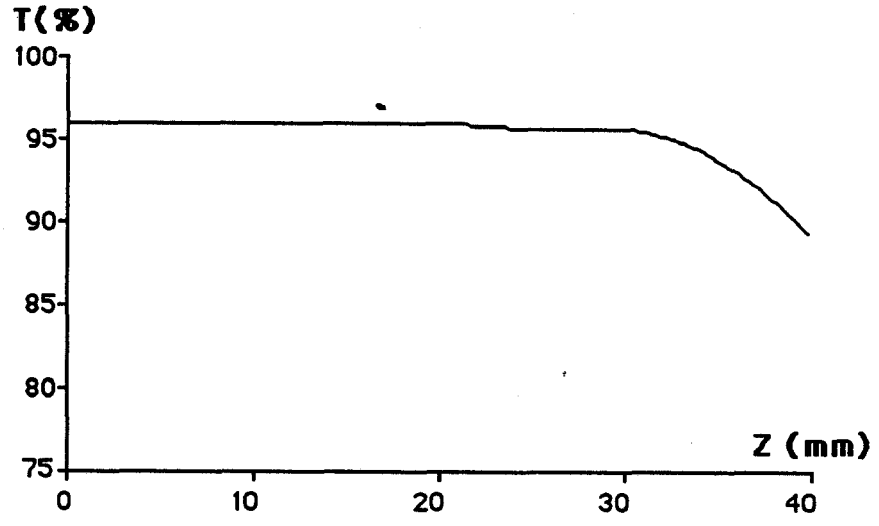


-Fig.AI-6(a) Transmission du guide d'onde en fonction de ω_0/R_g

On remarque que q (i.e. L/R_g^3 pour un v donné) influe de façon critique sur le pourcentage de transmission maximale. L'optimum se situe entre $\omega_0/R_g=0,46$ et $\omega_0/R_g=0,64$. Ces valeurs confirment les résultats de ROULLARD et BASS [ROUL77] selon lesquelles:

$\omega_0=0,5R_g$:	99.85 % de la puissance du mode TEM_{00} est couplée dans le mode composite $EH_{11}+EH_{12}$.
$\omega_0=0,64R_g$:	98 % de la puissance du mode TEM_{00} est couplée dans le mode EH_{11} seul.

Dans notre expérience: L=100 mm, R_g=1 mm, et le guide d'onde diélectrique est en alumine: v=0,65. Aprés focalisation par une lentille de distance focale 280 mm, le rayon de ceinture du faisceau laser CO_2 est ω_0=0,15 mm. La Fig.AI-6(b) représente la courbe de transmission du guide d'onde en fonction de la distance Z séparant le rayon de ceinture du faisceau et l'entrée du guide d'onde. L'efficacité du couplage dépend peu de Z lorsque sa valeur est petite. Le front d'onde du faisceau incident devient sphérique à l'entrée du guide lorsque Z augmente. Les modes d'ordre élevé commencent alors à se propager provoquant une élévation des pertes de transmission.



-Fig.AI-6(b) Transmission du guide d'onde en fonction de Z

Dans l'instrument réalisé, les contraintes de réalisation mécanique et de passage sous vide imposent une valeur minimale de Z de l'ordre de 1 cm. Un couplage de 95% environ de la puissance d'entrée à celle de sortie du guide d'onde est trouvée théoriquement et expérimentalement. Les pertes incluent l'atténuation à la traversée de la fenêtre de ZnSe qui assure l'étanchéité (1 à 2%).

La radiation IR émerge du guide d'onde avec un waist $\omega_0 \approx 0{,}5$ mm. Elle entre dans la cavité par un trou de rayon R_t percé au centre de l'un des miroirs d'extrémité. Pour que l'effet de diffraction soit négligeable, il faut que [BELL82]:

$$R_t > 2.12\ \omega_0 \qquad \text{(I-5)}$$

Dans notre cas: $R_t \approx 1{,}1$ mm

La transmission de puissance par un tel trou peut être estimée ainsi:

$$T \approx 1-\exp(-2R_t^2/\omega_0^2) > 99\ \% \qquad \text{(I-6)}$$

Les paramètres sont identiques à ceux définis précédemment.

La question de la divergence optimale du faisceau infrarouge dans la cavité du laser moléculaire, conduisant à la meilleure efficacité du pompage, reste, au plan théorique extrêmement ouverte. Un article récent donne une explication satisfaisante de cette situation expérimentale [HART91]. Il est en général constaté expérimentalement qu'un diamètre de faisceau égal à la moitié du diamètre du tube après un passage optimise la puissance extraite. Cette situation correspond à un remplissage complet du tube après un aller retour.

Avec les valeurs précédentes le rayon de ceinture à l'entrée de la cavité est $\omega_0 \approx 0{,}6$ mm. Le diamètre du faisceau après une traversée de cavité est alors $2\omega \approx 20$ mm, soit environ la moitié du diamètre du guide d'onde

Cette solution est actuellement la meilleure de l'ensemble de celles qui ont pu être testées. Comme déjà signalé, le mode du laser CO_2 est

assez éloigné du mode TEM_{00} pur. Les composantes d'ordre supérieur sont en partie rejetées car incorrectement focalisées à l'entrée du guide d'onde. Le mode intracavité est en conséquence plus proche de l'idéal après traversée du coupleur. En outre la réflexion sur le bord du guide céramique induit un retour de puissance vers le laser CO_2 considérablement plus faible que lors d'un filtrage par trou dans un miroir métallique. La stabilité de l'expérience s'en trouve améliorée. Cette solution est à faible pertes, d'alignement aisé, stable et peu exigeante en composants optiques.

AI.2.2.3. Coupleurs de sortie pour lasers optiquement pompé

(a) Examen des solutions possibles

Il s'agit vraisemblablement de l'élément le plus critique d'un laser moléculaire lorsqu'un fonctionnement optimal est recherché. Ce point a fait l'objet de nombreux efforts, nous a conduits à dégager de bonnes solutions et à penser que la solution idéale restait à trouver. Il fait encore, à l'heure présente l'objet de développements que nous mentionnerons.

Un coupleur de sortie de laser moléculaire optiquement pompé fonctionnant dans le domaine submillimétrique, doit idéalement et simultanément posséder une haute réflectivité à la longueur d'onde infrarouge de pompe, une transmissivité partielle et une très faible absorption à la longueur d'onde de l'émission IRL. De telles propriétés, uniformes sur la surface entière du coupleur permettraient au laser d'osciller en mode fondamental Gaussien et d'obtenir la diffraction minimale pour le faisceau émis. La transmission de la radiation SMM devrait, à l'idéal, pouvoir être ajustée en fonction de la raie laser utilisée de façon à optimiser la puissance de sortie.

Divers principes de coupleurs de sortie ont été utilisés pour les lasers submillimétriques optiquement pompés:

1/ Le coupleur à trou [CHAN70]

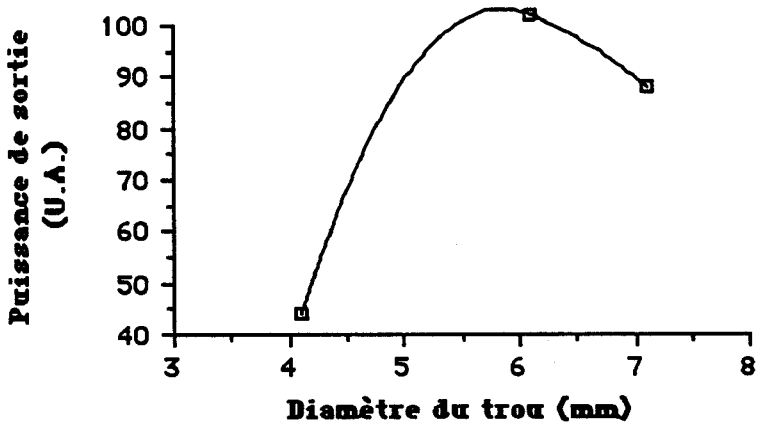
Un simple trou est percé au centre de l'un des miroirs de la cavité du laser. Ce coupleur fonctionne dans un large domaine spectral avec, pour un laser de type guide d'onde, un coefficient de transmission indépendant de la fréquence. La Fig.AI-7 représente la puissance de

sortie, à la longueur d'onde λ=118 μm, pour un tel coupleur, en fonction du diamètre du trou (d'après [PIAU86]).

Ce type de coupleur, de réalisation simple, présente de lourds inconvénients:

-le laser oscille préférentiellement sur les modes d'ordre élevé qui sont faiblement couplés.

-le faiceau issu d'un trou de couplage présente une divergence fixée par le diamètre de ce trou. Ce point est spécialement critique dans notre application. Le spectromètre a été optimisé pour présenter un minimum de pertes de propagation. L'ensemble de la ligne optique est en conséquence calculée sur la base d'une taille de faisceau fixée. Il devient dès lors impossible d'optimiser la puissance d'émission du laser sans reconsidérer l'ensemble du dispositif optique.



-Fig.AI-7 Puissance de sortie laser en fonction du diamètre du trou (d'après [PIAU86])

-cette optimisation de la puissance d'émission reste en outre une opération aléatoire quant à son résultat. L'ajustement du coefficient de réflexion du coupleur a pour conséquence directe la modification de la fuite d'énergie de pompe ainsi que la modification de la structure de mode intracavité. Toute variation du diamètre du trou entraine donc un changement de nombreux paramètres. En conclusion, ce type de coupleur possède un unique avantage, celui de la simplicité de réalisation.

2/ L'étalon Pérot-Fabry [JULI80]

Ce type de coupleur (Fig.AI-8-a) est constitué de deux miroirs semi-transparents à faces parallèles. Le couplage de la puissance de sortie est ajustable par variation de la distance séparant ces deux miroirs. Dans les réalisations connues les miroirs sont des disques de silicium ou des grilles métalliques. Ce dispositif est intéressant car il offre la possibilité d'opérer sur la totalité de l'aire de faisceau, donc dans des conditions de diffraction minimale et stables en fréquence. Il présente les inconvénients de ne pouvoir fonctionner en large bande et d'être compliqué à réaliser et à régler.

3/ Le coupleur interférométrique de Michelson [KUMA77], [DUXB78]

Ce dispositif est très performant et utilisé dans de multiples types de lasers dans la plupart des domaines spectraux. Il est souvent présenté sous le nom de coupleur de type FOX-SMITH.

Ce type de coupleur a donné lieu à des réalisations submillimétriques très performantes sur des lasers autoexcités de type HCN. Son handicap dans le cas des lasers optiquement pompés est la présence d'une lame partiellement réfléchissante, ordinairement diélectrique, sur le trajet du faisceau de pompe.

Ce coupleur (Fig.AI-8-b) permet la modification continue du coefficient de couplage donc l'optimisation de la puissance de sortie. Il permet le couplage sur la totalité de la section de faisceau. Sa réalisation et son réglage sont considérablement plus aisés que dans le cas du montage Pérot-Fabry.

4/ Le coupleur reststrahl [SIGG84]

Le principe de ce type de coupleur est schématiquement présenté à la Fig.AI-8-C. Une lame à faces parallèles en cristal de BaF_2 sert à la fois de coupleur d'entrée et de sortie du laser optiquement pompé. Cette lame de couplage est placée à l'incidence de Brewster pour la radiation de pompe de laser CO_2. BaF_2 est en effet essentiellement transparent à 10 μm et possède une haute réflectivité (95% maximum à λ=45 μm) dans le domaine IRL. Ce type de coupleur a été utilisé pour des lasers moléculaires IRL à CH_3OH et CD_3OH pour des longueurs d'onde comprises entre 30 et 60 microns.

Il s'agit d'une solution intéressante de mise en oeuvre aisée, mais que les propriétés optiques de BaF_2 ne permettent d'exploiter que dans la partie très haute fréquence du domaine IRL.

5/ Le coupleur à grille inductive métallique [WOOD75]

Les grilles inductives métalliques sans support sont utilisées comme coupleur d'entrée du pompage IR et comme coupleur de sortie de la radiation IRL. Il s'agit d'une solution très intéressante car simple de mise en oeuvre. Elle présente l'avantage de permettre le couplage sur la totalité de la surface de faisceau. L'inconvénient majeur réside dans le fait que ce coupleur fonctionne en bande très étroite et est d'un coût relativement élevé. Son emploi n'est raisonnablement possible que dans le cas de lasers optimisés pour fonctionner à fréquence fixe.

Un dispositif de ce type a été développé pour d'autres buts et sera décrit de façon détaillée dans le chapitre consacré au filtre Pérot-Fabry.

6/ Le coupleur à grille à bandes sur substrat diélectrique [FLO88], [VERO86]

Ce type de coupleur (Fig.AI-8-d) possède des avantages particuliers:

i) la transmittance de la grille à bandes peut être calculée plus précisement que celle de la grille à 2 dimensions;

ii) la bande spectrale de ce coupleur est beaucoup plus large puisque sa réflectivité varie très lentement en fonction de la fréquence;

iii) la polarisation du rayonnement IRL est plus stable.

Concernant notre réalisation ce type de coupleur constitue un choix possible.

7/ Le coupleur hybride à trou [HODG76]

Son principe est illustré à la Fig.AI-8-e.

Il est constitué d'un substrat, habituellement en quartz recouvert successivement:

-d'un revêtement multicouche diélectrique transparent pour le rayonnement IRL et réfléchissant pour le rayonnement de pompe.

-d'un revêtement d'or sur l'ensemble de la surface sauf sur un disque central à travers lequel s'effectue le couplage.

Il s'agit donc en fait d'une version sophistiquée du coupleur à trou. La bibliographie montre que le diamètre optimal du trou se situe entre 8 et 20 mm pour un diamètre de tube laser de l'ordre de 35 mm. L'importance du problème de la fuite du rayonnement de pompe dans l'optimisation d'un coupleur par trou se trouve ainsi clairement confirmée.

8/ Le coupleur hybride [SCHU77], [DANI76]

Ce type de coupleur est constitué, sur un substrat de silicium (ou quartz), d'un film multicouche diélectrique pour assurer la haute réflectivité à λ_{IR} et d'une grille métallique pour obtenir la transmissivité désirée à λ_{IRL} (Fig.AI-8-f).

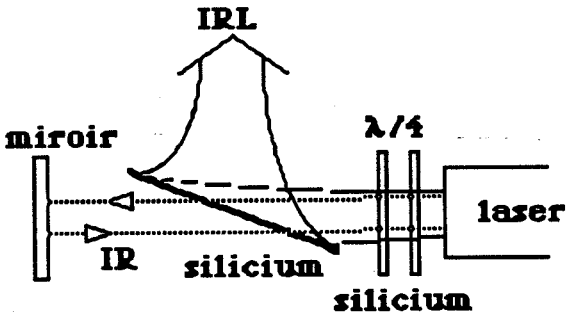
Il s'agit évidemment d'une amélioration du cas précédent permettant le couplage sur la totalité de la surface du mode intracavité. L'inconvénient qui en résulte est que le coupleur devient à bande étroite.

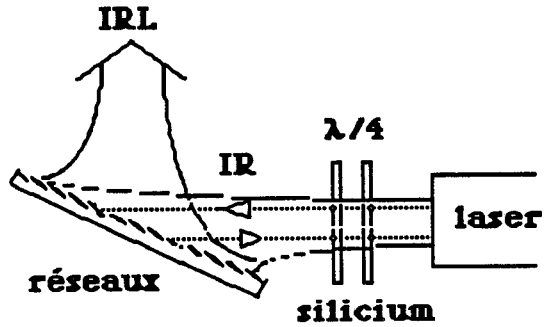
Dans les deux derniers cas cités les coûts de développement sont extrêmement élevés car faisant appel à des technologies très spécialisées. Il est difficile dans ces circonstances d'envisager des essais systématiques et ces solutions n'ont pu être retenues.

9/ Le coupleur à grille capacitive [WEIT78]

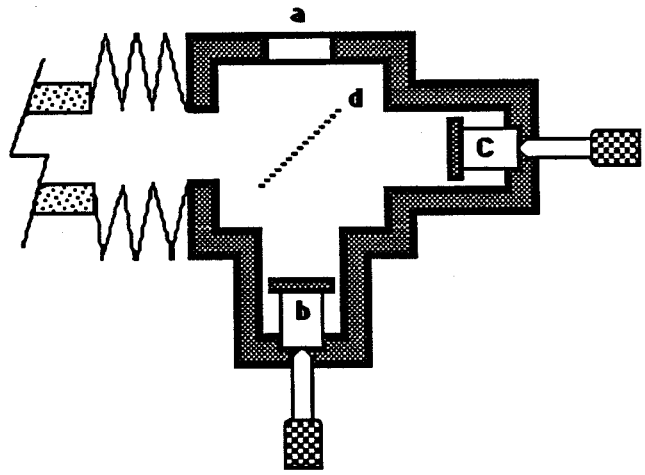
C'est un arrangement plan et régulier de pavés métalliques déposés sur un substrat diélectrique.

Disposant, grâce à l'aide du Centre Hyperfréquences et Semi-conducteurs de l'Université, des technologies nécessaires nous avons exploité ce principe, que nous allons détailler dans la suite.



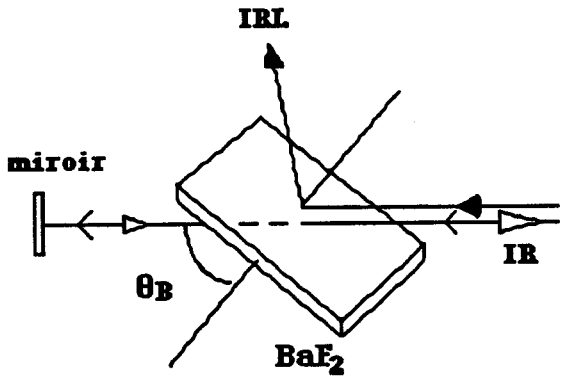


(a) l'étalon Pérot-Fabry

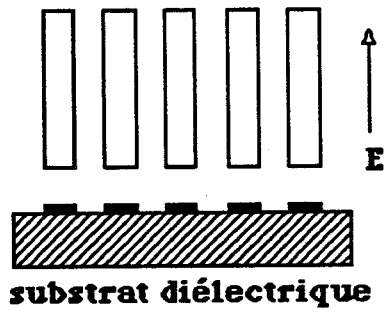


a: fenêtre de sortie
b: miroir de couplage
c: miroir accordable de la cavité
d: grille séparatrice métallique

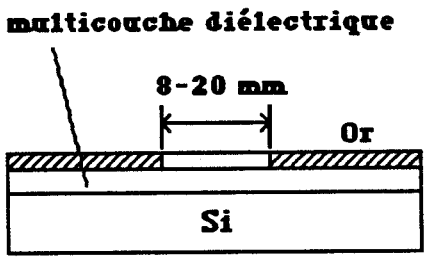
(b) le coupleur interférométrique de Michelson



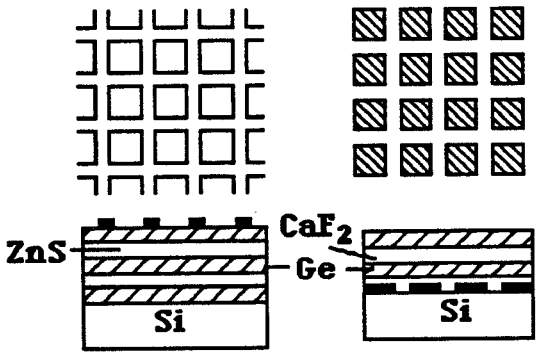
(c) le coupleur reststrahl



(d) le coupleur à grille à bandes



(e) le coupleur hybride à trou



(f) le coupleur hybride

-Fig.AI-8 Coupleurs de sortie pour lasers infrarouge lointain optiquement pompés

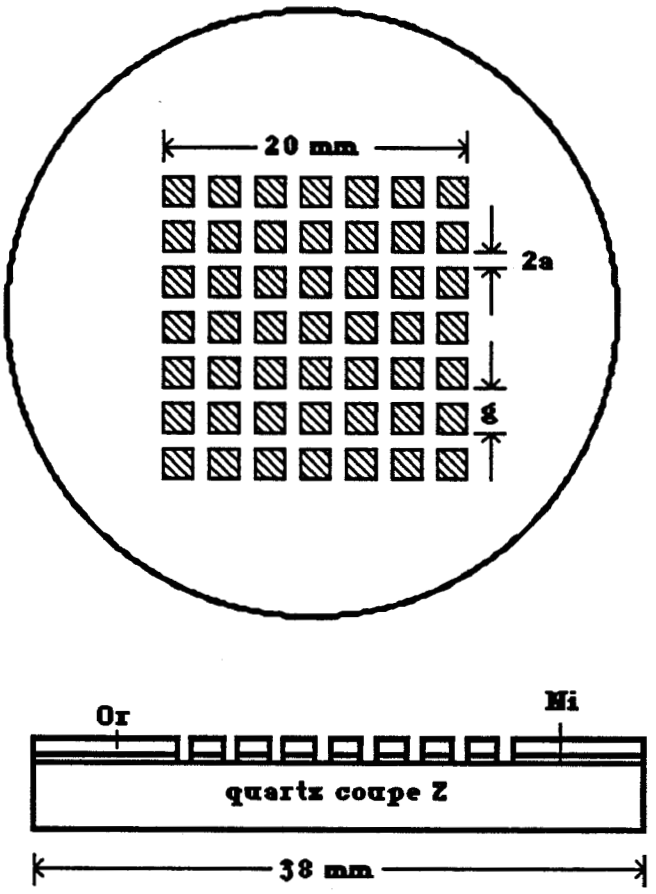
(b) Etude d'un coupleur de sortie à grille capacitive

L'avantage principal de la grille capacitive réside dans son comportement de filtre "passe-bas". Elle ne nécessite donc pas de couches diélectriques de haute réflectivité à la longueur d'onde IR de pompe. Ce coupleur a l'avantage d'être peu coûteux et facile à fabriquer. Un disque de quartz cristallin est souvent utilisé comme substrat. Ce substrat est alors fortement absorbant à λ=10 μm, éliminant la nécessité de filtrer le résidu de la puissance de pompage vers l'utilisation.

Fabrication de la grille capacitive

Dans notre réalisation la grille elle même est inscrite dans un carré de 20 mm de côté et n'occupe que la partie centrale du miroir. La partie périphérique est totalement réfléchissante. La forme carrée de la grille, imposée par des raisons techniques introduit vraisemblablement une petite perturbation dans la symétrie du mode du laser IRL.

Le coupleur est représenté schématiquement à la Fig.AI-9:



-Fig.AI-9 Coupleur de sortie à grille capacitive

où 2a est la distance entre deux pavés consécutifs
g est la distance qui sépare les centres de deux pavés voisins
$t \approx 0{,}5$ µm, est l'épaisseur de la grille

La grille est déposée sur un disque de quartz cristallin de 2 mm d'épaisseur, coupe Z afin d'éviter l'effet de biréfringence.

La grille capacitive a été réalisée à la Centrale de Technologie du Centre Hyperfréquences et Semiconducteurs par une technique dite "lift-off" [CHEN88].

Calcul de la grille

La transmission de la grille capacitive en espace libre est calculée théoriquement à l'aide de modèle d'ULRICH [ULRI67a] (cf. ANNEXE 1):

$$T = (R^2 + Z_0^2\Omega^2)/[(1+R)^2 + Z_0^2\Omega^2] \qquad (I\text{-}7)$$

où $Z_0 = \{2\ln[\mathrm{cosec}(a\pi/g)]\}^{-1}$: l'impédance caractéristique
$R = 0{,}5[1-2(a/g)]^{-1}[c/(\lambda\sigma)]^{1/2}$: la résistance ohmique
c: la vitesse de la lumière
σ: la conductivité du métal, en [statmho/cm][a)]
λ: la longueur d'onde du faisceau incident
$\Omega = \omega/\omega_0 - \omega_0/\omega$
$\omega = g/\lambda$, et $\omega_0 = 1-0{,}27(a/g)$
et ω_0: la fréquence de résonance normalisée.

Les effets de frontière du substrat diélectrique, sur lequel est déposée la grille, ont été discutés par SHANAHAN et HECKENBERG [SHAN81], WHITBOURN et COMPTON [WHIT85], et DAWES et al [DAWE89] (cf. ANNEXE 1).

SHANAHAN et HECKENBERG ont aussi discuté les effets dûs aux interférences par multiréflexion dans le substrat.

---

a) La formule (I-7) est correcte dans le système d'unités CGS, usuellement employé dans ce type d'études. Elle présenterait une forme différente en unité MKS. Nous avons préféré utiliser les notations usuelles. Le résultat définitif, qui correspond à des quantités sans dimension, n'est pas affecté.

Tenant compte <u>des effets de substrat et de frontière</u>, la transmission T de la grille déposée sur un substrat diélectrique d'indice de réfraction n, d'épaisseur e et de faible absorption, s'exprime:

$$T = T_1 T_2/\{[1-(R_1R_2)^{1/2}]^2+4(R_1R_2)^{1/2}\sin^2(\delta+\phi/2)\} \qquad (I\text{-}8)$$

où $T_1 = 4n(Z_g/Z_L)^2/[1+(1+n^2)(Z_g/Z_L)^2]$

$R_1 = 1-T_1$

$T_2 = 4n/(1+n)^2$

$R_2 = 1-T_2$

$\delta = 2\pi ne/\lambda$

$\cos\phi = (1+R_1-nT_1)/(2R_1^{1/2})$

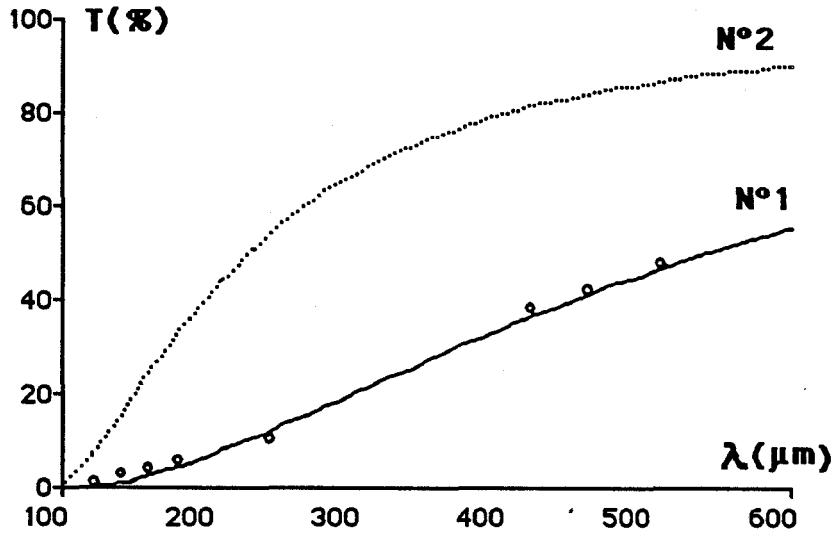
$(Z_g/Z_L) = Z_0'\Omega'/2$

$\Omega' = \omega/\omega_0' - \omega_0'/\omega$

$\omega_0' = 2\omega_0/(1+n)$

$Z_0' = 2Z_0\omega_0'/(1+n)$

La Fig.AI-10 représente le coefficient de transmission théorique des grilles capacitives N°1 (2a=6 µm, g=106 µm) et N°2 (2a=20 µm, g=88 µm), développées au laboratoire, sans tenir compte des effets de substrat. L'épaisseur de grille t(≈0,5 µm) est négligée dans le calcul.



-Fig.AI-10 Transmission de la grille en espace libre en fonction de la longueur d'onde

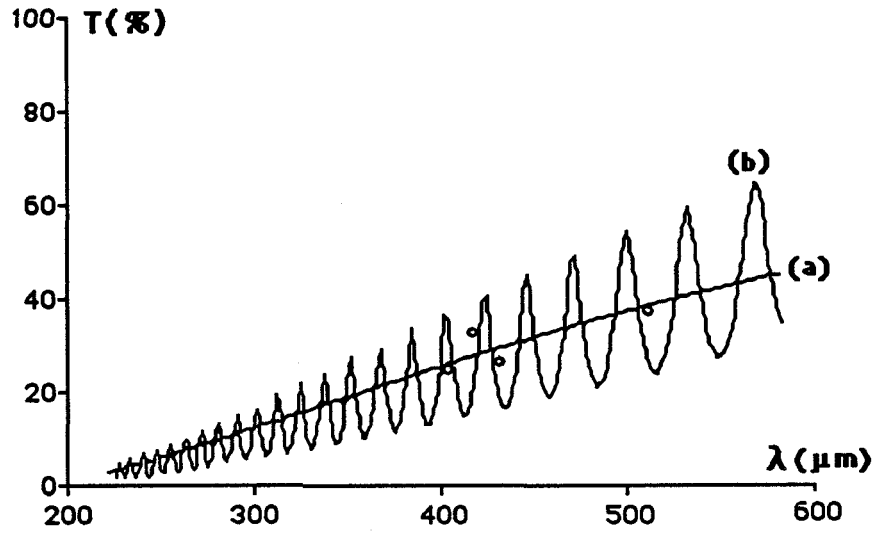
Nous avons mesuré expérimentalement la transmission de la grille N°1 en espace libre pour vérifier la théorie. La transmission mesurée en fonction de la longueur d'onde est obtenue à l'aide des mesures de puissance de sortie du laser IRL effectuées avec un détecteur pyroélectrique.

On mesure tout d'abord la tension de sortie V_q en plaçant sur le trajet du faisceau une lame de quartz de même épaisseur que celle utilisée comme support de la grille capacitive. On détecte ensuite la tension de sortie V_g en remplaçant la lame de quartz par le coupleur à grille capacitive.

La transmission du coupleur en espace libre est donc donnée par le rapport V_g/V_q, représenté par des points à la Fig.AI-10.

La transmission théorique est en bon accord avec celle mesurée expérimentale. Par exemple à λ=184 μm, la transmission mesurée est environ 7% alors que la valeur calculée est 6%; la transmission mesurée: 45% et la valeur calculée: 43% à λ=458 μm.

L'effet de frontière du substrat diélectrique, qui décale la transmission de la grille par rapport à la valeur en espace libre, est représenté par la courbe(a) à la figure AI-11 (pour la grille N°1). La combinaison des effets de frontière et de lame sur la transmission de la grille capacitive est représenté par la courbe(b). Les points correspondent aux valeurs mesurées.



-Fig.AI-11 Transmission de la grille déposée sur quartz

L'effet de lame pourrait être éliminé par une couche de polymère anti-réflexion sur l'arrière du substrat [FLO88], ou par un substrat à faces non parallèles (en forme de coin).

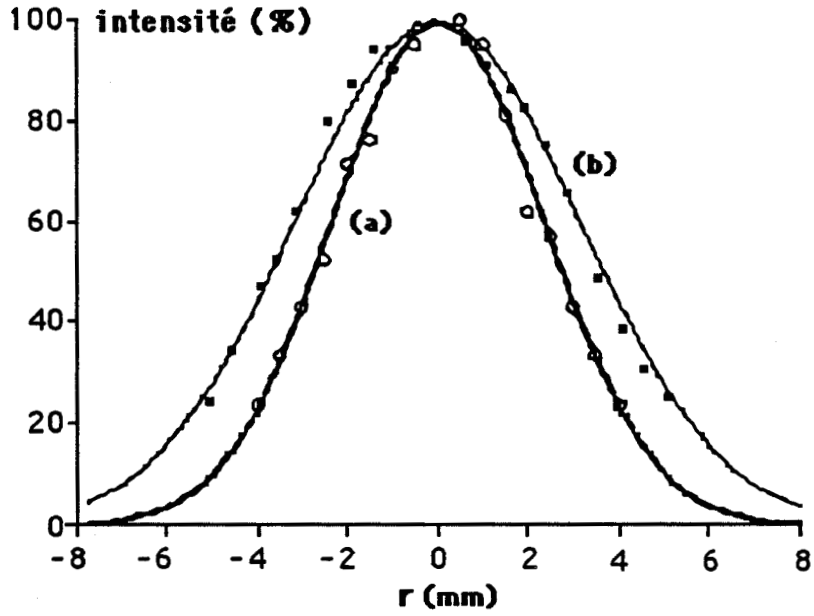
(C) Performance de la grille capacitive comme coupleur de sortie du laser optiquement pompé

Profil transverse du faisceau laser

Le relevé de la répartition spatiale de l'intensité du faisceau de sortie du laser optiquement pompé a été effectué en déplaçant un détecteur pyroélectrique perpendiculairement à l'axe du laser, à une distance de 100 mm du coupleur de sortie. La Fig.AI-12 représente le profil du mode d'émission pour un rayonnement à λ=184 μm couplé:

-par un trou de diamètre de 6 mm à la courbe (a);

-par la grille capacitive N°1 (b).



-Fig.AI-12 Profil transverse du rayonnement laser IRL

La divergence angulaire θ du faisceau peut être estimée à l'aide de la mesure de la largeur aux points d'amplitude -3 dB:

couplage à grille capacitive carrée de 20 mm de coté:

$\theta(-3dB)=19,9$ mrad

couplage à trou de diamètre de 6 mm:

$\theta(-3dB)=39,9$ mrad

Puissance de sortie du laser IRL

Pour les tests de puissance d'émission, le laser IRL a été pompé à une puissance de 15 watts environ. La puissance de sortie est évaluée à l'aide d'un détecteur pyroélectrique calibré à l'aide d'une diode Schottky de réponse connue. La réponse du détecteur pyroélectrique, constante dans le domaine de fréquence utile est: R=400 V/W pour un faisceau modulé par tout ou rien à un fréquence de 160 Hz.

Le tableau I compare les puissances de sortie du laser moléculaire IRL dans trois cas:

-couplage par trou de diamètre de 6 mm
-couplage par la grille N°1(2a=6 µm et g=106 µm)
-couplage par la grille N°2(2a=20 µm et g=88 µm)

Les mesures ont été effectuées pour des émissions laser de fréquences comprises entre 403 GHz et 2546 GHz.

Tableau I:

puissance de sortie du laser IRL couplée par les différents types de coupleurs

V_{IRL} (GHz)	λ_{IRL} (µm)	puissance de sortie(mW) couplées par trou	grille N°1	grille N°2
403	742	0,005	0,25	-
653	458	0,087	2	0,375
692	432	1,25	15	15
716	418	0,875	5	5
761	393	0,125	3,57	7,2
1267	236	1,25	3,0	6,25
1626	184	7,5	11,5	17,5
2546	117	4,0	0,426	3,75

Il est intéressant de remarquer dans ce tableau qu'à λ=117 μm, la puissance de sortie couplée par un trou est plus élevée que celle qui est couplée par la grille N°1. Ceci peut être expliqué par la faible transmission de cette grille de l'ordre de 1,2% à λ=117 μm. Pour optimiser la puissance de sortie à haute fréquence, nous avons développé la grille N°2, qui augmente la puissance de sortie avec un coefficient de transmission de 10% environ à la même longueur d'onde (cf. Fig.AI-10).

Les résultats consignés dans le tableau nous montrent que l'emploi de coupleurs de sortie à grille conduit à une augmentation de la puissance émise d'un facteur de 2 à 10 dans les conditions de notre expérience.

Le montage a été conçu de façon à permettre le changement rapide du coupleur de sortie du laser.

AI.2.2.4. Autres paramètres influant sur les performances du laser

Afin d'optimiser le fonctionnement du laser nous avons examiné l'influence d'autres paramètres sur la puissance et la stabilité. Nous allons les passer en revue briévement.

La température du gaz

Le taux de pompage IR, le taux de désexcitation rotationnelle, le taux de relaxation vibrationnelle, le coefficient d'Einstein de l'émission spontanée ainsi que la population des niveaux sont tous dépendants de la température. Il est clair dans ces conditions que la densité de photons IRL dans la cavité est elle même une fonction de la température [LAWA79], [WALZ83]. La modélisation est un problème complexe qui sortirait du cadre de notre étude. Comme la plupart des auteurs, nous nous sommes limités à une approche empirique.

Les études de l'émission du laser CH_3F à λ=496 μm montrent qu'un facteur 3,5 en puissance est gagné en refroidissant le gaz à -30°C par rapport à la situation à température ambiante [WALZ80].

L'adjonction d'un gaz tampon

CHANG et LIN [CHAN76], LAWANDY et KOEPF [LAWA80], MATTESON et DELUCIA [MATT85] ont démontré que la puissance de sortie du laser à CH_3F pouvait être augmentée d'un facteur 1,5 à 2 en

réduisant le taux de relaxation vibrationnelle par introduction d'un gaz tampon (par exemple C_6H_{14}(n-hexane) ou SF_6) dans la cavité. Des études sur l'émission des lasers $^{13}CH_3F$ et CH_3OH ont confirmé cette analyse. Les gaz tampon utilisés étaient respectivement l'hélium et l'hexane.

Nous avons occasionellement utilisé ce procédé pour renforcer la puissance de quelques émissions. Cette technique demanderait énormémement d'investigations systématiques pour devenir réellement efficace. Il est en effet nécessaire de rechercher le gaz tampon adapté ainsi que d'optimiser les pressions partielles du mélange dans chaque cas. Un résultat satisfaisant n'est en général obtenu qu'après bien des essais.

AI-3-Stabilité du dispositif d'ensemble

Les largeurs Doppler des transitions rovibrationnelles du laser CO_2 et du laser IRL sont environ 50 MHz. Le chevauchement de ces deux profils Doppler est donc nécessaire pour une absorption optimale de la radiation de pompe par le gaz du laser moléculaire [WALZ83]. En pratique le pompage ne sera efficace que si l'écart entre les fréquences centrales de l'émission du laser de pompe et de la transition rovibrationnelle du gaz est notablement inférieur à 50 MHz. On réalise la condition par le réglage fin de la longueur de la cavité du laser infrarouge à l'aide d'un transducteur piezoélectrique. Ce réglage ne présente en lui même aucun caractère délicat. Le point critique résulte en fait de la stabilité du point de fonctionnement du laser CO_2.

En l'état actuel aucun dispositif de stabilisation actif n'est utilisé dans l'expérience. De premiers essais ont été entrepris pour doter le laser CO_2 d'une stabilisation basée sur l'effet opto-galvanique. Le problème s'est révélé beaucoup plus critique qu'avec les lasers basse puissance. Le laser PL6, à cavité très longue, conçu pour les puissances élevées ne permet pas une discrimination très fine des sommets de profils d'émission. De surcroît, le principe d'alimentation à découpage utilisé conduit à une lecture très parasitée du courant de décharge. La stabilisation optogalvanique n'est pas adaptée à ces circonstances expérimentales. Le recours à des solutions plus sophistiquées est

indispensable. Ce point constituera le principal objet des développements futurs du spectromètre.

AI-4-Résultats expérimentaux

Dans le tableau II, nous présentons les émissions du laser IRL moléculaire optiquement pompé utilisant les espèces actives suivantes:

$HCOOH$, CH_2F_2, CH_3OH, CH_2CHF, CH_3CN, CD_3CN, et CH_3Br

Les mesures effectuées dans le cadre de notre étude ont été réalisées avec un détecteur pyroélectrique et sont indicatives. La fréquence laser est donnée par [DOUG89].

Les fréquences d'émissions signalées par "*" dans le tableau ont été récemment mesurées au LSH. La précision de mesure est de quelques dizaines de kilohertz.

Tableau II **Emissions laser SMM et IRL utilisables**

fréquence (GHz)	longueur d'onde (µm)	CO2 &	puissance (W)	molécule laser	pression (mbar.)	puissance (mW)	pola.	BL (dBm)
276,9827(?)	1083,100	10P32	70	CH2CHF	0.5	0.25		
357,5897	838,369	9P12	50	H13COOH	1	0.62		
403,7217	742,572	9R40	45	HCOOH	0.7	0.037		
406,7117	737,113	10R32	50	D2CO	0.1	0.04		
486,4115	616,335	9P26	50	CH2DOH	0.8	0.17		
549,7960	545,279	10P38	60	CH3Br	0.5	0.37	⊥	
584,3882	513,002	9R28	75	HCOOH	1	>30	‖	-16
590,5511(?)	508,000	10P38	65	CH2CHF	0.3	1.75	‖	BL
606,0747	494,646	9P6	60	CH3CN		0.37	⊥	
612,2448(?)	490,000	10P22	95	CH2CHF	0.5	0.37	⊥	
634,2220(*)	472,693	10P20	75	CH2CHF	0.3	>30	⊥	BL
643,3350(?)	466,320	9P8	60	CD3CN	0.4	1		BL
653,8214	458,523	9R38	45	HCOOH	0.7	5	⊥	BL
661,2134	453,379	9R16	80	CH3CN		0.5	⊥	
672,3318	445,900	9R20	65	HCOOH	1	>30		BL
673,9974(*)	444,797	10R20	75	CH2CHF	0.3	>30	⊥	BL
692,9514	432,631	9R20	40	HCOOH	0.8	>30	‖	-14
693,7884	432,109	9R22	40	HCOOH	0.5	20		BL
716,1568	418,613	9R22	40	HCOOH	0.6	>30	‖	BL
739,3403	405,486	9P16	80	HDCO	0.1	17.5		BL
759,5433	394,701	9P6	45	CH2F2	0.3	6.2	⊥	BL
761,6083	393,631	9R18	40	HCOOH	0.8	>30	‖	-14
783,4860	382,639	9P10	80	CH2F2	0.6	>30	‖	-12
804,1348	372,814	10P20	95	CH3CN		0.25		
889,3414(*)	337,094	10P38	65	CH2CHF	0.2	6.2	⊥	BL
895,5223(?)	335,000	10P6	50	CH2CHF	0.8	0.87	‖	
902,0004(*)	332,363	10P6	60	CH2CHF	0.8	1.5	‖	BL
924,0784	324,432	10P24	70	D2CO	0.1	0.1		
939,0003	319,268	9P32	70	D2CO	0.1	0.5		
955,3703	313,797	9P6	80	H13COOH	0.8	0.05		
991,7778	302,278	9R4	15	HCOOH	1.5	>30	⊥	-22
1035,5527	289,500	9P4	45	CH2F2	0.2	1.25	‖	-13
1042,1504	287,667	9R34	45	CH2F2	0.2	15	‖	-8
1076,8428	278,399	10P8	95	D2CO	0.2	8.7		BL
1100,8067	272,339	9P10	85	CH2F2	0.5	6.2	‖	BL
1101,1594	272,252	9R24	80	CH2DOH	0.1	1.5		BL
1136,1484	264,050	10R10	85	CH3Br	0.5	0.37	‖	
1145,4301	261,729	9P38	45	CH2F2	0.5	5	⊥?	BL
1160,0718	258,425	9P16	80	H13COOH	1	2.5		BL
1193,7273	251,140	10R38	45	CH3OH	1	>30	⊥	-14
1229,4218	243,848	9R24	100	D2CO	0.2	0.75		
1267,0815	236,601	9R6	40	CH2F2	0.7	>30	‖	-20
1285,9685	233,126	9R14	95	D2CO	0.08	0.37		
1397,1186	214,579	9R34	45	CH2F2	0.7	>30	⊥	-19
1509,0402	198,664	9P38	95	CH3OH	0.2	>30	⊥	BL
1542,5246	194,352	9P8	90	HDCO	0.1	10	‖	BL
1546,0834	193,904	9R22	45	CH2F2	0.3	5		BL
1626,6026	184,306	9R32	45	CH2F2	0.2	>30	⊥	-30
1838,8393	163,034	10R38	45	CH3OH	1	22.5	‖	-33
1891,2742	158,513	9P10	60	CH2F2	0.7	>30	‖	-30
2216,2635	135,269	9P24	65	CH2F2	1	25	‖	BL
2237,2964	133,998	9P22	45	CH2F2	1.5	25	⊥	BL
2522,7816	118,834	9P36	40	CH3OH	1	>30	⊥	BL
2546,4950	117,727	9R20	45	CH2F2	2	>30	⊥	BL
3105,9368	96,522	9R10	65	CH3OH	2	>30	‖	BL
4251,6740	70,512	9P34	95	CH3OH	1	13.7		BL

A-II

La source solide micro-onde

La source solide micro-onde est un synthétiseur HP 83624A qui délivre une puissance de sortie ajustable entre -20 dBm et +20 dBm dans la gamme de fréquence de 2 GHz à 20 GHz avec une résolution standard de 1 kHz.

La stabilité en puissance en fonction de la température est 0,01 dB/°C.

La source micro-onde est couplée au générateur de bandes latérales par une ligne coaxiale.

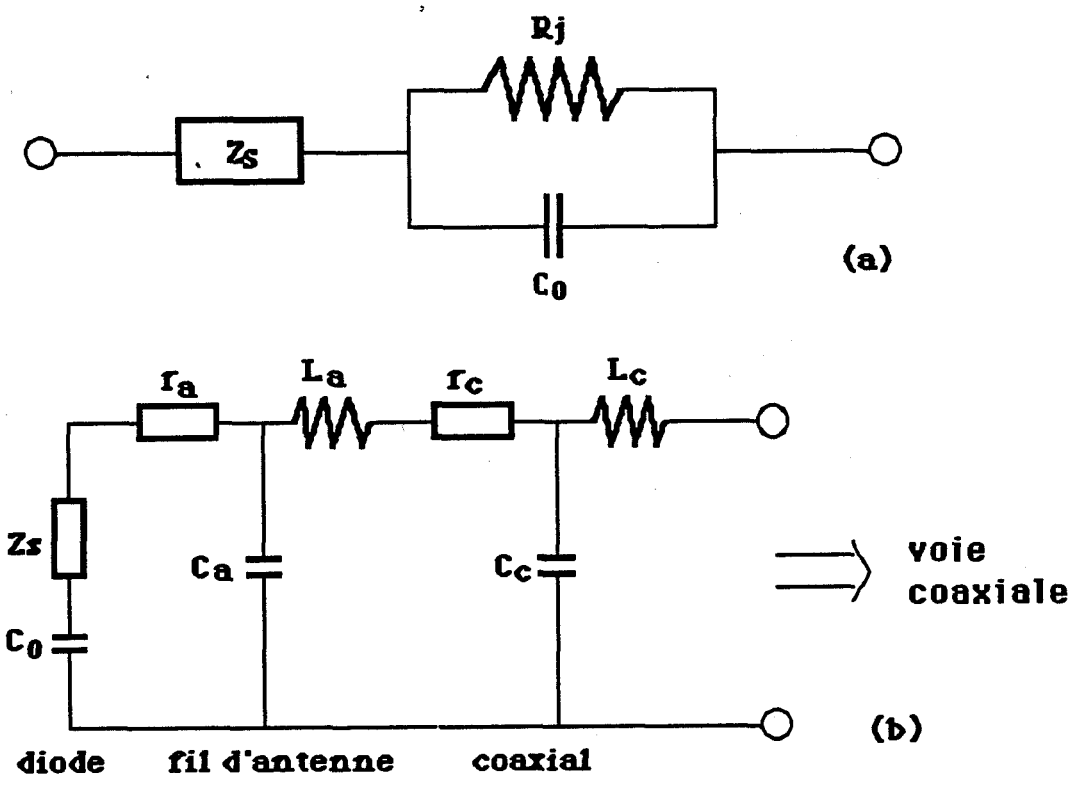
A-III

Les mélangeurs à diode Schottky

Ce sont les composants critiques du montage, utilisés pour la génération des bandes latérales et pour la détection hétérodyne. Les contraintes sont différentes pour les deux types d'applications. L'élément actif est une diode à jonction Schottky à l'arséniure de gallium.

AIII-1-Schéma électrique équivalent

Le schéma équivalent à la diode Schottky est représenté à la Fig.AIII-1-a [CROW89], [SEID89]:



-Fig.AIII-1 Schéma équivalent de la diode (a) et du corner cube (b)

où C_0: la capacité de court-circuit en absence de polarisation (dont l'ordre de grandeur est compris entre 1 à 20 fF)
R_j: la résistance non-linéaire de jonction Schottky
Z_s: l'impédance série de la diode (qui varie généralement de 4 à 30 Ω)

La fréquence de coupure et la perte de conversion d'une diode Schottky sont déterminées (cf. Fig.AIII-1-a) par le produit R_jC_0.

Les caractéristiques typiques des diodes Schottky utilisées dans notre application sont:

R_j=14-17 Ω
C_0=2-8 fF
d > 1 µm
où d est le diamètre de l'anode.

Ces diodes ainsi que leurs montures en corner cube sont, dans la présente version du spectromètre des composants commerciaux standards d'origine FARRAN et MILLITECH.

La diode FARRAN utilisée comme mélangeur dans le récepteur hétérodyne présente, selon le constructeur, des températures de bruit de l'ordre de 7500 K (DSB: doubles bandes latérales) à 500 µm et 40000 K (DSB) à 120 µm à température ambiante.

La diode MILLITECH MX-Q4 (T_m(DSB)=3500 K à 530 µm et 25000 K à 119 µm) est utilisée pour la génération de bandes latérales. Dans ce cas, la voie FI du corner cube de la diode Schottky est reliée par une ligne coaxiale à la source accordable micro-onde.

La voie hyperfréquence du corner cube peut se représenter par une ligne de transmission constituée de trois parties: la diode Schottky, l'antenne et la structure interne du corner cube (simulée par un coaxial). Le schéma équivalent est modélisé à la Fig.AIII-1-b [TEIL90]. Les valeurs typiques des quantités qui figurent dans le modèle sont, pour les composants utilisés:

$r_a=0{,}0019\sqrt{f}$ (Ω/m) et $r_c=1{,}0208\ 10^{-4}\sqrt{f}$ (Ω/m): l'impédance linéique
L_a=0,7~1 (µH/m) et L_c=0,238 (µH/m): l'inductance linéique

C_a=16~11 (pF/m) et C_c=93,3 (pF/m):
la capacité linéique

AIII-2-Adaptation d'impédance

AIII.2.1. Impédance du corner cube

Des mesures de l'impédance du corner cube dans la bande de 2 GHz à 20 GHz ont été réalisées à l'analyseur de réseau (HP8720A). Les courbes obtenues sur l'abaque de Smith montrent que l'impédance dynamique du corner cube est extrêmement variable en fonction de la fréquence et souvent très éloignée de l'impédance caractéristique Zc=50 Ω, au centre de l'abaque (cf. Fig.AIII-8).

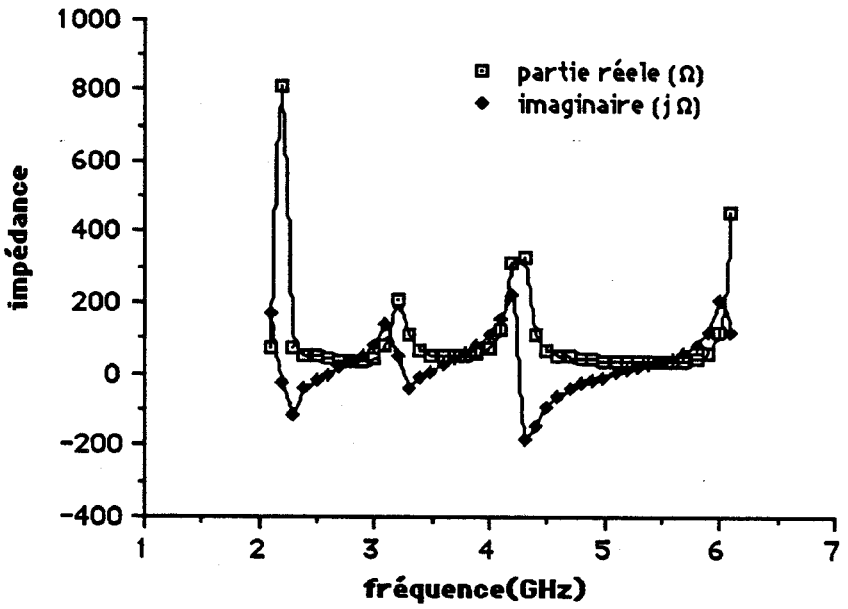
La Fig.AIII-2 représente les impédances réelles et imaginaires du corner cube dans la bande de fréquence comprise entre 2 GHz et 6 GHz. La diode est polarisée en continu au voisinage du point de fonctionnement standard. La situation décrite dans les figures est bien entendu présentée à titre d'exemple. Les corners cubes utilisés à la modulation et à la détection, d'origines différentes, présentent des abaques de Smith totalement différents. Nous avons en outre vérifié que deux corners cubes d'origine FARRAN présentaient également des abaques de Smith différents et qu'en définitive une diode unique voyait son abaque totalement changé après avoir été recontactée.

AIII.2.2. Adaptation d'impédance

Une adaptation d'impédance est nécessaire pour améliorer le couplage de la voie hyperfréquence du corner cube à l'extérieur. Cette adaptation doit de plus être très souple pour pouvoir être ajustée en fonction de circonstances changeantes.

Le problème se présente de façon différente à la modulation et à la détection:

-Pour le modulateur, la contrainte consiste à coupler à la diode une puissance radiofréquence suffisante pour maximiser l'émission des bandes latérales. Compte tenu des 20 dBm disponibles au générateur, cette puissance suffisante est atteinte aisément même en cas de fortes pertes de transmission.



-Fig.AIII-2 Impédance du corner cube

-Pour le mélangeur du récepteur hétérodyne, la situation est évidemment totalement différente. Toute perte dans la voie fréquence intermédiaire contribue de façon majeure à la température de bruit du système. En général, la résistance de la voie FI du mélangeur polarisé en continu, saturé par l'oscillateur local, est de l'ordre de 100 à 200 Ω [ZMUI89]. Une adaptation d'impédance méticuleuse est donc indispensable pour un transfert de puissance optimal à l'amplificateur FI dont l'impédance d'entrée est 50 Ω.

Le problème de l'adaptation consiste à transformer un obstacle réfléchissant en un obstacle non réfléchissant, c'est-à-dire à se ramener au centre de l'abaque de Smith. L'adaptation s'effectue en général par insertion d'éléments de ligne en série ou en parallèle. Nous résumerons brièvement les méthodes d'adaptation d'impédance micro-onde permettant la compensation de parties réelles ou/et imaginaires de l'impédance:

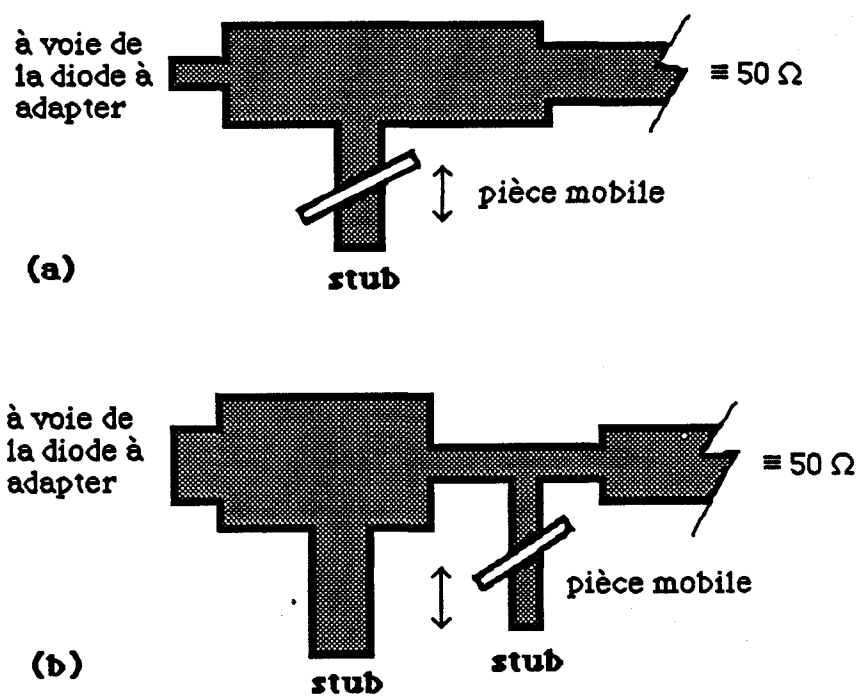
1°) Adaptation par transformateur quart d'onde: Un circuit de longueur L est ajouté en série sur la ligne. Il jouera le rôle de transformateur d'impédance pour la fréquence ν_0 à laquelle $L=\lambda_0/4$. Il ne peut adapter que la partie réelle de l'impédance. Il est à bande

relativement étroite et son emploi ne peut donc être envisagé que dans des applications à fréquence fixe.

2°) Adaptation par stub (simple ou double) en piston: Un stub ou "épingle" est un tronçon de ligne court-circuité à une extrémité. Il présente une impédance positive ou négative (selfique ou capacitive), dont la valeur absolue va de zéro à l'infini, selon sa longueur. Le simple stub mobile est de réglage malaisé. On lui préfère souvent le double-stub.

3°) Adaptation par stub en circuit ouvert: La Fig.AIII-3 présente des circuits avec un stub(a) ou deux stubs(b) en circuit ouvert. Cette technologie se prête bien à une réalisation en technologie "stripline", peu coûteuse, de mise en oeuvre rapide et permettant donc de nombreux essais. Nos optimisations ont été effectuées par cette méthode.

Les longueurs et largeurs de lignes ont été optimisées par le logiciel "TOUCHSTONE".

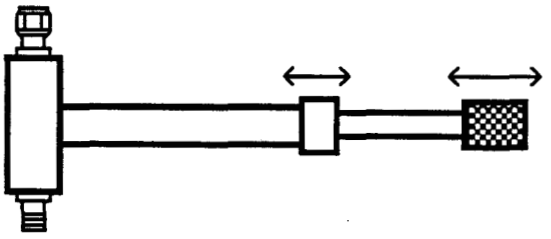


-Fig.AIII-3 Adaptateur à stub en circuit ouvert

AIII.2.3. Résultats expérimentaux

(1) Adaptation par double stub

Ce double stub est un modèle MICROLAB/FXR: SL-10F (1-6 GHz). Le piston du stub est une pièce indépendante mobile (Fig.AIII-4).

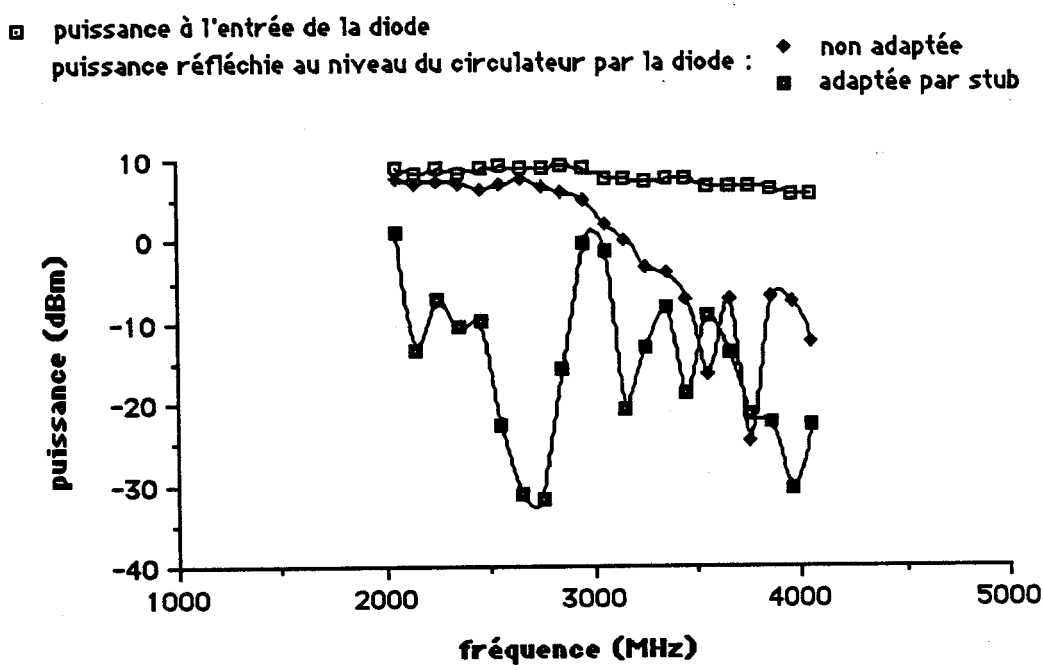


-Fig.AIII-4 Schéma du double stub (MICROLAB/FXR)

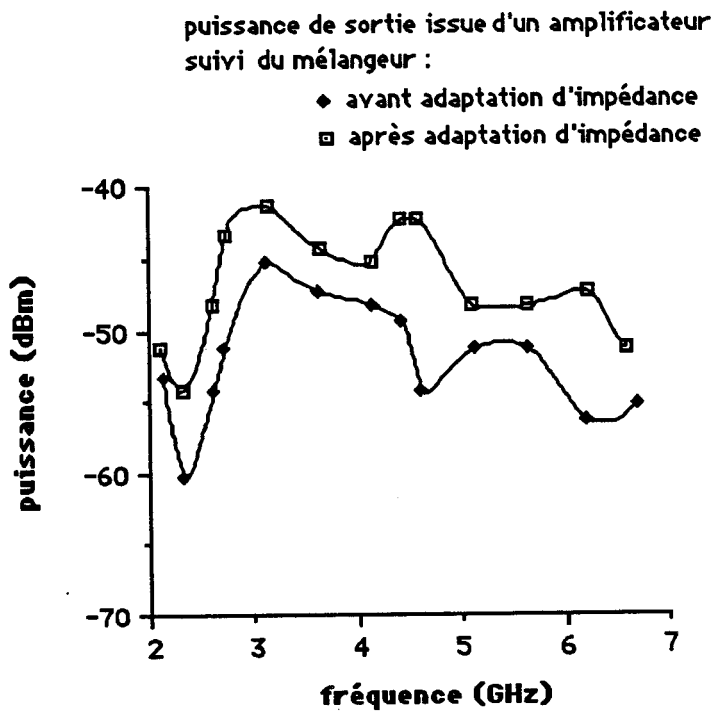
Les résultats sont présentés à la Fig.AIII-5: (a) le mélangeur à diode Schottky est utilisé comme générateur de bandes latérales; (b) le mélangeur utilisé comme détecteur hétérodyne.

Les pertes d'insertion du stub sont présentées à la Fig.AIII-6 dans la bande de fréquence de 2 à 4 GHz.

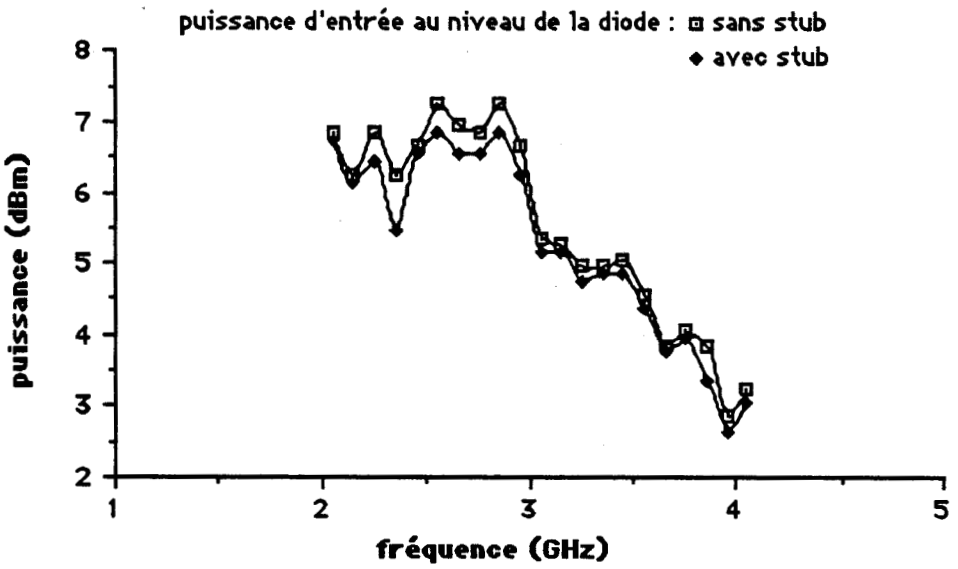
Les mesures de la température de bruit exposées au chapitre "Récepteur hétérodyne" démontreront l'efficacité de cette adaptation d'impédance qui nous permet, à la fréquence laser de 1397 GHz, à une fréquence de modulation de 6 GHz de réduire la température de bruit du récepteur d'un facteur 2.



-Fig.AIII-5(a) Adaptation par un double stub



-Fig.AIII-5(b) Adaptation par un double stub

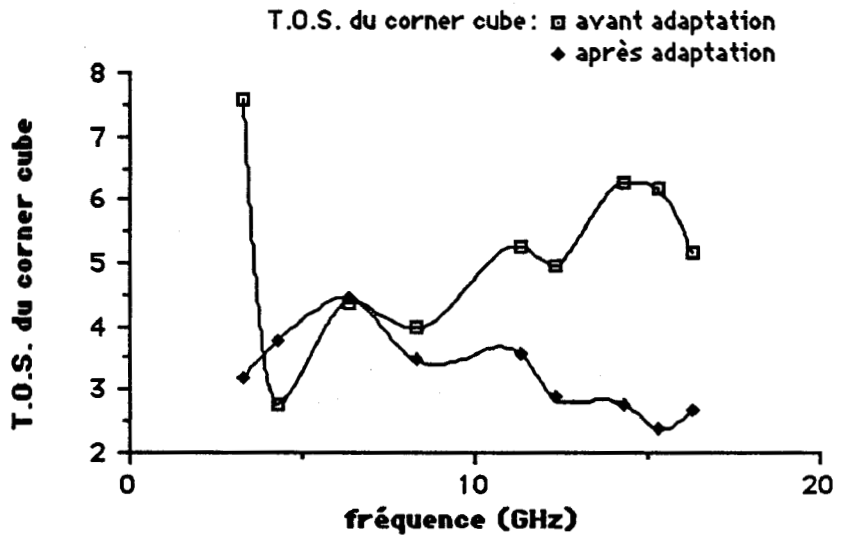


-Fig.AIII-6 Perte d'insertion du stub

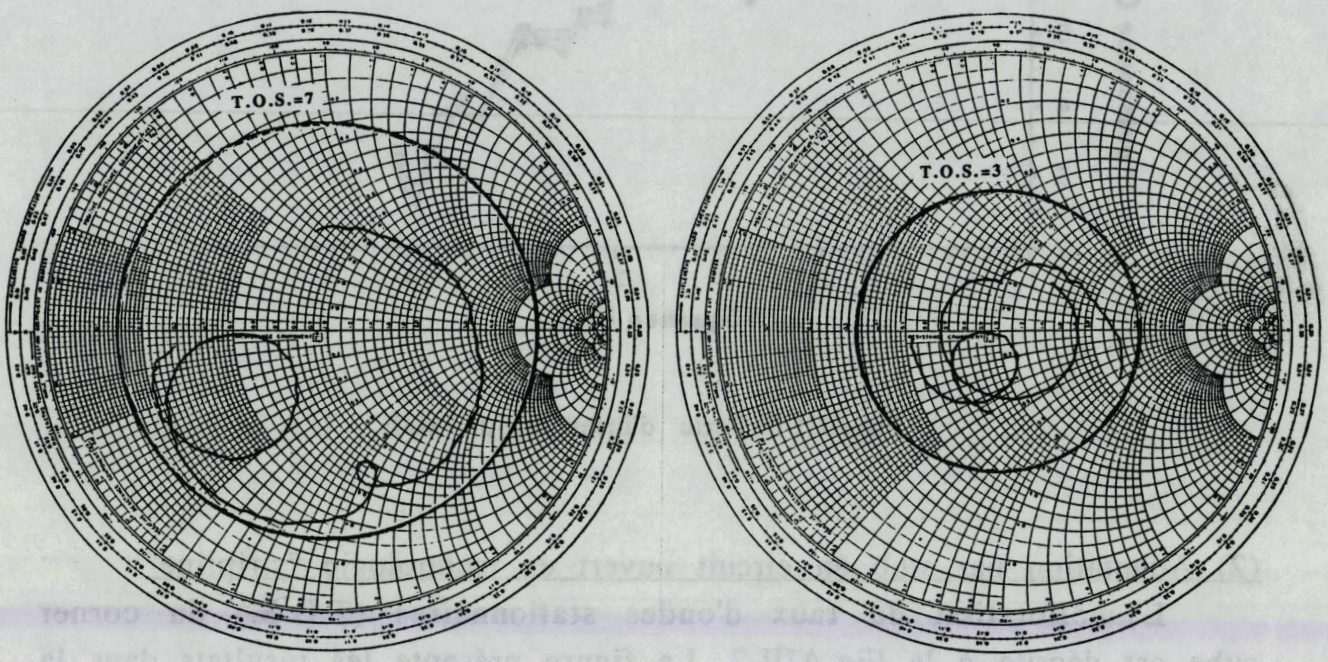
(2) Adaptation par stub en circuit ouvert en technologie "stripline"

L'amélioration du taux d'ondes stationnaires (T.O.S.) du corner cube est décrite à la Fig.AIII-7. La figure présente les résultats dans la bande de fréquence de 2 à 18 GHz.

Des simulations d'adaptation d'impédance du corner cube sont présentées sur un abaque Smith comparant les situations avant et après adaptation, dans la gamme de fréquence de 14 à 16 GHz (Fig.AIII-8).



-Fig.AIII-7 Adaptation par stub en circuit ouvert



-Fig.III-8 Simulation d'adaptation d'impédance
(a) avant adaptation: T.O.S.max.=7 et (b) après adaptation: T.O.S.max.=3

Les semiconducteurs dont nous avons pu disposer au cours de l'étude n'atteignent pas le niveau des composants d'exception à diffusion confidentielle.

Les diodes Schottky les plus récentes, à anodes submicroniques, présentent C_0 très bas. Le tableau III rappelle les résultats récemment obtenus (à 120 µm) par le Semiconductor Device Lab. à l'University of Virginia (USA) [TITZ90].

On remarque qu'un facteur deux au moins est gagné sur la température de bruit de la diode Schottky par la réduction de C_0 résultant de la diminution du diamètre de l'anode. Selon [RÖSE91] une diode Schottky avec $d<1$ µm et $C_0<1$ fF utilisée en mélangeur hétérodyne n'exige qu'une puissance d'oscillateur local 10 fois plus faible que celle

nécessaire avec les dispositifs microniques tels que ceux utilisés dans notre montage.

Tableau III

Comparaison des caractéristiques des diodes

Diodes	Rj(Ω)	C0(fF)	d (µm)	Tsyst.(K, DSB)
1I12	33	0,4-0,5	0,5	12700
1T2	25	0,6-0,9	0,7	12100
1I7	13	0,8-1,1	0,8	21600
Farran	14-17	2-8	>1	40000

La température de bruit de la diode est réduite de 35% par refoidissement à la température de l'azote liquide.

Nous pensons disposer de composants du type décrit ici dans un avenir proche.

A-IV

Composants quasi-optiques

Dans le problème traité la question générale de la propagation du champ électromagnétique s'est révélée constamment critique, se manifestant sous diverses formes selon les parties de l'étude et les techniques expérimentales employées.

-Pour $\lambda > D$ (longueur d'onde supérieure aux dimensions du dispositif expérimental), nous sommes dans un cas **courant-guidé**. C'est la situation rencontrée dans les parties radiofréquence du montage.

-Pour $\lambda \sim D$ (longueur d'onde comparable à la dimension), nous sommes en situation d'**onde-guidée**. Cette situation est rencontrée dans le domaine micro-onde.

-Pour $\lambda << D$ (souvent $10^2\lambda < D$), nous sommes dans les conditions de l'optique classique ou encore des **ondes-dirigées**.

-Dans le domaine entre millimétrique et infrarouge la situation la plus fréquemment rencontrée est du type: $D < 10^2\lambda$. Nous sommes dès lors dans un cas intermédiaire entre le domaine de l'onde guidée et de l'onde dirigée. La forme spatiale du champ se caratérise par une distribution Gaussienne et la diffraction électromagnétique devient contraignante.

De très bonnes introductions aux méthodes optiques du domaine submillimétrique ont été proposées par HARVEY [HARV59], TREMBLAY et BOIVIN [TREM66].

TAUB et al [TAUB63] ont généralisé les techniques micro-ondes au cas fortement surdimensionné. Des revues très complètes des techniques quasi-optiques ont été données par GARNHAM [GARN69] et GOLDSMITH [GOLD82b].

AIV-1-Miroirs Quasi-Optiques

AIV.1.1. Introduction

Dans le domaine infrarouge les composants optiques en transmission sont réalisés dans des matériaux diélectriques divers dont la caractéristique commune est l'indice de réfraction élevé aux longueurs d'onde considérées. Il s'en déduit des coefficients de réflexion, ou effets de frontière importants aux interfaces. La réalisation de couches antireflets est en principe possible au prix de réalisations mécaniques couteuses. Les couches adaptatrices ne fonctionnent en outre qu'en bande étroite vis à vis de notre gamme spectrale d'intérêt qui représente environ une décade en fréquence.

Si l'on prend en compte que les coefficients d'absorption des matériaux diélectriques sont élevés entrainant des pertes par transmission non négligeables, il se révèle que lorsqu'une solution en réflexion peut être trouvée, elle est préférable à toute solution en transmission.

Ces quelques remarques ont guidé les choix dans la conception de nos lignes optiques dans lesquelles tout composant optique focalisant en transmission a pu être évité.

Une autre remarque est que la focalisation par des miroirs sphériques, de réalisation relativement aisée, entraine de sévères contraintes liées à l'approximation de Gauss.

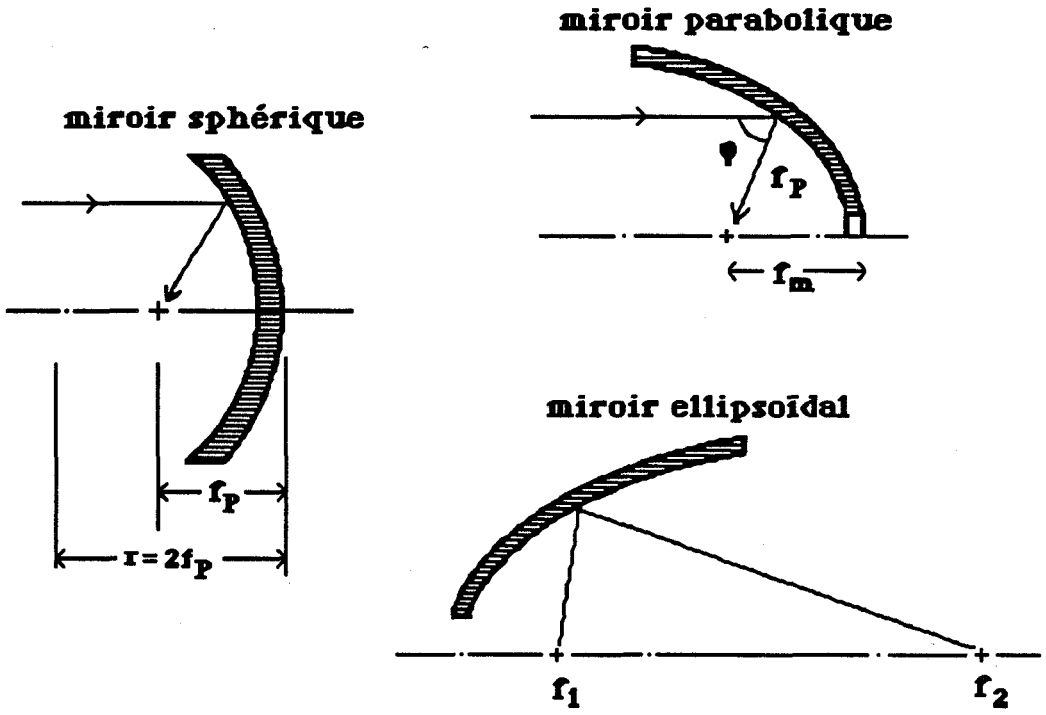
En conséquence les miroirs paraboliques et les miroirs elliptiques hors d'axe ont été utilisés de préférence aux optiques sphériques dans notre système.

Les propriétés des trois types de miroirs sont rappelées à la Fig.AIV-1.

La loi de ABCD montre que l'effet d'un système optique sur un faisceau Gaussien peut être décrit par des coefficients de transformation identiques à ceux d'un rayon paraxial en optique géométrique. Le système n'affecte que la sphéricité de l'onde Gaussienne agissant comme un transformateur de phase. Dans cette approximation, un miroir sphérique ou un miroir parabolique est équivalent à une lentille de même distance focale f. Un miroir éllipsoïdal est équivalent à une lentille de distance focale:

$$f_{ellip} = f_1 f_2/(f_1+f_2) \qquad \text{(IV-1)}$$

où f_1 et f_2 sont les distances entre les foyers de l'ellipsoïde et le centre de la surface utile.



-Fig.AIV-1 Réflecteurs à miroir métallique

Les pertes diverses dans les lignes optiques sont susceptibles d'influer de façon notable sur la température de bruit, donc sur la sensibilité du spectromètre. Nous allons donc examiner brièvement les limites des réflecteurs métalliques dans l'hypothèse quasi-optique afin de situer les exigences de qualité.

<u>Perte due à la résistivité du métal</u>

En négligeant les effets de rugosité de surface, la réflectivité R d'un miroir métallique est déterminée par la résistivité du métal qu'on déduit du rapport entre la puissance absorbée Pa et la puissance incidente Pi [BATT77]:

$$R = 1-(P_a/p_i) = 1-[R_s/(30\pi)] \approx 1-2{,}0510^{-4}[f(Hz)*\rho(\Omega m)]^{1/2} \qquad \text{(IV-2)}$$

où $R_s = (f\pi\mu_0\rho)^{1/2}$: la résistivité de la surface
$\mu_0 = 4\pi 10^{-7}$ H/m: la perméabilité magnétique du vide
f: la fréquence du rayonnement incident
ρ: la résistivité en volume

La mesure des résistivités de surface montre que la valeur mesurée est deux fois plus élevée que celle qui est prédite théoriquement.

On remarque que les pertes croissent avec la fréquence et que la perte en puissance est de 0,1 à 0,2 dB environ dans le domaine IRL pour des miroirs en cuivre.

De telles valeurs peuvent être considérées comme négligeables et mènent à considérer que des revêtements d'or ou d'argent ne seront pas nécessaires dans notre cas. La contribution majeure restera vraisemblablement celle liée aux imperfections de surface qu'on peut décrire sommairement.

Pour un miroir l'effet est commodément décrit en termes de paramètre de gain selon le formalisme familier en théorie des antennes. La perte de gain due à la tolérance de surface peut être approximativement écrite [RUZE66]:

$$G/G_0 = e^{-(4\pi\varepsilon/\lambda)^2} \qquad \text{(IV-3)}$$

où G: le gain axial d'une ouverture circulaire
$G_0 = \eta(\pi D/\lambda)^2$: le gain en l'absence d'erreur de phase
η: l'efficacité de l'ouverture
D: le diamètre d'ouverture
λ: la longueur d'onde

ε est la tolérance efficace du réflecteur, soit la valeur quadratique moyenne de l'amplitude des imperfections

Cette formule permet d'établir que: pour $G/G_0 \approx 94\%$, il faut:

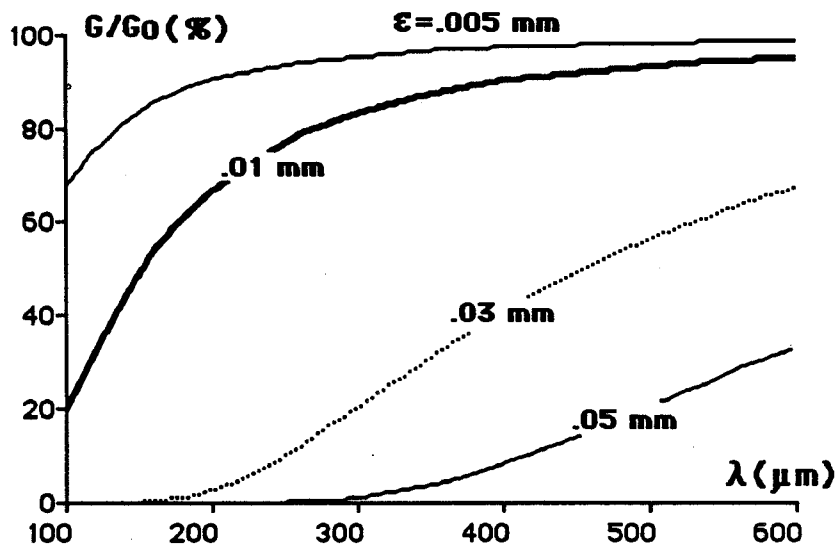
$$\varepsilon < \lambda/50$$

Il est montré expérimentalement que l'erreur de crête de surface ε_p est de l'ordre de trois fois l'erreur rms de surface ε pour un polissage manuel soigné.

$$\varepsilon_p/\varepsilon = 3 \qquad \text{(IV-4)}$$

Les nécessités d'alignement nous contraignent à conduire les polissages jusqu'à l'obtention de propriétés optiques conformes aux spécifications jusque dans le spectre visible. Nous pouvons admettre que dans ces conditions la valeur crête des irrégularités est notablement inférieure au micron. L'erreur quadratique moyenne peut donc être estimée à 0,3 microns.

La Fig.AIV-2 présente des pertes dues à la tolérance de surface en fonction de longueur d'onde λ avec ε comme paramètre.



-Fig.AIV-2 Perte due à la tolérance de surface du réflecteur

Nous pouvons estimer que ces pertes seront négligeables dans notre application.

Perte liée aux renvois hors d'axe

Supposant une onde fondamentale Gaussienne incidente (d'angle θ) de rayon de ceinture ω_m sur un miroir de la distance focale f, les pertes dues à la distortion L_d et à la polarisation croisée Lc sont fixées par [MURP87]:

$$L_d=u^2 \quad \text{et} \quad L_c=2u^2$$

$$\text{où} \quad u = \omega_m \tan\theta/(2f\sqrt{2}) \qquad \text{(IV-5)}$$

Dans notre expérience toutes les situations hors d'axe correspondent à $\theta=45°$. Pour que ces pertes soient négligeables, c'est-à-dire: $u<0,1$, on trouve:

$$\omega_m < 0,28\ f$$

Notons par ailleurs que pour s'affranchir des pertes par diffraction la condition $\omega_m < D/4$ doit être respectée. Réunissant les deux conditions, il vient:

$$f > 0,9D \qquad \text{(IV-6)}$$

Cette condition a été satisfaite dans notre expérience, les pertes dues aux déviations l'angle resteront en théorie négligeables.

AIV.1.2. Réalisation de surfaces de révolution

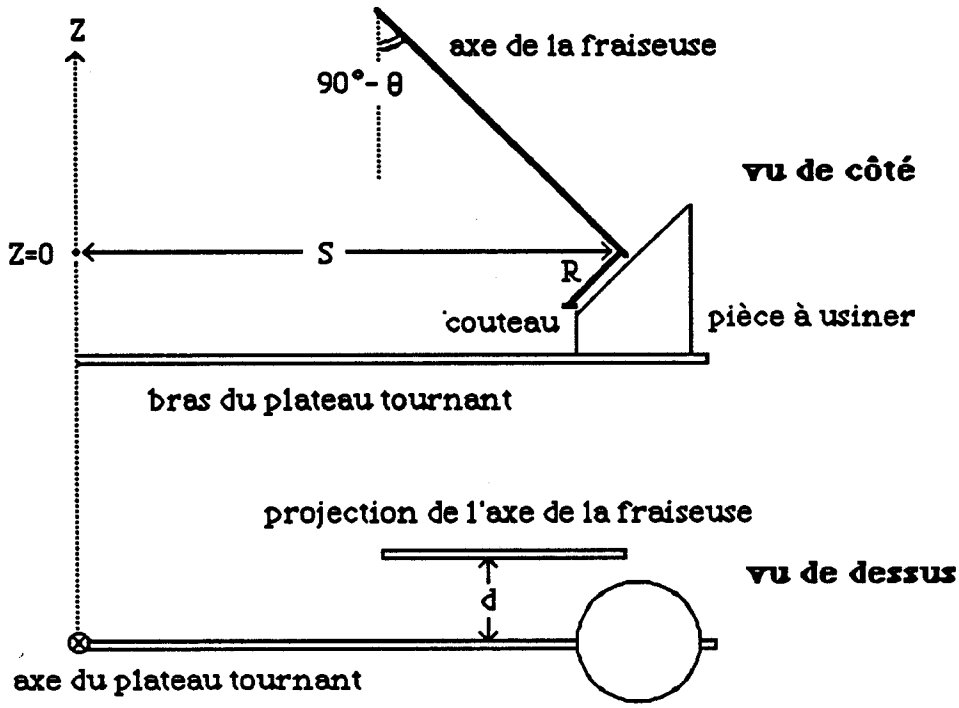
L'optimisation des lignes optiques était l'un des objectifs principaux de notre étude. Les quelques remarques effectuées précédemment nous ont orientés vers une technique utilisant largement les éléments focalisants en réflexion. Le grand nombre des composants nécessaires aux optimisations, le coût des réalisations commerciales et les délais d'approvisionnement nous ont conduits à rechercher une technique de fabrication au laboratoire.

Une méthode simple pour produire des miroirs sphériques, elliptiques ou paraboliques hors d'axe a été présentée par ERICKSON [ERIC79]. Elle n'exige qu'une fraiseuse conventionnelle équipée d'un

plateau tournant. Cette méthode donne une précision suffisante pour la réalisation de composants infrarouge lointain

Nous allons décrire ici cette méthode en corrigeant quelques imperfections ou omissions relevées dans le travail original.

Les dispositions respectives de la pièce à usiner et de l'outil de coupe sont représentées à la Fig.AIV-3.



-Fig.AIV-3 Montage pour la réalisation de la surface de révolution

L'axe vertical de plateau tournant est défini comme axe Z, R est rayon de l'outil coupant considéré comme ponctuel.

La tête de la fraiseuse est inclinée, par rapport à l'axe vertical, d'un angle 90°-θ.

S est la distance entre l'axe du plateau tournant et le couteau, mesurée dans le plan Z=0.

La distance entre l'axe du plateau tournant et la projection de l'axe de fraiseuse dans le plan horizontal se note d.

L'équation de la surface révolution en fonction des paramètres précédents s'écrit:

$$r^2(Z) = (Z \tan\theta + S)^2 + \{ [R^2 - (Z/\cos\theta)^2]^{1/2} \pm d \}^2 \qquad \text{(IV-1-1)}$$

On peut constater qu'il y a indétermination sur d qui peut être positif ou négatif. (Il existe 2 positions d'intersection entre le couteau et la pièce).

L'équation (IV-1-1) peut être développée en puissance de Z autour de Z=0, position du centre de la pièce à usiner:

$$r^2(Z) = [S^2 + (R-d)^2] + (2S\tan\theta)\, Z + \{[d/(R\cos^2\theta)]-1\}\, Z^2 + [d/(4R^3\cos^4\theta)]\, Z^4 + [d/(8R^5\cos^6\theta)]\, Z^6 + o(Z^8) \qquad \text{(IV-1-2)}$$

Comparant la forme obtenue à l'équation focale des coniques:

$$r^2(Z) = e^2h^2 + 2e^2h\, Z + (e^2-1)\, Z^2 \qquad \text{(IV-1-3)}$$

Où l'on se souviendra que:

e=1 pour un parabole
e>1 pour une ellipse
e<1 pour une hyperbole

et où h fixe la position de la (ou des) directrices.

Il apparait que seule la solution d positif correspond à l'équation d'une conique.

En identifiant l'équation (IV-1-2), exprimée en paramètres mécaniques R, S, θ, et d, et l'équation (IV-1-3) en paramètres mathématiques e et h, il vient:

$$e^2 = d/(R\cos^2\theta) \qquad \text{(IV-1-4)}$$

$$h = S\tan\theta/e^2 \qquad \text{(IV-1-5)}$$

$$e^2h^2 = S^2 + (R-d)^2 \qquad \text{(IV-1-6)}$$

Lorsque ces trois relations sont vérifiées, l'equation (IV-1-2) réduite aux trois premiers termes du développement devient l'équation exacte d'une conique. Ces trois relations fournissent un jeu de trois équations utilisables pour déterminer trois des quatre inconnues du problème.

La 4ème relation nécessaire peut être trouvée en remarquant que par (IV-1-2), (IV-1-4), (IV-1-5), (IV-1-6), on a établi l'équation

générale de la conique recherchée mais pas fixé la position de la portion de surface qui sera taillée par le dispositif.

Dès lors quatre relations sont disponibles pour déterminer les quatre paramètres du problème qui possède une solution exacte. La procédure d'optimisation par approches successives proposée dans le travail original d'ERICKSSON est en conséquence inutile.

Une remarque importante se déduit de l'analyse précédente. Dans son approche par approximations successives, ERICKSSON intégrait le 4ème terme du développement (IV-1-2) dans le but de minimiser la fonction d'erreur. Suite à notre analyse il apparait que cette fonction d'erreur, résultant de la contribution des termes d'ordre supérieur, n'est pas minimisable, et prend une valeur fixée exclusivement par le principe de la méthode.

les formes suivantes établissent la valeur des paramètres utiles pour les trois types de miroirs:

(1) parabole: $e=1$, $h=f_p(1+\cos\varphi)$ (IV-1-7)
où f_p: la distance focale physique, φ: l'angle hors d'axe

(2) ellipse($e<1$): $e=c/a$, $h=(a^2-c^2)/c$
où $2c=(f_1^2 + f_2^2 - 2f_1f_2\cos\varphi)^{1/2}$, $2a=f_1+f_2$ (IV-1-8)

(3) hyperbole($e>1$): $e=c/a$, $h=(c^2-a^2)/c$
où $2c=(f_1^2 + f_2^2 - 2f_1f_2\cos\varphi)^{1/2}$, $2a=|f_1-f_2|$ (IV-1-9)

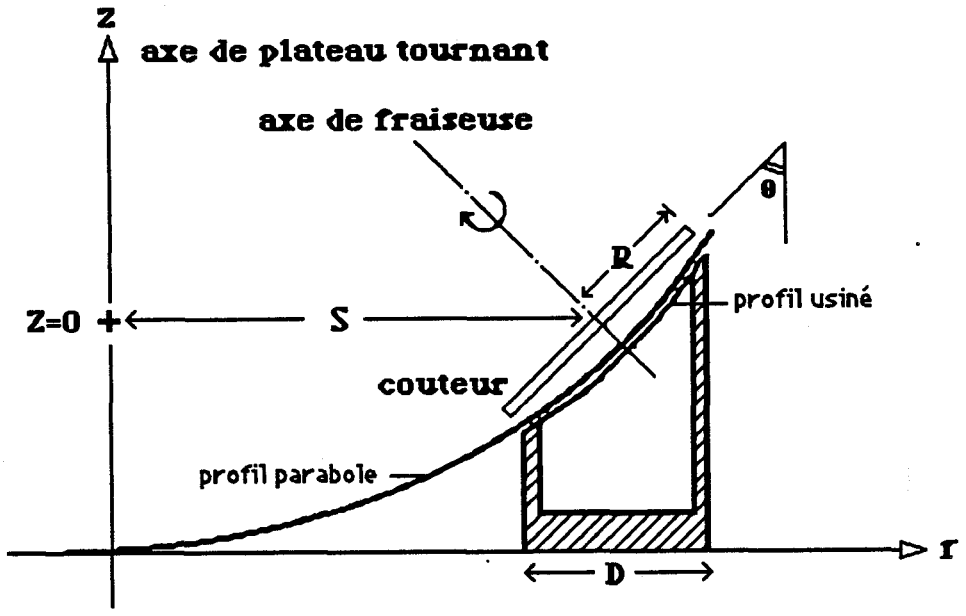
AIV.1.3. Réalisation des miroirs paraboliques 90° hors d'axe

La méthode a été utilisée pour réaliser une série de miroirs paraboliques hors d'axe de focales efficaces situées entre 50 mm et 900 mm.

Le montage comprend également deux miroirs elliptiques de grande section. Ceux ci ont été réalisés à l'aide de machines numériques. L'examen des fonctions d'erreur nous révèlera en effet qu'au delà d'un diamètre de l'ordre de 20 mm pour les surfaces de révolution la méthode d'EricKsson devient d'une précision insuffisante.

Nous représentons schématiquement ici un miroir parabolique 90° hors d'axe à usiner à la Fig.AIV-4.

La pièce à usiner est fixée sur le plateau. La surface de révolution est usinée par rotation du plateau tournant. Après un polissage manuel la surface possède une qualité suffisante pour un controle en lumière visible.



-Fig.AIV-4 Schéma de réalisation du miroir parabolique

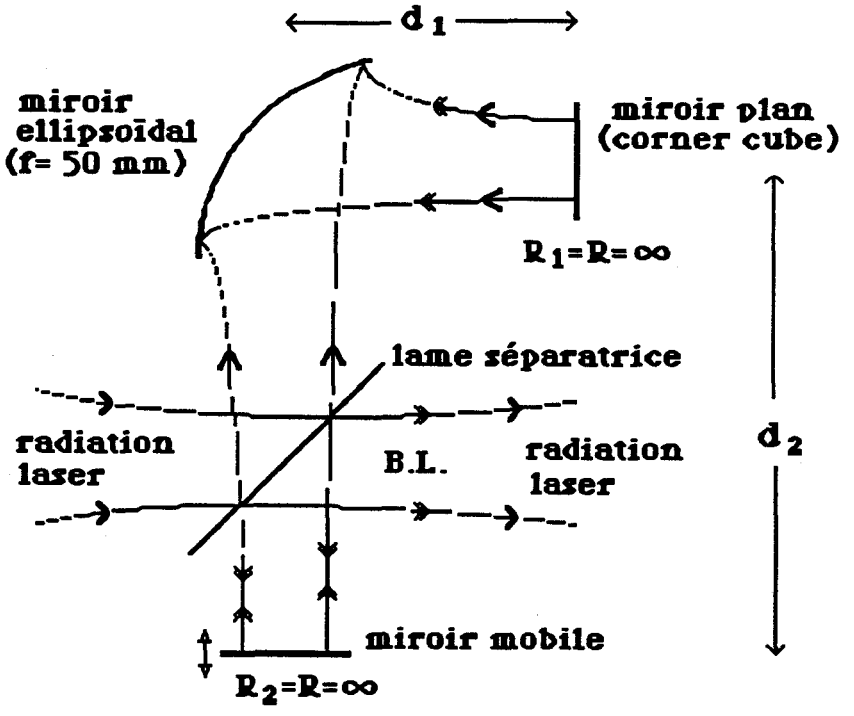
On remarque bien que la distance entre l'axe de plateau tournant et le plan de couteau S est égale approximativement à la distance focale efficace f_p, le rayon du plateau, sur lequel le miroir est fixé, limite donc la distance focale du miroir demandé à $f_p<350$ mm. Nous avons prolongé un bras pour la réalisation de miroirs de distances focales: $f_p>350$ mm. Nous avons ainsi fabriqué une série de miroirs paraboliques 90° hors d'axe de diverses distances focales:

f_p(mm)= 50, 100, 200, 280, 350, 500, 700, et 900

avec une précision: $\Delta f/f < 5\%$, et $\varphi \approx 90°$ contrôlés avec lumière du soleil et un laser He-Ne.

AIV-2-Séparateur à division d'amplitude de type résonateur

Dans le spectromètre à bandes latérales laser à détection hétérodyne, le laser joue aussi le rôle d'oscillateur local. On doit donc coupler le rayonnement du laser simultanément à la diode Schottky du générateur des bandes latérales, et à la diode Schottky du récepteur hétérodyne. Nous avons développé un dispositif séparateur à division d'amplitude de type quasi-résonateur pour remplir cette fonction. Ce dispositif, schématisé à la Fig.AIV-5, est constitué d'une lame séparatrice en mylar et d'un miroir métallique mobile.

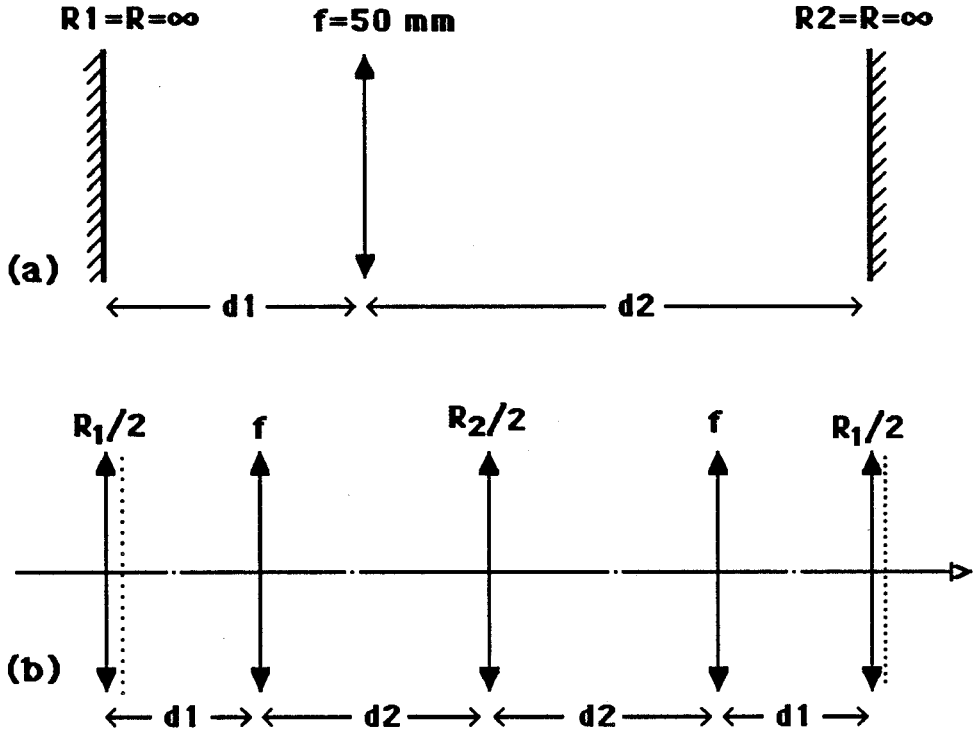


-Fig.AIV-5 Séparateur de type quasi-résonateur

Le rayonnement du laser IRL incident est réfléchi par la lame séparatrice vers un miroir ellipsoïdal puis focalisé sur l'antenne de la diode. Les bandes latérales sont réémises par l'antenne alors qu'une partie de rayonnement IRL incident est réfléchi par le coin de cube. Pour toute la partie optique située en aval de la diode, le point d'émission des bandes latérales et le point d'émission du faisceau laser peuvent être considérer comme coincidents. Les dimensions du système

autorisent à considérer le point unique d'émission comme situé sur le réflecteur. Le raisonnement peut dès lors être considérablement simplifié en assimilant le réflecteur coin de cube à un miroir plan.

Le schéma équivalent au système est représenté à la Fig.AIV-6(a): On constitue une cavité formée par deux miroirs plans et une lentille. (Un miroir ellipsoïdal est équivalent à une lentille mince, cf. le chapitre "Miroirs quasi-optiques").



-Fig.AIV-6 Schéma équivalent du séparateur

En optique Gaussienne, une cavité composée de deux miroirs sphériques de focale $f_1(=R_1/2)$ et $f_2(=R_2/2)$ est équivalente à un système composé d'une séquence périodique de lentilles [KOGE66]. Notre dispositif est donc décrit exactement par la Fig.AIV-6(b). La matrice ABCD correspondante à une période s'écrit (nota le rayon de courbure du miroir plan correspond à $R \rightarrow \infty$):

$$\begin{vmatrix} A & B \\ C & D \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ -2/R & 1 \end{vmatrix} * \begin{vmatrix} 1 & d_1 \\ 0 & 1 \end{vmatrix} * \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ -1/f & 1 \end{vmatrix} * \begin{vmatrix} 1 & d_2 \\ 0 & 1 \end{vmatrix}$$

$$* \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ -2/R & 1 \end{vmatrix} * \begin{vmatrix} 1 & d_2 \\ 0 & 1 \end{vmatrix} * \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ -1/f & 1 \end{vmatrix} * \begin{vmatrix} 1 & d_1 \\ 0 & 1 \end{vmatrix}$$

$$= \begin{vmatrix} 1-2d_2/f+2d_1(d_2/f-1)/f & 2d-4d_1d_2/f-2d_1^2(1-d_2/f)f \\ 2(d_2/f-1)/f & 1-2d/f+2d_1d_2/f^2 \end{vmatrix}$$

(IV-2-1)

On trouve facilement (pour $-1<[(A+D)/2]<1$) que la condition de stabilité de cette cavité est:

$$d_1 > f \quad \text{et} \quad d_2 > f \qquad \text{(IV-2-2)}$$

si $d_1=d_2$: $d\ (= d_1 + d_2) < 4f$

La fréquence de résonance de la cavité est telle que:

$$\nu_0 = c(m+g)/2d \qquad \text{(IV-2-3)}$$

où c: la vitesse de la lumière
m: un entier
g: le paramètre géométrique caratéristique du résonateur ([KOGE66])
d: la distance entre les deux miroirs plans

En ajustant la distance d de sorte à satisfaire la relation:

$$d = c(m+g)/2\nu_{0L} = c(n+g)/2\nu_{0BL} \qquad \text{(IV-2-4)}$$

On peut simultanément optimiser le couplage du laser à la diode émettrice d'une part, le couplage du laser et des bandes latérales à la diode détectrice d'autre part.

Ce système a été utilisé avec succès dans toutes les expériences de spectroscopie présentées dans ce mémoire.

AIV-3-Rotateur de polarisation

L'utilisation de diodes Schottky montées en structure coin de cube impose l'utilisation d'un rayonnement polarisé avec la direction du champ électrique dans la direction de l'antenne.

Le rayonnement émis par le laser moléculaire peut être polarisé ou parallèlement ou perpendiculairement à la polarisation du rayonnement de pompe, selon les règles de sélection énoncées par [CHAN74].

L'optique du spectromètre étant fixe il convient donc d'opérer une rotation de polarisation de 90° pour certaines émissions du laser moléculaire.

Il est en conséquence possible de choisir entre deux possibilités:

-Opérer une rotation de 90° sur la polarisation du rayonnement de pompe.

-Opérer une rotation de 90° sur la polarisation de l'émission du laser moléculaire.

L'inconvénient de la rotation de polarisation de la radiation de pompe est l'obligation de modifier simultanément l'orientation de la fenêtre de Brewster à travers laquelle le rayonnement de pompe est transmis au laser IRL.

L'inconvénient de la rotation de polarisation du rayonnement IRL est de rajouter une longueur de chemin optique dans une ligne d'ajustement critique.

Nous avons choisi cette dernière méthode essentiellement pour minimiser le nombre de composants dans la voie de pompage où les puissances sont fortes et la rétroréflexion lourde de conséquences sur la stabilité.

Le système utilisé est du type rotateur de polarisation à trois miroirs et représenté à la Fig AIV-7.

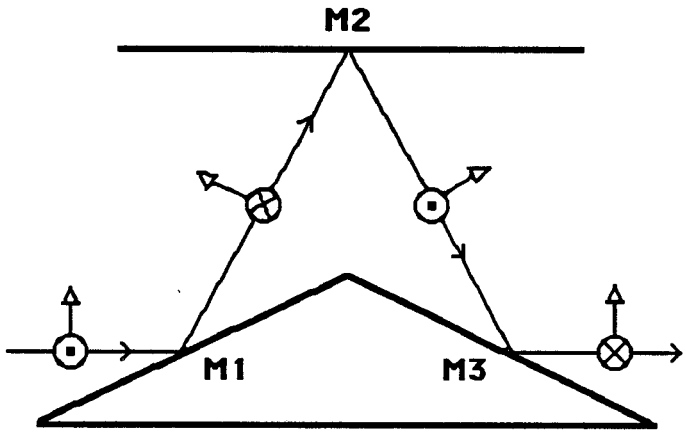
On trouve dans la bibliographie plusieurs méthodes pour expliquer le fonctionnement de ce dispositif. Nous en proposerons une très simple.

L'examen de la symétrie du système nous montre que celui-ci est l'équivalent rigoureux du réflecteur coin de cube.

Un réflecteur coin de cube possède la propriété de réfléchir le rayonnement avec une polarisation de direction symétrique à celle du rayonnement d'entrée par rapport à l'arête du cube.

En conséquence un rayonnement présenté à l'entrée du dispositif avec un vecteur polarisation à 45° par rapport à l'arête du coin de cube émerge avec une direction de polarisation perpendiculaire.

Utilisé en routine dans notre montage ce système présente une perte d'insertion négligeable. De par ses dimensions réduites, il n'introduit qu'un allongement de chemin optique sans conséquences.



-Fig.AIV-7 Dispositif à trois miroirs

A - V

Conception de la ligne optique

La partie précédente nous a permis de fixer des méthodes permettant de réaliser les fonctions essentielles. Nous pouvons maintenant aborder l'analyse de la ligne optique globale du montage, basée sur l'optique Gaussienne.

Le rayonnement laser est un faisceau Gaussien (cf. Fig.I-12). Pour un réglage optimal de la distance entre l'antenne et l'arête du coin de cube, les bandes latérales sont également émises selon une distribution Gaussienne. La conception du système est donc basée sur l'optique Gaussienne. Nous rappellerons brièvement les principes bien connus de la propagation des faisceaux Gaussiens, principalement pour fixer nos notations.

AV-1-Rappel d'optique Gaussienne

L'optique du faisceau Gaussien a été discuté par [KOGE 66]. Nous restreindrons notre présentation aux cas $f/D>0,6$ et $\lambda<2\omega_0$ (hors desquels certaines des formes utilisées perdent leur validité):

(1) La propagation du champ Gaussien $\Phi(r,z)$ en espace libre (en coordonnées cylindriques, Z étant l'axe de propagation):

$$\Phi(r, z) = \Phi_0[\omega_0/\omega(z)]\exp[-r^2/\omega^2(z)]\exp[-j(kZ-\gamma)]\exp[-j\pi r^2/\lambda R(z)] \qquad (V-1)$$

où: ω_0: le rayon de ceinture à 1/e de l'amplitude du champ

$\omega(z)=\omega_0[1+(Z/Z_C)^2]^{1/2}$: le rayon du faisceau à la distance Z de ω_0

$R(z)=Z[1+(Z_C/Z)^2]$: le rayon de courbure du front d'onde

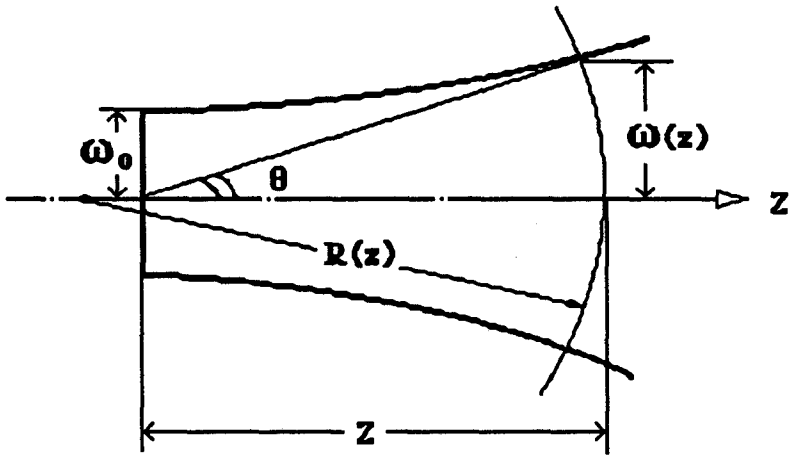
$\gamma=\arctan(Z/Z_C)$: le déphasage entre le faisceau Gaussien et l'onde plane idéale

$Z_C=\pi\omega_0^2/\lambda$: la distance confocale

et $k=2\pi/\lambda$

(2) <u>L'angle d'asymptotes du contour de faisceau</u> (en forme d'hyperbole) est défini par (Fig.AV-1):

$$\theta_{\omega 0}=\lambda/\pi\omega_0 \qquad \text{(V-2)}$$



-Fig.AV-1 Contour du faisceau Gaussien

(3) <u>Transformation du faisceau Gaussien en espace libre</u>

Le problème de la transformation du faisceau Gaussien par une lentille mince en espace libre est facilement traité à l'aide de la loi ABCD.

d_1, f et ω_{01} étant connus, les d_2 et ω_{02} transformés par une lentille sont tels que (Fig AV-2):

$$d_2 = f\{1+ (d_1/f-1)/[(d_1/f-1)^2 + (\pi\omega_{01}^2/\lambda f)^2]\}$$

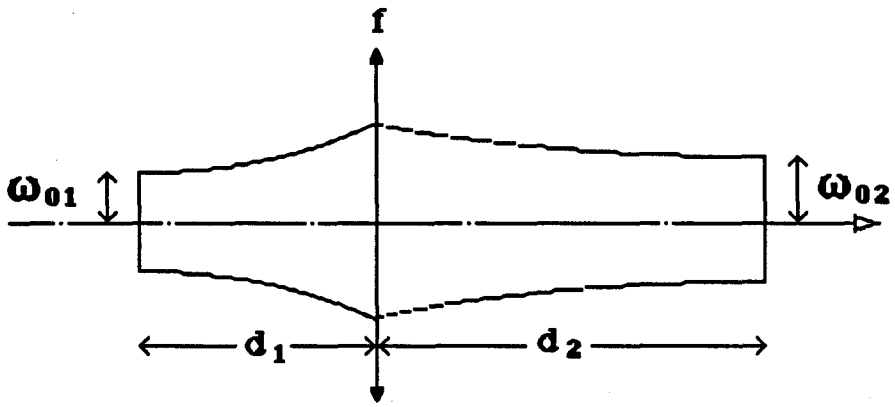
$$\omega_{02} = \omega_{01}[(d_1/f-1)^2 + (\pi\omega_{01}^2/\lambda f)^2]^{-1/2} \qquad \text{(V-3)}$$

<u>Cas particulier:</u>

i) Si le rayon de ceinture ω_{01} est placé au foyer de la lentille: (d_1=f), on a donc

$$d_2=f \quad \text{et} \quad \omega_{02}=\lambda f/\pi\omega_{01} \qquad \text{(V-4)}$$

La position du rayon de ceinture d_2 est indépendante de la fréquence. Par contre la taille du rayon de ceinture ω_{02} en dépend.



-Fig.AV-2 Transformation du faisceau Gaussien

ii) Si deux lentilles sont séparées de la somme de leurs distances focales et que le rayon de ceinture du faisceau incident est siué au foyer de l'une d'elles ($d_1=f_1$), un <u>télescope indépendant de la fréquence</u> est constitué (Fig.AV-3):

$$\omega_{02}/\omega_{01}=f_2/f_1 \quad \text{et} \quad d_2=f_2 \qquad \text{(V-5)}$$

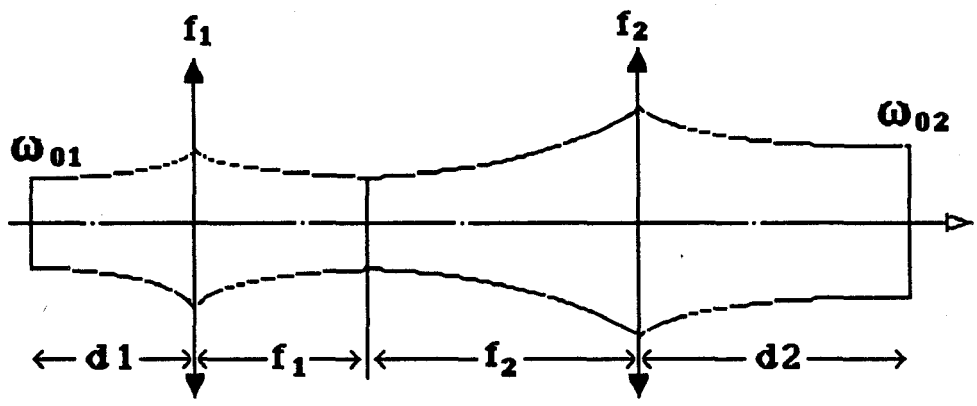
Cette propriété a été largement utilisée dans notre système en vue de rendre les lignes optiques achromatiques, donc large bande.

iii) Si l'on désire adapter un rayon de ceinture ω_{01} à un autre ω_{02} avec une lentille de focale f, les distances d_1 et d_2 sont déterminées par:

$$d_1=f\pm(\omega_{01}/\omega_{02})(f^2-f_c^2)^{1/2} \qquad \text{(V-6)}$$

$$d_2=f\pm(\omega_{02}/\omega_{01})(f^2-f_c^2)^{1/2} \qquad \text{(V-7)}$$

où $f_c=\pi\omega_{01}\omega_{02}/\lambda$ sous la condition: $f > f_c$. (V-8)



-Fig.AV-3 Télescope pour faisceau Gaussien

AV-2-Principes de conception du système quasi-optique

AV.2.1. Occultation du faisceau

Pour assurer la propagation d'un mode fondamental Gaussien avec des pertes négligeables dues à l'occultation du faisceau par l'effet d'ouverture finie, le diamètre de ce faisceau 2ω projeté sur l'élément optique doit vis à vis du diamètre D de l'ouverture de l'élément respecter au minimum la condition [GOLD82b]:

$$\omega < D/4 \qquad \text{(V-9)}$$

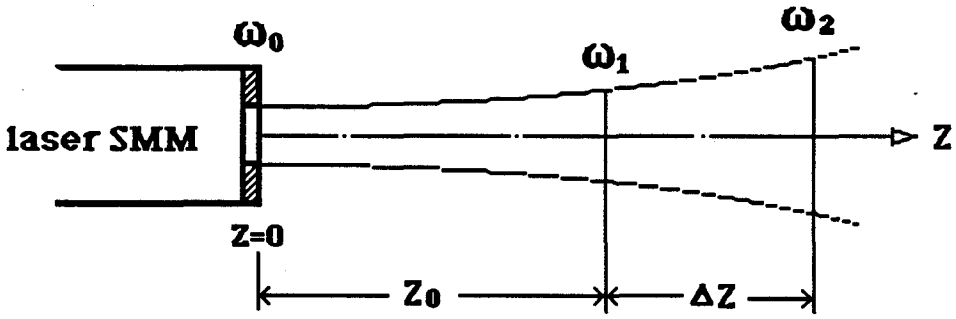
AV.2.2. Détermination du rayon de ceinture du faisceau laser

La taille du faisceau émis par le laser IRL et la localisation du point virtuel d'émission doivent être connues pour procéder au couplage optimal dans le spectromètre. Ces quantités ont été déterminées expérimentalement par une méthode schématisée à la Fig.AV-4.

En plaçant un détecteur successivement aux abscisses $Z=Z_0$ et $Z=Z_0+\Delta Z$, on peut mesurer les rayons ω_1, ω_2 du faisceau Gaussien. Connaissant ω_1, ω_2 et ΔZ, on peut déterminer le rayon de ceinture du faisceau ω_0 et la localisation (Z=0) correspondante:

$$\omega_0^2 = \{[(\omega_1^2 + \omega_2^2)/2]+\sqrt{[(\omega_1\omega_2)^2 - (\lambda\Delta Z/\pi)^2]}\} \div \{2[1+ (\pi/2\lambda\Delta Z)^2(\omega_2^2 - \omega_1^2)^2]\} \qquad \text{(V-10)}$$

$$Z_0 = [(\omega_2^2 - \omega_1^2)/2\Delta Z(\lambda/\pi\omega_0)^2] - \Delta Z/2 \qquad \text{(V-11)}$$



-Fig.AV-4 Mesure du rayon de ceinture du faisceau laser

De façon évidente, si l'on connait la localisation du rayon de ceinture: Z=0, il suffit de mesurer $\omega(z)$, et ω_0 s'en déduit:

$$\omega_0^2 = 0{,}5\omega(z)^2\{1\pm[1-(2\lambda Z/\pi\omega(z)^2)^2]^{1/2}\} \qquad \text{(V-12)}$$

AV.2.3. Couplage du rayonnement laser au duplexeur

Le spectrométre devant opérer sur une gamme de fréquence étendue les lignes optiques doivent être rendues aussi achromatiques que possible. Les configurations dites "télescope" constituent une solution à cette contrainte.

Par un simple raisonnement de symétrie et compte tenu de la divergence naturelle rapide des faisceaux IRL, il apparait que la meilleure recomposition de faisceaux sur les diélectriques, donc le meilleur fonctionnement du duplexeur sont obtenus losque le rayon de ceinture se situe au milieu du chemin optique (cf. "Duplexeur"). Pour des raisons de diffraction, la taille du faisceau doit par ailleurs satisfaire la condition [GOLD82b]:

$$\omega_0 \geq (5\lambda\Delta/2\pi)^{1/2} \qquad \text{(V-13)}$$

où $\Delta=(2k+1)\lambda_{IF}/2$: est la différence de marche

-Pour avoir un duplexeur équivalent à un résonateur confocal, ω_0 doit être tel que:

$$\omega_0^2=L\lambda/\pi \qquad \text{(V-14)}$$

où L est la distance entre le milieu du chemin optique et les points d'entrée ou de sortie du duplexeur.

Selon la condition (V-13), on a:

$$L \geq 2.5\Delta \qquad \text{(V-15)}$$

-Pour limiter les pertes par diffraction, ainsi que déjà mentionné, les rayons du faisceau aux ports d'entrée (ω_e) et de sortie (ω_s) du duplexeur doivent être tels que:

$$\omega_e=\omega_s=D/4 \qquad \text{(V-16)}$$

où D est l'ouverture efficace de la voie.

nota: $\omega_e=\omega_s=\omega_0[1+(\lambda L/\pi\omega_0^2)^2]^{1/2}$

Si un résonateur confocal est constitué, ω_e, ω_s et ω_0 sont limités par:

$$\omega_e=\omega_s=\omega_0\sqrt{2}=D/4 \qquad \text{(V-17)}$$

et on doit adapter L et D pour satisfaire les conditions (V-13), (V-14) et (V-15).

Dans le cas d'un duplexeur à différence de marche nulle, de type Martin-Puplett par exemple, cette adaptation est aisée. Dans les autres cas, de type Mach-Zehnder ou similaire, la différence de marche minimale est non nulle, l'adaptation théorique exacte devient très délicate.

AV.2.4. Couplage du rayonnement IRL au mélangeur

Le couplage du rayonnement IRL incident sur l'élément actif à diode Schottky est assuré par une antenne longue filaire placée dans

une monture quasi-optique constituée d'un trièdre réflecteur. Le gain est de 12 dB par rapport à un dispositif à antenne unique sans réflecteur.

Ce type de mélangeur, dit mélangeur à structure ouverte en coin de cube, est schématisé à la Fig.AV-5.

d est la distance séparant l'antenne de l'arête du dièdre et L la longueur de l'antenne. Des descriptions détaillées ont fait l'objet d'une partie des thèses de G. P. PIAU [PIAU86] et F. X. BROWN [BROW88].

La théorie des antennes montre que le couplage du rayonnement IRL à l'antenne du mélangeur est optimal lorsque l'angle θ entre l'antenne et la direction du faisceau incident est tel que $\theta=\theta_m$, où θ_m repère la position du premier lobe d'antenne [MATA70]:

$$\theta_m = \arccos(1-0{,}371\lambda/L) \qquad \text{(V-18)}$$

Le rayonnement doit être polarisé parallèlement au plan de symétrie du dièdre.

Notons que la largeur du premier lobe d'antenne à -3 dB ($\Delta\theta_m$) est de l'ordre de $0{,}8\theta_m$.

Dans notre expérience le faisceau IRL incident est focalisé sur l'antenne du mélangeur, dans la direction du lobe principal, par un miroir ellipsoïdal hors d'axe. Selon les lois de l'optique Gaussienne l'angle de focalisation sera (Fig.AV-5):

$$\theta = 2\lambda/\pi\omega_{0d} \qquad \text{(V-19)}$$

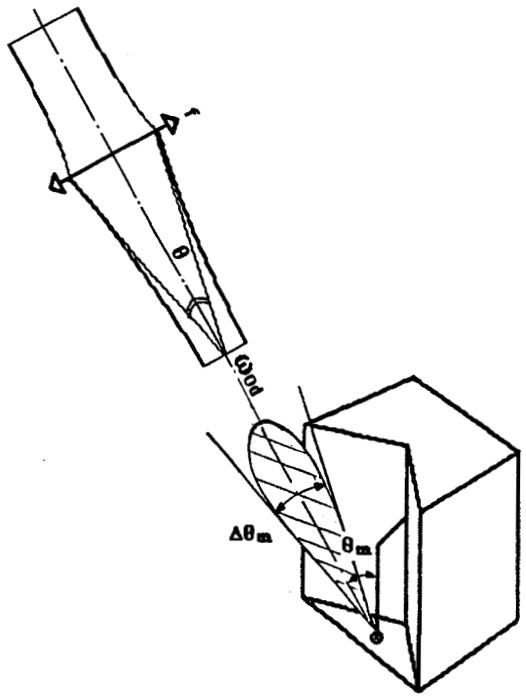
où ω_{0d} est le rayon de ceinture du faisceau focalisé sur l'antenne.

Il est évident qu'il faut vérifier:

$$\theta \leq \Delta\theta_m \qquad \text{(V-20)}$$

La taille du faisceau incident doit donc être adaptée à l'antenne, en fonction de la longueur d'onde, de sorte que:

$$\omega_{0d} \geq 2\lambda/[0{,}8\pi\arccos(1-0{,}371\lambda/L)] \qquad \text{(V-21)}$$



-Fig.AV-5 Schéma de focalisation du faisceau sur l'antenne de la diode Schottky en corner cube

Le tableau IV montre des mesures de la tension détectée par le mélangeur FARRAN pour $\Delta\theta_m \approx 24°$, λ=400 μm et différentes valeurs de ω_{0d}:

Tableau IV

test d'efficacité de couplage du faisceau au mélangeur coin de cube

ω_{0d} (mm)	θ (°)	V (mv)
0.53	29.7	400
0.66	23.9	800

La taille du faisceau IRL accordable réémis par l'antenne de la diode Schottky peut être estimé de façon similaire:

$$\omega_{0BL}=2\lambda/[0,8\pi\arccos(1-0,371\lambda/L)] \qquad (V\text{-}22)$$

AV.2.5. Couplage de la radiation IRL à la cellule

La cellule d'absorption est un tube de 3 m de longueur (L) et 34 mm de diamètre (2a).

On peut le traiter comme un guide d'onde diélectrique circulaire. La transmission de la radiation IRL couplée par ce guide d'onde est optimale lorsque le rayon de ceinture ω_0 du faisceau IRL à l'entrée de tube satisfait la relation [BELL89]:

$$\omega_0=(0,04\ln q+0,806)a \qquad (V\text{-}23)$$

Pour un tube de quartz (n=2,1), q est tel que:

$$q=[(n^2+1)/\sqrt{(n^2-1)}](L\lambda^2/4\pi^2a^3) \approx 0,07L\lambda^2/a^3$$

Pour un tube de verre (n=2,5): $q \approx 0,08L\lambda^2/a^3$

La transmission de tube s'écrit:

$$T = [1-\exp(-2a^2/\omega_0^2)] + \{1+q/(\omega_0^2/2a^2)[1-\exp(-a^2/\omega_0^2)]^2\} \qquad (V\text{-}24)$$

La Fig.AV-6 montre la transmission calculée d'un tel tube en quartz en fonction de la taille du faisceau IRL incident. On remarque que la transmission de tube est supérieure à 90% dans la gamme de fréquence comprise entre 700 GHz et 3000 GHz, lorsque le rayon de ceinture ω_0 est situé entre 5 mm et 15 mm.

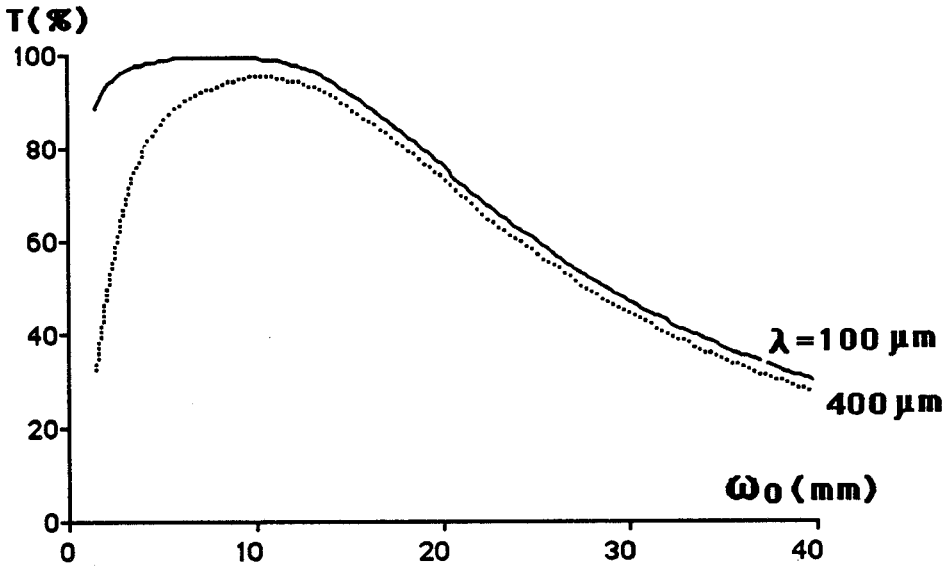
L'adaptation du rayon du faisceau à la cellule est assurée par un système de type télescope.

AV.2.6. Couplage du signal au bolomètre

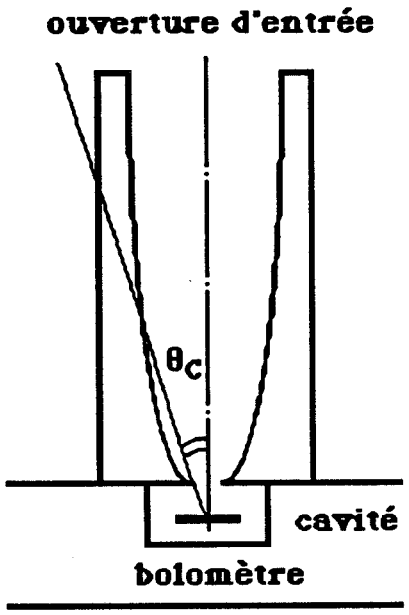
Le faisceau est focalisé dans le dispositif optique d'entrée du bolomètre, de type cône de Winston (Fig.AV-7) [HARP76]. Le paramètre d'ouverture (f/D) du cône de Winston utilisé est $F_T=2$.

Pour un couplage optimal de la puissance au détecteur, le faisceau d'entrée doit être convergent. L'angle de convergence doit respecter la condition :

$$\theta < \theta c \ (= \arcsin(1/2F_T)) \qquad \text{(V-25)}$$



-Fig.AV-6 Transmission de la cellule en fonction de ω_0



-Fig.AV-7 Cône de Winston

A-VI

Récepteur hétérodyne

AVI-1-Description générale

Le récepteur du spectromètre hétérodyne est schématisé figure AVI-1.

Le premier élément du récepteur est le détecteur SMM coin de cube à diode Schottky (FARRAN CIII). Il est optimisée à 1000 GHz et effectue le battement entre les rayonnements d'oscillateur local (F_L) et de bandes latérales ($F_L \pm nF_1$). Le signal du battement issu du détecteur, utilisé en mélangeur, est typiquement de l'ordre de -60 dBm.

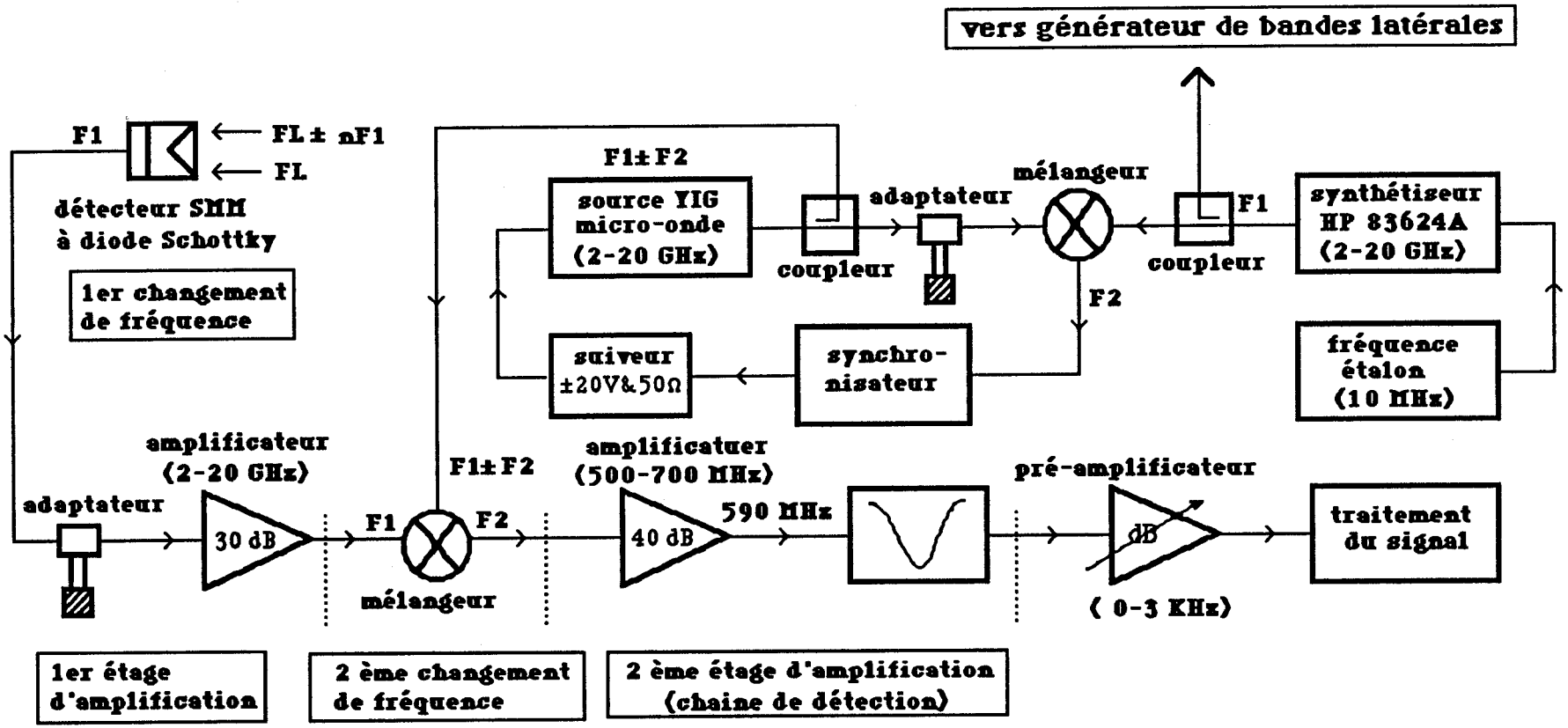
Un gain total d'amplification de 60 dB à 70 dB environ est expérimentalement nécessaire pour attaquer la diode de détection finale conformément à ses spécifications.

Le signal issu de la voie hyperfréquence du mélangeur est adapté en impédance à l'entrée du premier amplificateur. Cet étage d'adaptation est rendu indispensable par les propriétés d'impédance de diodes schottky signalées au chapitre A-III.

Trois amplificateurs différents sont nécessaires pour couvrir la bande 2-20 GHz. Ce sont des modèles bas bruit d'origine MITEQ (2-4 GHz: AFT-4233; 4-8 GHz: AFT-8433; et 8-18 GHz: AMF-7B-8018-60) Leur gain est typiquement d'une trentaine de dB. Les figures de bruit sont de l'ordre de 4 à 6 dB.

A l'issue du premier étage d'amplification un second changement de fréquence est effectué sur un mélangeur coaxial. Une source hyperfréquences à oscillateur YIG est utilisée comme oscillateur local pour ce second changement de fréquence. La fréquence intermédiaire de ce deuxième battement (F_2) est maitenue constante à 590 MHz par un dispositif d'asservissement de la phase de la source YIG sur celle du synthétiseur du générateur de bandes latérales.

Une partie de la puissance de sortie du synthétiseur de fréquence est prélevée par un coupleur 10 dB NARDA (2-18 GHz). Une partie de la puissance de la souce YIG est prélevée par un coupleur indentique. Un battement est effectué entre ces deux parties dérivées par le mélangeur ANZAC MDC-166 (2-18 GHz). Le signal de battement de fréquence (F_2) est utilisée pour asservir l'oscillateur YIG au moyen d'un



-Fig. AVI-1 schéma de récepteur du spectromètre hétérodyne

synchronisateur de phase qui maintient un décalage de fréquence constant égal à 590 MHz entre les deux sources. Cette valeur de 590 MHz correspond au 32ème harmonique d'un signal de référence fourni au synchronisateur de phase et peut donc être ajustée. Le choix 590 MHz effectué dans notre expérience correspond à la fréquence d'accord du dernier étage, à bande étroite, du récepteur.

La partie principale de la puissance émise par la souce YIG est mélangée avec le signal amplifié issu du mélangeur submillimétrique. Le mélangeur micro-onde bas bruit est un modèle AVANTEK DBX-824M (2-8 GHz) ou MITEQ MO719 (7-19 GHz).

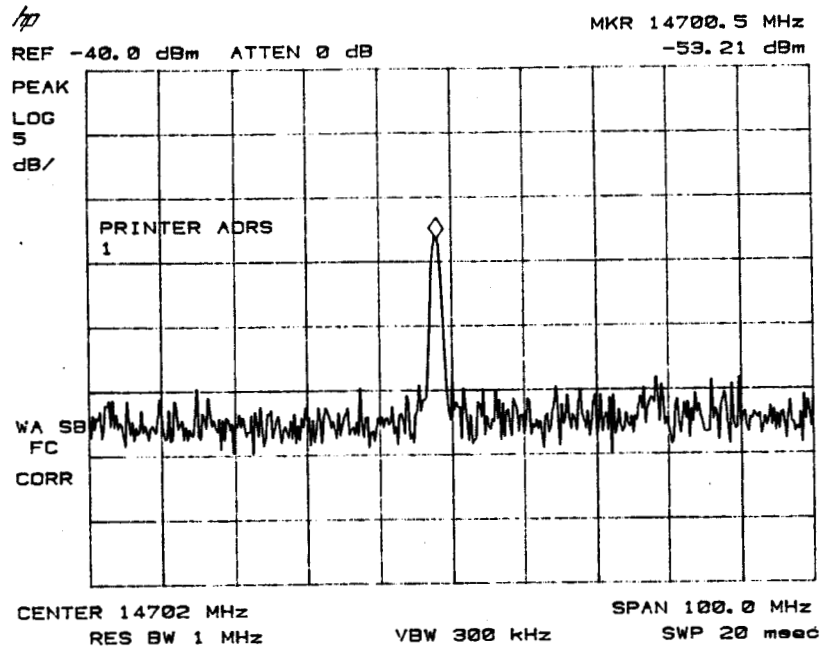
Le processus d'asservissement des sources décrit précédemment conduit à un battement résultant de fréquence fixe égale à 590 MHz contenant l'information expérimentale.

L'adaptation d'impédance est assurée par double stub coaxial (1-6 GHz: SL-10F de MICROLAB/FXR, et 4-18 GHz: 1719D de MAURY MICROWAVE) avec une perte de -0,2 dB environ.

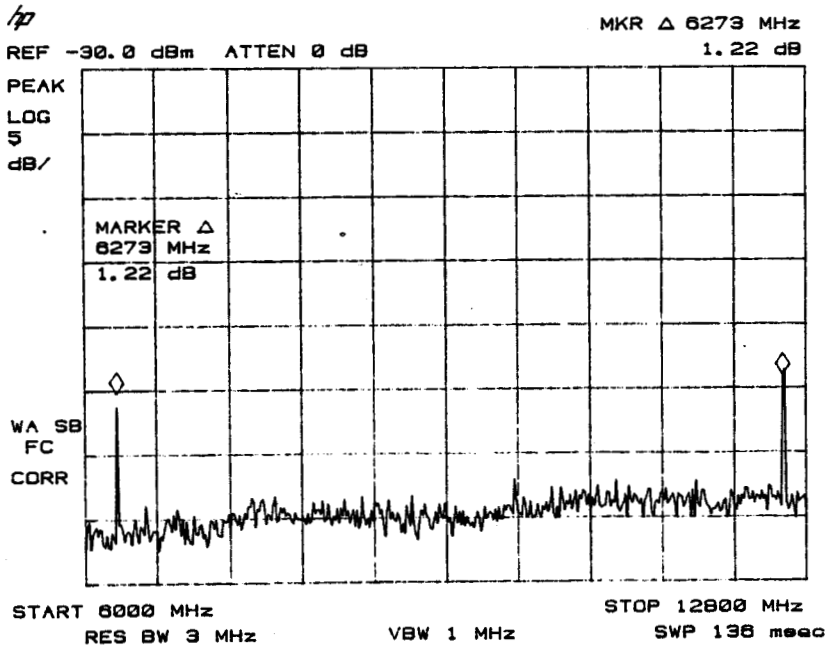
La Fig.AVI-2 montre un signal de battement à 14,7 GHz (l'harmonique 2 de la source RF à ν_{RF}=7,85 GHz) avant le second changement de fréquence.

La Fig.AVI-3 représente un signal de battement où apparaissent la bande latérale sur le fondamental (ν_{RF}=6,273 GHz) et l'harmonique 2 ($\nu_{RF(H2)}$=12,546 GHz) de la source radiofréquence.

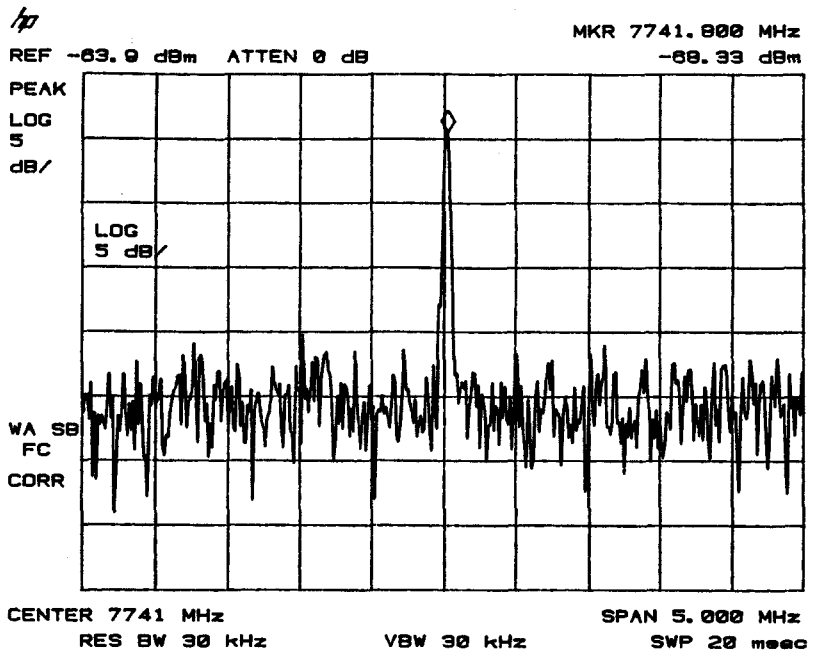
La Fig.AVI-4 présente les battements issus respectivement du premier mélange (a) et du deuxième mélange (b) (à la fréquence laser ν_L=1838 GHz).

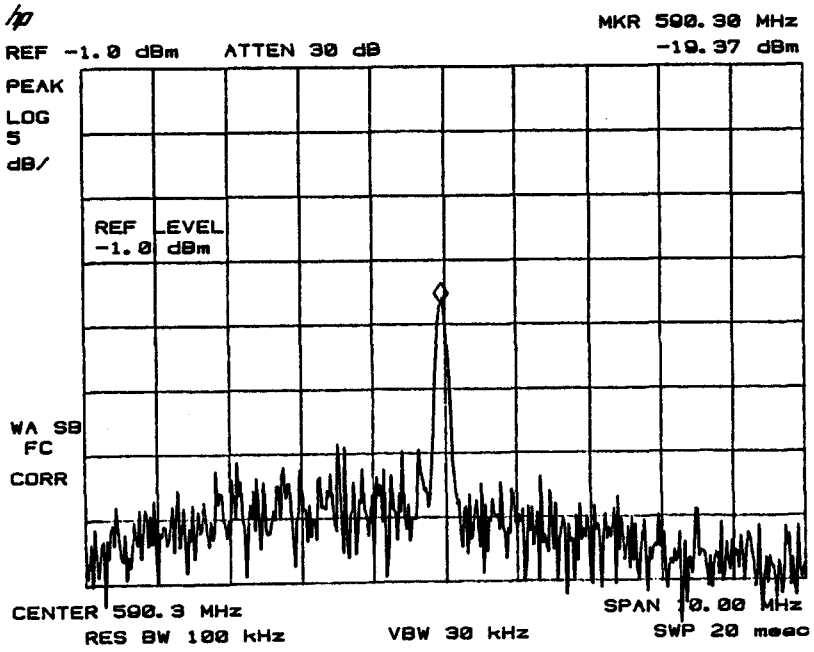


-Fig.AVI-2 Battement entre une fréquence laser de 692 GHz et une fréquence RF de 14 GHz



-Fig.AVI-3 Battements entre la fréquence laser de 692 GHz et le fondamental, l'harmonique 2 de la source micro-onde





-Fig.AVI-4 Battements issus du 1er et du 2ème mélange

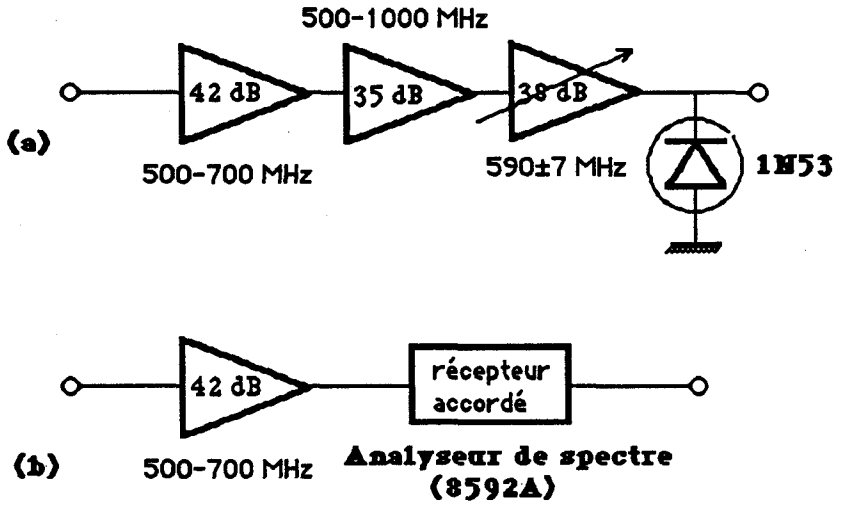
Le signal issu du second changement de fréquence est traité par une nouvelle chaine d'amplification constituée:

-d'un amplificateur (MITEQ AFS 30) de gain de 42 dB, de bande passante 500-700 MHz et dont la figure de bruit est de 1,1 dB.

-de la partie détection du récepteur pour laquelle il existe deux versions décrites à la suite:

i) La première version du détecteur (Fig.AVI-5a) est constituée d'un premier amplificateur (optionnel) MITEQ AM-3A-0510 de gain 35 dB, de bande passante 500-1000 MHz et dont la figure de bruit est de 3 dB suivi d'un autre amplificateur à gain variable de 0 à 38 dB de bande passante 7 MHz centrée sur 590 MHz et dont la figure de bruit est de 7,5 dB.

A l'issue de cette chaine d'amplification le signal est détecté sur une diode bas bruit de type 1N53. Le gain variable de la chaine est utilisé pour amener le signal détecté au point de fonctionnement optimal de la diode correspondant à une tension continue aux bornes de l'ordre du volt.



-Fig.AVI-5 Deux types d'étage de détection

ii) Dans les expériences les plus récentes la détection a été traitée directement avec un analyseur de spectre HEWLET-PACKARD 8592A (Fig.AVI-5b) dans la fonction "zéro span" pour laquelle l'instrument se comporte comme un récepteur à fréquence fixe. L'intérêt essentiel de cette technique réside dans la possibilité d'ajuster en continu:

-la bande passante de prédétection.

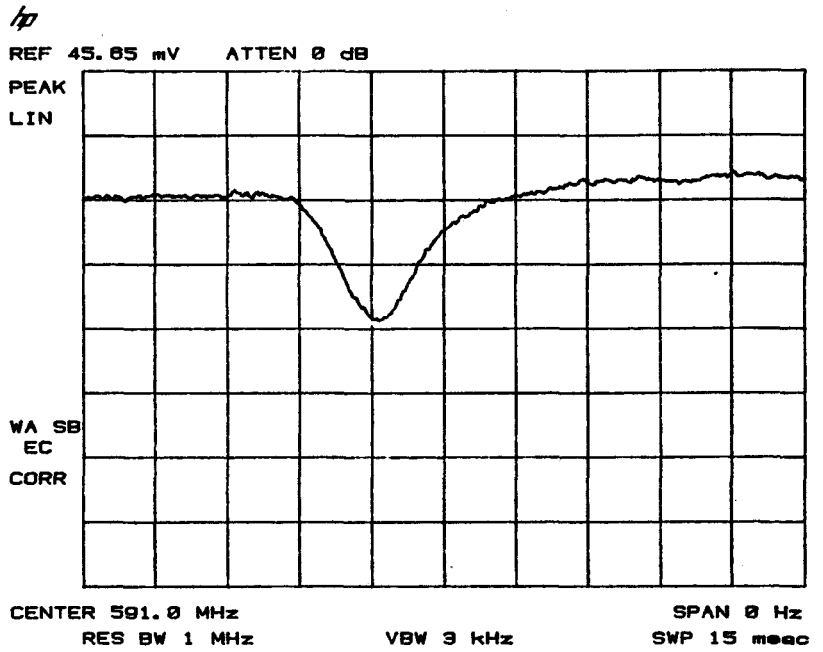
-la bande passante de détection ou bande vidéo.

Le bruit de récepteur peut ainsi être optimisé de façon très large. Un autre avantage est qu'un instrument unique est utilisé pour les réglages et la mesure.

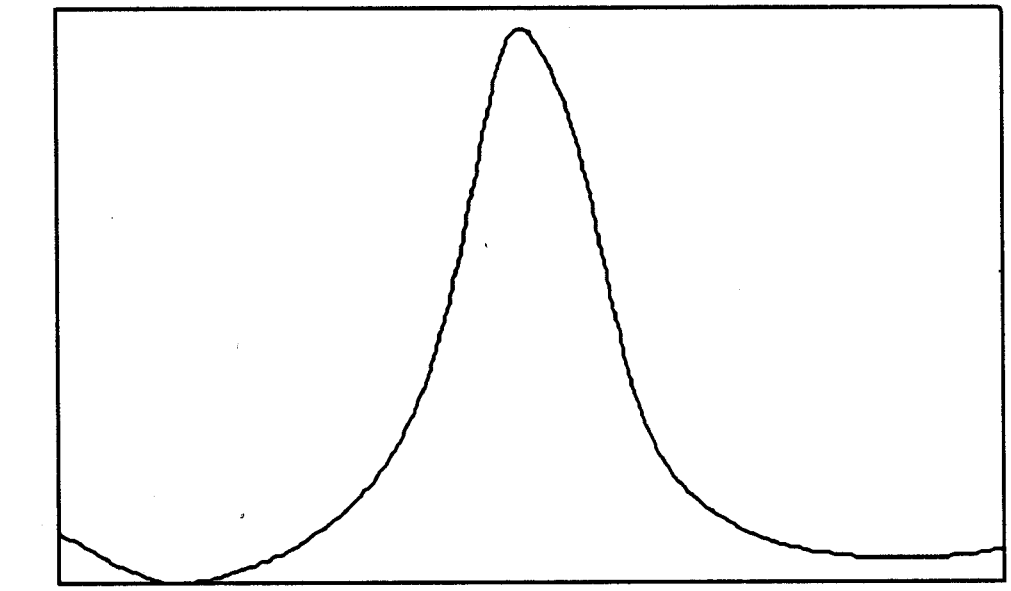
Le signal, issu de l'étage de détection traverse un dernier amplificateur (MODEL 113 PRE-AMP) de gain et de bande passante ajustables, puis est traité par une unité numérique.

Ce traitement numérique du signal possède diverses fonctions telles que: le moyennage, le stockage des données, la correction de ligne de base. Dans les applications spectroscopiques, il effectue les mesures de fréquence des transitions observées.

La Fig.AVI-6 présente, à titre d'exemple, la raie d'absorption de HC_3N à 637667,0 MHz (J=70-69, V_7=1): en (a) le signal direct détecté en vidéo et en (b) le signal après le traitement numérique.



-Fig.AVI-6(a) Raie d'absorption vidéo en sortie de récepteur



-Fig.AVI-6(b) Signal après traitement numérique

AVI-2-Sensibilité de la réception hétérodyne

La sensibilité du récepteur hétérodyne est fixée par sa température de bruit qui dépend d'une grande variété de paramètres. Nous nous sommes efforcés d'estimer cette température de bruit de façon à disposer de repères pour rétablir les conditions optimales lors des changements de fréquence de travail.

La température de bruit T_s du système peut être définie expérimentalement à l'aide du facteur Y [FARR]:

$$T_s = (T_h - YT_c)/(Y-1) \qquad \text{(VI-1)}$$

où T_h est la température d'une source chaude, T_c est la température d'une source froide. Les sources chaude et froide sont utilisées comme charges à l'entrée du récepteur.

La relation (VI-1) définit donc le facteur Y.

L'avantage de la méthode de facteur Y réside dans le fait que le facteur Y est aisément accessible à la mesure. Ce facteur décrit en effet le rapport des puissances de sortie du récepteur lorsque l'entrée de celui-ci est éclairé respectivement par les sources chaude et froide:

$$Y = P_h/P_c \qquad \text{(VI-2)}$$

où P_h est la puissance de sortie lorsque l'entrée est éclairée par la source chaude et P_c est la puissance de sortie lorsque l'entrée est éclairée par la source froide.

La mesure de Y permet la détermination de T_s.

On en déduit la figure de bruit:

$$N_F(dB)=10\lg[1+(T_s/T_0)] \qquad \text{(VI-3)}$$

où T_0=290 °K: température de référence

ainsi que la puissance équivalente de bruit:

$$NEP(W/Hz)=1{,}38 10^{-23}\ T_s(K) \qquad \text{(VI-4)}$$

Dans notre montage de mesure (Fig.VI-7), un morceau d'ECOSORB trempé dans l'azote liquide est utilisé comme charge froide. Des pièces d'ECCOSORB collées sur les pales du modulateur mécanique, donc à température ambiante constituent la source chaude.

Le rapport des tensions mesurées aux bornes de la diode de détection lorsque le système est alternativement éclairé à l'entrée par les sources chaude et froide fournit une mesure des puissances de sortie correspondantes.

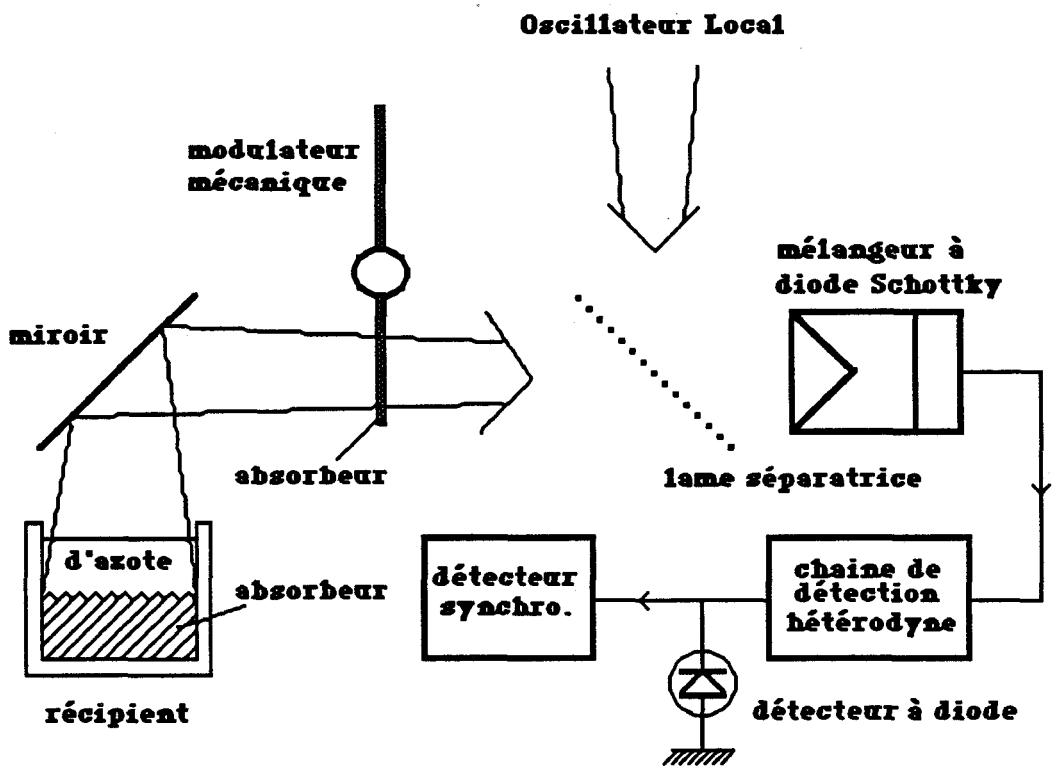
La température de bruit du système est le résultat de plusieurs contributions:

$$T_{syst.} = T_m + L_m T_{FI} \qquad \text{(VI-5)}$$

où T_m est la température de bruit du mélangeur à diode Schottky; L_m est la perte de conversion de ce même mélangeur incluant les pertes de RF dans la structure; T_{FI} la température de bruit des amplificateurs FI.

La température de bruit de la diode Schottky est proportionnelle à sa température physique et à sa perte de conversion.

La perte de conversion de la diode Schottky dépend à la fois de paramètres intrinsèques fixés par construction et de paramètres liés à la qualité du contact. [KELL80].



-Fig.AVI-7 Mesure de la température de bruit

La température de bruit de la diode Schottky MILLITECH MX-Q4 donnée par le constructeur est T_m(DSB)=10000 K et sa perte de conversion: L_m(DSB)=10 dB à ν =690 GHz.

Les températures de bruit mesurées au laboratoire pour la première et la seconde chaine d'amplification sont respectivement 864 K, et 87 k. En prenant en compte la perte optique, l'efficacité de couplage du rayonnement à l'antenne de la diode Schottky et la perte de couplage FI, la température de bruit du système ressort à [HARR89]:

$$T_{syst.} = (1/\eta_0)T_m + [1/\eta_0(1-\Gamma^2)]L_m T_{IF} \qquad \text{(VI-6)}$$

où η_0 est l'efficacité du couplage optique du rayonnement du corps noir à l'antenne, η_0=0,25

Γ^2 est le coefficient de désadaptation représentant la perte de couplage FI, estimé à 6 dB, c'est-à-dire: Γ=0,5.

La température de bruit du système réel est donc:

$$T_{syst.} = 4{,}4T_m + 5{,}86L_mT_{IF} \qquad \text{(VI-7)}$$

Avec T_m=10000 K, L_m=10 dB et T_{IF}=860 K, la température de bruit calculée du système est:

$$T_{syst}(DSB) = 95000 \text{ K}$$

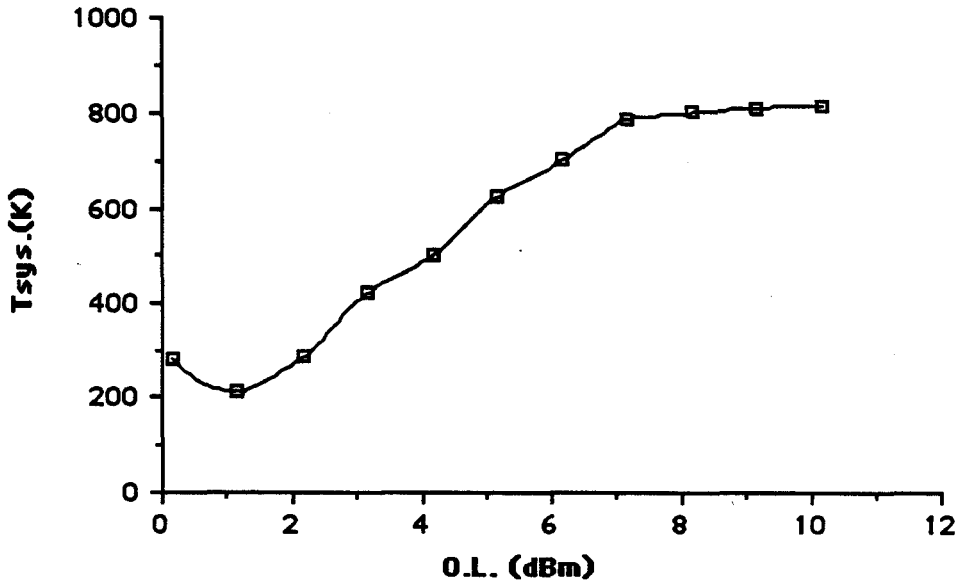
La valeur mesurée expérimentalement est: T_{syst}=160000 K.

La figure AVI-8a représente les températures de bruit du système électronique en fonction de la puissance d'oscillateur local à la fréquence intermédiaire de 8 GHz.

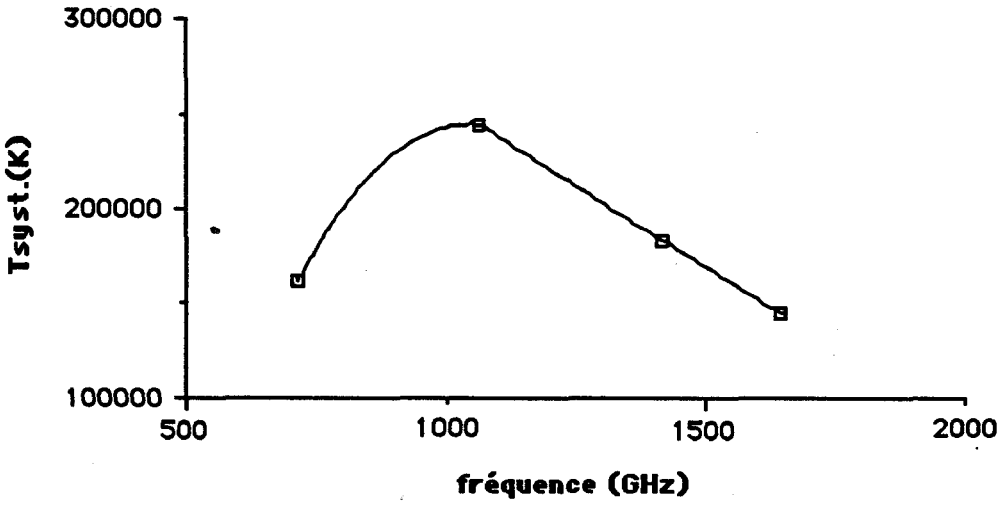
La figure AVI-8b représente l'évolution des températures de bruit de l'ensemble de la chaine en fonction de la fréquence laser entre 700 GHz et 1600 GHz et pour une fréquence intermédiaire de 4 GHz.

On constate que les valeurs mesurées, qui prennent en compte l'ensemble des pertes, y compris les pertes optiques ne sont supérieures aux valeurs théoriques limites que d'un facteur 2, résultat particulièrement intéressant pour un système large bande. Il est à constater que la perte de transmission dans la lame de couplage d'entrée est de l'ordre de 50%, le couplage interférométrique décrit au chapitre A-IV-2 ne pouvant opérer ici. Cette seule lame de couplage contribue donc pour moitié à la température de bruit globale du système.

La puissance équivalente de bruit est de l'ordre de 10^{-18} W/Hz environ. La précision des mesures est estimée à 10 %.



-Fig.AVI-8a Température de bruit en fonction de la puissance d'oscillateur local (ν_{RF}=8GHz)



-Fig.AVI-8b Température de bruit du récepteur hétérodyne

A-VII

Réduction du taux d'ondes stationnaires

Le bruit de système est à l'évidence l'une des principales quantités qui limitent la sensibilité d'un spectromètre, quel que soit le domaine spectral d'utilisation. Dans les spectromètres millimétriques une autre limitation est due aux ondes stationnaires dont l'effet essentiel est de donner lieu à des accidents de ligne de base qui conduisent les systèmes de traitement de signal à opérer dans de mauvaises conditions.

La diminution de la longueur d'onde rend la situation plus délicate encore dans le domaine sumillimétrique. Les accidents de transmission y prennent couramment des largeurs de l'ordre de grandeur d'une largeur de raie en spectroscopie.

Ce problème est classique dans les spectromètres infrarouge lointain ainsi que dans les radiotélescopes et reste en général le dernier à résoudre lorsque les autres mises au point ont été effectuées.

La question n'a, pour l'instant, pu être traitée expérimentalement de façon complète dans notre expérience. Nous nous limiterons ici à l'étude bibliographique de la question et à quelques premiers résultats.

Parmi les solutions proposées, trois grandes catégories se dégagent:

AVII-1-Méthode de modulation

Une première solution consiste à moduler le signal physique de façon à rendre l'observation totalement indépendante de la transmission optique de l'instrument.

i) par une technique de modulation Stark, Zeeman ou de modulation de saturation [TÖRR73]. Une telle technique nécessite des cellules d'absorption et une instrumentation spéciales. Le montage n'est pas universel, l'efficacité de la modulation étant très variable selon l'espèce étudiée.

ii) par double modulation [NAGO78], [BURI82]. La fréquence de la source du spectromètre est modulée sinusoïdalement. Le profil de la raie d'absorption étudiée joue le rôle d'un discriminateur. Cette technique est indépendante des propriétés physiques de l'absorbeur. Elle est utilisée avec succès dans les spectromètres millimétriques du laboratoire. Son efficacité est bien moindre dans le domaine infrarouge lointain où les largeurs des raies et de nombreux de pics de transmission sont d'ordre de grandeur comparables.

Un second type de solution consiste à moduler la longueur du chemin optique.

iii) par un miroir de renvoi dont la position varie sinusoïdalement au cours du temps, avec une pulsation ω [GUST77].

Selon une approche simplifiée, la tension délivrée par un convertisseur puissance-tension quelconque sera du type:

$$V_d = V_0\{1+Re^{-j[(2\sqrt{2}\pi d \sin\omega t/\lambda)-\phi]}\} \qquad \text{(VII-1)}$$

où $Re^{j\phi}$ est le coefficient de réflexion qui induit le TOS
V_0: est la tension détectée en absence de TOS
d: est le déplacement crête à crête du miroir vibrant

Le niveau détecté moyenné dans le temps est tel que:

$$|V_d|^2_{moyen} = |V_0|^2[1+2RJ_0(2\sqrt{2}\pi d/\lambda)\cos\phi] \qquad \text{(VII-2)}$$

La variation de la puissance détectée est rendue nulle par un choix de d qui rend la fonction de Bessel nulle. Une réduction de fluctuation de ligne de base d'un facteur quatre a été atteinte expérimentalement par cette technique.

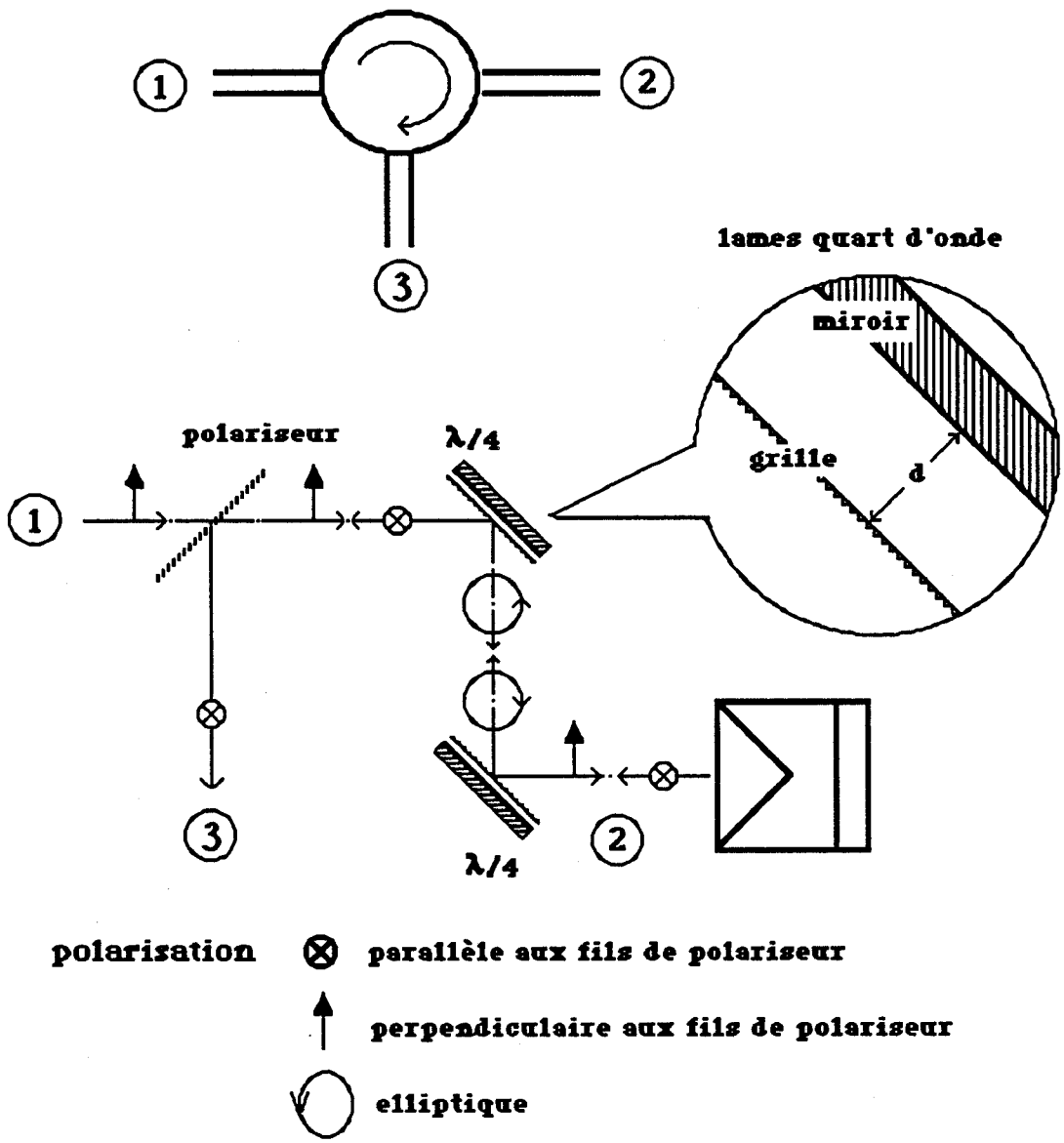
iv) par une lame de TPX oscillante (avec une fréquence d'environ 60 Hz) insérée dans le trajet du faisceau IRL [VERH90]. Cette technique est l'équivalent en transmission de la précédente et donne expérimentelement des résultats comparables.

v) par une variation linéaire en fonction du temps de la longueur du trajet optique [GOLD82b]. Le principe est voisin de celui exposé au

point (iii). Le mouvement du réflecteur s'effectue à vitesse constante selon des allers retours entre bornes à positions aléatoires.

AVII-2-Méthode d'isolation

On introduit dans la ligne optique un circulateur constitué d'un polariseur linéaire et de lames quart-d'onde. Le principe est shématisé à la figure AVII-1:



-Fig.AVII-1 Circulateur quasi-optique

La polarisation de l'onde est convertie de linéaire en circulaire ou de circulaire en linéaire par une lame quart d'onde qui est constituée, généralement, d'un miroir métallique et d'une grille à fils. On adapte la distance d séparant le miroir de la grille en fonction de la longueur d'onde [VLIE81]. Le polariseur linéaire discrimine l'onde aller et l'onde retour de polarisations différentes. Un circulateur quasi-optique, qui conserve la polarisation, est ainsi constitué selon les voies $1 \rightarrow 2$, $2 \rightarrow 3$, et $3 \rightarrow 1$. Le retour du faisceau ne s'effectue donc pas par la voie 1 mais par la voie 3. La source est isolée du dispositif optique.

AVII-3-Méthode de compensation

La variation de la transmission de l'instrument peut être compensée par le calcul, au niveau du processeur numérique de traitement de signal:

-soit par soustraction d'une ligne de base calculée au moyen d'une régression polynomiale en utilisant des points de part et d'autre du signal détecté.

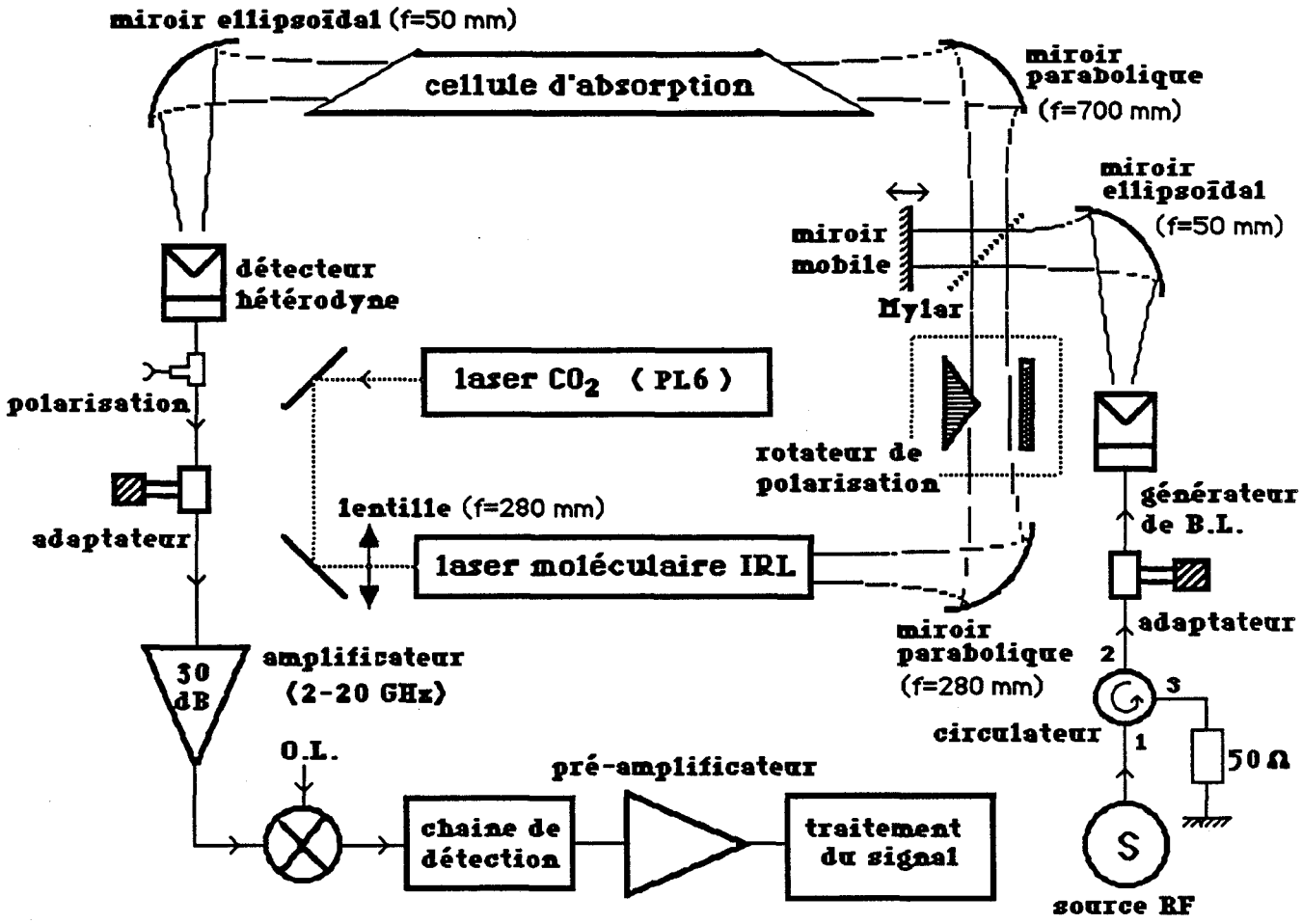
-soit par soustraction d'une ligne de base mesurée expérimentalement sans milieu absorbant dans la cellule.

C'est le type de technique actuellement utilisé dans notre expérience. Son inconvénient majeur vis à vis des autres méthodes examinées précédemment réside dans le fait que le signal parasite traverse l'ensemble de la chaine de réception avant d'être éliminé. C'est donc ce signal parasite qui impose la limitation du gain des amplificateurs. Cette méthode, devrait dans l'idéal, n'être utilisé qu'en complément de l'une de celles qui permettent une compensation sur les lignes optiques.

A-VIII

Performances du spectromètre hétérodyne

Utilisant les techniques et méthodes décrites dans les parties précédentes, le spectromètre a été construit selon le schéma ci-dessous.



-Fig.S3 Schéma du spectromètre superhétérodyne

AVIII-1-Couverture spectrale

Le tableau V dresse le bilan des émissions lasers sur lesquelles un niveau de rayonnement continûment accordable suffisant pour les besoins spectroscopiques a été obtenu. Les émissions repérées BL n'ont

pour l'instant pas fait l'objet d'utilisation en spectroscopie et n'ont donc pas fait l'objet de mesures de puissance dans des conditions optimisées.

Tableau V La puissance des bandes latérales en termes du niveau du battement (ν_{IF}=4 GHz)

Fréq. laser	CO2 laser	Mol. laser	Niv.BL(dBm)
584,3882 GHz	9R28	HCOOH	-15
590,5511 GHz	10P38	CH2CHF	-27
634,2220 GHz	10P20	CH2CHF	-12
653,8214 GHz	9R38	HCOOH	B.L.
672,3318 GHz	9R20	HCOOH	B.L.
673,9974 GHz	10R20	CH2CHF	B.L.
692,9514 GHz	9R20	HCOOH	-14
693,7884 GHz	9R22	HCOOH	B.L.
716,1568 GHz	9R22	HCOOH	-15
739,3403 GHz	9P16	HDCO	B.L.
759,5433 GHz	9P6	CH2F2	B.L.
761,6083 GHz	9R18	HCOOH	-8
783,4860 GHz	9P10	CH2F2	-12
889,3414 GHz	10P38	CH2CHF	B.L.
902,0004 GHz	10P6	CH2CHF	B.L.
991,7778 GHz	9R4	HCOOH	-22
1035,5527 GHz	9P4	CH2F2	-13
1042,1504 GHz	9R34	CH2F2	-8
1076,8428 GHz	10P8	D2CO	B.L.
1100,8067 GHz	9P10	CH2F2	B.L.
1101,1594 GHz	9R24	CH2DOH	B.L.
1145,4301 GHz	9P38	CH2F2	B.L.
1160,0718 GHz	9P16	$H^{13}COOH$	B.L.
1193,7273 GHZ	10R38	CH3OH	-14
1267,0815 GHz	9R6	CH2F2	-20
1397,1186 GHz	9R34	CH2F2	-19
1509,0402 GHz	9P38	CH3OH	B.L.
1542,5246 GHz	9P8	HDCO	B.L.
1546,0834 GHz	9R22	CH2F2	B.L.
1626,6026 GHz	9R32	CH2F2	-30
1838,8393 GHz	10R38	CH3OH	-33
1891,2742 GHz	9P10	CH2F2	-30
2216,2635 GHz	9P24	CH2F2	B.L.
2237,2964 GHz	9P22	CH2F2	B.L.
2522,7816 GHz	9P36	CH3OH	B.L.
2546,4950 GHz	9R20	CH2F2	B.L.
3105,9368 GHz	9R10	CH3OH	B.L.
4251,6740 GHz	9P34	CH3OH	B.L.

A l'issue de nos premières investigations nous constatons qu'environ 40 émissions permettent le fonctionnement du spectromètre à bandes latérales. Compte tenu d'une plage de balayage de l'ordre de 15 GHz de part et d'autre de chaque émission, la couverture spectrale est de l'ordre de 50% du domaine 600-2000 GHz (compte tenu des recouvrements).

Les isotopes rares n'ont pas été exploités. Les investigations systématiques n'ont été menées qu'en partie. L'objectif d'une couverture spectrale supérieure à 50% sur le domaine 600-2500 GHz sera probablement atteinte à bréve échéance avec le dispositif décrit.

AVIII-2-Métrologie de fréquence

Les chapitres précédents ont été principalement consacrés à la réalisation des conditions qui permettent d'atteindre une sensibilité élevée.

L'instrument étant destiné à des études de spectroscopie moléculaire, il doit également être doté d'une métrologie de fréquence compatible avec la nature des observations à effectuer.

Dans la présente expérience l'incertitude sur la fréquence de la bande latérale utile s'exprime comme:

$$\Delta\nu_{BL} = \Delta\nu_{Laser} + \Delta\nu_{RF}$$

L'incertitude relative sur la fréquence émise par le synthétiseur est de l'ordre de 10^{-10} donc négligeable.

La précision de mesure de la fréquence en spectroscopie sera donc égale à l'incertitude sur la fréquence de la radiation laser.

La largeur du profil de gain du laser varie de 1 à 8 MHz dépendant des conditions de travail. Lorsque la fréquence de la cavité vide ν_c est décalée par rapport à la fréquence centrale de la transition ν_L, la fréquence émise s'exprime comme:[SVEL89]:

$$\nu_0 = [(\nu_L/\Delta\nu_L)+(\nu_c/\Delta\nu_c)] / [(1/\Delta\nu_L)+(1/\Delta\nu_c)] \qquad \text{(VIII-1)}$$

où $\Delta\nu_L$ est la largeur du profil de gain

et $\Delta\nu_c$ est la largeur de résonance de cavité

La variation de la fréquence de l'émission laser $\Delta\nu_0$ résultant d'une éventuelle dérive de longueur est telle que:

$$\Delta\nu_0 = (\Delta L/L)\ [1+(\nu_L\,\Delta\nu_c/\nu_c\,\Delta\nu_L)]^{-1}\nu_0 \qquad \text{(VIII-2)}$$

où L est la longueur de la cavité, et ΔL la dérive de longueur.

En considérant que: $\nu_L, \nu_c >> \Delta\nu_L$ et $\Delta\nu_c$, et tenant compte de: $\nu_c \approx \nu_L$. Dans les conditions de l'expérience: L=3 m, $\Delta\nu_c \approx 0{,}1\text{-}1$ MHz, et $\Delta\nu_L \approx 1\text{-}8$ MHz, la valeur maximale de $\Delta\nu_0$ peut être donc estimée à:

$$\Delta\nu_0(\text{MHz}) \approx 3\,10^{-7}\,\nu_L(\text{MHz})\,\Delta L(\mu\text{m}) \qquad \text{(VIII-3)}$$

soit par exemple: $\Delta\nu_0 \approx 0{,}3$ MHz pour ν_L=1000 GHz lorsque $\Delta L = 1$ µm.

Ces ordres de grandeur situent la difficulté de réglage de l'instrument. La fréquence centrale est recherchée par ajustement de la longueur de cavité sur le point de puissance d'émission maximale.

Une erreur d'estimation de 5 % sur l'appréciation de ce maximum induit expérimentalement un écart de fréquence de quelques centaines de kilohertz à 700 GHz et de 1,5 MHz à 2500 GHz. C'est cet écart à la fréquence centrale d'émission laser qui limite principalement la précision de mesure.

Les largeurs de transition observées en spectroscopie sont dominées par l'effet Doppler aux pressions habituelles de travail (<100 mTorr). La largeur à mi-hauteur $\Delta\nu_D$ est fonction de la température T (en °K), de la masse molaire M (en gramme) et de la fréquence centrale de la transition ν_0:

$$\Delta\nu_D = 7{,}16\,10^{-7}\nu_0\sqrt{(T/M)} \qquad \text{(VIII-4)}$$

Pour T=300°K:

ΔV_D=1,9 KHz/GHz pour CH_3CN, CH_3CCH

ΔV_D=1,7 KHz/GHz pour HC_3N

ΔV_D=1,2 KHz/GHz pour BrCN, GeH_3F

Dans les conditions habituelles de la spectroscopie, la largeur du profil d'émission ne contribuera aux incertitudes que de façon mineure vis à vis de la cause précédente.

AVIII-3-Sensibilité du spectromètre

Le signal en sortie de la chaine de détection du récepteur superhétérodyne comporte deux composantes: la composante sinusoïdale (de fréquence 600MHz) et la composante de bruit généré par l'ensemble de la chaine de réception et filtrée par la bande passante des amplificateurs F.I..

La variation de puissance par l'absorption de la molécule sous étude se note ΔP. La Δp minimale détectable est définie comme la variation de composante continue, produite par ce Δp, égale à la fluctuation induite par le bruit. Le coefficient d'absorption minimal α_{min}, qui caractérise la sensibilité du spectromètre, est donc:

$$\alpha_{min} \approx \Delta P_{min}/(LP)$$

où L est longueur de la cellule d'absorption, et P la puissance de l'onde irradiant le gaz.

Dans les conditions de spectroscopie, le coefficient d'absorption minimal se réduit à [BURI91]:

$$\alpha_{min} \approx L^{-1}(kT_{syst.}\Delta f/P)^{1/2}$$

où $k = 1{,}3810^{-23}$ J/K: constante de Boltzmann
$T_{syst.}$(en K): température de bruit du système
Δf: bande vidéo

Dans nos conditions de travail la sensibilité théorique limite se situe donc au voisinage de 10^{-7} cm^{-1}. Il est à constater que dans cette

estimation les fluctuations dans la puissance de source, importantes dans ce type d'expérience ne sont pas prises en compte. L'estimation de la puissance de source est par ailleurs approximative.

La sensibilité constatée expérimentalement est de l'ordre de 10^{-6} cm^{-1} donc raisonnablement en accord avec les prévisions.

AVIII-4-Résolution spectrale

Dans le domaine spectral utile, la largeur minimale des signaux observés est limitée par l'effet de Doppler et donc habituellement supérieure à 1 MHz.

La seule limite au pouvoir de résolution de l'instrument décrit tient à la largeur spectrale de l'émission laser, de l'ordre de quelques dizaines de kilohertz.

Le rapport entre la largeur de raie et la largeur spectrale de source est donc typiquement de l'ordre de 10 à 20. Nous pouvons en déduire que, pour le travail spectroscopique classique, il n'y a pas de limitation à la résolution due à l'instrument.

PARTIE B

Spectromètre à détection en bande de base

N° d'ordre 796

THESE

présentée à

L'Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres Artois

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE

en

LASERS, MOLECULES, RAYONNEMENT ATMOSPHERIQUE

par

Weidong CHEN

TECHNIQUES D'HETERODYNAGE DANS L'INFRAROUGE LOINTAIN

QUELQUES APPLICATIONS EN SPECTROSCOPIE DE ROTATION

Soutenue le 25 Octobre 1991 devant la Commission d'examen

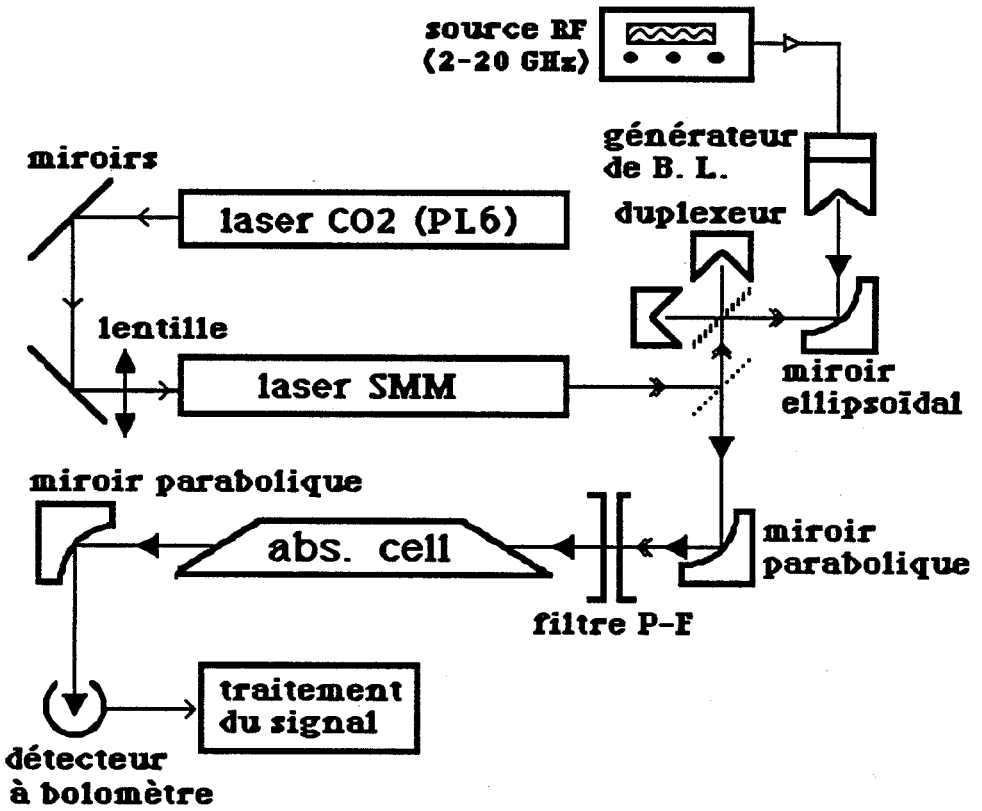
M. B. MACKE	Professeur, Université de Lille I	Président
M. G. CAZZOLI	Professeur, Universita di Bologna	Rapporteur
M. Y. LIN	Professeur, Zhongshan University	Rapporteur
M. D. DANGOISSE	Professeur, Université de Lille I	Rapporteur
M. J. LEOTIN	Professeur, Université de Toulouse	Examinateur
M. J. DEMAISON	Directeur de Recherche CNRS, Lille I	Examinateur
M. D. BOUCHER	Professeur, Université de Lille I	Directeur de Thèse

Comme nous l'avons déjà signalé, le développement de cette version de spectromètre ne figurait pas dans les objectifs principaux de l'étude que nous avons menée.

Ce travail a été entrepris dans le but de comparer les performances du système hétérodyne à celles des dispositifs plus classiques. Il s'est par la suite révélé que cette expérience présentait des caractéristiques intéressantes pour les tests de certains composants optiques qui doivent opérer ici dans des conditions différentes, lorsque des fonctions de filtrage par exemple sont à réaliser.

La version bande de base du spectromètre reprend une part importante des composants utilisés dans la version hétérodyne. Nous ne décrirons ici que les parties spécifiques à la seconde expérience.

Le dispositif expérimental est représenté à la figure S4.



-Fig.S4 Schéma du spectromètre

Le système optique d'entrée est un duplexeur qui sert à la fois de circulateur trois voies et de premier filtre optique. Il permet à la fois le couplage du rayonnement laser IRL à la diode génératrice de bandes latérales et le couplage de la radiation IRL accordable vers l'utilisation.

Un second filtrage optique est nécessaire dans ce type de montage afin d'isoler le rayonnement accordable de faible puissance avant détection.

Le filtre utilisé est un interféromètre Pérot-Fabry. Dans l'idéal, un taux de réjection du rayonnement laser supérieur à 30 dB complétant la vingtaine de dB de taux de réjection assurée par le duplexeur conduirait, en sortie du système, à une puissance de bandes latérales supérieure à la puissance parasite non modulée. Le détecteur pourrait ainsi travailler dans de bonnes conditions.

Dans les expériences effectuées, le detecteur est soit un bolomètre au germanium soit un bolomètre à l'InSb

Le traitement du signal est effectué par le logiciel d'instrumentation "Labview" de National Instruments. Ce traitement de signal assure l'acquisition des données expérimentaux, le moyennage, l'éventuelle soustraction de la ligne de base, les mesures de fréquence des raies d'absorption. Il offre également diverses possibilités de filtrage par voie numérique.

B-I

Composants quasi-optiques

BI-1-Duplexeurs

La génération des bandes latérales demande au dispositif de coupler le rayonnement IRL à l'antenne du mélangeur et de séparer le rayonnement des bandes latérales (BL), réémis par la diode Schottky, de celui provenant du laser IRL

Un taux de réjection au moins égal au taux de mélange défini comme le rapport en dB de la puissance incidente à celle des bandes latérales est idéal. Une valeur de 30 dB est un minimum autour de 700 GHz [FARH85]. Un dispositif interférométrique quasi-optique dit duplexeur est souvent utilisé pour réaliser la fonction.

Nous rappelerons brièvement dans la première partie le principe du duplexeur standard, non-polarisant.

Nous examinerons le duplexeur polarisant plus efficace, dans une deuxième partie. Les performances des duplexeurs seront discutées dans la dernière partie.

BI.1.1. Duplexeur non-polarisant

Le duplexeur non-polarisant submillimétrique a fait l'objet de nombreuses discussions [ERIC77], [PAYN78], et [GOLD82b].

A la Fig.BI-1 est schématisé l'exemple classique du dispositif Mach-Zehnder, constitué de deux miroirs métalliques et de deux lames semi réfléchissantes. Ces lames sont en général diélectriques le plus souvent en Mylar.

Une étude détaillée figure dans [PIAU86]. Le principe essentiel consiste à trouver simultanément une transmission maximale du rayonnement primaire à λ_L de la voie L vers M (P_L), et du rayonnement BL à λ_{BL} de M vers B (P_{BL}). On réalise ces deux conditions en ajustant la différence de marche ($\Delta=2x$) du duplexeur..

Les puissances transmises correspondantes prennent la forme:

$$P_L = 1-2R(1-R)(1+\cos 2\pi\Delta/\lambda_L) \qquad (I-1)$$

$$P_{BL} = 2R(1-R)(1+\cos 2\pi\Delta/\lambda_{BL}) \qquad (I-2)$$

où R est le coefficient de réflexion des lames semi transparentes. On trouve donc:

$P_L=1$ $\forall R$, lorsque $\Delta=(2k+1)\lambda_L/2$

$P_{BL}=4R(1-R)$, (=1 pour R=0,5), lorsque $\Delta=k\lambda_{BL}$

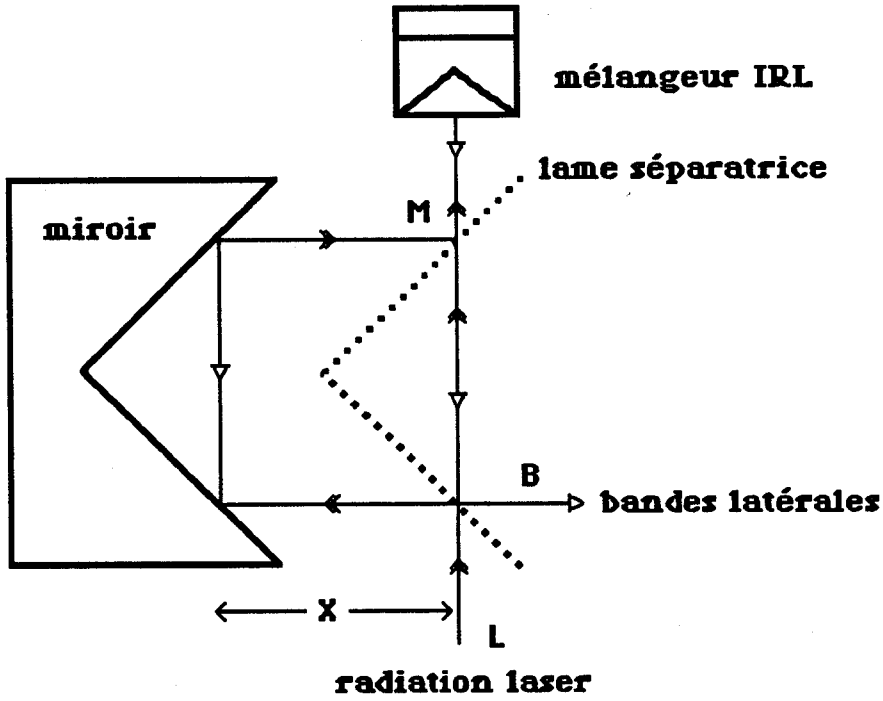
La puissance détectée dans la voie d'utilisation B est telle que:

$$P(\Delta)=P_L*P_{BL} \qquad (I\text{-}3)$$

La transmission optimale est obtenue lorsque la différence de marche est égale à:

$$\Delta=(2k-1)\lambda_{IF}/2 \qquad (I\text{-}4)$$

où $\lambda_{IF}=|\lambda_{BL}-\lambda_L|$ et k=1,2,3,....

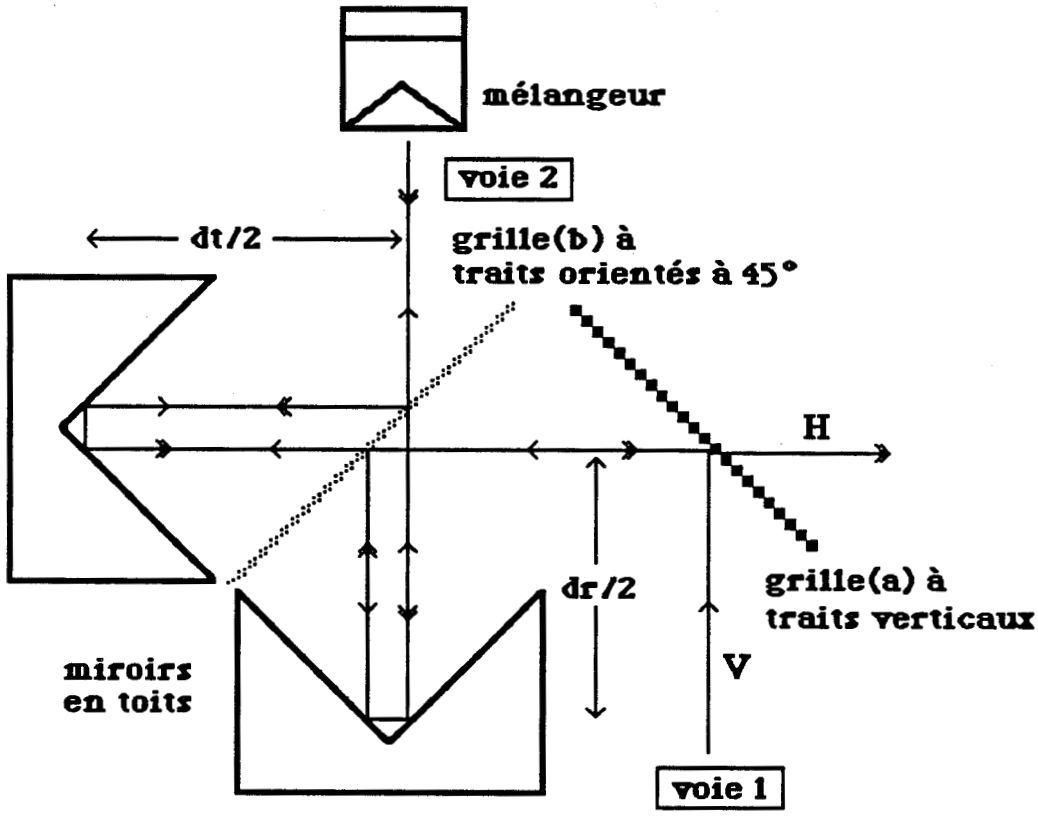


-Fig.BI-1 Duplexeur non-polarisant

BI.1.2. Duplexeur polarisant

Les performances du duplexeur standard sont limitées par le fait que l'épaisseur des lames de mylar doit être choisie dans la gamme commercialement disponible. Le degré d'ajustement du coefficient de réflexion est donc faible. Une valeur optimale de R ne peut être atteinte qu'occasionnellement.

MARTIN et PUPLETT ont proposé un duplexeur de type polarisant [MART69]. Ce dispositif, dans le principe, est identique à celui décrit précédemment. La différence tient au remplacement des lames séparatrices diélectriques par des grilles métalliques. Un dispositif de type MARTIN-PUPLETT utilisant ce type de composant est schématisé à la Fig.BI-2.



-Fig.BI-2 Duplexeur polarisant

Nous allons décrire le principe de fonctionnement de ce type de duplexeur en examinant la transmission de la puissance incidente de la voie 1 vers 2, et la transmission des bandes latérales de la voie 2 vers 1.

Notons que le chemin 1 vers 2 est symétrique à celui de 2 vers 1. Cette remarque permet de simpifier la discussion.

Soit un champ d'amplitude égale à 1, polarisé verticalement, incident sur la grille(b) dont les fils sont orientés à 45° par rapport à la verticale. On obtient une division du faisceau par parts égales en un faisceau réfléchi et un faisceau transmis.

Chacun de ces faisceaux, transmis et réfléchi par la grille est renvoyé deux fois par le miroir en toit avant de revenir sur cette grille.

Un miroir en toit possède la propriété de réfléchir le faisceau avec un vecteur polarisation en position symétrique par rapport à l'arête du toit vis à vis de sa direction dans le faisceau incident.

Soient **H** et **V** les vecteurs unitaires représentant les directions horizontale et verticale, **R** et **T** les vecteurs unitaires dans les directions transmise et réfléchie par la grille(b). On a donc:

$$\mathbf{H}=(\mathbf{R}-\mathbf{T})/\sqrt{2} \quad \text{et} \quad \mathbf{V}=(\mathbf{R}+\mathbf{T})/\sqrt{2} \qquad \text{(I-5)}$$

ou bien $$\mathbf{R}=(\mathbf{H}+\mathbf{V})/\sqrt{2} \quad \text{et} \quad \mathbf{T}=(\mathbf{V}-\mathbf{H})/\sqrt{2} \qquad \text{(I-6)}$$

Le champ qui atteint la voie 2 venant de 1 est exprimé par:

$$\mathbf{E}_{1\to 2}=[\mathbf{R}\exp(j2\pi d_R/\lambda)+\mathbf{T}\exp(j2\pi d_T/\lambda)]/\sqrt{2} \qquad \text{(I-7)}$$

En remplaçant **R**, **T** par **H** et **V**, on trouve (en négligeant les facteurs de phase):

$$\mathbf{E}_{1\to 2}=\{\mathbf{H}[1-\exp(j2\pi\Delta/\lambda)]+\mathbf{V}[1+\exp(j2\pi\Delta/\lambda)]\}/2 \qquad \text{(I-8)}$$

où $\Delta=d_T-d_R$

Ainsi la polarisation en sortie de la voie 2 est elliptique dépendant de la différence de marche Δ (où k est entier):

$\Delta=k\lambda$:	$\mathbf{E}_{1\to 2}$: polarisation verticale
$\Delta=(2k+1)\lambda/2$:	$\mathbf{E}_{1\to 2}$: polarisation horizontale
$\Delta=(2k+1)\lambda/4$:	$\mathbf{E}_{1\to 2}$: polarisation circulaire

Examinons ce système dans le cadre de notre utilisation:

Soit le rayonnement laser polarisé verticalement (parallèle à l'antenne du mélangeur) incident à la grille(a) placée avec les fils en position verticale. Il est réfléchi totalement vers la grille(b) et arrive au mélangeur par la voie 1 vers 2:

$$\mathbf{E}_{1\to 2}=\{\mathbf{H}[1-\exp(i2\pi\Delta/\lambda_P)+\mathbf{V}[1+\exp(i2\pi\Delta/\lambda_P)]\}/2 \quad \text{(I-9)}$$

Les bandes latérales sont émises polarisées verticalement (polarisation parallèle à l'antenne du mélangeur). Elles atteignent la grille(a) par la voie 2 vers 1:

$$\mathbf{E}_{2\to 1}=\{\mathbf{H}[1-\exp(i2\pi\Delta/\lambda_{BL})+\mathbf{V}[1+\exp(i2\pi\Delta/\lambda_{BL})]\}/2 \quad \text{(I-10)}$$

En ajustant la différence de marche Δ de sorte à satisfaire la relation:

$$\Delta= n\lambda_P= (2m+1)\lambda_{BL}/2$$

soit $\Delta= (2k-1)\lambda_{IF}/2$ (I-11)

où $\lambda_{IF}=|\lambda_{BL}-\lambda_P|$ et $k=1,2,3,....$

On trouve alors pour le rayonnement laser: $\mathbf{E}_{1\to 2}=\mathbf{V}$ tandis que $\mathbf{E}_{2\to 1}=\mathbf{H}$ pour les bandes latérales.

BI.1.3. Performance du duplexeur

Dans les présentations précédentes nous avons rappelé les propriétés interférométriques bien connues du duplexeur.

Nous allons à la suite nous attacher à dresser le bilan des pertes qui constitue le point délicat dans le dévelopement d'un système bas bruit. Nous devons tenir compte:

-de la divergence du faisceau qui influe sur l'efficacité de couplage

-du coefficient de réflexion de la lame séparatrice

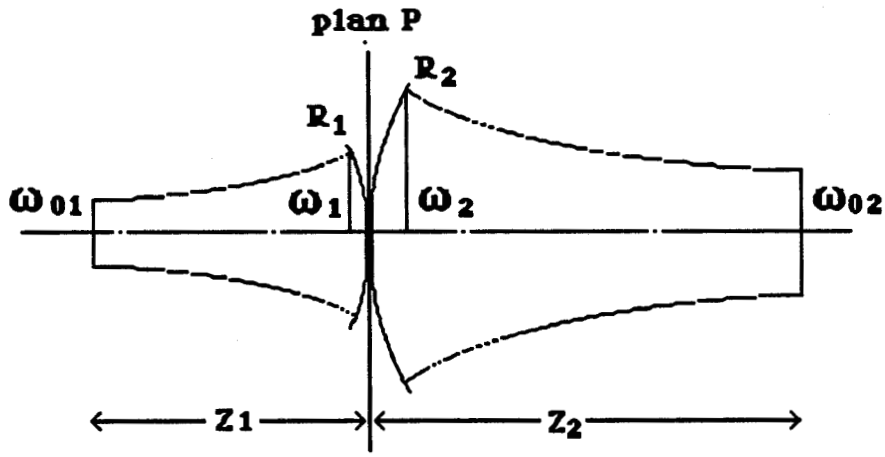
-de l'effet de la diffraction

-de la perte introduite par l'ouverture du duplexeur

BI.1.3.1. Adaptation des faisceaux Gaussiens

La divergence des faisceaux influe sur le recouvrement des fronts d'ondes lors de la recombinaison de ceux-ci sur la lame séparatrice après des passages de différence de marche Δ.

Considérons deux faisceaux Gaussiens de rayons ω_1, ω_2 et de rayons de courbure du front d'onde R_1 et R_2 qui se couplent sur un plan P (Fig.BI-3a).



-Fig.BI-3(a) Adaptation de deux faisceaux Gaussiens

Le couplage des faisceaux, en puissance, est donné par [KOGE64]:

$$K=4[(\omega_2/\omega_1+\omega_1/\omega_2)^2+(\pi\omega_1\omega_2/\lambda)^2(R_1^{-1}-R_2^{-1})^2]^{-1}$$
$$=4[(\omega_2/\omega_1+\omega_1/\omega_2)^2+\rho^2(\omega_1/\omega_2)^2]^{-1} \qquad \text{(I-12)}$$

ou $$K=4[(\omega_{02}/\omega_{01}+\omega_{01}/\omega_{02})^2+(\lambda/\pi\omega_{01}\omega_{02})^2(Z_1+Z_2)^2]^{-1}$$

La Fig.BI-3b figure le coefficient de couplage K fonction du rapport ω_1/ω_2 avec:

$$\rho=(\pi\omega_2^2/\lambda R_2)(R_2/R_1-1) \qquad \text{(I-13)}$$

où ρ est appelé paramètre de désadaptation.

On remarque qu'un couplage efficace exige:

$$\omega_1=\omega_2, \text{ et } R_1=R_2 \qquad \text{(I-14)}$$

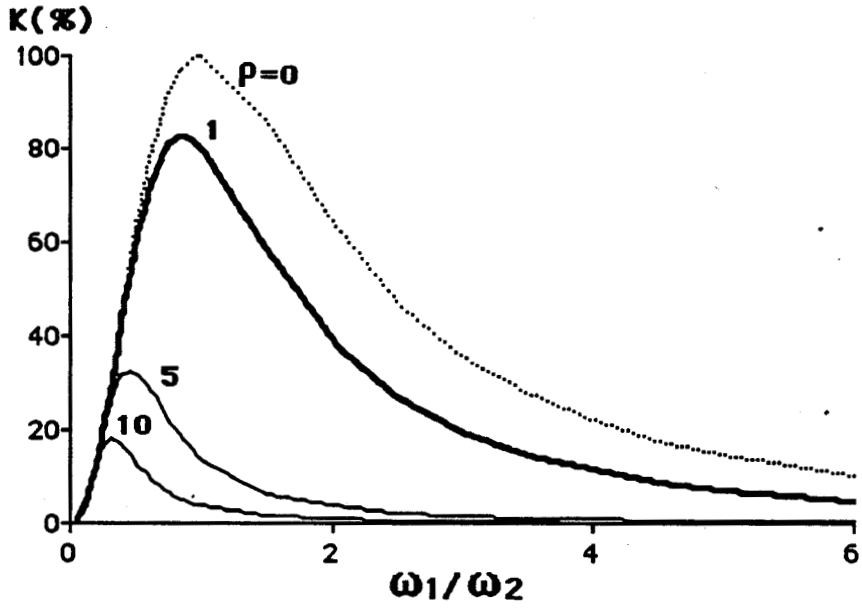
ou encore: $\omega_{01}=\omega_{02}$, et $Z_1=Z_2$

En considérant qu'un faisceau ψ de rayon de ceinture ω_0 se couple sur lui même mais avec le rayon de ceinture ω_0 déplacé par une différence de marche Δ, notée ψ_Δ. Le couplage prend la forme:

$$\langle\psi|\psi_\Delta\rangle=(1+j\alpha)^{-1} \qquad \text{(I-15)}$$

où $\alpha = \lambda\Delta/2\pi\omega_0^2$

En conclusion, on doit mettre le rayon de ceinture du faisceau incident au centre du passage optique du duplexeur de façon à ce qu'un quasi-résonateur confocal soit constitué, ainsi que nous l'avons montré au chapitre A-V. Cette configuration assure le meilleur recouvrement des fronts d'ondes.



-Fig.BI-3(b) Efficacité de couplage de deux faisceaux

BI.1.3.2. Efficacité de duplexeur liée au coefficient de réflexion de la lame séparatrice

Les transmissions maximale et minimale du duplexeur en présence d'effets de diffraction s'écrivent:

$$K_{min,\,max} = \{1-R[1\pm(1+\alpha^2)^{-1/2}]\}^2 \qquad \text{(I-16)}$$

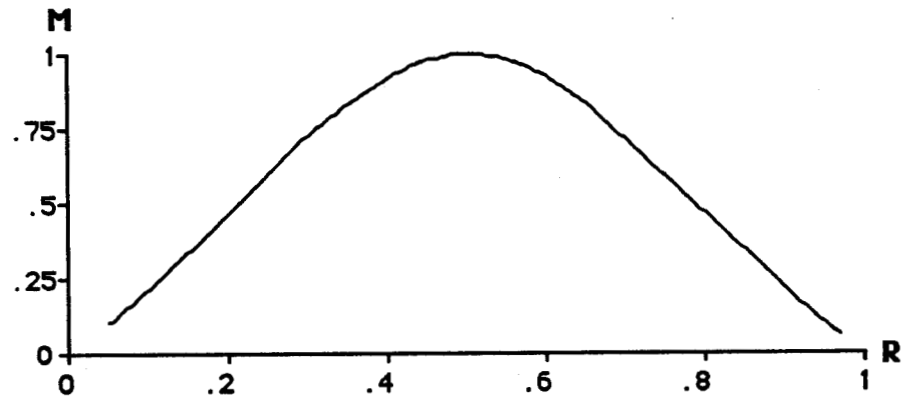
La performance du duplexeur liée au coefficient de réflexion de la lame séparatrice peut être donc caractérisée par un facteur tel que:

$$M = (K_{max} - K_{min})/(K_{max} + K_{min}) \qquad \text{(I-17)}$$

MARTIN et PUPLETT ont introduit un facteur dit coefficient de modulation interférométrique, fonction de α, tel que:

$$N=(1+\alpha^2)^{-1} \qquad \text{(I-18)}$$

La Fig.BI-4 trace la courbe de M en fonction du coefficient de réflexion R de la lame séparatrice avec α=0,1 (pour rendre l'effet de diffraction négligeable. Ce cas correspond à un facteur de modulation interférométrique N≈99%). Il est évident qu'un coefficient de réflexion R≈0,5 est nécessaire pour une bonne performance du duplexeur.



-Fig.BI-4 Efficacité du duplexeur affectuée par R

-Pour une lame séparatrice diélectrique d'indice n et d'épaisseur e éclairée par un faisceau de longueur d'onde λ et de polarisation perpendiculaire au plan d'incidence sous un angle θ, ce coefficient de réflexion s'exprime sous la forme [GOLD82b]:

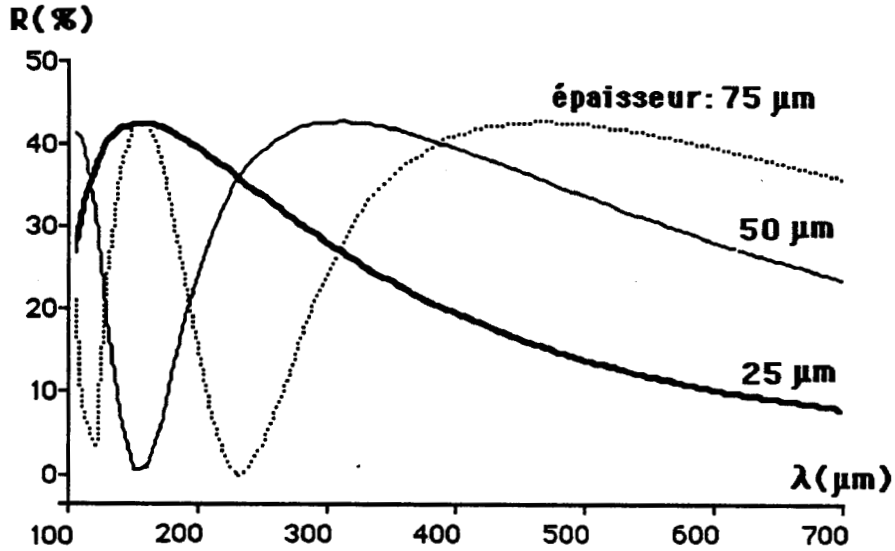
$$R=[4R_0 \sin^2(\delta\Phi/2)/(1-R_0)^2]/[1+4R_0 \sin^2(\delta\Phi/2)/(1-R_0)^2] \qquad \text{(I-19)}$$

où $R_0=\{[\cos\theta-(n^2-\sin^2\theta)^{1/2}]/[\cos\theta+(n^2-\sin^2\theta)^{1/2}]\}^2$

$\delta\Phi=4\pi e(n^2-\sin^2\theta)^{1/2}/\lambda$:

le déphasage dû à l'aller-retour du faisceau.

La réflexion d'une lame séparatrice en Mylar (n=1,7) est tracée à la Fig.BI-5 en fonction de la longueur d'onde avec l'épaisseur comme paramètre.



-Fig.BI-5 Coefficient de réflexion du Mylar

En générale, pour R≈0,5 l'épaisseur optimale de la lame séparatrice diélectrique d'indice n doit, pour une polarisation perpendiculaire du faisceau incident, vérifier la relation:

$$e=\lambda(n^2-0.5)^{1/2}/4 \qquad \text{(I-20)}$$

-Pour une lame séparatrice de type grille à fils tendus, le coefficient de réflexion ne dépend que des constantes physiques de la grille (cf. ANNEXE 1):

$$R=\{1+4[\ln(g/2\pi a)(g/\lambda)\cos\theta]^2\}^{-1} \qquad \text{(I-21)}$$

En principe, une grille à fils métalliques réfléchit totalement le rayonnement de polarisation parallèle aux fils. Un faisceau incident de polarisation perpendiculaire aux fils est transmis intégralement. Cette situation limite est rencontrée lorsque la longueur d'onde de faisceau incident devient supérieure à quatre fois le paramètre g qui mesure la distance entre fils.

En position fils orientés à 45°, la grille présente donc un coefficient de réflexion R=0,5.

En pratique le défaut de planéité va limiter les performances de la grille en particulier sa réflectivité. Ce défaut de planéité doit rester inférieur à $\lambda/4$ pour atteindre des performances acceptables [MART82].

Ces conclusions nous ont amenés a développer nos propres grilles au laboratoire. Notre méthode est inspirée de [SHAP90] et [COST77].

BI.1.3.3. Perte due à la diffraction

Avec une lame séparatrice de réflexion $R\approx0,5$, la formule (I-16) nous montre que l'effet de diffraction devient négligeable lorsque $\alpha=\lambda\Delta/2\pi\omega_0^2 < 0,2$.

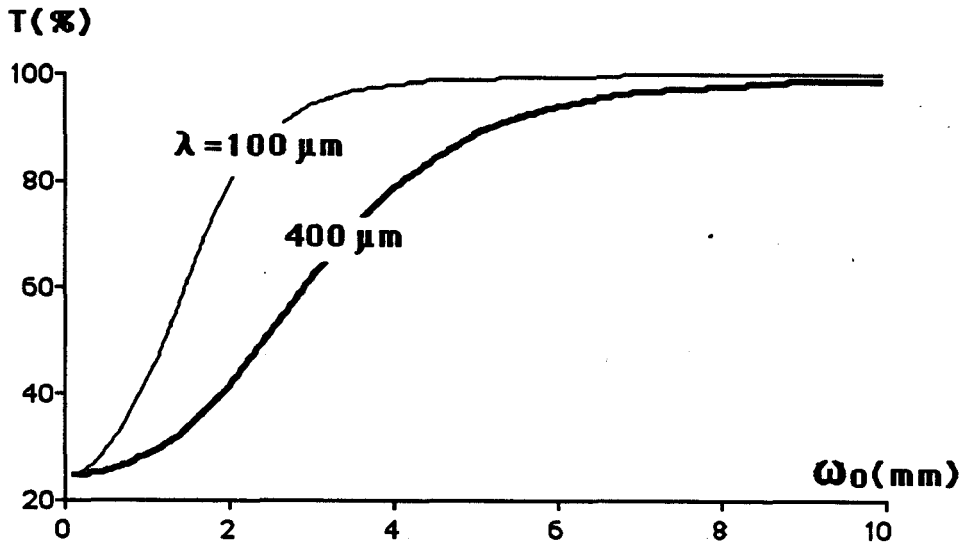
Il apparait clairement que la transmission se dégrade lorsque le chemin optique s'accroit.

L'atténuation de la transmission du duplexeur liée à la taille du rayon de ceinture du faisceau incident est illustrée à la Fig.BI-6: où Δ=200 mm (cas général) et λ comme paramètre.

Pour limiter les effets de diffraction, il convient donc d'adapter le rayon de ceinture du faisceau de façon à vérifier $\alpha<0,2$, c'est dire:

$$\omega_0 > (5\lambda\Delta/2\pi)^{1/2} \qquad \text{(I-22)}$$

En règle générale pour Δ=200 mm, il faut vérifier $\omega_0^2>10\lambda$.



-Fig.BI-6 Influence de ω_0 sur la transmission du duplexeur

BI.1.3.4. Influence de la dimension finie de l'ouverture du duplexeur

Considérons un champ en distribution Gaussienne traversant une ouverture finie:

Des pertes par passage sont introduites par suite de la dimension finie de l'ouverture. La transmission de puissance relative (T_E), exprimée en dB est donnée par [GOLD82b]:

$$T_E(dB)=8,686(a/\omega)^2 \qquad (I\text{-}23)$$

Où a est le rayon de l'ouverture et ω le rayon du faisceau.

Pour un T_E fixé, le rayon du faisceau incident doit satisfaire la relation:

$$\omega < 2,947a/[T_E(dB)]^{1/2} \qquad (I\text{-}24)$$

Pour que la perte due à l'occulation de l'ouverture soit négligeable, c'est-à-dire: TE > 25 dB, il faut:

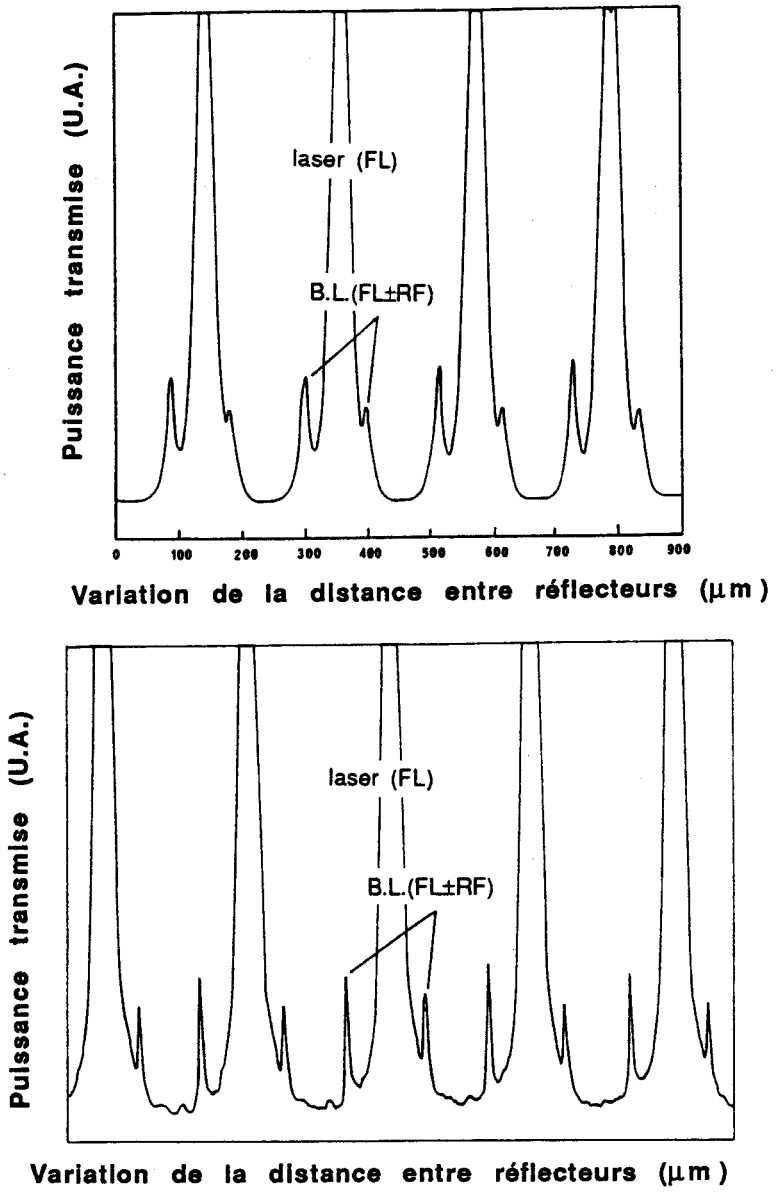
$$\omega < 0,6a.$$

BI.1.3.5. Comparaison des duplexeurs non-polarisant et polarisant

Les deux types de duplexeur que nous avons réalisés au laboratoire: duplexeur non-polarisant et duplexeur polarisant, possèdent un taux de réjection de 25 dB environ.

La Fig.BI-7 compare l'efficacité de ces deux types d'instruments: La fréquence primaire est fixée à 692 GHz et la fréquence intermédiaire est 4 GHz. L'interféromètre Pérot-Fabry décrit à la suite est utilisé pour renforcer le taux de réjection.

On remarque une meilleure efficacité pour le duplexeur polarisant.



-Fig.BI-7 Filtrage des bandes latérales (ν_{RF}=4 GHz) à la fréquence laser ν_L=692 GHz par le duplexeur non-polarisant(a) et le duplexeur polarisant(b) avec paramètres de la grille: a=25 µm et g= 100 µm.

PAYNE [PAYN88] a par ailleurs montré un avantage supplémentaire du dispositif polarisant:

-la grille à fils(a) sert de coupleur polarisant d'entrée et de sortie;

-la grille à fils(b) agit comme lame séparatrice polarisante.

Le bruit de polarisation croisée est dès lors filtré par les polariseurs alors que le taux d'ondes stationnaires est diminué.

BI-2-Filtre interférentiel Pérot-Fabry

Dans le spectromètre à bandes latérales à détection bolométrique, le problème principal consiste à séparer les bandes latérales de la fréquence primaire non modulée. Le taux de réjection du duplexeur, de l'ordre de 25 dB, est insuffisant. Un filtrage complémentaire est nécessaire.

Deux types de composants ont été utilisés pour cette fonction:

-Le monochromateur à réseau est utilisé par la groupe MEERTS [VERH90].

-L'interféromètre de Pérot-fabry est utilisé dans les groupes PICKETT [FARH85] et SAYKALLY [LAUG88] [BLAK91].

Nous avons choisi la seconde solution. Un calcul d'ordre de grandeur montre que la solution monochromateurs est bien adaptée aux expériences dans lesquelles l'écart entre la fréquence laser et celle des bandes latérales est de l'ordre de quelques dizaines de gigahertz. Dans le cas de notre expérience cet écart peut descendre à 2 GHz. Une solution du type réseau ne permet pas un séparation suffisante dans ces conditions à moins d'utiliser des composants très spéciaux.

Dans le domaine optique jusqu'à l'infrarouge proche ($\lambda < 20\ \mu m$), des revêtements minces métalliques ou des multicouches diélectriques sont utilisés comme réflecteurs à pertes faibles. En microonde des grilles à fils conviennent. Dans l'infrarouge lointain, le pouvoir réflecteur élevé de grilles métalliques suggère leur utilisation comme surfaces semi-réfléchissantes

L'interféromètre de Pérot-Fabry a été étudié par de nombreux auteurs, parmi lesquels ULRICH et al [ULRI63], SAKAI et al [SAKA69], KOMM et al [KOMM75] et LECULLIER et al [LECU76], [BELL80].

BI.2.1.Conception des réflecteurs

Pour une résolution de fréquence δV de quelque GHz, les réflecteurs doivent présenter un coefficient de réflexion élevé pour assurer une grande finesse F.

Selon (A2-6) et (A2-5) dans l'ANNEXE 2, la résolution en fréquence compte tenu de l'effet d'élargissement dû aux finesses F_s, F_p (cf. ANNEXE 2), prend la forme:

$$\delta\nu \approx c[\lambda^2(1-R_0)^2+\pi^2(22\Delta\varepsilon_s^2+4\Delta\varepsilon_p^2)]^{1/2}/(2\pi nd\lambda\sqrt{R_0}) \qquad \text{(I-25)}$$

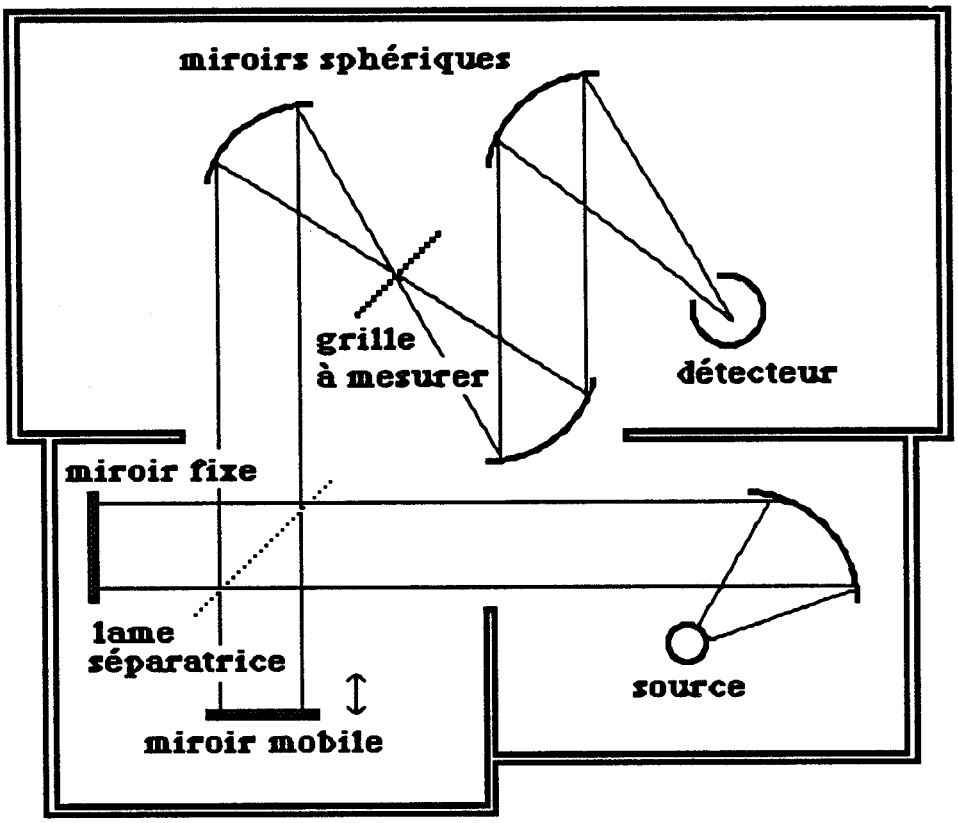
où $\Delta\varepsilon_s$: les défauts de surface
Δd: le défaut de parallélisme
R_0: le coefficient de réflexion du réflecteur
d: la distance entre les deux réflecteurs
n: l'indice du diélectrique entre les réflecteurs

En théorie, l'ordre d'interférence q n'étant pas limité, le coefficient de qualité Q est illimité. On peut en première analyse augmenter Q en éloignant les deux réflecteurs jusqu'à obtention de la résolution de fréquence demandée. Il est cependant à considérer que l'augmentation de la distance entre les réflecteurs entraîne une contribution croissante des effets de diffraction et de "walk-off" qui introduisent des pertes et donc un affaiblissement de Q. Rappelons enfin que le taux de réflexion des lames est limité par les effets d'absorption (cf. ANNEXE 2).

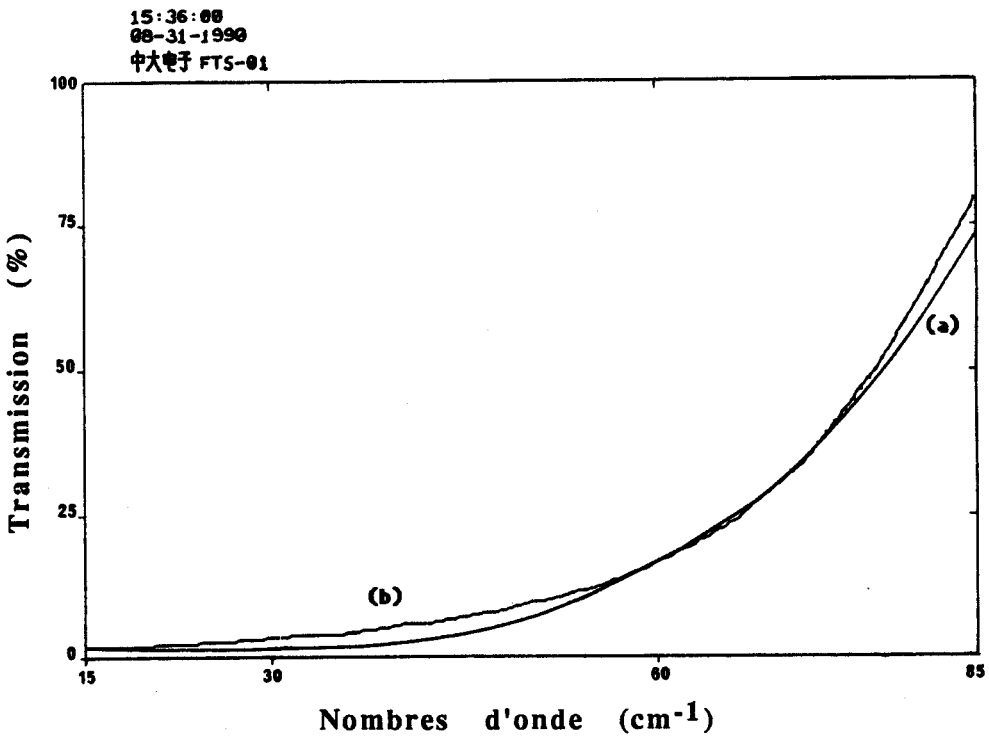
Les grilles développées pour notre dispositif sont identiques avec les caractéristiques suivantes: $g \approx 96$ µm, $2a \approx 26{,}6$ µm et $t \approx 20$ µm. Le coefficient de transmission a été mesurée avec le spectromètre submillimétrique à transformée de Fourier du Professeur G. ZHANG (cf. [ZHAN85]) au Laboratoire de Radio-Physique de l'Université Zhongshan (Chine). Le dispositif de mesure est représenté à la Fig.BI-8. La Fig.BI-9 présente une comparaison des résultats expérimentaux (a) et des prévisions théoriques (b).

BI.2.2. Réalisation d'un interféromètre Pérot-Fabry

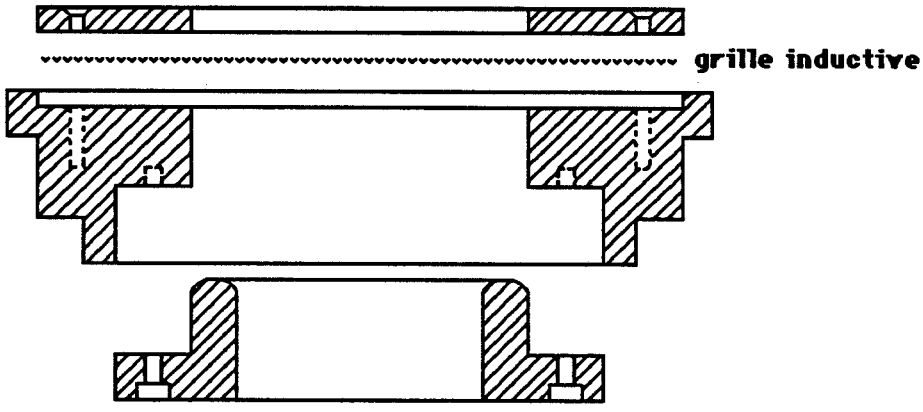
Un interféromètre Pérot-Fabry de bonnes performances exige à la fois une planéité et un parallélisme parfaits des réflecteurs. La planéité est assurée par un système de tension représenté à la figure BI-10. L'un des anneaux est monté sur un support orientable de précision et est rendu parallèle au second par utilisation d'une monture ajustable selon deux axes. L'ensemble de l'interféromètre est ensuite aligné dans le faisceau optique. L'intervalle entre les miroirs est rendu réglable par une platine de translation motorisée (déplacement élémentaire de 1 µm).



-Fig.BI-8 Schéma de mesure de la transmission des grilles



-Fig.BI-9 Transmission du réflecteur de l'interféromètre Pérot-Fabry



-Fig.BI-10 Support de tension du réflecteur de l'interféromètre Pérot-Fabry

BI.2.3. Performance de l'interféromètre Pérot-Fabry

i) Réponse de l'interféromètre Pérot-Fabry:

La Fig.BI-11 montre la réponse de l'interféromètre au balayage de fréquence. Une source à Carcinotron (300~400 GHz) fixée à ν=367 GHz a été utilisée pour l'expérience. La figure BI-11(a) est enregistrée expérimentalement. On constate une largeur à mi-hauteur:

$$\delta\nu(\text{exp.}) \approx 16{,}7 \text{ MHz}$$

Il s'en déduit les valeurs suivantes: $Q \approx 200000$, $q \approx 50$ et

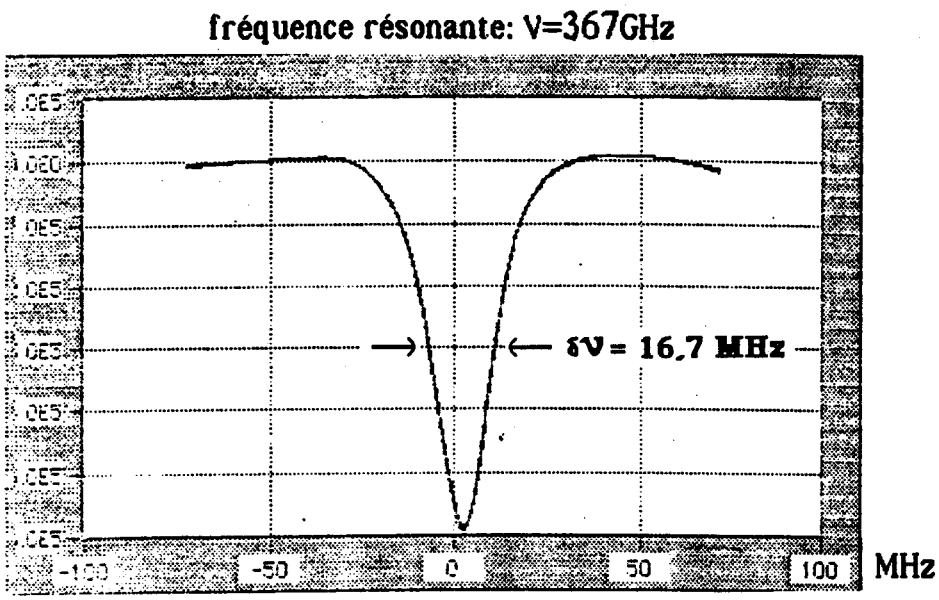
$$F(\text{exp.}) \approx 400$$

Le coefficient de réflexion des grilles mesuré par transformée de Fourier à cette fréquence est d'environ 99,4%. On obtient donc une finesse:

$$F_R(\text{cal.}) \approx 530$$

La figure BI-11(b) représente la réponse calculée théoriquement à la même fréquence ainsi que la largueur à mi-hauteur théorique, qui ne tient compte que de l'effet de la finesse F_R et qui vaut:

$$\delta\nu(\text{cal.}) \approx 12{,}86 \text{ MHz}$$



-Fig.BI-11(a) Réponse de l'interféromètre Pérot-Fabry au balayage de fréquence

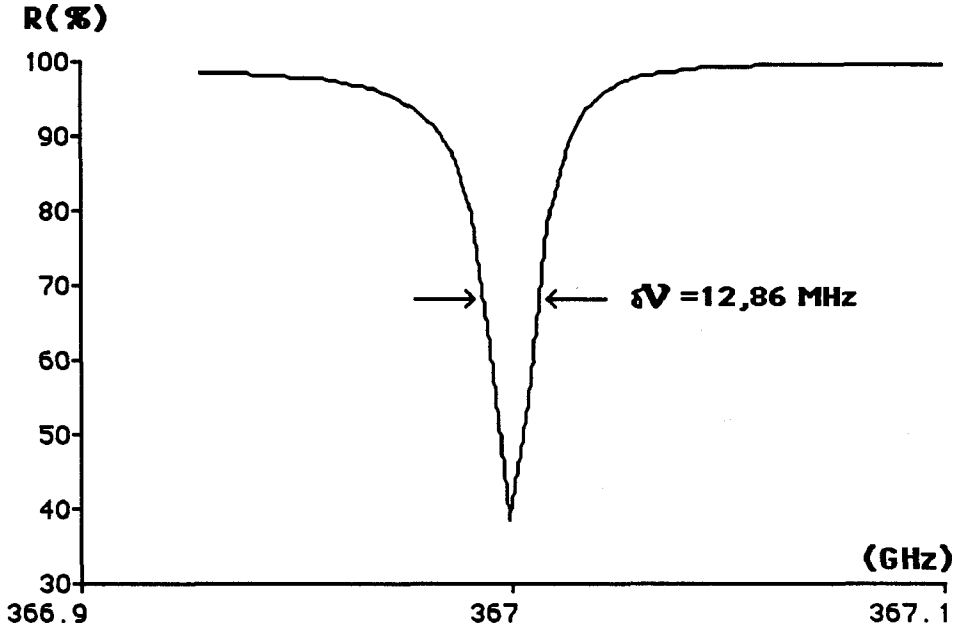
Si l'on estime les défauts de surface et de parallèlisme: $\Delta\varepsilon_s \approx 0{,}2$ µm et $\Delta\varepsilon_p \approx 0{,}5$ µm, en tenant compte des effets de F_s et de F_p, on déduit une finesse totale:

$$F(\text{estimée}) \approx 396$$

Elle est proche des valeurs constatées expérimentalement. La largueur à mi-hauteur correspondante:

$\delta\nu$(estimée) ≈ 14,2 MHz

s'en déduit par la formule (I-25).



-Fig.BI-11(b) Réponse de l'interféromètre Pérot-Fabry à un balayage de la fréquence

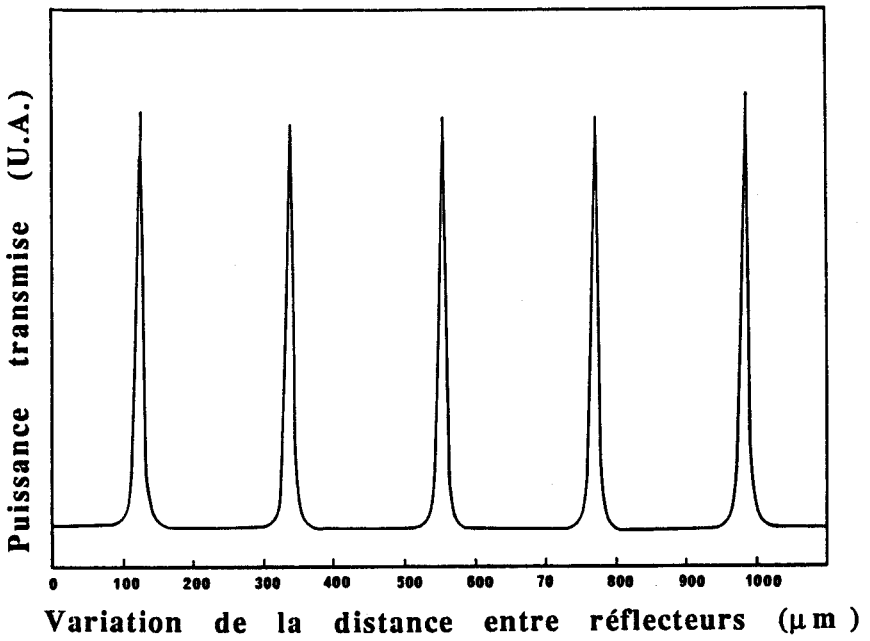
La Fig.BI-12 montre la réponse de l'interféromètre Pérot-Fabry en fonction de la distance d entre réflecteurs à la fréquce $\nu \approx 692$ GHz.

ii) <u>Séparation des bandes latérales du rayonnement laser</u>:

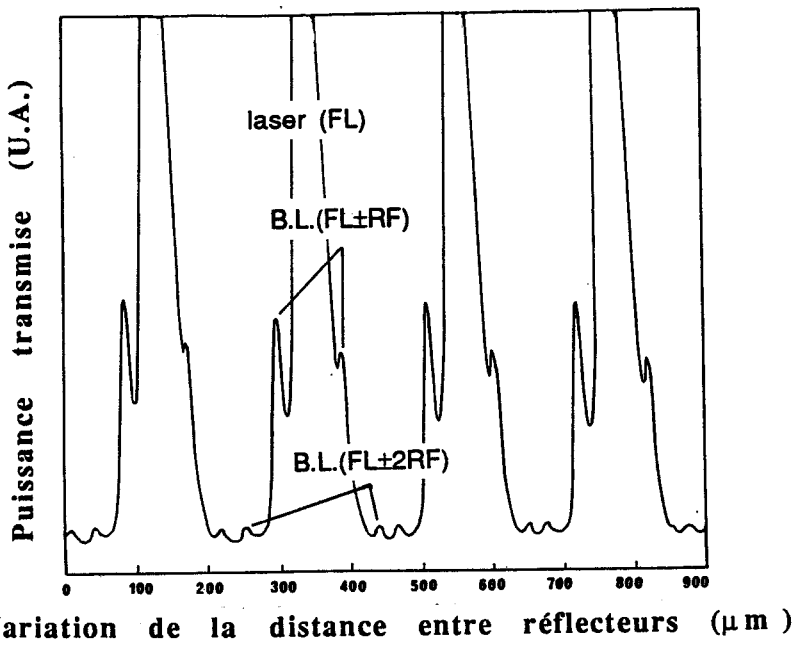
Le rayonnement du laser IRL à la longueur d'onde λ=432 μm est mélangé avec une fréquence micro-onde à 3 GHz. La figure BI-13 montre le filtrage des harmoniques un et deux de la fréquence micro-onde.

iii) <u>Résolution</u>:

La Fig.BI-13 montre également l'influence de la distance d sur la résolution.



-Fig.BI-12 Réponse de l'interféromètre Pérot-Fabry à un balayage de la distance entre les réflecteurs



-Fig.BI-13 Séparation des bandes latérales du rayonnement laser

iv) Taux d'extinction de l'interféromètre Pérot-Fabry:

On peut définir le taux de réjection (en dB) d'un filtre par les puissances maximale P_{max} et minimale P_{min} transmises:

$$\eta(dB)=10\lg(P_{max}/P_{min})$$

Une extinction d'environ 25 dB est trouvée après un bon alignement de l'interféromètre. Ce résultat est proche des limites théoriques lorsque la diffraction et les effets de croissance du faisceau ("walk-off") sont pris en compte et correspond aux meilleurs résultats constatés dans la bibliographie.

B-II

Détection bolométrique

La détection du signal dans le spectromètre décrit ici est assurée par un détecteur incohérent à Antimoniure d'Indium (QNI/2) construit par QMC Instrument.

Ce type de bolomètre fonctionne à la température de l'hélium liquide (^{4}He) à 4,2K. Sa gamme spectrale de réponse, est déterminée par un filtre passe-bande situé devant l'élément détecteur. Elle est ici comprise entre 40 et 3000 GHz. La bande passante électrique à -3 dB est 0-750 KHz.

La température équivalente de bruit donnée par le constructeur est:

$$N.E.P < 2{,}5 10^{-13}\ W\ Hz^{-1/2}$$

La réponse est supérieure à 7000 V/W.

La radiation est focalisée par un miroir parabolique hors d'axe dans le collecteur de rayonnement du bolomètre de type cône de Winston avec F_T=2.

PARTIE C

APPLICATIONS SPECTROSCOPIQUES

Nous présentons dans cette dernièrer partie les résultats spectroscopiques obtenus avec la version hétérodyne du spectromètre infrarouge lointain à bandes latérales.

C-I

Spectre rotationnel du cyanoacetylène

Le spectre de rotation du cyanoacetylène (HC_3N) dans l'état fondamental de vibration et dans l'état excité $V_7=1$ a été étudié dans la gamme de fréquence entre 580 GHz et 1100 GHz.

Les constantes moléculaires B, D ont été redéterminées avec une meilleure précision. Par contre la constante sextique H n'est déterminée que dans l'état excité $V_7=1$. Elle n'est pas déterminable dans l'état fondamental. Ceci peut être expliqué par la précision insuffisante des mesures.

(publication parue dans International Journal of Infrared and Millimeter Waves, 12, 987-995, 1991)

New Far Infrared measurements of the rotational spectrum of cyanoacetylene HC_3N

W. Chen, R. Bocquet, G.Wlodarczak and D. Boucher.

Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne
(UA C.N.R.S.249), Bat. P5, Université de Lille I,
59655 Villeneuve d'Ascq, France.

Abstract

Several rotational lines of cyanoacetylene in the ground state and the first excited state $v_7=1$ have been measured between 580 and 1100 GHz with a new FIR laser sidebands spectrometer. A global analysis which takes into account the previous measurements on this molecule is performed.

Key words : FIR laser sidebands, spectroscopy, cyanoacetylene.

Introduction

Cyanoacetylene HC_3N has been the subject of numerous studies since 1950. The first microwave measurements of the J=3-2 line have been published by Westenberg and Wilson (1) for the main species and various isotopic species (D, ^{15}N, ^{13}C) . Further microwave and millimeter-wave works extended these measurements to higher frequencies (2,3). The lower excited states were also extensively analyzed (2,4,5,6). Direct l-type doubling transitions were measured for $HC_3{}^{14}N$ by Lafferty (7) in the $v_7=1$ and $v_7=3^1$ states and for $HC_3{}^{15}N$ by Haekel and Mäder in the $v_7=1$ state. In this latter case microwave Fourier transform technique was used. This technique was also used for the determination of the permanent dipole moment (9,10) and for rotational Zeeman effect studies (11). Molecular beam electric resonance was used for the measurement of the dipole moment and the high resolution analysis of the quadrupolar hyperfine structure due to ^{14}N (12).
Several diode laser infrared studies were made by Yamada et al. dealing with the ν_3 (13) and ν_2 (14) bands. The infrared spectrum has also been investigated by Fourier transform spectroscopy (15,16) and the analysis of the ν_5 and ν_6 fundamentals and associated hot bands was performed.
Neither submillimeter nor far-infrared measurements have been published on this molecule.
HC_3N is also an abundant interstellar molecule which belongs to the cyanopolyines family. It has been first detected in SgrB2 by Turner (17) and then in various interstellar sources (18), not only in the ground state but also in some excited vibrational states (19,20,21). HC_3N was detected in the atmosphere of Titan by the infrared spectrometer of the Voyager mission (22).
Our goal was to measure some submillimeter transitions of HC_3N in the ground state and the lower excited state $v_7=1$ to test the new FIR laser sidebands spectrometer built in our laboratory. HC_3N is a good candidate because the high value of its dipole moment (μ=3.6 D)

TABLE II

Ground State Molecular Constants of Germyl Fluoride

Species	$^{70}GeH_3F$	$^{72}GeH_3F$	$^{73}GeH_3F$	$^{74}GeH_3F$	$^{76}GeH_3F$
Abundance %	20.5	27.4	7.8	36.5	7.8
B/MHz	10 102.38154 (67)	10 055.84597 (55)	10 033.40978 (143)	10 011.61437 (51)	9 969.53309 (46)
D_J/kHz	8.67481 (81)	8.61293 (69)	8.57988 (167)	8.54396 (69)	8.48498 (59)
D_{JK}/kHz	134.1333 (47)	133.1853 (43)	132.9909 (288)	132.2718 (48)	131.4019 (32)
H_J/mHz	-4.159 (128)	-3.012 (118)	-3.5[a]	-3.642 (109)	-2.961 (101)
H_{JK}/Hz	0.3598 (48)	0.3666 (35)	0.6594 (319)	0.3673 (55)	0.3579 (31)
H_{KJ}/Hz	3.7770 (92)	3.7633 (110)	3.2100 (147)	3.6968 (75)	3.6922 (75)
No. Data	81	80	48	126	74
$\rho(D_J, H_J)$	0.98	0.98	–	0.96	0.98

The uncertainties shown in parentheses are in units of the last digit and are standard deviations.
[a]) Fixed at the mean value of the other isotopomers, see text.

$$\nu_0 = 2B(J+1) - 4D_J(J+1)^3 - 2D_{JK}(J+1)K^2 + H_J(J+1)^3 \times [(J+2)^3 - J^3] + 4H_{JK}(J+1)^3K^2 + 2H_{KJ}(J+1)K^4. \quad (1)$$

A weighted least-squares program was used to fit the experimental frequencies of Table I to the parameters of Eq. (1). To check the internal consistency of the derived parameters, we have plotted B, D_J, and D_{JK} versus the mass of the atom Ge. This simple method was found powerful to eliminate transitions affected by a systematic deviation. The accuracy of the sextic constants is not good enough to point out an isotopic dependence. The derived parameters are listed in Table II. For $^{74}GeH_3F$, they are in rather satisfactory agreement with the GSCD (Ground state combination differences) constants from FTIR spectroscopy (*5*) although the difference between the two B_0 values is 14 kHz (see Table III), which is much greater than the standard deviation, 2 kHz, of the FTIR value. But this standard deviation is obtained from the least-squares fit and it does not take into account either the error of calibration (about 3 kHz with regard to B) or the uncertainty in the wavenumbers of N_2O and OCS (contributions: about 1 kHz on B). So a conservative estimate of the uncertainty of

TABLE III

Rotational Constants, Centrifugal Distortion Constants, and Correlation Matrix for the Ground State of $^{74}GeH_3F$

	MW[a]	FTIR[b]	merged fit						
B/MHz	10011.61437 (51)	10011.6288 (18)	10011.61240 (42)	1.000					
D_J/kHz	8.54396 (69)	8.54783 (11)	8.54003 (49)	0.822	1.000				
D_{JK}/kHz	132.2718 (48)	132.170 (33)	132.2752 (44)	0.541	0.322	1.000			
H_J/mHz	-3.64 (11)	-2.86 (19)	-4.212 (84)	0.725	0.945	0.178	1.000		
H_{JK}/Hz	0.3673 (55)	0.3398 (82)	0.3663 (43)	0.403	0.480	0.708	0.316	1.000	
H_{KJ}/Hz	3.6968 (75)	3.83 (11)	3.6987 (68)	0.149	-0.163	0.357	-0.125	-0.125	1.000

[a]) from rotational transitions, this work.
[b]) from ground state combination differences, Ref. (5).

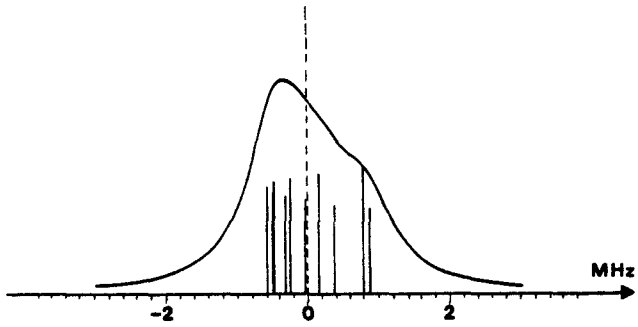


FIG. 1. Simulated line profile of the $J = 22$, $K = 12$ transition of $^{73}GeH_3F$. The dashed line represents the unperturbed frequency. The quadrupole hyperfine structure was calculated with $eQq(^{73}Ge) = -93$ MHz.

the FTIR value of B is about 6 kHz. We have finally determined the constants of $^{74}GeH_3F$ by a merged least-squares fit of the rotational and GSCD constants. The results are reported in Table III. For $^{73}GeH_3F$, it was not possible to measure transitions at frequencies higher than 500 GHz, so the constant H_J could not be determined and was fixed at the mean value of the other isotopomers. It was checked that a fit with H_J fixed at zero gives practically identical results. The constant H_{JK} is very different

TABLE IV

Ground State Rotational Constants of Germyl Fluoride Used in the Structural Calculations

Isotopomer		Value (MHz)	Estimated accuracy	Ref.
$^{74}GeH_3F$	A	78149.6	0.15	a
	B	10011.61437	0.00051	b
$^{70}GeH_3F$	B	10102.38154	0.00067	b
$^{72}GeH_3F$	B	10055.84597	0.00055	b
$^{73}GeH_3F$	B	10033.40978	0.00143	b
$^{76}GeH_3F$	B	9969.53309	0.00046	b
$^{70}GeHD_2F$	A	47164	300	c
	B	9680.81	0.2	c
	C	9284.8	0.2	c
$^{72}GeHD_2F$	A	47164	300	c
	B	9641.93	0.2	c
	C	9249.23	0.2	c
$^{74}GeHD_2F$	A	47164	300	c
	B	9604.93	0.2	c
	C	9215.33	0.2	c
$^{70}GeD_3F$	B	9199.47	0.1	c
$^{72}GeD_3F$	B	9166.04	0.1	c
$^{74}GeD_3F$	B	9134.23	0.1	c
$^{76}GeD_3F$	B	9103.9	0.1	c

[a]) Ref. (6). [b]) This work. [c]) Ref. (2).

TABLE V

Numerical Values Used in Converting Rotational Constants into Distances

B * I	505379 uÅ^2
^{70}Ge	69.9242498
^{72}Ge	71.92208
^{73}Ge	72.9234639
^{74}Ge	73.9211788
^{76}Ge	75.92114027
H	1.007825037
D	2.014101787
F	18.99840325

From Ref. (27).

from that of the other isotopomers. In fact, a fit with H_{JK} fixed at the value (0.3673 Hz) of the $^{74}GeH_3F$ species is only slightly worse, the calculated values of the high K lines being affected by a small systematic deviation. In that case, the derived value for H_{KJ} is 3.568 Hz, in better agreement with the values found for the other isotopomers. H_{JK} is mainly determined by these high K transitions, which are broadened by the nonresolved quadrupole hyperfine structure due to the ^{73}Ge nucleus. This broadening induces a small asymmetry in the line profile (see Fig. 1) and, therefore, the frequencies are affected by a small systematic error which takes effect on H_{JK} and H_{KJ}. So, these two parameters should be considered only as fitting parameters. It was checked that this effect has no significant influence on the value of B. This surprisingly substantial value of a frequency shift due to the nonresolved quadrupole structure may in fact be

TABLE VI

Structure of GeH_3F

	r_0	$r_{s,l}$	r_c	ab initio[a]
r(Ge-F)	1.734026(67)	1.73008(12)	1.730945(40)	1.697
r(Ge-H)	1.52427(23)	1.52529(51)	1.51453(13)	1.529
∠(F-Ge-H)	106.370(28)	105.466(35)	106.071(17)	107.8
ε_A		-1.0671(68)		
ε_B		0.2801(69)		
σ[b]	60	2.5	0.5	

a) Ref. (25).
b) Standard deviation of unit weight.

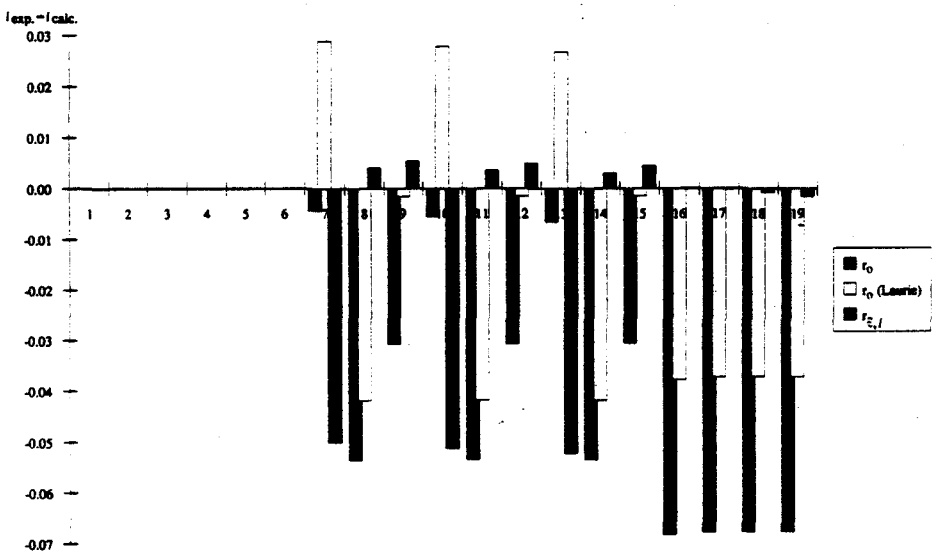


FIG. 2. Histogram of the residuals of the structure fits. The numerotation of the data corresponds to that of Table VII.

explained by the high value of the ^{73}Ge nuclear spin ($I = 9/2$), which implies many components of about the same intensity.

IV. EFFECTIVE STRUCTURE

In addition to the five B rotational constants determined in this work, the axial rotational constant A was determined by FTIR spectroscopy (*5*) for the main isotopic species $^{74}GeH_3F$. B rotational constants are also known for GeD_3F and approximate values of A, B, and C have been obtained for $GeHD_2F$ (*3*). These data are summarized in Table IV. Cradock *et al.* (*2*) estimate that the accuracy of $A(GeHD_2F)$ is about 50 MHz. In fact if we compare his proposed values for $A(GeH_3F)$ and $A(GeH_3Cl)$ with those determined from high resolution spectroscopy, we find a deviation of about 150 MHz. Furthermore, Mallinson (*12*) has found for CH_2DI and CHD_2Cl that the A constant derived from microwave spectroscopy is about 90 MHz higher than the infrared value. A similar difference (87 MHz) is found for CHD_2CN if we compare the infrared value (*13*) and the microwave value (*14*) of the A constant. This difference is explained by the neglect of the centrifugal distortion in the infrared analysis and by the use of Q-branch maxima rather than Q-branch origin (*12*). This explanation remains very probably valid for $GeHD_2F$. So, we choose 300 MHz as a conservative estimate of the uncertainty on $A(GeHD_2F)$. There are 19 experimental moments of inertia to determine two independent interatomic distances and one angle. A weighted least-squares fit was used (program Ru 111, author: H. D. Rudolph). The fundamental constants and atomic masses used are given in Table V and the results are reported in Table VI. The weight assigned to each moment of inertia was the inverse of its experimental variance. As a consequence, the residuals corresponding to the GeH_3F

TABLE VII

Residuals of the Structure Calculations

				$I_{exp.} - I_{calc.}$			
Isotopomer	axis	N°	$I_{exp.}$	r_0	r_0[a]	$r_{e,I}$	r_e
$^{74}GeH_3F$	A	1	6.466 815	0.000 080	0.000 042	0.000 000	0.000 000
	B	2	50.479 272	-0.000 015	-0.000 006	0.000 005	-0.000 001
$^{70}GeH_3F$	B	3	50.025 729	0.000 158	0.000 091	0.000 010	0.000 490
$^{72}GeH_3F$	B	4	50.257 234	0.000 051	0.000 023	-0.000 012	0.000 199
$^{73}GeH_3F$	B	5	50.369 616	0.000 009	-0.000 001	-0.000 012	0.000 132
$^{76}GeH_3F$	B	6	50.692 344	-0.000 098	-0.000 053	0.000 001	-0.000 246
$^{70}GeHD_2F$	A	7	10.715 355	-0.004 456	0.028 867	-0.050 143	0.017 984
	B	8	52.204 206	-0.053 615	-0.041 881	0.004 111	-0.015 896
	C	9	54.430 790	-0.030 755	-0.001 604	0.005 478	0.023 787
$^{72}GeHD_2F$	A	10	10.715 355	-0.005 578	0.027 755	-0.051 262	0.016 880
	B	11	52.414 714	-0.053 525	-0.041 782	0.003 649	-0.016519
	C	12	54.640 116	-0.030 725	-0.001 574	0.004 953	0.023 299
$^{74}GeHD_2F$	A	13	10.715 355	-0.006 645	0.026 697	-0.052 325	0.015 831
	B	14	52.616 625	-0.053 574	-0.041 822	0.003 070	-0.016 758
	C	15	54.841 118	-0.030 616	-0.001 466	0.004 528	0.022 801
$^{70}GeD_3F$	B	16	54.935 665	-0.068 315	-0.037 771	0.000 121	-0.000 409
$^{72}GeD_3F$	B	17	55.136 024	-0.067 780	-0.037 245	-0.000 176	-0.000 164
$^{74}GeD_3F$	B	18	55.328 035	-0.067 643	-0.037 118	-0.000 838	-0.000 703
$^{76}GeD_3F$	B	19	55.512 363	-0.067 694	-0.037 177	-0.001 657	-0.001 468

[a]) r_0 structure with Laurie correction, eq. (2) of text.

species are much smaller because the corresponding experimental moments of inertia are much more accurate (See Table VII and Fig. 2). The derived r_0 parameters seem very accurate as shown by their small standard deviation. But, in fact, the standard deviation of unit weight is high: $\sigma = 60$. This indicates that the fit is not satisfactory and that the experimental data are probably affected by a systematic deviation (or that the model is not correct), which is confirmed by the examination of the residuals of the fit, see Table VII and Fig. 2. This is not surprising because it is well known that when the vibrational contribution to the moment of inertia is neglected, a systematic error is introduced which is many orders of magnitude greater than the experimental error (*15*). One well established consequence of these vibration–rotation interactions is that the effective structure is mass dependent. Large variations in bond distances X–H can occur when D is substituted for H. The following empirical relation (*16*) has been suggested to take this effect into account:

$$r_0(X - \mathrm{H}) = r_0(X - \mathrm{D}) + \eta \quad \text{with } 0.003 \leqslant \eta \leqslant 0.005\text{Å}. \qquad (2)$$

This effect has been particularly studied for the C–H bond, and recently a bond elongation parameter of 0.0028 Å has been proposed for this bond in order to determine r_m^p structures (*17*). This bond shortening on deuteration also occurs for the Ge–H bond. Comparison of the effective structures of GeH_4 and GeD_4 (*7*) shows that r_0(Ge–H)-r_0(Ge–D) = 0.003 Å. Introduction of this constraint into the least-squares fit lowers somewhat the standard deviation of unit weight, $\sigma = 34$, as well as the residuals

TABLE VIII

Substitution Coordinates of Ge in GeH_3F (in Å)

Substituted atom	Parent 70	72	73	74	76
70		-0.336 69	-0.333 11	-0.329 61	-0.322 82
72	-0.344 17		-0.333 22	-0.329 70	-0.322 90
73	-0.344 22	-0.336 85		-0.329 73	-0.322 94
74	-0.344 26	-0.336 87	-0.333 27		-0.322 98
76	-0.344 34	-0.336 95	-0.333 35	-0.329 86	
70		-0.329 37	-0.329 54	-0.329 61	-0.329 55
72	0.000 99		-0.329 64	-0.329 70	-0.329 64
73	0.000 94	0.000 33		-0.329 73	-0.329 67
74	0.000 90	-0.002 34	0.000 17		-0.329 72
76	0.000 82	-0.007 09	0.000 08	0.000 00	

Upper part: origin at the center of mass of the parent species.
Lower right triangle: z_s with origin at the center of mass of $^{74}GeH_3F$.
Lower left triangle: difference z_s - $z_s(74 \rightarrow 76)$.

(Fig. 2). The derived parameters are not significantly modified but their corresponding standard deviations are lowered by a factor of two. However, this constraint is clearly not sufficient to obtain a good fit. It is, however, easy to significantly improve the results of the calculation by supposing that the vibration–rotation constant ϵ_g is independent of the particular isotopomer for a given axis g. Rudolph (*15*) has labeled the derived structure $r_{\epsilon,I}$ and has shown that it is at least as good as (and often better than) the r_s structure. The results are also reported in Table VI and the residuals in Table VII and Fig. 2. The standard deviation of unit weight is this time much lower: $\sigma = 2.4$. There remain only three big residuals which correspond to the A rotational constants of the three $GeHD_2F$ species. These high residuals may be explained by the fact that the accuracy of A is rather poor and by the fact that A is very sensitive to the hydrogen coordinates, which are not expected to be determined accurately by this method (the assumption ϵ_A = constant is not a good one when D is substituted for H).

V. SUBSTITUTION STRUCTURE

It is not possible to determine a complete substitution structure using Kraitchman's equations (*18*) because fluorine is monoisotopic. This does not matter, because it was shown by Rudolph (*15*) that the $r_{\epsilon,I}$ structure (preceding section) is equivalent to the r_s structure. Nevertheless it is interesting to determine the substitution coordinate of Ge because it can be done in many different ways. The atomic cartesian coordinates of Ge are given in Table VIII. Examination of this table shows that the coordinate increases with the mass of germanium; see also Fig. 3 where $[z_s(i)]^2$ is plotted versus Δm_i, the change in mass of atom i. This effect may be analyzed using the theory of the r_m structure of Watson (*19*). Retaining Watson's notations, the substitution coordinate of atom i may be written as

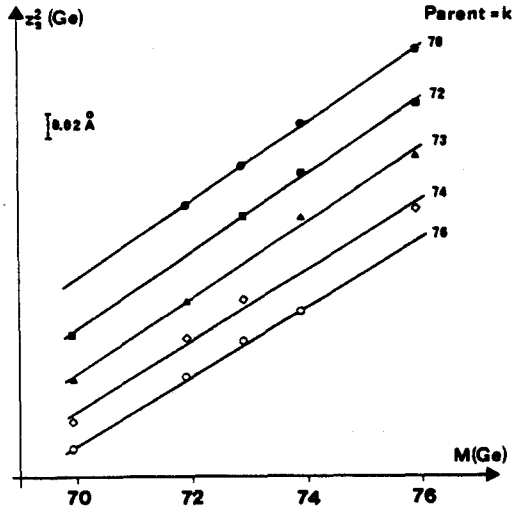


FIG. 3. Substitution coordinate z_s^2 of Ge vs. mass of isotopic species for different parent molecules.

$$[z_s(i)]^2 = \frac{I'_0 - I_0}{\mu_i}, \tag{3}$$

where μ_i is the reduced mass. As $I_0 = I_e + \epsilon$, the equilibrium coordinate may be written

$$[z_e(i)]^2 = \frac{I'_e - I_e}{\mu_i} = [z_s(i)]^2 + \frac{\epsilon' - \epsilon}{\mu_i}. \tag{4}$$

If we assume that $\epsilon' - \epsilon$ can be expanded in a Taylor series, we obtain

TABLE IX

Coefficients of the Equation $[z_s(i)]^2 = a_k + p_k \Delta m_i^2$

parent = k	$z_e^2 + \partial\epsilon/\partial m_i$ (Å^2)	$p_k * 10^5$ (u^{-1}Å^2)
70	0.116281(51)	3.008(69)
72	0.111295(67)	2.966(93)
73	0.108933(96)	2.906(132)
74	0.106756(115)	2.700(160)
76	0.102343(55)	2.678(84)

derived parameters:

$\frac{\partial\epsilon}{\partial m_i} = -1.7(11)\cdot 10^{-5}$

$\frac{\partial^2\epsilon}{\partial m^2} = 0.00333(84)$

[a]) $p_k = \frac{1}{2}\frac{\partial^2\epsilon}{\partial m^2} + M^{-1}\frac{\partial\epsilon}{\partial m_i}$

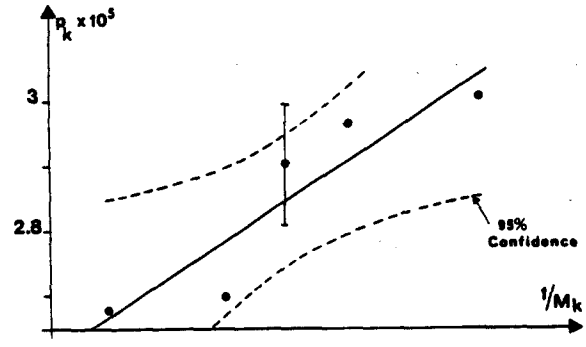


FIG. 4. Plot of $p_k = [\frac{1}{2}(\partial^2\epsilon/\partial m_i^2) + (1/M_k)(\partial\epsilon/\partial m_i)]$ vs. $(1/M_k)$. Data from Table IX.

$$[z_s(i)]^2 = [z_e(i)]^2 + \frac{\partial\epsilon}{\partial m_i} + \left[\frac{1}{2}\frac{\partial^2\epsilon}{\partial m_i^2} + M^{-1}\frac{\partial\epsilon}{\partial m_i}\right]\Delta m_i. \tag{5}$$

A linear least-squares fit allows us to determine for each isotopomer k the value:

$$p_k = \left[\frac{1}{2}\frac{\partial^2\epsilon}{\partial m_i^2} + \frac{1}{M_k}\frac{\partial\epsilon}{\partial m_i}\right] \tag{6}$$

see Table IX. The M^{-1} dependence of p_k is apparent on Fig. 4 where p_k is plotted versus M^{-1}. So it is possible to determine separately $\partial\epsilon/\partial m_i$ and $\partial^2\epsilon/\partial m_i^2$. Although the results are not accurate, it appears that $(\partial^2\epsilon/\partial m_i^2) = -3.4 \times 10^{-5}$ and $M^{-1}(\partial\epsilon/\partial m_i) = 4.5 \times 10^{-5}$ are of the same order of magnitude, but in that particular case of opposite sign. It is also possible to calculate

$$z_s - z_e \approx \frac{1}{2z_e}\frac{\partial\epsilon}{\partial m_i} = 0.005(1)\text{Å}. \tag{7}$$

TABLE X

Values of $\partial\epsilon/\partial m$ and $|z_s| - |z_e|$ for some Molecules

		$\partial\epsilon/\partial m$	$\lvert z_s\rvert$	$\lvert z_s\rvert - \lvert z_e\rvert$	Ref.
OCS	O	0.0056	1.682	0.0017	28
	C	-0.0026	0.521	-0.0025	
	S	0.0020	1.038	0.0010	
OCSe	O	0.0086	2.251	0.0019	29
	C	-0.0031	1.094	-0.0014	
	Se	0.0006	0.6151	0.0005	
FCN	N	0.0022	1.332	0.0008	30
	C	-0.0012	0.173	-0.0036	
HNC	H	-0.0246	1.470	-0.0084	31
	N	0.0024	0.484	0.0024	
	C	0.0015	0.688	0.0011	
GeH_3Cl	Cl	0.0062	1.489	0.0021	8
	Ge	0.0013	0.659	0.0010	

TABLE XI

Vibrational Corrections for GeH_3F

	A(MHz)		B(MHz)
α_1	710.84(21)		4.05(1)
α_2	-293.128(21)		17.301(2)
α_3	32.4795(90)		68.8920(6)
α_4	513.12(24)		-0.31(1)
α_5	341.587(12)		-16.671(1)
α_6	-311.3465(60)		20.2585(12)
A_0	78149.60(15)	B_0	10011.6144(18)
A_e	78918.06(30)	B_e	10060.013(16)

This value seems to be very large, but it is due mainly to the fact that z_e is small. In fact values of the same order of magnitude are obtained for OCS (see Table X) and many other molecules. It confirms the empirical rule of Costain (*20*) which shows that the error for the substitution coordinate is inversely proportional to z:

$$\sigma(z) = \frac{K}{z}. \tag{8}$$

For GeH_3Cl a plot of $[z_s(i)]^2$ versus Δm_i did not give a straight line (*8*), which is very surprising. But a careful examination of the data of Ref. (*8*) shows that if we eliminate the ^{76}Ge data, a straight line is also obtained. Trying to explain the abnormal behavior of $^{76}GeH_3Cl$, we have made a new fit of the experimental frequencies and we have searched for possible outliers, but we could not find any, although the fit of the $^{76}GeH_3Cl$ species is definitely worse than that of the other species. To explain this discrepancy, it would probably be necessary to perform new measurements. For both GeH_3F and GeH_3Cl, $(\partial^2\epsilon/\partial m_i^2)$ and M^{-1} $(\partial\epsilon/\partial m_i)$ are of the same order of magnitude, but for GeH_3F $[z_s(i)]^2$ increases with the germanium mass because

$$\frac{1}{M}\frac{\partial\epsilon}{\partial m_i} > \frac{1}{2}\left|\frac{\partial^2\epsilon}{\partial m_i^2}\right|,$$

whereas the contrary is true for GeH_3Cl. This may be simply explained by the fact that the molecular mass M of GeH_3Cl is greater than that of GeH_3F.

VI. EQUILIBRIUM STRUCTURE

For $^{74}GeH_3F$, the axial rotational constant A and the vibrational corrections α^A and α^B have been determined by FTIR spectroscopy (*6*). The corresponding equilibrium rotational constants may be derived, see Table XI. However, there are only two data to determine three geometrical parameters. It is known that for diatomic molecules (*21*)

$$\epsilon = I_0 - I_e \text{ varies like } I^{1/2}. \tag{9}$$

This behavior was shown to remain statistically valid for polyatomic molecules (*22*). But its validity is only a statistical one and it has to be checked for each type of

TABLE XII

Vibration–Rotation Interaction Constants (in MHz) for Some XH_3Y Molecules

Molecule	Axis	α exp.	α calc.[a]	Δα/α	Ref.
CH_3F	A	2517			32
	B	243			
CH_2DF	A	1704	1702	0.12	
	B	209	222	-6.22	
	C	223	208	6.73	
CD_3F	A	933	897	3.86	
	B	179	174	2.79	
CH_3Cl	A	1863			33
	B	119			
CHD_2Cl	A	894	891	0.34	
	B	89	98	-10.11	
	C	92	94	-2.17	
CD_3Cl	A	670	663	1.04	
	B	80	88	-10.00	
CH_3Br	A	1988			34
	B	83			
CD_3Br	A	747	707	5.35	
	B	58	60	-3.45	
CH_3I	A	1756			b
	B	63			
CHD_2I	A	1239	1179	4.84	
	B	53	56	-5.66	
	C	55	55	0.00	
CD_3I	A	703	656	6.69	
	B	42	45	-7.14	
$^{74}GeH_3Cl$	A	744			8
	B	17.62			
$^{74}GeHD_2Cl$	A	429[c]	348	18.88	
	B	15	17	-13.33	
	C	16	16	0.00	
$^{74}GeD_3Cl$	B	14	16	-14.29	
$^{70}GeH_3Cl$	B	17.97	18	-0.17	
$^{72}GeH_3Cl$	B	17.81	17.8	0.06	
$^{73}GeH_3Cl$	B	17.71	17.7	0.06	
$^{76}GeH_3Cl$	B	17.5	17.4	0.57	

[a]) Calculated with eq. (10).
[b]) New value determined in this work.
[c]) The uncertainty on this value is about 150 MHz.

molecule. It was recently shown that Eq. (9), rewritten under the more convenient form (10),

$$\epsilon' = \epsilon \sqrt{\frac{I'}{I}}, \tag{10}$$

may be used to calculate the vibrational correction ϵ' of isotopomers of heavy atom molecules (molecules without hydrogen) with an accuracy better than 4% (*23*). It is worth noting that ϵ is itself only a small (3 to 5%) correction to I. This approximation was used to determine the structure of $FClO_3$ which, like GeH_3F, had only two equilibrium rotational constants known. To check if Eq. (10) may also be used for GeH_3F, we have used it for CH_3X (X = F, Cl, Br, I) molecules and for GeH_3Cl, see Table XII. It appears that it also works correctly for that type of molecules. So, it seems that it can be applied with confidence in the case of GeH_3F. Using Eq. (10), the vibrational corrections were calculated for the isotopomers of GeH_3F, and the results are sum-

TABLE XIII

Equilibrium Rotational Constants of Germyl Fluoride Used in the Structural Calculations (All Values in MHz)

Isotopomer		Value	Estimated accuracy	exp. - calc.
$^{74}GeH_3F$	A	78918.06	0.15	0.0006
	B	10060.013	0.016	0.0001
$^{70}GeH_3F$	B	10151.44	0.5	-0.0100
$^{72}GeH_3F$	B	10104.57	0.5	-0.0403
$^{73}GeH_3F$	B	10081.96	0.5	-0.0266
$^{76}GeH_3F$	B	10017.63	0.5	0.0489
$^{70}GeHD_2F$	A	47524	300	-81
	B	9726.83	3	2.97
	C	9328.03	3	-4.10
$^{72}GeHD_2F$	A	47524	300	-76
	B	9687.67	3	3.07
	C	9292.21	3	-3.98
$^{74}GeHD_2F$	A	47524	300	-71
	B	9650.41	3	3.09
	C	9258.07	3	-3.87
$^{70}GeD_3F$	B	9242.10	2	0.07
$^{72}GeD_3F$	B	9208.44	2	0.03
$^{74}GeD_3F$	B	9176.41	2	0.12
$^{76}GeD_3F$	B	9145.87	2	0.24

marized in Table XIII. Then a weighted least-squares method was used to calculate the r_e structure of GeH_3F (Table VI). The weight assigned to each moment of inertia was the inverse of the square of the uncertainty, whose main contribution comes from the inadequacy of Eq. (10).

In this work, higher-order effects have been neglected. However, it is well established that some of these effects are not necessarily negligible (*35*). In particular, the electrons of each bonded atom must not be concentrated at the nucleus. This effect could be important essentially for the axial rotational constant A. The constant which should be used for a structure determination may be expressed as (*35*):

$$A = A_{\text{eff}}\left(1 - \frac{g_{aa}}{1836}\right) \tag{11}$$

where A_{eff} is the experimental constant of rotation and g_{aa} the corresponding molecular rotational g factor, which may be determined by Zeeman spectroscopy. The rotational Zeeman spectrum of GeH_3F was not yet investigated. But it has been observed that the g_{aa} factor remains approximately constant for the C_{3v} molecules CH_3X (X = H, F, Cl, Br, I, C ≡ CH) and SiH_3X (X = H, Br). This should remain valid for GeH_3X. In fact, the molecular beam magnetic resonance method was used to determine the rotational g factor of GeH_4 (*36*): $g = -0.10815$ nuclear magnetons. The correction to the rotational constant A is +4.6 MHz, not negligible indeed. But it has no significant effect on the derived r_e structure. The new r_e structure with this correction taken into

account is: r_e(GeF) = 1.730945(40) Å, r_e(GeH) = 1.51451(13) Å, and ∠(FGeH) = 106.073(17)°.

The ab initio structure of GeH_3F was recently calculated at the Hartree–Fock level using effective core potentials and polarized double-zeta basis sets for valence electrons (*24*). The ab initio results are also given in Table VI. The calculated Ge–H bond length is slightly too long, by 0.01 Å. The computed angle is within 2° of the r_e value. Comparison of the experimental structures of Table VI shows that the $r_{e,I}$ distance of Ge–F is closer to the r_e value than to r_0, whereas the contrary is true for the Ge–H distance. This result is not surprising because it is a well established fact that the substitution coordinates (r_s as well as $r_{e,I}$) of H atoms are often less accurate than the r_0 ones (*21*). The value of $r_0 - r_e$ is 0.0031 Å for Ge–F and 0.0048 Å for Ge—Cl (*8*). For the Ge–H distance, the $r_0 - r_e$ value is 0.0093 Å in GeH_3F and 0.0087 Å in GeH_4 (*7*). Furthermore the r_e (Ge–H) distance is very close to that found for GeH_4, 1.51635(17) Å, and for GeH_3Cl, 1.51559(63) Å. The small variation of the Ge–H bond length in GeH_3X (X = H, Cl, F) may be simply explained by the electronegativity change of the X substituent. Indeed it has been observed that substitution by electronegative atoms often shortens the neighboring bonds (*25*). The bond shortening in the series X = H, F, Cl is paralleled by an electronegativity increase of X: $\chi(H) = 2.2 < \chi(Cl) = 2.8 < \chi(F) = 4.1$. A (small) increase in the HGeH angle with the electronegativity of the substituent is also observed as expected (*26*). The FGeH angle is also smaller than the ClGeH angle, in good agreement with the correlation found between the XGeH angles and the Ge–H stretching frequencies (*3*). In conclusion, these comparisons show that the r_e structure of GeH_3F determined in this work seems to be reliable. This is further confirmed by the inspection of the residuals of the least-squares fits, which are very small except for the $GeHD_2F$ species, see Table XIII. But the rotational constants of $GeHD_2F$ are not accurate (the experimental A constant is about 80 MHz too low; this is probably due to a systematic error in its determination, (see discussion Section IV) and it was checked that they have not a great influence on the results of the fit. It seems also possible that the empirical relation (10) is worse when the symmetry of the molecule changes. But this point should be further investigated.

ACKNOWLEDGMENTS

We appreciate financial support by the Deutsche Forschungsgemeinschaft, the CNRS, and the Région Nord/Pas-de-Calais.

RECEIVED: July 23, 1991

REFERENCES

1. L. C. KRISHER, J. A. MORRISON, AND W. A. WATSON, *J. Chem. Phys.* **57**, 1357–1358 (1972).
2. S. CRADOCK, D. C. MCKEAN, AND M. W. MCKENZIE, *J. Mol. Struct.* **74**, 265–276 (1981).
3. S. CRADOCK AND J. G. SMITH, *J. Mol. Spectrosc.* **98**, 502–504 (1978).
4. S. CRADOCK AND J. G. SMITH, *J. Mol. Spectrosc.* **102**, 184–192 (1983).
5. H. BÜRGER, R. EUJEN, M. LITZ, AND S. CRADOCK, *J. Mol. Spectrosc.* **138**, 332–345 (1989).
6. S. CRADOCK, H. BÜRGER, R. EUJEN, M. LITZ, AND A. RAHNER, *J. Mol. Spectrosc.* **142**, 10–23 (1990).
7. H. BÜRGER AND A. RAHNER, *in* "Vibrational Spectra and Structure" (J. R. Durig, Ed.), Vol. 18, p. 217, Elsevier, Amsterdam, 1990.

and because the analysis of its spectrum is quite straightforward. The development of submillimeter receivers for astrophysical purposes will extend the frequency range of the radioastronomical observations and it can also be considered as a motivation of this work.

Experimental details

The new FIR laser sidebands spectrometer built in our laboratory is a considerably modified and improved version of the spectrometer described in ref. (23). A complete and detailed description of this spectrometer will be published elsewhere (24). The FIR molecular laser is 3 m long and 38 mm bore. It is pumped by a commercial CO_2 laser (PL6 model from Edinburgh Instruments) which can deliver a maximum output power of 200 W. The FIR radiation is mixed with a tunable microwave radiation (2-8 GHz) on a Schottky diode to produce tunable sidebands. After the absorption cell an heterodyne detection of the sidebands is used (23,24).
Measurements between 580 and 1100 GHz have been performed by using various FIR molecular laser lines: HCOOH emissions at about 584.4, 692.95, 716.2, 761.6 and 991.8 GHz, CH_2F_2 emissions at 783.5 and 1035.55 GHz and CH_2CHF emission at 634.2 GHz were used to generate FIR sidebands. The ground state and the excited state v_7=1 were investigated in this frequency range. The accuracy of the measurements is 1 MHz, partly due to the uncertainy on the frequency of the FIR molecular lines used. To improve the accuracy of the measured frequencies, the measurements can be repeated several times after a detuning of the spectrometer. The experimental frequencies are reported in Tables 1 and 2.

Analysis

These new experimental data, together with the previously published data, were fitted to a polynomial development of the absorption frequency :

$$\nu\ (J+1 \leftarrow J) = 2\ B_v\ (J+1) - 4\ D_v\ (J+1)^3 + H_v\ [(J+1)^6 - J^6]$$

where B_v is the rotational constant (v=0 for the ground state , $v=1^+$ or 1^- for each substate of the doubly degenerate vibrational state v_7=1), D_v and H_v are respectively the quartic and the sextic centrifugal distortion constants. These constants are effective constants for v_7=1+ or 1- and are useful for the calculation of the spectra. The (obs.-calc.) values quoted in Tables1-2 were calculated using the effective constants given in Table 3. Due to the great differences in the accuracy of the various measurements a weighted least-squares procedure was used. The new molecular constants obtained in this analysis are in good agreement with the previous ones, as it can be seen in Table 3, and are slightly more precise. A global fit of all the data concerning the v_7 excited state was also performed in order to determine the l-doubling constant q. In our model q is defined as follows: $q = q^{(0)} - q^{(1)}\ J(J+1)$. The constants determined in this global fit are reported in Table 4.
The sextic constant H_v is only marginally determined in the excited state v_7=1 and cannot be determined in the ground state, despite the high values of the quantum number J involved in our measurements. This is mainly due to the relative accuracy of these new FIR measurements (1 MHz) compared to the accuracy of the millimeter wave transitions (50 kHz). The accuracy of the FIR data could be improved by multiplying the number of independant measurements of the same transition.
In the v_7=1 state other calculations were made with H fixed at zero and $q^{(2)}$ let as a free parameter ($q^{(2)}$ is defined as the dependance of q in $J^2(J+1)^2$) but they did not improve the quality of the fit.

Aknowledgements

Dr. F. Rohart is aknowledged for kindly providing us the sample of HC_3N. We thank Dr. J. Demaison and Dr. J. Burie for their help during the course of this work. We thank the Region Nord-Pas de Calais and the CNRS for their financial support.

References

1. A.A. WESTENBERG and E.B. WILSON, J. Amer. Chem. Soc. 12,199 (1950)
2. J.K. TYLER and J. SHERIDAN, Trans. Farad. Soc. 59,2661 (1963)
3. R.A. CRESWELL and G. WINNEWISSER, J. Mol. Spectrosc. 65,420 (1977)
4. P.D. MALLINSON and R.L. de ZAFRA, Mol. Phys. 36,827(1978)
5. K.M.T YAMADA and R.A. CRESWELL, J. Mol. Spectrosc. 116,384 (1986)
6. G.M. PLUMMER, D. MAUER and K.M.T YAMADA, J. Mol. Spectrosc. 130,407 (1988)
7. W.J. LAFFERTY, J. Mol. Spectrosc. 25,359 (1968)
8. J. HAEKEL and H. MÄDER, Z. Naturforsch. 43a,1111 (1988)
9. W. KASTEN and H. DREIZLER, Z. Naturforsch. 39a,1003 (1984)
10. P. WOLF and H. MÄDER, J. Mol. Struct. 190,287 (1988)
11. W.H. STOLZE and D.H. SUTTER, Z. Naturforsch. 39a,1092 (1984)
12. R.L. de LEON and J.S. MUENTER; J. Chem. Phys. 82,1702 (1985)
13. K. YAMADA, R. SCHIEDER and G. WINNEWISSER, Z. Naturforsch. 35a,690 (1980)
14. K. YAMADA, R. BEST and G. WINNEWISSER,Z. Naturforsch. 38a,1296 (1984)
15. K.M.T YAMADA and H. BÜRGER, Z. Naturforsch. 41a,1021 (1986)
16. E. ARIE, DANG. NHU. M., Ph. ARCAS, G. GRANER, H. BÜRGER, G. PAWELKE, M. KHLIFI and F. RAULIN, J. Mol. Spectrosc. 143,318 (1990)
17. B.E. TURNER, Astrophys. J. 163,L35 (1971)
18. M. MORRIS, B.E. TURNER, P. PALMER and B. ZUCKERMAN, Astrophys. J. 205,82 (1976)
19. F.O. CLARK, R.D. BROWN, P.D. GODFREY, J.W.V. STOREY and D.R. JOHNSON, Astrophys. J. 210,L139 (1976)
20. P.F. GOLDSMITH, A. KROTKOV, R.L. SNELL, R.D. BROWN and P.D. GODFREY, Astrophys. J. 274,184 (1983)
21. P.F. GOLDSMITH, A. KROTKOV and R.L. SNELL, Astrophys. J. 299,405 (1985)
22. V.G. KUNDE, A.C. AIKIN, R.A. HANEL, D.E. JENNINGS, W.C. MAGUIRE and R.E. SAMUELSON, Nature 292,686 (1981)
23. G. PIAU, F.X. BROWN, D. DANGOISSE and P. GLORIEUX, IEEE. J. Quant. Elec. 23,1388 (1987)
24. W. CHEN, R. BOCQUET and D. BOUCHER, in preparation

J	obs.freq. (MHz)	o-c (MHz)
63	581709.80	-0.12
64	590780.60	0.06
68	627058.00	-1.98
76	699561.60	1.11
82	753899.70	1.22
86	790104.30	0.63
114	1042978.11	-0.13
109	997900.67	-0.61

Table 1 : Observed frequencies of HC_3N in the ground state

J	obs.freq.[a] (MHz)	o-c (MHz)	J	obs.freq.[b] (MHz)	o-c (MHz)
68	629460.40	-0.09	64	592218.60	-2.39
69	638560.33	0.24	68	628578.43	0.35
77	711326.40	0.41	69	637667.00	-0.15
78	720417.05	0.85	77	710336.52	-0.09
82	756771.28	0.03	78	719416.00	-0.44
83	765855.93	0.91	82	755721.87	-0.54
112	1028780.90	-0.20	83	764794.30	0.73
113	1037825.97	-0.21			

a) higher frequency component of the l-type doublet transition
b) lower frequency component of the l-type doublet transition

Table 2 : Observed frequencies of HC_3N in the $v_7=1$ state

State	B (MHz)	D (kHz)	H (mHz)	Ref.
v=0	4549.05771(8)	0.54332(12)	0 *	a
v=0	4549.0583(8)	0.5444(15)	0 *	b
$v_7=1^-$	4560.24469(18)	0.55934(20)	0 *	a
$v_7=1^-$	4560.2449(2)	0.55965(32)	0 *	c
$v_7=1^+$	4566.78348(27)	0.57594(36)	0.106(21)	a
$v_7=1^+$	4566.7832(3)	0.57543(43)	0 *	c

a) this work; b) ref (4); c) ref (5)
*fixed value
The uncertainties shown in parentheses are in units of the last digit and are one standard deviation.

Table 3 : Effective Molecular Constants of HC_3N in the v=0, $v_7=1^+$ and $v_7=1^-$ states

	this work	ref(5)	ref(7) b)
B (MHz)	4563.51429(16)	4563.51293(19)	
D (kHz)	0.56798(22)	0.56754(27)	
H (mHz)	0.106(14)	a)	
$q^{(0)}$ (MHz)	6.538262(40)	6.53829(39)	6.53825(3)
$q^{(1)}$ (kHz)	0.015986(15)	0.01579(53)	0.01598(1)

a) fixed at zero.
b) fit of direct l-type doubling transitions only.

Table 4 : Molecular Constants of HC_3N in the $v_7=1$ state.

C-II

Spectre SMM de CH_3CN et CD_3CN dans les états vibrationnels excités V8=1 et 2

Le spectre de rotation de l'acétonitrile (CH_3CN) et de l'acétonitrile-d_3 (CD_3CN) dans les états de vibration dégénérés V8=1 et V8=2 a été mesuré jusqu'à 1400 GHz.

L'analyse du spectre nous permet d'améliorer la précision des paramètres de rotation, de distorsion centrifuge et d'interaction vibration-rotation. Une dépendance significafive des constantes B et D_J en fonction du nombre quantique l a été mise en évidence.

(publication à paraître dans Journal of Molecular Spectroscopy, 150, 1991)

JOURNAL OF MOLECULAR SPECTROSCOPY 150, 000–000 (1991)

The Submillimeterwave Rotational Spectra of CH_3CN and CD_3CN. Analysis of the $v_8 = 1$ and $v_8 = 2$ Excited Vibrational States

WEIDONG CHEN, R. BOCQUET, D. BOUCHER,
J. DEMAISON,[1] AND G. WLODARCZAK

Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne, P5, URA CNRS 249, Université de Lille I, 59655 Villeneuve d'Ascq Cédex, France

RECEIVED: July 23, 1991

The rotational spectra of CH_3CN and CD_3CN in the degenerate excited states $v_8 = 1$ and $v_8 = 2$ were measured up to 1400 GHz with a FIR sideband laser spectrometer. These new data have been used to improve notably the accuracy of the rotational, centrifugal distortion, and vibration–rotation interaction constants. A significant dependence of the constants B and D_J on the l quantum number was found. It is likely due to the flexibility of the CCN skeleton. © 1991 Academic Press, Inc.

INTRODUCTION

Methyl cyanide (CH_3CN) is a light ($B \approx 9.2$ GHz) symmetric molecule with a large dipole moment ($\mu = 3.91$ D). Therefore it has an intense rotational spectrum, even in the submillimeterwave range (the frequency of the strongest lines is about 590 GHz). It is a very abundant species in the interstellar medium (see, e.g., Ref. (*1*) for a list of references) and it produces far infrared (FIR) emissions when pumped by CO_2 lasers. See Ref. (*2*) for a recent review. For these reasons many studies have been devoted to its rotational spectrum. Particularly there have been recently three studies of its ground state submillimeterwave spectrum. The spectrum has been measured between 270 GHz and 1.65 THz ($J \leqslant 90$) by means of a Fourier transform spectrometer with a resolution of 60 MHz and an accuracy of 3 MHz (*3*). At about the same time, it has been measured by FIR sideband spectroscopy up to 1.3 THz ($J \leqslant 68$) with a much better resolution and an accuracy of 500 kHz (*4*). Not long after, it has been remeasured between 0.5 and 1.5 THz ($J \leqslant 80$) by means of a CO_2 laser difference frequency spectrometer with an accuracy of about 70 kHz (*5*). These studies have permitted the accurate determination of the three sextic constants (H_J, H_{JK}, and H_{KJ}) and one octic constant (L_{JJJK}). The ground state spectrum of its perdeuterated isotopomer CD_3CN has also been measured up to 1034 GHz by FIR sideband spectroscopy (*6*).

Methyl cyanide has a very low bending mode ($\nu_8 = 365.05$ cm^{-1}) and the rotational spectra of the degenerate excited states $v_8 = 1$ and $v_8 = 2$ have already been measured up to 470 GHz for both CH_3CN (*1*) and CD_3CN (*7, 8*). For CH_3CN, one reason of this study is that the degenerate state is sufficiently populated to be observed in the

[1] To whom correspondence should be addressed.

0022-2852/91 $3.00
Copyright © 1991 by Academic Press, Inc.
All rights of reproduction in any form reserved.

/:J1 B2091$$$$3 08-20-91 15-32-15 AP: Mole Spec — JMS5672

TABLE I

Rotational Frequencies (MHz) of CH_3CN in the $\nu_8 = 1$ State

J	K	l	Fexp.	e.-c.	J	K	l	Fexp.	e.-c.
31	-1	-1	589 428.92	0.84	55	9	1	1029 594.27	0.97
31	-5	1	589 535.25	0.34	55	-1	-1	1029 667.44	0.86
31	-4	1	589 652.34	0.12	55	5	-1	1029 717.26	0.79
31	3	-1	589 743.32	0.30	55	0	-1	1029 837.31	0.84
31	0	-1	589 750.22	0.14	55	4	-1	1029 891.67	0.79
31	2	-1	589 803.63	0.34	55	8	1	1029 901.98	0.56
31	2	1	590 214.96	0.70	55	3	-1	1030 009.84	0.34
31	1	1	590 559.76	0.91	55	1	-1	1030 013.28	0.07
37	6	-1	699 640.19	-0.84	55	2	-1	1030 059.77	0.70
37	-1	-1	699 698.42	-0.17	55	7	1	1030 178.72	0.42
37	8	1	699 789.81	0.59	55	-6	-1	1030 428.56	1.01
37	5	-1	699 807.08	1.03	55	5	1	1030 656.52	0.66
37	-4	1	699 941.55	0.76	55	4	1	1030 876.72	0.41
37	-7	-1	699 969.94	-0.17	55	3	1	1031 114.95	-0.19
37	0	-1	699 997.30	0.48	55	2	1	1031 407.18	-0.51
37	3	-1	700 042.00	-0.38	55	1	1	1031 615.73	-0.46
37	2	-1	700 104.25	-0.25	56	1	1	1047 953.87	0.20
37	-1	1	700 109.65	-0.33	56	-5	1	1047 998.83	1.32
37	-6	-1	700 127.66	-0.68	56	0	-1	1048 117.23	0.37
37	5	1	700 267.07	0.42	56	-4	1	1048 174.47	0.86
37	4	1	700 391.64	0.40	56	2	-1	1048 340.16	-0.96
37	-3	-1	700 518.51	-0.68	56	7	1	1048 482.67	0.98
37	2	1	700 712.41	-0.03	56	-6	-1	1048 737.78	1.49
37	1	1	701 037.39	0.02	56	5	1	1048 971.00	1.06
40	1	1	754 787.59	0.19	56	4	1	1049 194.55	-1.39
40	0	-1	755 067.28	0.28	56	-3	-1	1049 439.71	-0.48
40	3	-1	755 140.48	0.10	56	2	1	1049 734.31	0.22
40	-1	1	755 198.58	-0.82	56	-1	-1	1049 935.79	-0.74
40	2	-1	755 201.59	-0.47	64	3	1	1195 846.00	0.89
40	-3	-1	755 703.07	0.54	64	-1	-1	1196 296.86	-0.73
40	2	1	755 921.39	0.27	75	8	-1	1393 169.18	-2.06
40	-1	-1	756 229.05	-0.41	75	7	-1	1393 562.84	-1.52
55	11	-1	1027 739.70	1.68	75	6	-1	1393 897.00	-1.06
55	13	1	1028 017.96	0.30	75	10	1	1393 910.40	-1.81
55	10	-1	1028 170.37	0.97	75	5	-1	1394 169.72	1.21
55	12	1	1028 465.37	0.76	75	-1	-1	1394 294.87	-0.04
55	9	-1	1028 562.37	0.78	75	0	1	1394 364.19	0.46
55	11	1	1028 876.44	0.57	75	4	-1	1394 371.32	1.17
55	8	-1	1028 915.26	1.52	75	1	-1	1394 479.14	-0.64
55	7	-1	1029 226.05	1.27	75	2	-1	1394 532.26	-1.07
55	10	1	1029 251.52	-0.34					

interstellar medium. It would be interesting to measure this excited state to higher frequencies: the effect of the 2,2 *l* resonance increases rapidly with *J*, so the measurement of high *J* lines could enable us to determine more parameters and with a better accuracy. Finally, to investigate the quasi-symmetric behavior of this molecule, it is also necessary to measure high *J* lines. The quasi-linear behavior of *XYZ* molecules is well known (*9*). But there are very few studies of the quasi-linearity of the heavy atom frame *ZXY* of symmetric tops of the ZH_3XY type. A theory was first worked out by Koput (*10*) and applied to $CH_3C^{15}N$, but the existing experimental data did not permit to determine all the involved parameters. Later Koput extended his theory to WH_3XYZ molecules and reanalyzed the existing spectra of SiH_3NCS, SiH_3NCO, CH_3NCS, CH_3NCO, and CH_3SCN (*11*). Quite recently, this theory was used to explain the changes in the constants of $CH_3C{\equiv}CH$ with excitation of the ν_{10} mode (*12*). The $2\nu_8$ band of CD_3CN was recently analyzed using the symmetric top model (*13*), but it was not possible to obtain a good fit assuming the *A* constant equal for the two

TABLE II

Rotational Transitions (MHz) of CH_3CN in the v_8 = 2 State

J	K	l	fexp	o-c	J	K	l	fexp	o-c	J	K	l	fexp	o-c
20	8	-2	387 736.65	0.04	31	4	0	592 273.09	-0.38	47	0	0	885 762.58	-0.68
20	12	2	387 815.60	-1.83	38	2	-2	719 584.43	-0.09	47	-2	-2	886 639.57	-0.86
20	2	-2	387 863.96	-0.15	38	4	-2	719 949.11	2.54	47	5	2	886 744.77	-1.80
20	7	-2	387 875.98	0.13	38	-2	0	720 179.81	-1.17	47	-4	-2	886 866.37	1.70
20	11	2	387 957.91	-0.12	38	1	0	720 308.55	-0.48	47	-5	0	886 935.48	1.49
20	-6	2	387 997.63	-0.59	38	0	0	720 346.17	-0.99	47	3	2	886 979.25	0.11
20	-8	0	388 020.21	0.22	38	6	2	720 795.16	-1.44	47	0	2	887 167.56	0.23
20	-10	-2	388 083.97	0.17	38	2	2	720 882.89	-0.36	47	-1	2	887 326.93	-0.15
20	5	-2	388 100.99	0.27	38	-5	-2	720 903.49	0.24	55	4	0	1031 749.58	3.87
20	7	0	388 142.16	-0.19	38	-4	-2	720 989.59	0.87	55	5	-2	1031 878.99	-1.90
20	4	-2	388 178.58	0.23	38	-5	0	721 010.21	-0.72	55	4	-2	1031 904.52	-1.15
20	9	2	388 194.99	-0.02	38	3	2	721 060.53	0.79	55	-3	0	1031 948.43	0.94
20	-3	2	388 201.60	-0.03	38	-1	-2	721 134.31	1.51	55	-2	0	1032 210.86	-0.98
20	-3	0	388 244.96	0.18	38	0	2	721 209.96	1.37	55	1	0	1032 380.61	1.91
20	6	0	388 259.78	-0.24	38	-2	-2	721 315.07	2.81	55	0	0	1032 434.10	-0.77
20	8	2	388 291.19	0.01	38	1	-2	721 369.37	-0.18	55	-4	-2	1034 045.32	-3.48
20	-2	0	388 349.73	-0.15	38	4	0	721 503.73	-0.51	55	-5	0	1034 078.41	3.48
20	-7	-2	388 372.64	0.01	40	-3	0	756 675.12	0.14	55	-1	-2	1034 185.72	-1.42
20	1	0	388 391.41	0.06	40	-2	0	756 962.94	-0.73	55	3	2	1034 218.67	-2.84
20	-5	0	388 402.15	0.10	40	1	0	757 100.15	-0.63	55	0	2	1034 352.27	-1.46
20	0	0	388 403.62	-0.08	40	0	0	757 141.42	-0.63	55	2	-2	1034 454.81	1.60
20	6	2	388 439.54	-0.16	40	2	2	757 746.61	-0.13	55	-1	2	1034 483.97	0.01
20	-5	-2	388 492.08	-0.01	40	3	2	757 954.21	1.03	55	2	2	1034 740.78	1.34
20	2	2	388 530.65	-0.36	40	-1	-2	758 030.03	0.26	55	2	2	1034 741.19	1.75
20	-4	-2	388 530.65	0.32	40	0	2	758 117.15	0.53	56	4	0	1050 066.68	3.42
20	3	2	388 555.15	-0.02	40	-2	-2	758 240.46	2.41	56	-3	2	1050 117.96	2.68
20	0	2	388 567.78	0.20	40	1	-2	758 282.07	0.14	56	4	-2	1050 207.84	-0.28
20	-1	-2	388 568.72	0.07	40	4	0	758 392.08	-0.27	56	-3	0	1050 262.12	1.19
20	1	-2	388 598.53	-0.09	41	-2	0	775 346.48	-1.45	56	-2	0	1050 520.47	-0.27
20	-2	-2	388 603.39	0.44	41	1	0	775 488.75	-0.48	56	0	0	1050 743.20	-0.25
20	4	0	388 874.34	-0.17	41	-2	-2	776 172.28	-0.36	64	5	-2	1196 376.09	-0.19
31	2	-2	590 696.02	-0.51	41	5	2	776 216.99	0.60	64	-2	0	1196 789.48	-1.17
31	3	0	591 069:35	0.56	41	-4	-2	776 313.99	2.08	64	1	0	1196 945.12	0.48
31	4	-2	591 083.15	2.62	41	-5	0	776 358.60	0.01	64	0	0	1196 998.85	-1.05
31	-2	0	591 297.47	0.68	41	3	2	776 396.33	1.04	64	-5	0	1199 142.11	-1.85
31	1	0	591 389.92	0.91	41	-1	-2	776 473.01	0.29	64	0	2	1199 460.94	-3.23
31	0	0	591 415.21	-0.66	41	0	2	776 564.66	-0.43	64	-1	2	1199 561.86	1.09
31	5	2	591 730.63	0.55	41	2	2	776 698.85	2.15	68	-2	0	1269 782.11	-1.26
31	-5	0	591 743.74	-0.71	41	-1	2	776 730.44	-1.04	68	0	0	1269 981.09	-0.13
31	-2	-2	591 748.10	-0.31	41	4	0	776 830.01	-0.07	68	-1	-2	1272 416.65	-0.02
31	-4	-2	591 795.91	1.12	47	2	-2	885 016.75	1.24	68	2	-2	1272 659.18	-1.00
31	3	2	591 844.13	0.93	47	-3	2	885 160.52	-0.04	68	0	2	1272 665.82	2.88
31	-1	-2	591 893.43	0.46	47	-3	0	885 261.39	0.67	68	-1	2	1272 750.90	1.22
31	0	2	591 932.07	0.35	47	-2	0	885 551.55	-0.84	68	3	2	1272 896.73	0.37
31	2	2	591 996.10	1.25	47	1	0	885 712.96	0.32					

vibrational states v_8 = 2, l = 0 and v_8 = 2, l = ±2. This effect is likely to be due to the flexibility of the CCN skeleton, but, as shown by the case of $CH_3C{\equiv}CH$ (*12*), it is very useful to have also the submillimeterwave rotational spectrum to analyze quantitatively the quasi-symmetric behavior. In this paper we report the measurements and analysis of the rotational spectra of CH_3CN and CD_3CN in the v_8 = 1 and v_8 = 2 excited vibrational states with a newly built tunable FIR spectrometer.

EXPERIMENTAL DETAILS

The samples of CH_3CN and CD_3CN were purchased from Fluka Corp. (Milwaukee). All spectra were measured at room temperature. A pressure of 0.1 Pa was used.

The new FIR laser sidebands spectrometer built in our laboratory is a considerably modified and improved version of the spectrometer described in Ref. (*14*). The FIR laser is 2.40 m long and 38 mm bore. It is pumped by a commercial CO_2 laser (PL6 model from Edinburgh Instruments) which can deliver a maximum output power of

TABLE III

Rotational Transitions (MHz) of CD_3CN in the v_8 = 1 State

J	K	l	Fexp.	e.-c.	J	K	l	Fexp.	e.-c.
47	10	-1	753 909.59	0.23	65	11	1	1035 734.13	-0.66
47	9	-1	754 124.57	-0.02	65	7	-1	1035 832.16	0.09
47	8	-1	754 317.61	-0.47	65	10	1	1036 011.86	-0.59
47	7	-1	754 488.96	-0.38	65	6	-1	1036 020.11	-0.24
47	10	1	754 504.12	-0.06	65	-1	-1	1036 043.22	0.81
47	-1	-1	754 587.01	-1.67	65	0	-1	1036 152.45	0.56
47	6	-1	754 636.60	-1.06	65	5	-1	1036 174.17	0.96
47	9	1	754 685.16	-0.87	65	9	1	1036 266.13	0.03
47	5	-1	754 761.63	-0.27	65	4	-1	1036 286.93	0.13
47	0	-1	754 793.76	-1.19	65	1	-1	1036 299.39	-0.44
47	8	1	754 848.10	-1.36	65	3	-1	1036 354.84	0.27
47	4	-1	754 859.45	-0.63	65	2	-1	1036 365.74	0.70
47	3	-1	754 928.56	0.06	65	8	1	1036 496.43	-0.75
47	1	-1	754 932.47	0.07	65	7	1	1036 706.92	-1.03
47	2	-1	754 959.32	0.14	65	6	1	1036 901.03	-1.14
47	7	1	754 994.21	-1.33	65	5	1	1037 086.34	0.00
47	6	1	755 124.72	-1.45	65	4	1	1037 271.62	-0.28
47	5	1	755 243.85	-1.20	65	3	1	1037 477.04	-0.11
47	4	1	755 358.51	-1.56	65	2	1	1037 708.63	-0.49
47	3	1	755 488.05	-2.91	65	1	1	1037 846.86	0.24
47	2	1	755 689.40	-1.49	75	12	-1	1189 934.51	-1.22
47	1	1	755 917.36	-0.62	75	11	-1	1190 319.91	-0.52
65	13	-1	1034 048.74	0.45	75	14	1	1190 392.29	1.27
65	15	1	1034 369.71	0.04	75	10	-1	1190 671.18	-0.36
65	12	-1	1034 420.20	0.92	75	13	1	1190 796.44	0.64
65	14	1	1034 749.77	-0.21	75	9	-1	1190 987.92	-0.39
65	11	-1	1034 762.68	1.16	80	7	1	1270 442.76	0.99
65	10	-1	1035 076.16	1.59	80	6	1	1270 691.82	1.75
65	13	1	1035 103.47	-0.60	80	5	1	1270 927.73	0.94
65	9	-1	1035 358.68	0.78	80	4	1	1271 160.85	1.23
65	12	1	1035 432.40	0.20	80	3	1	1271 393.10	1.41
65	8	-1	1035 611.16	0.41	80	2	1	1271 598.66	1.06

200 W. A FIR power of 10 mW or more is obtained with about 50 laser lines. The FIR radiation is mixed with a tunable microwave radiation (2–20 GHz) on a Schottky diode to produce tunable sidebands. After the absorption cell a heterodyne detection of the sidebands is used. The noise temperature of the receiver is about 100 000 K. The FIR molecular laser lines used for the measurements are (in MHz): HCOOH emissions at 584388.2, 692951.4, 716156.8, 761608.3; CH_2F_2 at 783486.0, 1035552.7, 1042150.4, 1267081.5, 1397118.6, CH_3OH at 1193727.3; and $CH_2{=}CHF$ at 889341.4. The frequencies are taken from Ref. (*15*) except for the emission of $CH_2{=}CHF$ that we have measured for this work. The accuracy of the measurements is about 1 MHz, partly due to the knowledge of the frequency of the FIR molecular lines. It is possible to improve the accuracy of the measured frequencies by repeating the measurements several times after detuning and retuning the spectrometer. The accuracy was not critical in our case because the used theoretical model is not accurate enough. The measured frequencies are listed in Tables I to IV.

MODEL AND RESULTS

The newly measured transitions, together with microwave and millimeterwave frequencies (*1, 7, 8*), were used simultaneously in a weighted least-squares program to obtain the rotational parameters of the v_8 = 1 and v_8 = 2 states. For the analysis of the spectrum, the use of an analytical formulation derived by a perturbation method

TABLE IV

Rotational Transitions (MHz) of CD_3CN in the $v_8 = 2$ State

J	K	l	Fexp.	e.-c.	J	K	l	Fexp.	e.-c.
47	2	-2	756 125.44	-0.17	49	1	0	788 047.77	-0.90
47	-3	2	756 299.53	0.04	49	0	0	788 087.22	-0.66
47	-3	0	756 310.52	-0.98	49	-2	-2	788 791.69	0.20
47	4	-2	756 428.89	-0.20	49	5	2	788 906.73	1.13
47	-2	0	756 546.69	-0.62	49	-4	-2	788 989.09	0.99
47	-2	0	756 547.22	-0.09	49	3	2	789 071.82	0.96
47	1	0	756 670.34	-1.20	49	-5	0	789 090.42	0.35
47	0	0	756 707.74	-1.25	49	-1	-2	789 124.63	0.02
47	0	0	756 707.88	-1.11	49	0	2	789 237.79	0.34
47	-6	0	757 264.21	0.05	49	-1	2	789 389.12	-0.23
47	-2	-2	757 347.92	-0.55	49	2	2	789 398.76	1.30
47	5	2	757 444.49	0.48	49	4	0	789 429.87	0.22
47	-4	-2	757 520.49	-0.06	65	2	-2	1038 059.94	1.90
47	3	2	757 594.78	0.10	65	-3	2	1038 102.15	3.01
47	-5	0	757 616.92	0.03	65	-3	0	1038 173.59	1.92
47	-1	-2	757 653.78	-0.85	65	5	-2	1038 212.98	-0.43
47	0	2	757 758.42	-0.23	65	1	0	1038 470.16	0.15
47	2	2	757 894.98	0.12	65	0	0	1038 513.00	0.15
47	1	-2	757 913.43	-0.35	65	-2	-2	1039 791.20	0.94
47	4	0	757 969.29	0.60	65	-5	0	1040 266.90	0.19
49	2	-2	787 512.48	-0.63	65	-1	-2	1040 270.30	0.12
49	-3	2	787 669.04	-0.15	65	3	2	1040 449.26	-1.75
49	-3	0	787 686.39	-1.22	65	0	2	1040 458.60	2.24
49	4	-2	787 802.60	1.41	65	4	0	1040 530.90	3.20
49	5	-2	787 807.38	2.22	65	-1	2	1040 566.20	2.78
49	-2	0	787 919.86	-0.62					

was not possible, because it had been previously shown that strong resonances occurred between many low K levels. The calculations were thus carried out by direct diagonalization of the energy matrix. The general method used is described in Ref. (*16*). The diagonal matrix elements may be written:

$$\begin{aligned}\langle JKl|H|JKl\rangle &= E_v + X_{ll}l^2 + (B + B_l l^2)J(J+1) + (A - B - B_l l^2)K^2 - 2A\zeta Kl \\ &\quad - (D_J - D_{Jl}l^2)J^2(J+1)^2 - D_{JK}J(J+1)K^2 - D_k K^4 + \eta_K K^3 l \\ &\quad + H_J J^3(J+1)^3 + H_{JK}J^2(J+1)^2K^2 + H_{KJ}J(J+1)K^4 + \eta_J J(J+1)Kl \\ &\quad + \eta_{JJ}J^2(J+1)^2Kl + \eta_{JK}J(J+1)K^3 l + \eta_{JJJ}[J(J+1)]^3 Kl \\ &\quad + \eta_{JJK}J^2(J+1)^2K^3 l + \eta_{JKK}J(J+1)K^5 l. \qquad (1)\end{aligned}$$

The only significant (i.e., with determinable parameters) nondiagonal matrix element is l-type doubling interaction matrix element:

$$\begin{aligned}\langle JKl|H|JK \pm 2, l \pm 2\rangle &= \tfrac{1}{4}\{q^{(0)} - q^{(1)}J(J+1) + q^{(2)}J^2(J+1)^2 + q^K K^2\} \\ &\quad \times \{[J(J+1) - K(K \pm 1)][J(J+1) - (K \pm 1)(K \\ &\qquad \pm 2)][v + l + 1 \pm 1]\ [v - l + 1 \mp 1]\}^{1/2}.\end{aligned}$$

Note that Eq. (*1*) allows different values for the rotational constant B and the centrifugal distortion constant D_J in the different l components of a given state. This is done by introducing the parameters B_l and D_{Jl} which express the l-dependence of B and D_J. The l-dependence of A (parameter A_l) was not taken into account because A is not determinable from pure rotational data. This point is further discussed below. The

TABLE V

Molecular Constants of CH_3CN and CD_3CN in the $v_8 = 1$ and $v_8 = 2$ States

		CH_3CN				CD_3CN			
		v8=1		v8=2		v8=1		v8=2	
B	MHz	9226.43235	(61)	9252.9723	(15)	7880.07923	(53)	7901.45737	(116)
B_l	kHz	0	a	108.67	(44)	0	a	74.00	(31)
D_J	kHz	3.902906	(193)	4.02767	(103)	2.821048	(172)	2.90376	(75)
D_{JK}	kHz	178.352	(25)	178.797	(76)	111.074	(132)	111.511	(34)
D_{Jl}	Hz	0	a	8.51	(32)	0	a	5.34	(21)
H_{JK}	Hz	0.9686	(36)	0.929	(49)	0.5722	(19)	0.504	(22)
H_{KJ}	Hz	7.163	(186)	4.39	(86)	1.963	(59)	3.06	(23)
η_J	kHz	390.42	(139)	395.93	(36)	258.307	(84)	260.434	(142)
η_{JJ}	Hz	-2.580	(27)	-5.41	(42)	-1.6300	(167)	-1.616	(84)
η_{JK}	Hz	-49.35	(147)	-84.7	(94)	-13.59	(53)	-7.8	(24)
η_{JJJ}	mHz	0	a	0.722	(62)	0	a	0	a
η_{JJK}	Hz	0	a	0.0388	(99)	0	a	0	a
η_{JKK}	Hz	0	a	0	a	0	a	-0.045	(12)
$q^{(0)}$	MHz	17.797760	(111)	17.7067	(52)	14.054151	(86)	13.96896	(50)
$q^{(1)}$	Hz	63.800	(163)	62.50	(117)	45.701	(95)	50.39	(95)
$q^{(2)}$	mHz	0.324	(57)	0	a	0.215	(24)	0	a
q^K	kHz	0	a	-4.26	(43)	0	a	0	a
$A\zeta$	MHz	137917.9	(55)	137912.8	(82)	62155.4	(51)	62190.0	(69)
X_{ll}	MHz	0	a	167426.7	(152)	0	a	87551.8	(126)
A	MHz	157300	a, b	157300	a, b	78883.6	a, c	78900	a, b
D_K	MHz	0	a	2.85	a, d	0.64169	a, c	0.643	a, d
η_K	MHz	0	a	0	a	1.92	a, c	1.92	a, c
No of data		193		216		176		266	
s^e		0.79		1.78		1.00		1.99	

The errors shown in parentheses are in units of the last digit and are standard errors.
a) Fixed value. b) Ref. (17). c) Ref. (13). d) Ref. (19).
e) Standard deviation of unit weight.

constants D_K and η_K are not determinable from rotational spectroscopy. For the $v_8 = 1$ state of CD_3CN, the constants A, D_K, and η_K have been recently determined by high resolution infrared spectroscopy (*13*). For the other spectra, we adopted the A value calculated from infrared data (*17*) and the D_K value calculated from the force field (*18, 19*). These values are listed in Table V together with the determined parameters. For the $v_8 = 1$ states, the values of the parameters are in good agreement with those reported previously (*1, 7, 8*), but they are more accurate. For the $v_8 = 1$ states, the highest correlation coefficient is between $q^{(1)}$ and $q^{(2)}$; its values are: $\rho(CH_3CN) = 0.983$ and $\rho(CD_3CN) = 0.992$. For the $v_8 = 2$ states, it is between $A\zeta$ and X_{ll}; its values are: $\rho(CH_3CN) = -0.993$ and $\rho(CD_3CN) = -0.997$. For all the spectra, the value of the parameter η_{JK} is very different from that of the previous works; it should be considered only as a fitting parameter. The same remark applies for the parameter q^K of CH_3CN, $v_8 = 2$.

For the $v_8 = 2$ states, it was possible to determine separately $A\zeta$ and X_{ll} thanks to the very strong accidental resonance between the levels $K, l = 4, 0$ and $-2, 2$. For the same reason, the l-type doubling parameters $q^{(0)}$ and $q^{(1)}$ were accurately determined. The l-dependence of B and D_J (parameters B_l and D_{Jl}) was clearly established, but the l-dependence of D_{JK} was found insignificant. The axial rotational constant A is not determinable, but if we take into account its l-dependence by replacing A with $A + A_l l^2$, a value of -7.5 MHz for A_l significantly improves the fit of CH_3CN, $v_8 = 2$. For this latter state, the value of η_K is not known and was fixed at zero, but a value

of 4 MHz significantly improves the fit too. Many higher order η parameters were also determined, but as for the ν_9 state of $CH_3C{\equiv}CH$ (*20*), these parameters should be considered as fitting parameters. In fact, this indicates that the symmetric top model is no more adequate for the transitions of high J values we have measured. Finally it is to be noted that the sextic centrifugal distortion constant H_{KJ} of CH_3CN, $v_8 = 2$ has the right order of magnitude and the right sign (the values of H_{KJ} are respectively for $v_8 = 0, 1, 2$: 5.939(32); 7.163(186); 4.39(86) Hz), which was not the case in the previous work (*1*).

ACKNOWLEDGMENTS

This investigation has been supported in part by the CNRS, INSU, and Région Nord/Pas-de-Calais.

REFERENCES

1. R. Bocquet, G. Wlodarczak, A. Bauer, and J. Demaison, *J. Mol. Spectrosc.* **127**, 382–389 (1988).
2. M. Inguscio, *in* "Reviews of Infrared and Millimeter Waves" (K. J. Button, M. Inguscio, and F. Strumia, Eds.), Vol. 2, p. 193, Plenum, New York, 1984.
3. M. Carlotti, G. Di Lonardo, L. Fusina, and B. Carli, *J. Mol. Spectrosc.* **129**, 314–325 (1988).
4. F. X. Brown, D. Dangoisse, and J. Demaison, *J. Mol. Spectrosc.* **129**, 483–485 (1988).
5. F. S. Pavone, L. R. Zink, M. Prevedelli, M. Inguscio, and L. Fusina, *J. Mol. Spectrosc.* **144**, 45–50 (1990).
6. F. X. Brown, J. Cosleou, D. Dangoisse, J. Demaison, and G. Wlodarczak, *J. Mol. Spectrosc.* **134**, 234–236 (1989).
7. J. Cosleou, G. Wlodarczak, J. Burie, and J. Demaison, *J. Mol. Spectrosc.* **137**, 47–54 (1989).
8. J. Cosleou, J. C. Lopez, J. L. Alonso, G. Wlodarczak, and J. Demaison, *J. Mol. Spectrosc.* **149**, 242–251 (1991).
9. W. Gordy and R. L. Cook, "Microwave Molecular Spectra," p. 149, Wiley, New York, 1984.
10. J. Koput, *J. Mol. Spectrosc.* **104**, 12–24 (1984).
11. J. Koput, *J. Mol. Spectrosc.* **118**, 448–458 (1986).
12. K. Pekkala, G. Graner, G. Wlodarczak, J. Demaison, and J. Koput, *J. Mol. Spectrosc.* **149**, 214–229 (1991).
13. M. Koivusaari, V. M. Horneman, and R. Anttila, to be published.
14. G. Piau, F. X. Brown, D. Dangoisse, and P. Glorieux, IEEE J. Quantum Electronics **QE-23**, 1388–1391 (1987).
15. N. G. Douglas, "Millimetre and Submillimetre Wavelength Lasers," Springer, Berlin, 1989.
16. A. Bauer, G. Tarrago, and A. Remy, *J. Mol. Spectrosc.* **58**, 111–124 (1975).
17. F. N. Masri, J. L. Duncan, and G. K. Spiers, *J. Mol. Spectrosc.* **47**, 163–178 (1973).
18. J. L. Duncan, D. C. McKean, F. Tullini, G. D. Nivellini, and J. Perez-Peña, *J. Mol. Spectrosc.* **69**, 123–140 (1978).
19. L. Halonen and I. M. Mills, *J. Mol. Spectrosc.* **73**, 494–502 (1978).
20. G. Graner and G. Wagner, *J. Mol. Spectrosc.* **144**, 389–415 (1990).

C-III

Spectre rotationnel du fluorure de germyle

La structure rotationnelle du fluorure de germyle (GeH_3F) dans l'état fondamental a été analysée grâce à la mesure du spectre millimétrique et submillimétrique jusqu'à 1273 GHz.

La constante de rotation, les constantes quartiques et sextiques de distorsion centrifuge ont été déterminées avec une bonne précision pour cinq espèces isotopiques: $^{70/72/73/74/76}Ge$. Les structures r_0, $r_{\varepsilon,I}$ et r_e sont déterminées et comparées, ce qui fait l'objet de l'article présenté dans la suite (à paraître dans Journal of Molecular Spectroscopy, 150, 1991).

JOURNAL OF MOLECULAR SPECTROSCOPY **150**, 000–000 (1991)

The Millimeterwave Spectrum of Germyl Fluoride: Determination and Comparison of the Effective, Substitution, and Equilibrium Structures

M. LE GUENNEC, W. CHEN, G. WLODARCZAK, AND J. DEMAISON[1]

Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne, UA CNRS 249, P5, Université de Lille I, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

AND

R. EUJEN AND H. BÜRGER

FB9 Anorganische Chemie, Universität-Gesamthochschule Wuppertal, D-5600 Wuppertal, Federal Republic of Germany

The ground state rotational spectrum of germyl fluoride was measured up to 1273 GHz ($J \leq 63$). The rotational constants and quartic and sextic centrifugal distortion constants have been determined accurately for five isotopic species in natural abundance ($^{70/72/73/74/76}$Ge). The high accuracy of the rotational constants of these five isotopomers allowed us to study the mass dependence of the substitution coordinate of Ge. Equilibrium rotational constants of $^{74}GeH_3F$ were deduced with the help of the axial rotational constant and the rotation–vibration interaction constants determined by high resolution infrared spectroscopy. The r_0, $r_{s,J}$, and r_e structures of GeH_3F were determined. © 1991 Academic Press, Inc.

I. INTRODUCTION

The ground state rotational spectrum of germyl fluoride (GeH_3F) was first studied in the microwave range by Krisher *et al.* (*1*) who measured the $J = 1 \leftarrow 0$ transition for GeH_3F and GeD_3F. They also determined the dipole moment: $\mu = 2.33(6)$ D and an approximate r_0 structure. Later Cradock *et al.* (*2*) measured the microwave spectra of GeD_3F and $GeHD_2F$ and analyzed the infrared spectra in the GeH stretching region of the asymmetric species. The resulting A_0 and B_0 values have been combined with existing data on GeH_3F to give a r_0 and a r_z structure. More recently Cradock and Smith (*3*) have measured the ground state millimeterwave spectrum of the $^{74}GeH_3F$ isotopomer up to 300 GHz ($J \leq 14$). They could determine accurate quartic centrifugal distortion constants and approximate values for the sextic constants. The same authors have also analyzed the $v_3 = 1$, $v_6 = 1$, $v_2 = 1$ and $v_5 = 1$ excited states of $^{74}GeH_3F$ (*4*). Strong Coriolis x, y type perturbations between ν_3 and ν_6 and between ν_2 and ν_5 were analyzed. The infrared spectrum of monoisotopic $^{74}GeH_3F$ was also recently recorded with a high resolution Fourier transform (FTIR) spectrometer (*5, 6*). The

[1] To whom correspondence should be addressed.

0022-2852/91 $3.00
Copyright © 1991 by Academic Press, Inc.
All rights of reproduction in any form reserved.

/:J1 B2091$$$$5 08-23-91 17-04-09 AP: Mole Spec — JMS5671

TABLE I

Measured Rotational Frequencies (MHz) of Germyl Fluoride in the Ground Vibrational State

J	K	freq.	e.-c.	J	K	freq.	e.-c.	J	K	freq.	e.-c.
	^{70}Ge			22	13	463252.35	-0.03	18	12	381161.41	-0.01
				22	12	463404.83	-0.01	18	9	381477.59	-0.02
0	0	20204.63	-0.10	22	9	463789.92	-0.06	18	6	381704.14	-0.01
17	17	362101.63	0.04	22	6	464065.91	-0.03	18	3	381840.35	-0.01
17	16	362258.28	0.07	22	3	464231.75	-0.10	18	1	381880.74	0.00
17	15	362405.65	0.03	22	2	464262.54	-0.06	18	0	381885.78	-0.02
17	14	362543.78	0.03	22	1	464280.99	-0.06	19	17	400434.54	0.03
17	13	362672.53	-0.02	22	0	464287.20	-0.01	19	16	400607.21	-0.01
17	12	362792.00	0.00	37	7	765379.7	-0.35	19	15	400769.75	-0.01
17	9	363093.76	0.00	37	6	765510.8	-0.43	19	14	400922.06	-0.01
17	7	363247.46	0.02	37	5	765622.8	0.50	19	13	401064.06	-0.05
17	6	363309.98	0.01	37	4	765713.4	0.17	19	12	401195.83	0.00
17	3	363440.00	0.05	37	3	765784.0	0.01	19	11	401317.17	-0.01
17	2	363464.07	0.02	37	2	765834.3	-0.25	19	10	401428.08	-0.02
17	1	363478.55	0.05	37	1	765864.9	0.01	19	9	401528.57	-0.01
17	0	363483.38	0.06	37	0	765874.6	-0.40	19	8	401618.58	0.00
18	18	382019.28	0.03	51	8	1044881.7	0.73	19	7	401698.04	-0.02
18	17	382194.17	-0.06	51	7	1045086.6	0.08	19	6	401766.99	-0.01
18	15	382515.10	0.01	51	6	1045265.2	0.40	19	5	401825.40	0.03
18	12	382922.84	-0.02	51	5	1045416.6	0.84	19	4	401873.14	-0.02
18	9	383241.31	-0.01	51	4	1045539.7	0.36	19	1	401952.86	0.00
18	6	383469.48	0.00	51	3	1045636.3	0.79	19	0	401958.19	0.03
18	3	383606.66	0.00	51	2	1045704.8	0.58	22	21	459489.16	-0.20
18	1	383647.37	0.03	51	1	1045745.6	0.15	22	18	460188.55	-0.03
18	0	383652.46	0.02	51	0	1045759.6	0.40	22	17	460398.70	0.03
19	19	401904.55	0.00	62	6	1263604.7	0.69	22	16	460597.14	-0.01
19	18	402098.83	0.02	62	5	1263785.7	0.06	22	15	460783.94	0.01
19	17	402282.94	-0.01	62	4	1263933.9	-0.44	22	14	460959.02	0.04
19	16	402456.94	0.03	62	3	1264049.6	-0.44	22	13	461122.20	0.00
19	15	402620.62	-0.01	62	2	1264132.3	-0.41	22	12	461273.60	0.04
19	14	402774.04	0.00	62	1	1264182.4	0.07	22	9	461655.97	0.01
19	13	402917.05	-0.06	62	0	1264197.9	-0.97	22	6	461929.95	0.01
19	12	403049.81	0.03					22	2	462125.23	0.04
19	11	403171.99	0.01					22	1	462143.52	0.00
19	10	403283.71	-0.01		^{72}Ge			22	0	462149.67	0.05
19	9	403384.91	-0.02					35	12	721046.8	-0.24
19	8	403475.57	0.01	0	0	20111.62	-0.04	35	10	721463.0	-0.05
19	7	403555.62	0.01	17	17	360437.66	0.03	35	9	721643.0	-0.02
19	6	403625.06	0.02	17	16	360593.16	0.03	35	8	721804.0	-0.21
19	5	403683.83	-0.01	17	15	360739.48	0.00	35	7	721946.4	-0.16
19	4	403731.98	0.02	17	14	360876.63	0.01	35	6	722070.2	0.17
19	1	403812.27	0.03	17	13	361004.53	0.02	35	5	722174.2	-0.38
19	0	403817.60	0.02	17	12	361123.10	-0.01	35	4	722260.0	-0.17
22	21	461607.72	0.03	17	9	361422.69	-0.02	35	3	722326.3	-0.47
22	20	461853.89	-0.07	17	6	361637.36	-0.02	35	2	722374.1	-0.26
22	19	462088.73	-0.02	17	3	361766.41	-0.03	35	1	722402.4	-0.52
22	18	462312.00	0.00	17	2	361790.32	-0.03	35	0	722412.0	-0.44
22	17	462523.60	-0.01	17	1	361804.73	0.02	51	10	1039596.3	-0.03
22	16	462723.52	0.00	17	0	361809.53	0.03	51	9	1039854.5	0.26
22	15	462911.66	-0.01	18	17	380437.97	-0.04	51	8	1040085.2	-0.04
22	14	463087.97	0.01	18	15	380756.57	0.01	51	7	1040289.2	-0.05

ν_2/ν_5 and ν_3/ν_6 systems were analyzed and J-dependent rotational constants were obtained from ground state combination differences. A_0 and D_K^0 were determined with the help of perturbation-allowed lines. In order to derive the equilibrium rotational constants A_e and B_e, the ν_1/ν_4 band, which is strongly perturbed, was also studied to some extent.

Despite this body of work, accurate rotational constants were not known for the other isotopomers of GeH_3F (^{70}Ge, ^{72}Ge, ^{73}Ge, and ^{76}Ge). And so, no accurate experimental structure could be determined. From the point of view of structure determination, it is interesting to study a molecule with many isotopomers because it permits one to calculate a more accurate structure or, at least, to estimate the accuracy of the derived structure. Germyl fluoride is particularly interesting because Ge has five isotopes whose natural abundance is greater than 7%. It is thus possible to measure

TABLE I—*Continued*

J	K	freq.	e.-c.	J	K	freq.	e.-c.	J	K	freq.	e.-c.
51	6	1040466.2	-0.01	19	1	401056.44	-0.03	11	6	240105.80	0.19
51	5	1040616.1	0.06	19	0	401061.73	-0.04	11	5	240140.60	0.16
51	4	1040738.9	0.20	22	12	460245.97	0.07	11	4	240168.90	-0.05
51	3	1040834.1	-0.05	22	11	460385.03	0.06	11	3	240191.20	0.06
51	2	1040902.3	-0.05	22	10	460512.02	-0.05	11	2	240207.10	0.10
51	1	1040943.3	0.02	22	9	460627.16	-0.03	11	1	240216.50	-0.01
51	0	1040956.9	-0.02	22	8	460730.24	-0.04	11	0	240219.70	0.02
59	6	1198682.2	-0.32	22	7	460821.25	-0.06	14	9	299912.39	-0.39
59	5	1198855.0	0.46	22	6	460900.24	-0.02	14	6	300090.07	-0.47
59	4	1198994.6	-0.76	22	5	460967.09	-0.02	14	4	300169.04	-0.65
59	3	1199105.5	0.56	22	4	461021.84	0.02	14	2	300217.03	-0.19
59	2	1199183.8	0.56	22	3	461064.40	0.01	14	1	300228.85	-0.26
59	1	1199229.9	-0.33	22	2	461094.83	0.02	17	17	358856.27	0.07
59	0	1199245.7	-0.19	22	1	461113.08	0.02	17	16	359010.73	0.06
				22	0	461119.16	0.01	17	12	359537.07	0.01
								17	9	359834.61	-0.02
	^{73}Ge				^{74}Ge			17	6	360047.81	-0.01
								17	3	360176.02	0.03
0	0	20066.46	-0.33					17	2	360199.78	0.02
17	9	360616.68	-0.08	0	0	20023.21	0.02	17	1	360214.00	-0.01
17	8	360697.59	-0.02	4	4	100090.82	0.10	17	0	360218.74	-0.02
17	7	360768.99	-0.01	4	3	100100.10	0.13	18	18	378596.43	0.06
17	6	360830.99	0.08	5	5	120092.30	-0.04	18	15	379085.35	0.02
17	5	360883.35	0.02	5	4	120106.60	-0.01	18	12	379487.43	-0.03
17	4	360926.28	0.04	5	3	120117.70	-0.01	18	9	379801.44	-0.05
17	3	360959.60	-0.02	5	2	120125.70	0.06	18	6	380026.47	-0.01
17	2	360983.44	-0.03	5	1	120130.40	0.00	18	4	380126.66	0.01
17	1	360997.76	-0.03	5	0	120132.00	0.01	18	1	380201.86	-0.01
17	0	361002.55	-0.01	8	7	180067.62	-0.07	18	0	380206.89	0.01
18	11	380426.62	0.02	8	6	180098.57	0.01	19	18	398496.25	0.06
18	10	380531.69	-0.10	8	5	180124.72	0.03	19	17	398677.77	-0.02
18	9	380626.95	-0.10	8	4	180146.16	0.08	19	16	398849.37	0.04
18	8	380712.38	0.03	8	3	180162.72	-0.01	19	15	399010.81	0.03
18	7	380787.72	0.04	8	2	180174.59	-0.04	19	14	399162.09	0.02
18	6	380853.05	0.05	8	1	180181.74	-0.02	19	13	399303.12	-0.04
18	5	380908.31	0.00	8	0	180184.10	-0.04	19	12	399433.95	-0.02
18	4	380953.59	0.01	9	9	199984.50	0.07	19	11	399554.48	-0.01
18	3	380988.82	0.00	9	8	200029.16	-0.04	19	10	399664.65	-0.02
18	2	381013.93	-0.05	9	7	200068.58	-0.15	19	9	399764.44	-0.02
18	1	381029.07	-0.01	9	6	200103.00	-0.02	19	8	399853.84	0.00
18	0	381034.08	-0.04	9	5	200132.12	0.06	19	7	399932.80	0.02
19	11	400422.68	0.15	9	4	200155.83	0.01	19	6	400001.21	-0.03
19	10	400533.26	0.06	9	3	200174.14	-0.18	19	5	400059.16	-0.05
19	9	400633.49	0.06	9	2	200187.51	-0.03	19	4	400106.65	-0.02
19	8	400723.24	0.05	9	1	200195.58	0.12	19	3	400143.61	0.01
19	7	400802.52	0.07	9	0	200198.22	0.11	19	2	400169.99	0.00
19	6	400871.25	0.06	11	11	239837.00	-0.17	19	1	400185.81	-0.01
19	5	400929.40	0.01	11	10	239903.30	-0.07	19	0	400191.08	-0.02
19	4	400977.05	0.03	11	9	239963.30	-0.04	22	22	457221.88	-0.01
19	3	401014.10	0.01	11	8	240017.00	-0.04	22	21	457476.01	0.02
19	2	401040.58	0.01	11	7	240064.70	0.23	22	20	457718.88	0.02

their rotational spectra in natural abundance without too much difficulty. Another reason to determine the structure of germyl fluoride is that the equilibrium structures of germane, GeH_4 (*7*), and germyl chloride, GeH_3Cl (*8*), have been recently determined. Particularly the substitution coordinate of Ge in GeH_3Cl could be accurately determined and its variation with mass change analyzed. It would be very interesting to try such an analysis for the similar molecule GeH_3F.

The goals of the present study are:

(i) measurement of the millimeterwave spectra of natural GeH_3F in order to determine accurate ground state rotational and centrifugal distortion constants;

(ii) determination of the substitution coordinate of Ge and analysis of its mass dependence;

TABLE I—*Continued*

J	K	freq.	e.-c.	J	K	freq.	e.-c.	J	K	freq.	e.-c.
22	19	457950.43	0.01	17	14	357784.77	-0.02	22	0	458185.47	0.01
22	18	458170.24	-0.33	17	13	357910.98	0.01	37	3	755731.2	-0.41
22	17	458379.11	-0.14	17	12	358027.98	-0.01	37	0	755821.3	0.55
22	16	458576.41	0.02	17	9	358323.56	-0.04	51	8	1031192.4	0.10
22	15	458761.91	-0.01	17	6	358535.39	0.00	51	7	1031393.4	-0.22
22	14	458935.74	-0.04	17	3	358662.73	0.00	51	6	1031568.1	-0.14
22	13	459097.86	-0.04	17	2	358686.33	0.00	51	5	1031716.1	0.01
22	12	459248.19	-0.04	17	1	358700.50	0.00	51	4	1031837.0	-0.13
22	9	459628.00	-0.02	17	0	358705.24	0.02	51	3	1031931.4	0.09
22	6	459900.07	-0.05	18	18	377009.49	-0.02	51	2	1031998.4	-0.21
22	3	460063.70	-0.01	18	16	377342.86	0.01	51	1	1032039.2	0.20
22	2	460094.03	-0.01	18	15	377495.24	0.00	51	0	1032052.6	0.14
22	1	460112.24	0.00	18	12	377894.72	0.01	59	6	1188443.2	0.02
22	0	460118.30	-0.01	18	9	378206.66	-0.02	59	5	1188612.8	-0.13
37	10	758010.9	-0.37	18	6	378430.18	-0.02	59	4	1188751.9	0.00
37	9	758199.8	0.03	18	3	378564.58	0.00	59	3	1188860.2	0.17
37	8	758368.5	-0.10	18	2	378589.50	0.01	59	2	1188937.4	0.10
37	7	758518.1	0.39	18	1	378604.46	0.02	59	1	1188983.5	-0.17
37	6	758647.5	0.47	18	0	378609.45	0.03	59	0	1188999.2	0.07
37	5	758757.4	0.86	19	17	397006.01	-0.37	51	8	1035528.7	0.12
37	4	758846.7	0.52	19	16	397176.37	-0.43	51	7	1035732.0	0.83
37	3	758916.4	0.46	19	15	397337.17	-0.01	51	6	1035907.7	0.80
37	2	758966.3	0.52	19	14	397487.46	-0.01	51	5	1036056.3	0.62
37	1	758995.9	0.21	19	13	397627.60	-0.02	51	4	1036177.7	0.21
37	0	759006.1	0.44	19	12	397757.58	-0.01	51	3	1036272.6	0.33
51	10	1035043.7	0.64	19	11	397877.30	-0.01	51	2	1036339.9	-0.10
51	9	1035299.3	0.12	19	10	397986.76	0.00	51	1	1036380.4	-0.24
51	8	1035528.7	0.12	19	9	398085.89	-0.02	51	0	1036393.7	-0.49
51	7	1035732.0	0.83	19	8	398174.70	0.00	63	6	1271909.2	0.05
51	6	1035907.7	0.80	19	7	398253.10	-0.02	63	5	1272090.7	-0.14
51	5	1036056.3	0.62	19	6	398321.11	-0.02	63	4	1272239.6	0.03
51	4	1036177.7	0.21	19	5	398378.72	0.00	63	3	1272355.0	-0.31
51	3	1036272.6	0.33	19	4	398425.87	0.00	63	2	1272437.0	-1.01
51	2	1036339.9	-0.10	19	3	398462.56	0.00	63	1	1272487.9	0.26
51	1	1036380.4	-0.24	19	2	398488.78	0.01	63	0	1272504.2	0.02
51	0	1036393.7	-0.49	19	1	398504.53	0.03				
63	6	1271909.2	0.05	19	0	398509.78	0.03				
63	5	1272090.7	-0.14	22	21	455560.36	-0.19				
63	4	1272239.6	0.03	22	19	456031.79	-0.03				
63	3	1272355.0	-0.31	22	18	456250.51	-0.01				
63	2	1272437.0	-1.01	22	17	456457.83	0.01				
63	1	1272487.9	0.26	22	16	456653.70	0.04				
63	0	1272504.2	0.02	22	15	456838.00	0.03				
				22	14	457010.70	0.02				
				22	13	457171.74	0.00				
				22	12	457321.08	-0.01				
				22	9	457698.39	0.01				
				22	6	457968.73	0.02				
				22	3	458131.16	-0.07				
				22	2	458161.33	-0.02				
				22	1	458179.45	0.02				

^{76}Ge

J	K	freq.	e.-c.
0	0	19939.14	0.11
17	17	357351.66	0.03
17	16	357505.10	0.03
17	15	357649.47	0.00
17	14	357784.77	-0.02
17	13	357910.98	0.01
17	12	358027.98	-0.01
17	9	358323.56	-0.04
17	6	358535.39	0.00
17	3	358662.73	0.00
17	2	358686.33	0.00
17	1	358700.50	0.00

(iii) estimation of the vibration–rotation interaction constants in order to be able to calculate equilibrium rotational constants;

(iv) determination of the effective, substitution, and equilibrium structures of germyl fluoride and comparison with those of GeH_4 and GeH_3Cl.

II. EXPERIMENTAL DETAILS

The sample of germyl fluoride was prepared as described previously (*9*).

Between 340 and 470 GHz a submillimeterwave source modulated spectrometer was used. The sources are two phase locked submillimeter BWOs (Thomson-CSF). The submillimeter power is optically focused through a free space absorption cell (length 1 m) and detected by a He-cooled InSb detector. After phase-sensitive detection,

TABLE I—*Continued*

J	K	freq.	e.-c.	J	K	freq.	e.-c.	J	K	freq.	e.-c.
17	0	358705.24	0.02	19	7	398253.10	-0.02	22	1	458179.45	0.02
18	18	377009.49	-0.02	19	6	398321.11	-0.02	22	0	458185.47	0.01
18	16	377342.86	0.01	19	5	398378.72	0.00	37	3	755731.2	-0.41
18	15	377495.24	0.00	19	4	398425.87	0.00	37	0	755821.3	0.55
18	12	377894.72	0.01	19	3	398462.56	0.00	51	8	1031192.4	0.10
18	9	378206.66	-0.02	19	2	398488.78	0.01	51	7	1031393.4	-0.22
18	6	378430.18	-0.02	19	1	398504.53	0.03	51	6	1031568.1	-0.14
18	3	378564.58	0.00	19	0	398509.78	0.03	51	5	1031716.1	0.01
-18	2	378589.50	0.01	22	21	455560.36	-0.19	51	4	1031837.0	-0.13
18	1	378604.46	0.02	22	19	456031.79	-0.03	51	3	1031931.4	0.09
18	0	378609.45	0.03	22	18	456250.51	-0.01	51	2	1031998.4	-0.21
19	17	397006.01	-0.37	22	17	456457.83	0.01	51	1	1032039.2	0.20
19	16	397176.37	-0.43	22	16	456653.70	0.04	51	0	1032052.6	0.14
19	15	397337.17	-0.01	22	15	456838.00	0.03	59	6	1188443.2	0.02
19	14	397487.46	-0.01	22	14	457010.70	0.02	59	5	1188612.8	-0.13
19	13	397627.60	-0.02	22	13	457171.74	0.00	59	4	1188751.9	0.00
19	12	397757.58	-0.01	22	12	457321.08	-0.01	59	3	1188860.2	0.17
19	11	397877.30	-0.01	22	9	457698.39	0.01	59	2	1188937.4	0.10
19	10	397986.76	0.00	22	6	457968.73	0.02	59	1	1188983.5	-0.17
19	9	398085.89	-0.02	22	3	458131.16	-0.07	59	0	1188999.2	0.07
19	8	398174.70	0.00	22	2	458161.33	-0.02				

the signal is processed in the usual way by a microcomputer, which calculates the line frequency after averaging. The accuracy of the measurements is better than 50 kHz for the lines that are not significantly broadened by the nonresolved quadrupole hyperfine structure (due to the ^{73}Ge nucleus).

Above 470 GHz a new FIR laser sidebands spectrometer was used. It is a considerably modified and improved version of the spectrometer described in Ref. (*10*). The FIR laser is 2.40 m long and 38 mm bore. It is pumped by a commercial CO_2 laser (PL6 model from Edinburgh Instruments) which can deliver a maximum output power of 200 W. A FIR power of 10 mW or more is obtained with about 35 laser lines. The FIR radiation is mixed with a tunable microwave radiation (2–20 GHz) on a Schottky diode to produce tunable sidebands. After the absorption cell a heterodyne detection of the sidebands is used. The noise temperature of the receiver is about 100 000 K. The FIR molecular laser lines used for the measurements are (in MHz): HCOOH emissions at 716156.8, 761608.3; CH_2F_2 at 1035552.7, 1042150.4, 1267081.5; and CH_3OH at 1193727.3. The frequencies are taken from Ref. (*11*). The accuracy of the measurements is about 1 MHz, partly due to the knowledge of the frequency of the FIR molecular lines. It is possible to improve the accuracy of the measured frequencies by repeating the measurements several times after detuning and retuning the spectrometer. The measured frequencies are listed in Table I. The $J = 1 \leftarrow 0$ transitions were taken from Ref. (*1*), and for $^{74}GeH_3F$, the measurements between 100 and 300 GHz were taken from Ref. (*3*).

III. ANALYSIS OF THE SPECTRA

The assignment was relatively straightforward because the spectra are strong and not too dense. Moreover, good starting values of the rotational constants were already known (*1, 3*). The frequency of a rotational transition $J+1, K \leftarrow J$, K in the ground vibrational state of a C_{3v} symmetric top molecule may be written as

8. J. DEMAISON, G. WLODARCZAK, J. BURIE, AND H. BÜRGER, *J. Mol. Spectrosc.* **140**, 322–339 (1990).
9. S. CRADOCK, *Mol. Phys.* **51**, 697–714 (1984).
10. G. PIAU, F. X. BROWN, D. DANGOISSE, AND P. GLORIEUX, *IEEE J. Quantum Electron.* **QE-23**, 1388–1391 (1987).
11. N. G. DOUGLAS, "Millimetre and Submillimetre Wavelength Lasers," Springer, Berlin, 1989.
12. P. D. MALLINSON, *J. Mol. Spectrosc.* **68**, 68–76 (1977).
13. J. L. DUNCAN, D. C. MCKEAN, AND N. D. MICHIE, *J. Mol. Struct.* **21**, 405–410 (1974).
14. L. HALONEN AND I. M. MILLS, *J. Mol. Spectrosc.* **73**, 494–502 (1978).
15. H. D. RUDOLPH, *Struct. Chem.*, in press.
16. V. W. LAURIE AND D. R. HERSCHBACH, *J. Chem. Phys.* **37**, 1687–1692 (1962).
17. R. J. BERRY AND M. D. HARMONY, *Struct. Chem.* **1**, 49–59 (1989).
18. C. C. COSTAIN, *J. Chem. Phys.* **29**, 864–874 (1958).
19. J. K. G. WATSON, *J. Mol. Spectrosc.* **48**, 479–502 (1973).
20. C. C. COSTAIN, *Trans. Amer. Cristallogr. Assoc.* **2**, 157–164 (1966).
21. W. GORDY AND R. L. COOK, "Microwave Molecular Spectra," Chap. XIII, Wiley, New York, 1984.
22. J. DEMAISON AND L. NEMES, *J. Mol. Struct.* **55**, 295–299 (1979).
23. K. BURCZYK, H. BÜRGER, M. LE GUENNEC, G. WLODARCZAK, AND J. DEMAISON, *J. Mol. Spectrosc.* **148**, 65–79 (1991).
24. W. SCHNEIDER AND W. THIEL, *J. Chem. Phys.* **86**, 923–936 (1987).
25. H. HAYD, H. SAVIN, A. STOLL, H. PREUSS, AND G. BECKER, *J. Mol. Struct. (Theochem.)* **165**, 87–97 (1988).
26. R. J. GILLESPIE AND I. HARGITTAI, "The VSEPR Model of Molecular Geometry," Allyn and Bacon, Needham Heights, NJ, 1991.
27. P. DEBIEVRE, M. GALLET, N. E. HOLDEN, AND I. L. BARNES, *J. Phys. Chem. Ref. Data Suppl.* **13**, 809–891 (1984).
28. J. G. LAHAYE, R. VANDENHAUTE, AND A. FAYT, *J. Mol. Spectrosc.* **123**, 48–83 (1987).
29. M. LE GUENNEC, G. WLODARCZAK, J. DEMAISON, H. BÜRGER, M. LITZ, AND H. WILLNER, to be published.
30. C. DEGLI ESPOSTI, P. G. FAVERO, AND S. SERENELLINI, *J. Mol. Struct.* **82**, 221–236 (1982).
31. R. C. WOODS, *Philos. Trans. R. Soc. London A* **324**, 141–146 (1988).
32. T. EGAWA, S. YAMAMOTO, M. NAKATA, AND K. KUCHITSU, *J. Mol. Struct.* **156**, 213–228 (1987).
33. P. JENSEN, S. BRODERSEN, AND G. GUELACHVILI, *J. Mol. Spectrosc.* **88**, 378–393 (1981).
34. G. GRANER, *J. Mol. Spectrosc.* **90**, 394–438 (1981).
35. W. GORDY AND R. L. COOK, "Microwave Molecular Spectra," Chap. XI, Wiley, New York, 1984.
36. I. OZIER, S. S. LEE, AND N. F. RAMSEY, *J. Chem. Phys.* **65**, 3985–3993 (1976).

/:J1 B2091$$$$7 08-23-91 16-57-01 AP: Mole Spec — JMS5671

C-IV

Spectre de rotation du Bromure de cyanogène

Le bromure de cyanogène (BrCN) est une molécule triatomique linéaire dont la première étude du spectre de rotation remonte à 1947 [TOWN47]. Elle a ensuite été étudiée par de nombreux auteurs (une liste complète de références se trouve dans l'article de revue de F. J. LOVAS sur les molécules triatomiques [LOVA78]). Le spectre millimétrique de l'état fondamental a en particulier été mesuré jusqu'à 350 GHz (J=41) par BURRUS et GORDY [BURR56], mais avec une précision de mesure médiocre (environ 500 kHz). En outre trois transitions de J élevé de ^{81}BrCN ont été mesurées par COWAN et GORDY [COWA60] dans la gamme 390-460 GHz, mais avec une précision également très médiocre (900 kHz). En conséquence la constante quartique de distorsion centrifuge n'est pas déterminée avec une bonne précision et la constante sextique n'est pas déterminée du tout.

Nous avons complété ces mesures en haute fréquence dans la gamme 420-470 GHz avec une précision de mesure de 50 kHz (carcinotron Thomson C.S.F.) et dans la gamme 680-1040 GHz avec le spectromètre à bandes latérales laser. La précision de mesure est de l'ordre de 1 MHz.

La fréquence de transition rotationnelle J+1 ← J dans l'état fondamental est donnée par:

$$\nu=2B(J+1) - 4D(J+1)^3 + H(J+1)^3[(J+2)^3-J^3]$$

Les fréquences des transitions mesurées dans la gamme 680-1040 GHz sont rassemblées dans le tableau ci-dessous.

Ces nouvelles mesures nous ont permis de déterminer toutes les constantes moléculaires des deux espèces isotopiques ^{81}BrCN et ^{79}BrCN avec une excellente précision, y compris la constante sextique H.

Tableau

Nouvelles mesures de transitions rotationnelles du BrCN (l=0)

Isotope	J	obs.freq.(MHz)	obs.-cal.(MHz)	laser freq.(MHz)
^{81}BrCN	83	686185.7	.044	692951.4
	86	710535.6	-.143	716156.8
	87	718648.6	.202	716156.8
	92	759185.2	.213	761608.3
	93	767286.7	.523	761608.3
	120	985206.1	-.414	991777.8
	127	1041415.3	.169	1035552.7
^{79}BrCN	83	690096.4	.036	692951.4
	84	698260.5	.294	692951.4
	87	722743.1	-.292	716156.8
	91	755359.8	.298	761608.3
	94	779801.8	.239	783486.0
	95	787945.1	.627	783486.0
	121	998886.8	-.540	991777.8
	125	1031191.9	.229	1035552.7
	126	1039261.5	.235	1035552.7
	127	1047328.3	-.219	1042150.4

Tableau Paramètres moléculaires du BrCN

Paramètre	^{81}BrCN	^{79}BrCN
B (MHz)	4096.8105(3)	4120.2233(2)
D (kHz)	0.87541(8)	0.88492(5)
H (kHz)	-0.119(5)	-0.124(2)

C-V

Spectre de rotation du propyne dans l'état fondamental de vibration

Le spectre de rotation du propyne (CH_3CCH) dans l'état fondamental de vibration avait été précédemment étudié par WLODARCZAK et al [WLOD88] jusqu'à 700 GHz (J=40). Un carcinotron submillimétrique (Thomson C.S.F.) et les harmoniques d'un klystron ont été utilisés comme sources. La précision des mesures dépend principalement de la largeur de raie dominée par l'effet Doppler. Elle se situe entre 30 et 150 kHz.

Ce travail avait permis d'obtenir les constantes sextiques de distorsion centrifuge H_{JK} et H_{KJ} avec une bonne présision, par contre H_J n'était pas déterminable.

Nous avons réexaminé ce spectre de 760 GHz à 1260 GHz avec notre nouveau spectromètre à bandes latérales. Les mesures des nouvelles transitions observées sont rassemblées dans le tableau ci-dessous.

La précision des mesures est de l'ordre de 1 MHz. Les calculs spectroscopiques font apparaitre une déviation systématique calcul-mesure de l'ordre ou supérieure au MHz.

Cet écart a été attribué à l'incertitude sur la fréquence d'émission du laser moléculaire qui peut avoir deux causes principales:

-la cavité laser est incorrectement accordée au sommet de profil de la raie d'émission laser.

-la fréquence d'émission laser n'est pas exactement connue.

La première cause apparait comme la plus probable. Lors des réglages, le fonctionnement du laser est optimisé sur le maximum de la puissance d'émission. Ce maximum est très peu aigu. Il est aisé de montrer qu'une erreur d'appréciation de quelques % sur la puissance d'émission contuit à des écarts de fréquence de l'ordre de l'erreur constatée (voir chapitre A-VIII).

Nous avons tenté de trouver une solution numérique à ce problème. Un programme de régression permettant de déterminer simultanément les fréquences d'émission laser (ou plus exactement leur

offset par rapport à la fréquence centrale mesurée) et les paramètres moléculaires du spectre a été étudié.

Tableau

nouvelles mesures de transitions rotationnelles du propyne (V=0)

J	K	obs.freq.(MHz)	obs.-cal.	laser freq.(MHz)
44	0	768057.6	.179	761608.3
44	1	768043.1	.008	761608.3
44	2	767999.9	.008	761608.3
44	3	767928.5	.473	761608.3
44	4	767827.9	.453	761608.3
44	6	767540.8	.390	761608.3
60	0	1039928.1	.197	1035552.7
60	1	1039909.3	.615	1035552.7
60	2	1039851.7	.372	1035552.7
60	3	1039755.6	-.227	1035552.7
60	4	1039621.9	-.169	1035552.7
60	6	1039240.4	.035	1035552.7
73	0	1260024.3	.055	1267082.0
73	1	1260002.2	.739	1267082.0
73	2	1259933.8	.442	1267082.0
73	3	1259820.1	.377	1267082.0
73	5	1259455.4	-1.189	1267082.0
73	6	1259205.9	-1.239	1267082.0

les constantes moléculaires (V=0):

B(MHz)	8545.876874(20)
D_J(KHz)	2.939216(99)
D_{JK}(KHz)	163.4178(49)
H_J(mHz)	-0.103(24)
H_{JK}(Hz)	0.9012(32)
H_{KJ}(Hz)	5.288(49)

Cette méthode, bien que séduisante, ne donne pas de résultats satisfaisants car le nombre d'émissions différentes utilisé n'est pas suffisant. Les transitions de J le plus élevé (J=73) permettent, soit de déterminer une fréquence d'offset d'environ 1 MHz (l'ordre de grandeur attendu), soit de déterminer la constante H_J.

Compt tenu du nombre réduit de mesures, il est difficile de choisir entre les deux possibilités. Toutefois l'analyse des résidus semble indiquer que la deuxième solution (H_J déterminé) est la plus probable. Cette hypothèse est suggérée par la valeur de H_J qui a l'ordre de grandeur et le signe attendus.(vois tableau ci-dessous). Toutefois il sera nécessaire d'effectuer des mesures complémentaires pour pouvoir conclure avec certitude.

molécule	B(MHz)	HJ(mHz)
$^{12}CH_3F$	25536.1 [a]	-21.2(24) [b]
$CH_3{}^{35}Cl$	13292.9 [c]	-12.9(10) [c]
$CH_3{}^{79}Br$	9568.2 [d]	-5.627(105) [d]
CH_3I	7501.3 [e]	-3.453(22) [e]
CH_3CN	9198.9 [f]	-0.203(28) [f]
CH_3CCH	8545.8 [g]	-0.103(24) [h]

a [BOUC86] b [BROW88] c [WLOD86] d [BOCQ86] e [WLOD87]
f [BROW88a] g [WLOD88] h ce travail

CONCLUSION

Notre travail nous a conduits à mettre au point un spectromètre infrarouge lointain continûment accordable, opérant en rayonnement cohérent.

L'instrument est opérationnel en deux versions, de performances sensiblement égales:

-la version hétérodyne
-la version en bande de base

L'objet de notre étude consistait principalement à optimiser les dispositifs optiques, le récepteur, et en règle générale toutes les parties qui contribuent à la température de bruit du système. L'objectif recherché a été d'atteindre la sensibilité limite dans le cadre d'un fonctionnement en gamme spectrale étendue.

L'analyse des résultats obtenus nous montre qu'avec une température de bruit de l'ordre de 10^{-18}W/Hz, les performances du système sont très proches des limites physiques.

Nous devons cependant considérer que ce résultat ne constitue qu'une étape dans l'évolution de l'instrument encore appelé à se développer dans les prochaines années.

A titre de conclusion nous dresserons un rapide bilan des principales limitations de la présente version de l'appareil et suggèrerons les voies d'amélioration possibles.

La première limitation concerne la sensibilité. Cette sensibilité est traditionnellement exprimée, pour les instruments de spectroscopie, par le coefficient d'absorption α minimal détectable (mesuré en cm^{-1}).

La sensibilité constatée expérimentalement correspond à une valeur de α de l'ordre de 10^{-6} cm^{-1} qui peut apparaître comme décevante relativement aux performances du récepteur. On démontre en fait [BURI91] que dans les conditions de notre expérience le bruit du récepteur est devenu totalement négligeable et que la sensibilité du spectomètre est telle que:

$$\alpha_{min} \# P^{-1/2}$$

où P est la puissance de source.

Il apparait dès lors que la progression en sensibilité est conditionnée à l'amélioration du rendement du générateur de bandes

latérales. Les taux de conversion obtenus étant directement liés aux caractéristiques électriques des composants schottky utilisés, une amélioration de sensibilité d'un ordre de grandeur parait un maximum difficilement accessible par la seule optimisation des techniques actuelles. Les progrès nécessiteront ici le recours à de nouvelles technologies.

Une seconde limitation a été mise en évidence à l'examen de nos premiers résultats de spectroscopie. Il est en effet apparu que la métrologie de fréquence était insuffisante, notamment dans le cas d'études combinant des observations effectuées en spectroscopie millimétrique et en spectrométrie infrarouge lointain. L'information complémentaire apportée par les mesures très haute fréquence se trouve appauvrie par un degré de précision moindre.

Il est techniquement aisé de porter remède à cette situation en dotant le laser d'un dispositif de mesure de fréquence. La technologie est disponible dans le laboratoire. Cette amélioration sera étudiée dans le futur proche.

La dernière limitation concerne la couverture spectrale. Nous avons montré que celle ci atteint actuellement 40% sur 600-2500 GHz. L'objectif de 50% sur 600-2500 GHz sera probablement atteint à courte échéance en prolongation du présent travail, par utilisation de deux voies simultanées:

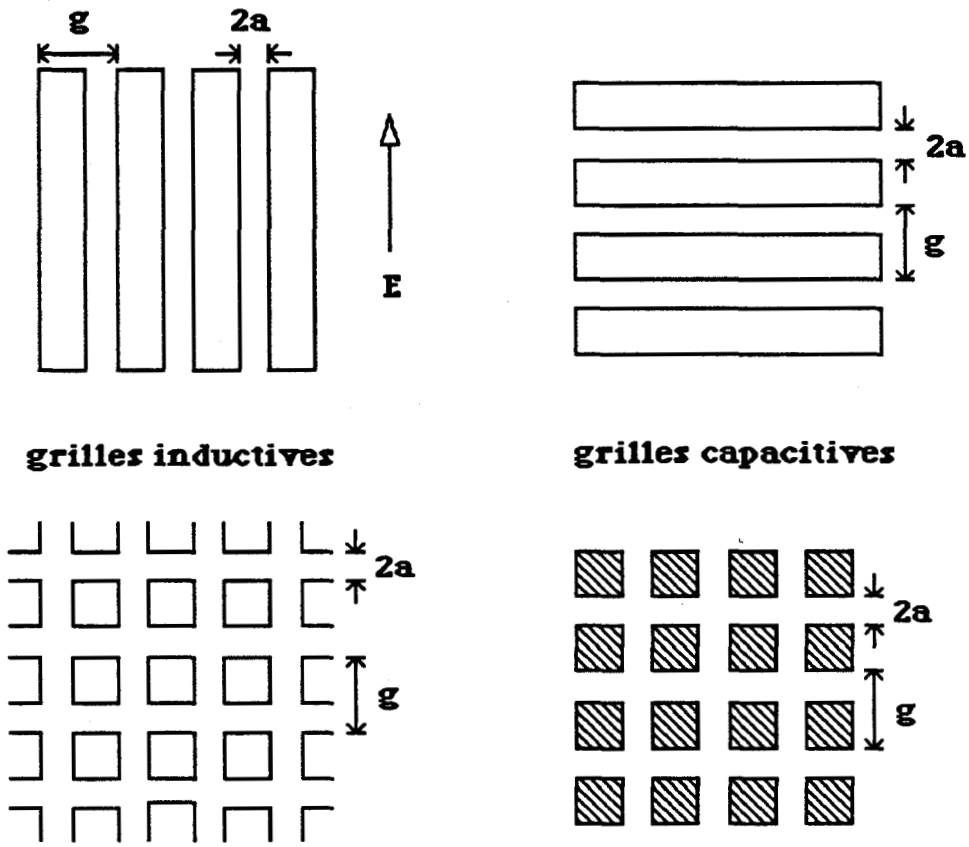
-La première de ces voies consistera à explorer les émissions laser des dérivés isotopiques des molécules actuellement utilisées. L'examen de la bibliographie montre que le nombre d'émissions laser utilisables peut être augmenté du quart environ par ce moyen.

-La seconde voie consistera à utiliser de nouveaux mélangeurs schottky permettant notamment l'ajustement de la distance entre l'antenne et l'arête du dièdre. Ce moyen permettra d'étendre le domaine radiofréquence exploitable autour de chaque raie laser. Le développement de ces nouveaux composants est actuellement en cours.

ANNEXE 1

Grilles Métalliques

Les grilles métalliques à 1 dimension (grilles à fils métalliques ou à bandes métalliques) ou à 2 dimensions, schématiquement représentées à la Fig.A1, sont largement utilisées dans les domaine submillimétrique et l'infrarouge lointain comme composants de dispositifs quasi-optiques.



-Fig.A1 Grilles métalliques à 1 ou 2 dimensions

Parmi les utilisations possibles on citera:

1°) <u>Les polariseurs</u> linéaire ou circulaire en configuration lame quart d'onde [SCHA78] et [VLIE81].

2°) <u>Le séparateur</u> à division d'amplitude [VOGA64] et [COMP84], ou la lame séparatrice dans l'interféromètre polarisant [MART69], [COST77], [SENT78] et [ADE79].

3°) Les réflecteurs pour interféromètre Fabry-Pérot [RENK62], [SAKA69], [HOLA77] et [HORI89].

4°) Les filtres interférentiels comme filtre passe-bas, filtre passe-haut, filtre passe-bande, et filtre coupe bande [ULRI67a,67b,68], [RESS67], [ROME73], [ANDE75], [SAKA77], [LAMA81], [TOMA81], [CUNN83], [COMP83a], [DRAG84], [ZHAN86], [ROBE88] et [KRUG89].

5°) Les coupleurs d'entrée et de sortie pour lasers IRL [ULRI70], [DANI76], [WOLF76], [SCHU77], [WEIT78], [SENT78], [DURS81] et [VERO86], et à électrons libres [SHAW81].

Marcuvitz [MARC51] a utilisé la théorie des lignes de transmission pour étudier les grilles à 1-dimension et a proposé un modèle de circuit électrique équivalent. BEUNEN et al [BEUN81] ont présenté un traitement rigoureux du problème électromagnétique tenant compte de la diffraction. COMPTON et al [COMP83b] ont récemment proposé des formules simplifiées pour les calculs d'impédance. Ils proposent un modèle de circuit équivalent mis en évidence par une résolution des équations de Maxwell dans la méthode d'expansion modale.

Un modèle de circuit équivalent a également été développé, semi-empiriquement, par ULRICH [ULRI67a] pour le calcul des grilles à 2-dimensions en espace libre. Nombre d'autres travaux existent dans le domaine comme par exemple:

1°) La modification des paramètres du modèle de la ligne de transmission: BELL et ROMERO [BELL70a], et ROMERO et al [ROME72] ont étendu la théorie de diffraction de Kirchhoff-Fraunhofer pour établir l'impédance caractéristique de la grille dans le modèle d'ULRICH; CHEN [CHEN73] a discuté la question de l'admittance dans le modèle de la ligne de transmission en utilisant la méthode des moments pour résoudre les équations intégrales liées au problème de diffusion d'une onde plane incidente sur une grille; LEE et al [LEE82] ont présenté une expression d'admittance modifiée en combinant la méthode de CHEN et le modèle d'ULRICH.

2°) Le comportement des multigrilles dans une couche diélectrique a été étudié par BELL et al [BELL70b].

3°) Les effets d'interférence, dus aux surfaces d'un substrat à faces parallèles, sur la transmission de la grille sont décrits par WOLFE et al [WOLF76], SHANAHAN et al [SCHA81].

4°) WHITBOURN et COMPTON [WHIT85] ont présenté des formules générales exprimant des propriétés optiques des grilles à 1-dimension et à 2-dimensions, selon qu'on tient compte ou non des effets de frontière du substrat diélectrique, en cas d'incidence normale et lorsque la longueur d'onde λ est supérieure à la période de la grille g.

5°) Le comportement d'une grille inductive en fonction de l'angle d'incidence de faisceau a été étudié par PICKETT et al [PICK84], et HWANG et PARK [HWAN89].

6°) Les effets du déphasage associé aux réflexions et transmissions du champ électromagnétique par une grille déposée entre diélectriques sont discutés par WHITBOURN et DOUGLAS [WHIT89].

7°) ANDERSON [ANDE75] a adapté le modèle de MARCUVITZ au traitement de la grille en forme de "Croix de Jérusalem" dite aussi "grille self-résonante" utilisée comme un filtre de réjection.

8°) LEIPOLDT et al [LEIP91] utilisent une méthode de matrice de diffusion pour le calcul de filtres IRL à grille en les considérant comme un dispositif 2-ports symétrique, passif et linéaire.

Rappel de la théorie des grilles:

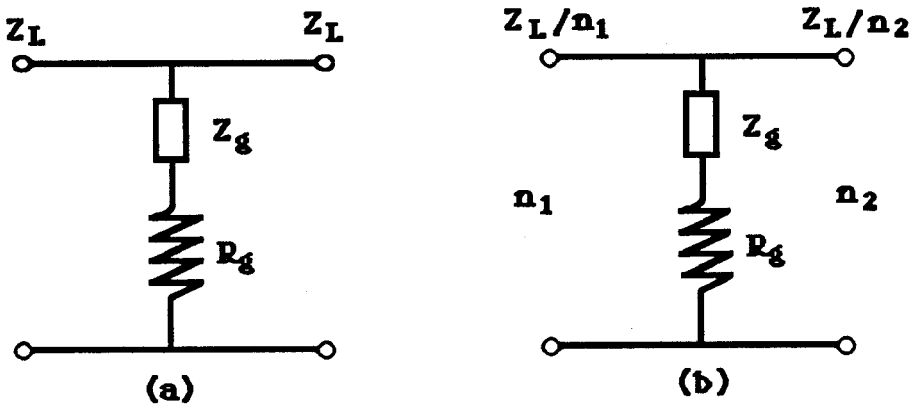
Nous utiliserons dans notre discussion le modèle de la ligne de transmission en raison de sa simplicité et d'une précision suffisante.

On supposera une onde électromagnétique, plane, de longueur d'onde λ, en incidence normale sur une grille de période g, avec $\lambda>g$ pour s'affranchir du problème de diffraction. Les courants de surface et les charges produits jouent le rôle d'une seconde source. Celle-ci excite une onde réfléchie et transmise dans l'ordre zéro, avec une amplitude

conservée, mais une phase éventuellement différente. A l'arrière de la grille, le champ transmis et le champ d'ordre 0 émis par la seconde source se combinent pour former le champ total dans lequel, le champ électrique est distribué symétriquement et le champ magnétique asymétriquement par rapport au plan de la grille [BORN59]. Le champ électrique total est donc continu à la traversée de la grille, alors que le champ magnétique présente une discontinuité. Une grille métallique peut dès lors être traitée théoriquement par une théorie de ligne de transmission de la même façon qu'un iris dans un guide d'onde.

La grille est représentée par une impédance Z_g court circuitant une ligne de transmission. Les propriétés optiques des grilles en espace libre sont en conséquence décrites par un modèle de circuit électrique équivalent (Fig.A2a), où Z_L est l'impédance caractéristique de la ligne de transmission en espace libre, R_g la résistance qui figure les pertes par absorption dans le métal.

Considérons des grilles situées entre des diélectriques d'indice n_1 et n_2 ($n_2 \geq n_1$). Un diélectrique d'indice n_i se représente par une ligne de transmission d'impédance caratéristique Z_L/n_i. Le circuit électrique équivalent correspondant est illustré à la Fig.A2b.



-Fig.A2 Circuit électrique équivalent à la grille
(a) en espace libre et (b) inserrée dans diélectriques

Dans le cas limite: $t/g \leq 0{,}02$, $a/g \leq 0{,}2$ et $\lambda/g > n_2$, la transmittance T, la réflectance R_{12} et l'absorption A_{12} (pour un passage du milieu 1 au milieu 2) s'écrivent [WHIT85]:

$$T = 4n_1n_2[(R_g/Z_L)^2 + (Z_g/Z_L)^2] \div \{[1+ (n_2 + n_1)(R_g/Z_L)]^2 + (n_2 + n_1)^2(Z_g/Z_L)^2\} \quad (A1\text{-}1)$$

$$R12 = \{[1+ (n_2 - n_1)(R_g/Z_L)]^2 + (n_2 - n_1)^2(Z_g/Z_L)^2\} \div \{[1+ (n_2 + n_1)(R_g/Z_L)]^2 + (n_2 + n_1)^2(Z_g/Z_L)^2\} \quad (A1\text{-}2)$$

$$A12 = 4\, n_1(R_g/Z_L) \div \{[1+ (n_2 + n_1)(R_g/Z_L)]^2 + (n_2 + n_1)^2(Z_g/Z_L)^2\} \quad (A1\text{-}3)$$

1°) pour une grille à fils métalliques:

$(Z_g/Z_L) = \omega \ln(g/2\pi a)$ où a est le rayon du fil. (A1-4)

2°) pour une grille inductive ou capacitive à 1-dimension:

$$(Z_g/Z_L)_i = Z_{0i}\omega/2 \quad (A1\text{-}5a)$$

$$(Z_g/Z_L)_c = -(Z_{0c}/2\omega)[2/(n_1^2+n_2^2)] \quad (A1\text{-}5b)$$

3°) pour une grille inductive à 2-dimensions:

$$(Z_g/Z_L) = -(Z_{0i}\omega_0'/2\,\Omega) \quad (A1\text{-}6)$$

4°) pour une grille capacitive à 2-dimensions:

$$(Z_g/Z_L) = (Z_{0c}\Omega/2\omega_0')[2/(n_1^2+n_2^2)] \quad (A1\text{-}7)$$

où $\Omega = \omega/\omega_0' - \omega_0'/\omega$: la fréquence généralisée

$\omega_0' = \omega_0[2/(n_1^2+n_2^2)]^{1/2}$: la fréquence résonnante

$\omega = g/\lambda$: la fréquence normalisée

et ω_0 est la fréquence résonnante en espace libre, dépendante du type de grille (inductif ou capacitif):

$\omega_0=0,82+0,32a/g$: pour une grille inductive [SAKA83]

$\omega_0=1-0,27a/g$: pour une grille capacitive [ULRI67]

Pour toutes grilles à 1 ou 2-dimension, on a:

$$(R_g/Z_L) = \eta(c/\lambda\sigma)^{1/2}/4 \qquad \text{(A1-8)}$$

où c: la vitesse de la lumière
σ: la conductivité du matal, en [statmho/cm]
λ: la longueur d'onde du rayonnement incident
et η est le facteur de forme de grille tel que:
$\eta=g/2a$: pour une grille inductive
$\eta=(1-2a/g)^{-1}$: pour une grille capacitive

On introduit ici l'impédance caractéristique de la grille, en espace libre, dans le modèle de circuit électrique équivalent [ULRI67]. Pour des grilles inductive("i") et capacitive("c") à 1 ou 2-dimensions:

$$Z_{0i} = Z_{0c}^{-1} = 2\ln\csc(\pi a/g) \qquad \text{(A1-9)}$$

<u>Cas particuliers:</u>

i) Si $n_1=n_2=1$, ces équations décrivent les propriétés optiques des grilles minces en espace libre.

ii) Si l'épaisseur de la grille t est voisine de a, on remplace a par a_{eff} dans les équations ci-dessus, avec a_{eff} tel que:

$$a_{eff} = a + (t/2\pi)[\ln(8\pi a/t)+1]$$

-pour une grille inductive [ULRI67]

$$a_{eff} = a - (t/2\pi)\{\ln[4\pi(g-2a)/t]-1\}$$

-pour une grille capacitive [WHIT85]

BELL et ROMERO [BELL70a], ROMERO et al [ROME72] ont déterminé l'impédance caractéristique Z_0 de la grille en étendant la théorie de diffraction scalaire de Kirchhoff-Fraunhofer à l'infrarouge lointain afin de modifier le modèle d'ULRICH:

$$Z_{0i} = \{\pi\omega_0-[1/(\pi\omega_0)]\} + n\{[(1-k/3)^4/(1-k)^6]-1\}^{1/2} \quad \text{(A1-10)}$$

$$Z_{0c} = \{\pi\omega_0-[1/(\pi\,\omega_0)]\} + n\{[4-2.25(1-k)^2]^2/[4-(1-k)^2]^2-1\}^{1/2} \quad \text{(A1-11)}$$

où $k=2(a_{eff}/g)$

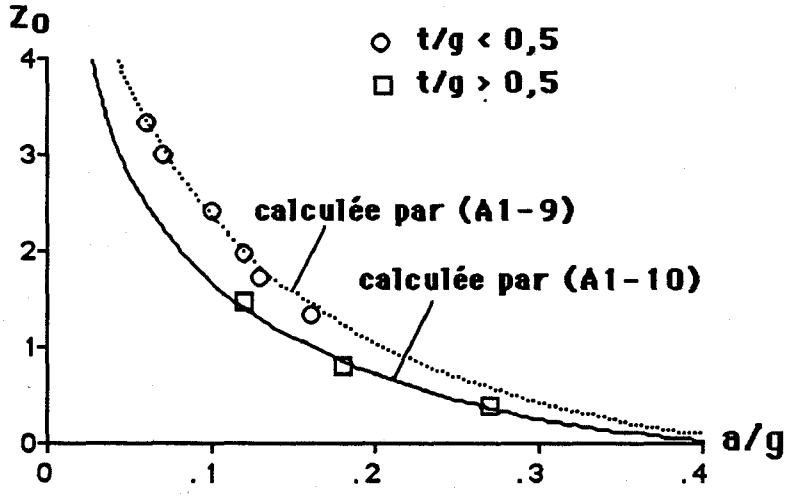
n est l'indice de réfraction du substrat

La fig.A3 montre l'impédance caractéristique Z_{0i} en fonction de a_{eff}/g, calculée par (A1-9) et (A1-10) respectivement, et les points correspondent aux résultats expérimentaux. On remarque clairement que l'utilisation du modèle d'ULRICH est limitée par le rapport t/g:

-si t/g<0,5: Z_0 est correctement exprimée par [WHIT85];

-si t/g>0,5: Z_0 est en bon accord avec le modèle de BELL. (Cette situation est la plus fréquente pour des grilles inductives dans l'infrarouge lointain.)

Nous avons mesuré la transmission en intensité de la grille: g=96 µm, 2a=26,6 µm et t=20 µm avec un spectromètre à transformée de Fourier (cf. Chapitre BI-2). On trouve une impédance caractéristique expérimentale Z0=0,384, en bon accord avec celle prévue par la formule (A1-10): Z0≈0,386.



-Fig.A3 Impédance caratéristique Z0 en fonction de (a/g)

ANNEXE 2

Interféromètre de Pérot-Fabry

Les propriétés essentielles

Nous présenterons brièvement les propriétés optiques pour un interféromètre Pérot-Fabry à deux réflecteurs identiques, plans et parallèlles:

1) La transmission en intensité est donnée par l'équation d'Airy:

$$\tau(\lambda)=[T_0/(1-R_0)]^2\{1+[4R_0 \sin^2\beta/(1-R_0)^2]\}^{-1} \qquad (A2\text{-}1)$$

où T_0, R_0: sont les coefficients de transmission et de réflexion en énergie du réflecteur en fonction de la longueur d'onde λ du rayonnement incident.
$\beta=2\pi nd\cos\theta_i/\lambda$: le déphasage pour un aller et retour.de l'onde entre les réflecteurs.
n: l'indice de réfraction du milieu compris entre les deux réflecteurs
d: la distance séparant ces réflecteurs
θ_i: l'angle d'incidence du faisceau

En absence d'effet d'absorption, la transmission maximale d'un interféromètre Pérot-Fabry est telle que:

$$\tau_0=T_0^2/(1-R_0)^2=1 \qquad \text{si } \beta=q\pi \text{ où } q=0, 1, 2,.....$$

2) Les positions des transmissions maximales correspondant à λ_q en fonction de l'ordre d'interférence q sont représentées en (A2-2). Ces positions peuvent être ajustées en inclinant l'axe de l'interféromètre Pérot-Fabry par rapport à la direction du faisceau incident.

$$\lambda_q=2nd\cos\theta_i/q \qquad (A2\text{-}2)$$

3) La séparation en longueur d'onde $\Delta\lambda$ dans l'ordre d'interférence q (pour $\theta_i=0$) est:

$$\Delta\lambda=2nd/q(q+1)$$

et l'intervalle spectrale libre $\Delta\nu$:

$$\Delta\nu = c/2nd \text{ où c est la vitesse de la lumière} \qquad (A2\text{-}3)$$

4) Le coefficient de qualité Q d'un interféromètre Pérot-Fabry réel est défini par le rapport entre la fréquence de résonance ν et la largeur à mi-hauteur de la courbe de résonance $\delta\nu$:

$$Q = \nu/\delta\nu = qF \qquad (A2\text{-}4)$$

où la finesse totale F de l'interféromètre Pérot-Fabry ($F=\Delta\nu/\delta\nu$) résulte de plusieurs contributions:

$$F^{-2} = F_R^{-2} + F_S^{-2} + F_P^{-2} \qquad (A2\text{-}5)$$

où -$F_R \approx \pi R_0^{1/2}/(1-R_0)$, pour $R_0 > 0{,}6$:
la contribution de la réflexion
-$F_s \approx \lambda/(4{,}7\Delta\varepsilon_s)$:
la contribution des défauts de surface $\Delta\varepsilon_s$
-$F_p \approx \lambda/(2\Delta d)$:
la contribution du défaut de parallélisme Δd

5) La résolution en fréquence est liée en théorie au coefficient de réflexion (ou à F_R) et à la distance entre les réflecteurs:

$$\delta\nu = c(1-R_0)/(4\pi nd\sqrt{R_0})$$

En réalité, les effets de F_S, F_P contribuent à $\delta\nu$ selon [HOLA82]:

$$\delta\nu^2 = \delta\nu_R^2 + \delta\nu_S^2 + \delta\nu_p^2 \qquad (A2\text{-}6)$$

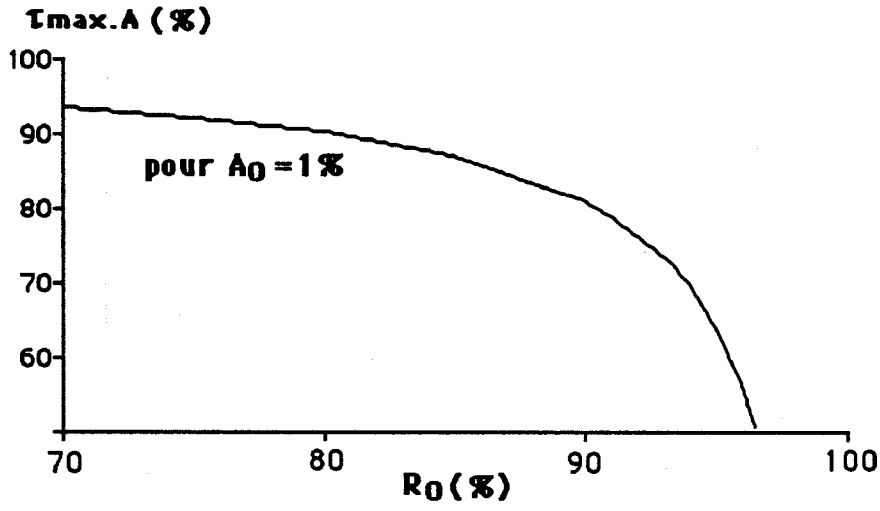
Des effets limitant la transmission d'un interféromètre Pérot-Fabry

1) L'effet d'absorption résulte des pertes ohmiques causées par les courants de surface sur les réflecteurs:

$$\tau_{max.A}=[1+A_0/(1-R_0-A_0)]^{-2} \qquad (A2\text{-}7)$$

où $A_0=\eta R_0(C/\lambda\sigma)^{1/2}$ est le coefficient d'absorption (cf. ANNEXE 1).

Bien que A_0 soit très faible (<1%), la Fig.A4 montre que son effet est important sur la décroîssance de $\tau_{max.A}$.



-Fig.A4 Transmission du P-F compte tenu de l'absorption

2) Les effets de diffraction et de "walk-off": La perte due à la diffraction liée à la croissance du faisceau du fait des allers et retours entre les réflecteurs et la perte due à l'effet "walk-off" lié à l'incidence non-normale qui introduit un déplacement latéral du faisceau ont été discutés par ARNAUD et al [ARNA74] et GOLDSMITH [GOLD82]. La transmission maximale liée à ces effets est:

$$\tau_{max.D} \approx 1-(G^2+D^2) \qquad (A2\text{-}9)$$

où $G=2,8d\sin\theta_i\cos\theta_i/[\omega_0 T_0(n^2-\sin^2\theta_i)^{1/2}]$

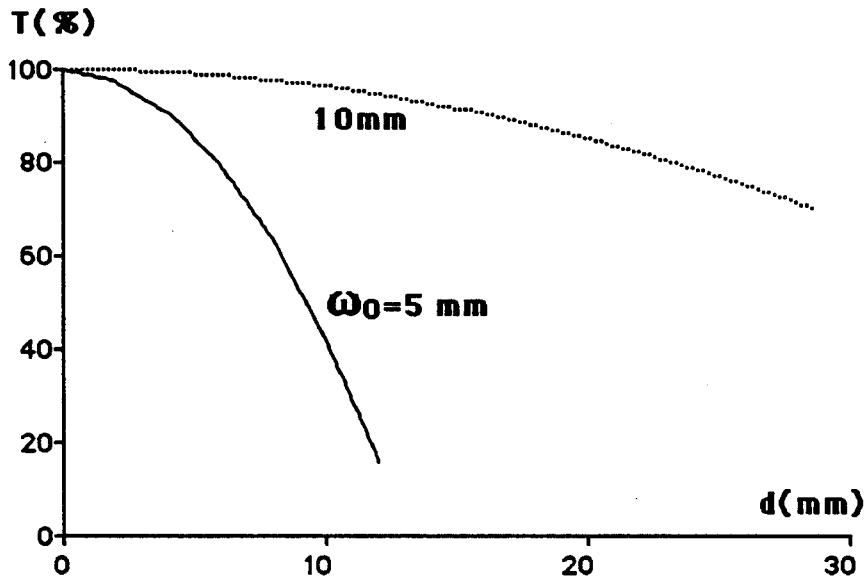
$D=2\lambda d(1-\sin^2\theta_i)/[\pi\omega_0^2 T_0(n^2-\sin^2\theta_i)^{1/2}]$

et ω_0: le rayon de ceinture du faisceau Gaussien incident

θ_i: l'angle d'incidence du faisceau

n: l'indice du diélectrique entre les réflecteurs

La figure A5 représente la transmission du système avec $T_0=10\%$, $\lambda=300$ µm pour 2 tailles de faisceau.



-Fig.A5 Transmission du P-F en présence de diffraction

3) <u>L'effet de défaut de parallélisme des réflecteurs</u>: Il est discuté en détail par ULRICH [ULRI63] et décrit par le défaut de parallélisme Δd et la distance moyenne d_m:

$$\tau_{max.p} \approx \{\arctan[2B_0\Delta d/(1-B_0^2\Delta d^2+B_1^2)]/2B_0\Delta d\}^2 + \{\ln[1+(4B_0B_1\Delta d/(1+(B_1-B_0\Delta d)^2))]/4B_0\Delta d\}^2 \quad \text{(A2-10)}$$

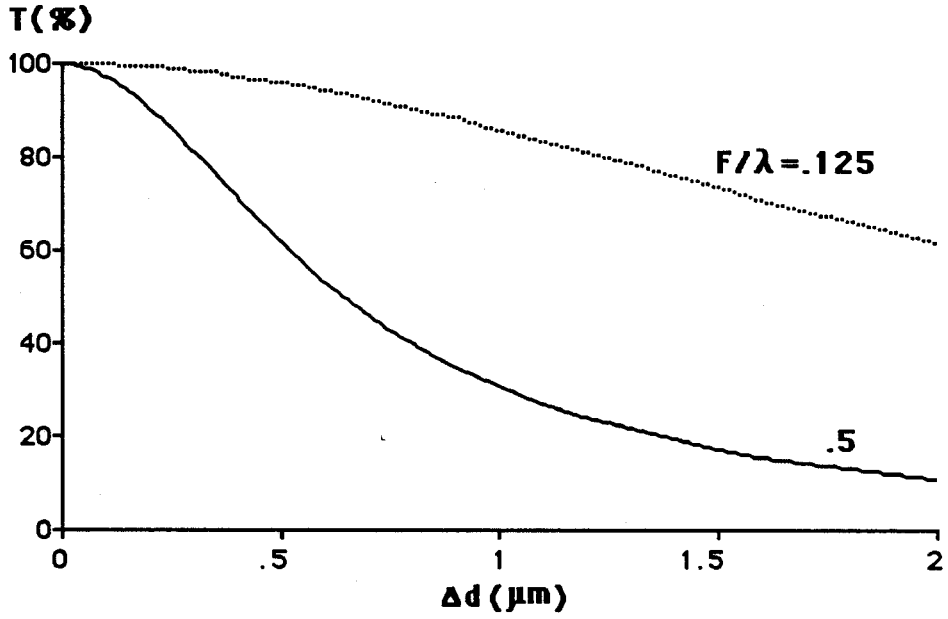
où $B_0=4nF/\lambda$, $B_1=2F(2nd_m/\lambda-q)$

n: est l'indice du diélectrique entre les réflecteurs

Cet effet sur la transmission maximale est représenté à la Fig.A6 en fonction de Δd avec F/λ comme paramètre.

Pour que cet effet soit négligeable, on trouve qu'il faut:

$$\Delta d \leq (5\ F/\lambda)^{-1}$$



-Fig.A6 Transmission du P-F compte tenu de Δd

En résumé, la transmission maximale totale d'un interféromètre Pérot-Fabry réel est:

$$\tau_{max.} = \tau_{max.A}\ \tau_{max.D}\ \tau_{max.p} \qquad \text{(A2-13)}$$

4) Le coefficient de qualité Q optimale

Le coefficient de qualité Q croît avec l'ordre d'interférence q (i.e. la distance entre les deux réflecteurs). Cependant la transmission maximale décroît en même temps du fait des effets de diffraction et de walk-off. C'est donc le produit $\tau_{max} * Q$ qui optimise le coefficient de qualité.

La figure A7 illustre un cas de fonctionnement pour:

$\lambda = 300\ \mu m$

$R_0 = 90\%$ (le coefficient de réflexion du réflecteur)

$A_0 = 1\%$ (le coefficient d'absorption du réflecteur)

$\Delta d = 1\ \mu m$ (le défaut de parallélisme des réflecteurs)

$\Delta \varepsilon_s = 0{,}5\ \mu m$ (le défaut de surface)

et $\omega_0 = 8$ mm

-Fig.A7 Optimisation du coefficient de qualité

ANNEXE 3

TUNABLE HETERODYNE SPECTROMETRY USING COHERENT SUBMILLIMETER WAVES COMPONENTS AND METHODS

(papier invité)

TUNABLE HETERODYNE SPECTROMETRY USING COHERENT SUBMILLIMETER WAVES COMPONENTS AND METHODS

Invited paper
for
16th International Conference on Infrared and Millimeter Waves

Daniel BOUCHER Robin BOCQUET Weidong CHEN
Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne
USTL P5 59655 Villeneuve d'Ascq FRANCE

Tunable coherent far-infrared (FIR) spectroscopy is a new domain. The first experiments appeared some ten years ago.

A simultaneous availability of reasonably powerful molecular lasers and of reliable Schottky barrier components made the generation of tunable frequencies relatively accessible. Recently, several papers have described improved experimental setup [1] [2]. Basically the new instruments incorporate very powerful CO_2 lasers in order to increase the number of potentially usable FIR laser lines and, hence, the spectral coverage. The major characteristic of these new instruments is certainly a very careful design of the receivers and, correspondingly, a high sensitivity performance level.

In FIR spectroscopy the principle of sum and difference frequencies is almost universal for the production of tunable radiation. Different methods have been tried for the detection leading to rather different spectrometer designs. The most common choice corresponds to the baseband detection scheme. In this case, the major difficulty is encountered in the problem of separating the useful, tunable radiation and the parasitic unmodulated light. The conversion efficiency of Schottky modulators is rather poor. Starting from a FIR power in the range of several tens of milliwatts, the power in the sidebands is usually in the range of several tens of microwatts. The need for an isolation of the tunable radiation before the detector is a major constraint especially when high performance bolometers are used. For optimum operation only very low background levels are tolerated. Two stages are usually

needed for achieving a sufficient rejection. For the first stage the optical diplexer furnishes a good response. For the second stage the solution differs from one system to another. Grating filters or Fabry-Perot interferometers are classical choices. In the best systems a 50 dB rejection is achieved, at the expense of moderate losses in the sideband power. Even in this case the parasitic light remains at a considerably higher level than the useful one at the detector entrance. The major limitation in the performance of baseband spectrometers originates probably from this fact.

The heterodyne principle eliminates the need for optical filtering. On the contrary, the unmodulated power is used as local oscillator in the receiver system. The relative simplicity in the optical design is partially balanced by a relative complexity of the receiver.

Two very different instruments have been developped belonging to the heterodyne category.

Max Planck Institute's spectrometer uses an incoherent light source. An acousto-optic device ensures the dispersion function inside the receiver and then fixes the resolution.

The spectrometer developped in Lille uses a sideband generator as a source. The receiver is a very low noise device operating at room temperature. The only limitation in the resolution is the spectral width of the FIR laser emission.

The basis of the instrument is the laser system. The CO_2 pump laser is a PL6 model from Edinburgh instruments. The maximum power is about 200 Watts for the strongest lines. It is usually used at a reduced power, below 50 Watts. The FIR molecular laser has been built in the laboratory. The waveguide is a 2.7 meters long, 38 mm bore very straight quartz tube. It is water cooled in order to reduce thermal drift and to stabilize the laser radiation. The CO_2 pump power is injected into the cavity via an alumina waveguide. This waveguide is 10 cm long with an internal diameter of 2 mm. The waveguide power attenuation coefficient for the EH_{11} mode is about 10^{-3} cm^{-1} for the laser radiation in the bands between 9 and 11 microns. A power transmission of about 95% has been found experimentally. A 2 mm hole at the center of a flat copper cavity mirror allows the entrance of the radiation pump inside the cavity. This technique has significantly improved the emission stability by a reduction of the feedback on the CO_2 laser. Several solutions have been tested for the output coupling. The best beam quality has been obtained with capacitive mesh couplers on quartz substrate. The system acts both as a cavity mirror and a vacuum window, reducing parasitic reflexions. The beam is coupled to the total section of the waveguide leading to minimun diffraction effects.

Unfortunatly such couplers are rapidly destroyed under high pump powers. Hence, a classical hole coupler has been reused during the last past months. A new technique has revealed promissing possibilities consisting of capacitive meshes on silicium substrate. The cavity is built in a frame consisting of four invar rods for a good length stability under temperature variations.

Sidebands at a sufficient level for heterodyning have been produced from more than 35 laser lines between 600 and 2500 GHz.

In the present experiment the sidebands are generated by mixing of the laser emission with a tunable radiofrequency between 2 and 20 GHz. The radiofrequency generator is a model HP 83624A. The mixer is a commercial device from FARRAN TECH. The radiofrequency is coupled to the Schottky barrier diode through the coaxial port.

A polarizing diplexer realises both functions of coupling the laser radiation to the Schottky barrier modulator and of circulating the optical beams towards the interaction cell and the receiver.

The optical path has been designed to be achromatic. Less than 2% of the emitted power is lost between the laser and the mixer of the heterodyne system.

The receiver is probably the most original part of the instrument and will be described in detail. The heterodyning process uses two successive intermediate frequencies. The first is the result of the mixing operation, on a corner cube Schottky barrier diode, between the sidebands and the unmodulated part of the primary laser power. It takes a value in the range 2-20 GHz, exactly equal to the frequency modulation. This first intermediate frequency is amplified by about 20 dB using very low noise devices. This signal is then mixed with a phase locked wave to give a beat signal at a 600 MHz fixed frequency. This signal is amplified again through three cascaded low noise devices with a global gain of 60 dB, and then detected. A commercial data processing system from NATIONAL INSTRUMENTS is used in spectroscopic applications.

The NEP of the receiver is about 10^{-18} WHz^{-1}. The spectrometer's sensitivity is better than 10^{-5} cm^{-1} with a 3 meters long interaction cell.

Some recent spectroscopic results will be presented. The uncertainty in frequency measurements is 5 times higher than in the millimeter range. The main contribution arises probably from an insufficient knowledge of the real frequency of the laser emission. The difficulty could be overcome by a real time measurement of this frequency. Such a technique has been succesfully tested.

A brief review of future perspectives will be presented. The projects of the group at Lille are directed towards shorter wavelengths. A first analysis demonstrates severe limitations in the presently used devices. A wavelength value of 100 microns could constitute a frontier. Beyond this value alternative technologies must be examined. Several exciting solutions have been suggested in recent papers, opening new perspectives for future spectrometers of different design.

[1] P. Verhoeve, E. Swart, M. Versluis, M. Drabbels, J.J. ter Meulen, W.Leo Meerts, D.B. McLay and A. Dymanus.
Rev. Sci. Instrum., 61, 1612, 1990.

[2] H. P. Röser
IR Physics, 31, 385, 1991

Références

[ABRA74] R. L. ABRAMS, and A. N. CHESTER (1974)
"Resonator theory for hollow waveguide lasers"
Appl. Opt., 13, 2117-2125

[ADE79] P. A. R. ADE, A. E. COSTLEY, C. T. CUNNINGHAM, C. L. MOK, G. F. NEILL, and T. J. PARKER (1979)
"Free-standing grids wound from 5 μm diameter wire for spectroscopy at FIR wavelengths"
Infrared Phys., 19, 599-601

[ANDE75] I. ANDERSON (1975)
"On the theory of self-resonant grids"
Bell Syst. Tech. J., 54, 1725-1731

[ARNA74] J. A. ARNAUD, A. A. M. SALEH, and J. T. RUSCIO (1974)
"Walk-off effects in Fabry-Perot diplexers"
IEEE Trans. Microwave Theory Tech., MTT-22, 486-493

[BATT77] R. J. BATT, G. D. JONES, and D. J. HARRIS (1977)
"The measurement of the surface resistivity of evaporated Gold at 890 GHz"
IEEE Trans. Microwave Theory Tech., MTT-25, 488-491

[BELL70a] R. J. BELL, and H. V. ROMERO (1970)
"Study of an array of square openings"
Appl. Opt., 9, 2341-2349

[BELL70b] R. J. BELL, H. V. ROMERO, and J. M. BLEA (1970)
"Theory and experiments for multielement grid filters in a dielectric"
Appl. Opt., 9, 2350-2358

[BELL80] P. BELLAND, and J. C. LECULLIER (1980)
"Scanning Fabry-Perot interferometer: Performance and optimum use in the FIR range"
Appl. Opt., 19, 1946-1952

[BELL82] P. BELLAND, and J. P. CRENN (1982)

"Changes in the characteristics of a Gaussian beam weakly diffracted by a circular aperture"
Appl. Opt., 21, 522-527

[BELL89] P. BELLAND, J. P. CRENN (1989)
"Matching of a Gaussian beam into hollow oversized circular waveguides"
Int. J. Infrared Millimeter Waves, 10, 1279-1287

[BEUN81] J. A. BEUNEN, A. E. COSTLEY, G. F. NEILL, C. L. MOK, T. J. PARKER, and G. TAIT (1981)
"Performance of free-standing grids wound from 10-µm-diameter tungsten wire at SMM wavelengths: computation & measurement"
J. Opt. Soc. Am., 71, 184-188

[BLAK91] G. A. BLAKE, K. B. LAUGHLIN, R. C. COHEN, K. L. BUSAROW, D.-H. GWO, C. A. SCHMUTTENMAER, D. W. STEYERT, and R. J. SAYKALLY (1991)
"The Berkeley tunable far infrared laser spectrometers"
Rev. Sci. Instrum., 62, 1701-1716

[BOCQ86] R. BOCQUET, D. BOUCHER, J. DEMAISON, G. WLODARCZAK and G. GRANER (1986)
"The ground-state rotational constants of methyl bromide"
Europhys. Lett., 2, 275-278

[BORN59] M. BORN, and E. WOLF (1959)
"Principles of optics", Pergamon Press

[BOUC86] D. BOUCHER, J. BURIE, R. BOCQUET and J. DEMAISON (1986)
"The ground state rotational constants of CH_3F"
J. Mol. Spectrosc., 116, 256-258

[BROW88] F. X. BROWN (1988)
"Réalisation d'un spectromètre submillimétrique à

bandes latérales laser"
Thèse de 3 ème cycle, Université de Lille I

[BROW88a] F. X. BROWN, D. DANGOISSE and J. DEMAISON (1988)
"The rotational spectrum of CH_3CN above 1000 GHz"
J. Mol. Spectrosc., 129, 483-485

[BROW88b] F. X. BROWN, D. DANGOISSE, J. GADHI, G. WLODARCZAK and J. DEMAISON (1988)
"Millimeter-wave and submillimeter-wave spectroscopy of methyl fluoride"
J. Mol. Struct., 190, 401-407

[BURI82] J. BURIE, D. BOUCHER, J. DEMAISON, and A. DUBRULLE (1982)
"Spectre de rotation millimétrique du malononitrile"
J. Phys., 43, 1319-1325

[BURI91] J. BURIE (1991)
communication privée

[BURR56] C. A. BURRUS, W. GORDY (1956)
Phys. Rev., 101, 599

BU LILLE

[CHAN70] T. Y. CHANG and T. J. BRIDGES (1970)
"Laser action at 452, 496, and 541 μm in optically pumped CH_3F"
Opt. Commun., 1, 423-426

[CHAN74] T. Y. CHANG (1974)
"Optically pumped submillimeter-wave source"
IEEE Trans. Microwave Theory Tech., MTT-22, 983-988

[CHAN 76] T. Y. CHANG, and C. LIN (1976)
"Effects of buffer gases on an optically pumped CH_3F far-infrared laser"
J. Opt. Soc. Am., 66, 362-369

[CHEN73] C. CHEN (1973)
"Transmission of microwave through perforated flat plates of finite thickness"
IEEE Trans. Microwave Theory Tech., MTT-21, 1-6

[CHEN88] W. CHEN (1988)
"Réalisation de coupleurs de sortie pour lasers submillimétriques optiquement pompés"
Rapport de DEA, Université de Lille I

[COMP83a] R. C. COMPTON, R. C. MCPHEDRAN, G. H. DERRICK, and L. C. BOTTEN (1983)
"Diffraction properties of a bandpass grid"
Infrared Phys., 23, 239-245

[COMP83b] R. C. COMPTON, L. B. WHITBOURN, and R. C. MCPHEDRAN (1983)
"Simple formular for the transmittance of strip gratings"
Int. J. Infrared Millimeter Waves, 4, 901-912

[COMP84] R.C.COMPTON, J.C.MACFARLANE, L.B.WHITBOURN, and M. M. BLANCO (1984)
"Babinet's priciple applied to ideal beam-splitters for submillimeter waves"
Opt. Acta, 31, 515-524

[COST77] A. E. COSTLEY, K. H. HURSEY, G. F. NEILL, and J. M. WARD (1977)
"Free-standing fine-wire grids: their manufacture, performance, and use at millimeter and submillimeter wavelength"
J. Opt. Soc. Am., 67, 979-981

[COWA60] M. COWAN, W. GORDY (1960)
Bull. Am. Phys. Soc. Ser. II, 5, 241

[CREN82] J. P. CRENN (1982)

"Optical theory of Gaussian beam transmission through a hollow circular dielectric waveguide"
Appl. Opt., 21, 4533-4541

[CROW89] T. W. CROWE (1989)
"GaAs schottky barrier mixer diodes for the frequency range 1-10 THz"
Int. J. Infrared Millimeter Waves, 10, 765-777

[CUNN83] C. T. CUNNINGHAM (1983)
"Resonant grids and their use in the construction of submillimeter filters"
Infrared Phys., 23, 207-215

[DANI76] E. J. DANIELEWICZ and P. D. COLEMAN (1976)
"Hybrid metal mesh-dielectric mirrors for optically pumped Far-infrared laser"
Appl. Opt., 15, 761-767

[DAWE89] D. H. DAWES, R. C. MCPHEDRAN, and L. B. WHITBOURN(1989)
"Thin capacitive meshes on a dielectric boundary: Theory and experiment"
Appl. Opt., 28, 3498-3510

[DEGN73] J. J. DEGNAN, and D. R. HALL (1973)
"Finite-aperture waveguide-laser resonators"
IEEE J. Quantum Electron., QE-9, 901-910

[DOUG89] N. G. DOUGLAS (1989)
"Millimeter and submillimeter wavelength lasers"
Spinger-Verlag Berlin Heidelberg

[DRAG84] M. DRAGOVAN (1984)
"Cryogenic metal mesh bandpass filters for submillimeter astronomy"
Appl. Opt., 23, 2798-2802

[DURS81] M. S. DURSCHLAG, and T. A. DETEMPLE (1981)
"FIR optical properties of free-standing and dielectrically backed metal meshes"
Appl. Opt., 20, 1245-1253

[DUXB78] G. DUXBURY and H. HERMAN (1978)
"CW optically pumped FIR waveguide laser with variable output Michelson coupler"
J. Phys. E: Sci. Instrum., 11, 419-420

[ERIC77] N. R. ERICKSON (1977)
"A directional filter diplexer using optical techniques for millimeter to submillimeter wavelengths"
IEEE Trans. Microwave Theory Tech., MTT-25, 865-866

[ERIC79] N. R. ERICKSON (1979)
"Off-axis mirrors made using a conventional milling machine"
Appl. Opt., 18, 956-957

[FARH85] J. FARHOOMAND, G. A. BLAKE, M. A. FRERKING, and H. M. PICKETT (1985)
"Generation of tunable laser sidebands in the Far-infrared region"
J. Appl. Phys., 57, 1763-1766

[FARR] Farran Technology Limited
Ballin Colling, Cork, Ireland

[FETT72] H. R. FETTERMAN, H. R. SCHLOSSBERG, and J. WALDMAN (1972)
"Submillimeter laser optically pumped off resonance"
Opt. Commun., 6, 156-159

[FETT78] H. R. FETTERMAN, P. E. TANNENWALD, B. J. CLIFTON, C. D. PARKER, and W. D. FITZGERALD (1978)
"FIR heterodyne radiometric measurements with quasi optical Schottky diode mixers"

Appl. Phys. Lett., 33, 151-154

[FLO88] FRANCIS LORD OPTICS (1988)
"Strip grating couplers: Technical summary"
communication privée

[GARN69] R. H. GARNHAM (1969)
"Quasi-optical components"
In "Millimeter and Submillimeter Waves", Ch.21
F. A. BENSON(ed.), Iliffe, London

[GOLD82] P. F. GOLDSMITH (1982)
"Diffraction loss in dielectric-filled F-P interferometers"
IEEE Trans. Microwave Theory Tech., MTT-30, 820-823

[GOLD82b] P. L. GOLDSMITH (1982)
"Quasi-optical techniques at millimeter and submillimeter wavelengths"
In "Infrared Millimeter Waves", 6, Ch.5
K. J. BUTTON(ed.), New York, Academic

[GUST77] J. J. GUSTINCIC (1977)
"A quasi-optical receiver design"
IEEE MTT-S Int. Microwave Symp. Dig., 99-101

[HARP76] D. A. HARPER, R. H. HILDEBRAND, R. STIENING and R. WINSTON (1976)
"Heat trap: an optimized FIR field optics system"
Appl. Opt., 15, 53-60

[HARR89] A. I. HARRIS, J. STUTZKI, U. U. GRAF, and R. GENZEL (1989)
"Measured mixer noise temperature and conversion loss of a cryogenic Schottky diode mixer near 800 GHz"
Int. J. Infrared Millimeter Waves, 10, 1371-1376

[HART91] A. HARTH (1991)
"Pump beam propagation in circular waveguides of

optically pumped Far infrared lasers"
Int. J. Infrared and Millimeter Waves, 12, 221-237

[HARV59] A. F. HARVEY (1959)
"Optical techniques at microwave frequencies"
Proc. Inst. Electr. Eng., Part B 106, 141-157

[HILL85] C. A. HILL and D. R. HALL (1985)
"Coupling loss theory of single-mode waveguide resonators"
Appl. Opt., 24, 1283-1290

[HODG76] D. T. HODGES, F. B. FOOTE, and R. D. REEL (1976)
"Efficient high-power operation of the cw FIR waveguide laser"
Appl. Phys. Lett., 29, 662-664

[HOLA77] G. D. HOLAH, and N. MORRISON (1977)
"Narrow-bandpass interference filters for the Far-infrared"
J. Opt. Soc. Am., 7, 971-974

[HOLA82] G. D. HOLAH (1982)
"Far-infrared and submillimeter-wavelength filters"
In "Infrared Millimeter Waves", 6, ch.6
K. J. BUTTON(ed.), New York, Academic

[HORI89] T. HORI, T. MATSIW, K. ARAKI, and H. INOMATA (1989)
"Variable-finesse wideband Fabry-Perot wavemeter for FIR and millimeter waves"
Opt. Lett., 6, 302-304

[HWAN89] Y. S. HWANG, and H. K. PARK (1989)
"Polarization characteristics of wire mesh at 119 μm"
Appl. Opt., 28, 4999-5001

[JULI80] F. JULIEN, and J-M. LOURTIEZ (1980)
"Silicium Fabry-Perot interferometre as an optical FIR

component: Application to variable couplers with uniform transmission of FIR optically pumped lasers" Int. J. Infrared Millimeter Waves, 1, 175-191

[KELL80] W. M. KELLY and G. T. WRIXON (1980) "Optimization of Schottky-barrier diode for low-noise, low-conversion loss operation at near-millimeter wavelengths" In "Infrared and Millimeter Waves", 3, ch.2 K. J. BUTTON(ed.), New York, Academic

[KOGE64] H. KOGELNIK (1964) "Coupling and conversion coefficients for optical modes" Polytechnic Inst. Brooklyn Symp.Quasi-Opt., 333-347

[KOGE66] H. KOGELNIK, and T. LI (1966) "Laser beams and resonators" Proc. IEEE, 54, 1312-1329

[KOMM75] D. S. KOMM, R. A. BLANKEN, and P. BROSSIER (1975) "Fast-scanning FIR Fabry-Perot interferometer" Appl. Opt., 14, 460-464

[KRUG89] P. A. KRUG, D. H. DAWES, R. C. MCPHEDRAN, W. WRIGHT, J. C. MACFARIANE, and L. B. WHITBOURN (1989) "Annular-slot arrays as Far-infrared bandpass filters" Opt. Lett., 14, 931-933

[KUMA77] S. R. KUMAR, R. J. TANSEY, and J. WALDMAN (1977) "Optically pumped submillimeter wave laser with Michelson interferometric output coupling" IEEE J. Quantum Electron., QE-13, 30-33

[LAMA81] J. M. LAMARRE, N. CORON, R. COURTIN, G. DAMBIER, and M. CHARRA (1981) "Metallic mesh properties and design of submillimeter filters" Int. J. Infrared Millimeter Waves, 2, 273-292

[LAUG88] K. B. LAUGHLIN, G. A. BLAKE, R. C. COHEN, D. C. HOVDE, and R. J. SAYKALLY (1988)
"Determination of the dipole moments of molecular ions from the rotational Zeeman effect by tunable FIR laser spectroscopy"
Phil. Trans. R. Soc. Lond., A234, 109-119

[LAWA79] N. M. LAWANDY (1979)
"Temperature dependence of optically pumped far-infrared laser output power"
Infrared Phys., 19, 127-134

[LAWA80] N. M. LAWANDY, and G. A. KOEPF (1980)
"Energy-transfer mechanisms in the CH_3F-SF_6 optically pumped laser"
Opt. Lett., 5, 336-338

[LECU76] J. C. LECULLIER, and G. CHANIN (1976)
"A scanning F-P interferometer for the 50-1000 µm range"
Infrared Phys., 16, 273-278

[LEE82] S. LEE, G. ZARRILLO, and C. LAW (1982)
"Simple formulas for transmission through periodic metal grids or plates"
IEEE Trans. Antennas Propagation, AP-30, 904-909

[LEIP91] K. J. LEIPOLDT, T. HAPPICH, E. KREYSA, and H.-P. GEMÜND (1991)
"Scattering matrix methods for FIR metal mesh filters"
Int. J. Infrared Millmeter Waves, 12, 263-274

[LOUR79] J.-M. LOURTIOZ, R. ADDE, D. BOUCHON, and J. PONTNAU (1979)
"Design and performances of a CW CH_3OH waveguide laser"
Rev. Phys. Appl., 14, 323-330

[LOVA78] F. J. LOVAS (1978)
"Microwave Spectral Tables II: Triatomic Molecules"
J. Phys. Chem. Reference Data, 7, 1445-1750

[MARC51] N. MARCUVITZ (1951)
"Waveguide handbook"
Chapter 5, McGraw-Hill, New York

[MART69] D. H. MARTIN, and E. PUPLETT (1969)
"Polarized interferometric spectrometry for the millimeter and submillimeter spectrum"
Infrared Phys., 10, 105-109

[MART82] D. H. MARTIN (1982)
"Polarizing (Martin-Puplett) interferometric spectrometers for the near- and SMM spectra"
In "Infrared and Millimeter Waves", 6, Ch.2
K. J. BUTTON(ed.), New York, Academic

[MATA70] L. M. MATARRASE, and K. M. EVENSON (1970)
"Improved coupling to infrared Whisker diode by use of antenna theory"
Appl. Phys. Lett., 17, 8-10

[MATT85] W. H. MATTESON, and F. C. DELUCIA (1985)
"Millimeter-wave studies of the $^{13}CH_3F$ laser: the effects of buffer gases and the spectroscopy of the laser states"
J. Opt. Soc. Am., B2, 336-342

[MCNA88] B. McNAMARA, K. WIESENFELD, and R. ROY (1988)
"Observation of stochastic resonance in a ring laser"
Phys. Rev. Lett., 60, 2626-2629

[MURP87] J. A. MURPHY (1987)
"Distortion of a simple Gaussian beam on a reflection from off-axis ellipsoidal mirror"

Int. J. Infrared Millimeter Waves, 8, 1165-1187

[NAGO78] W. NAGOURNEY (1978)
"Baseline suppression in microwave spectroscopy using frequency modulation and harmonic detection"
Rev. Sci. Instrum., 49, 1072-1076

[NEDV87] F. J. NEDVIDEK, Z. KUCEROVSKY, and E. BRANNEN (1987)
"Far-infrared pump injection using an alumina waveguide"
Appl. Opt., 26, 14-16

[PAYN78] J. M. PAYNE, and M. R. WORDEMAN (1978)
"Quasi-optical diplexer for millimeter wavelengths"
Rev. Sci. Instrum., 49, 1741-1743

[PAYN88] J. PAYNE (1988)
"The NRAO multibeam system",
Proc. European quasi-optics workshop,
N. KEEN(ed). Munich,
Institut fur Hoch-Frequenz-Technik, TU Munchen

[PIAU86] G. P. PIAU (1986)
"Réalisation d'une source accordable dans l'infrarouge lointain"
Thèse de 3 ème cycle, Université de Lille I

[PICK84] H. M. PICKETT, J. FARHOOMAND, and A. E. CHIOU (1984)
"Performance of metal meshes as a function of incidence angle"
Appl. Opt., 23, 4228-4232

[RENK62] K. F. RENK, and L. GENZEL (1962)
"Interference filters and Fabry-Perot interferometers for the Far-infrared"
Appl. Opt. 1, 643-648

[RESS67] G. M. RESSELER, and K. D. MÖLLER (1967)

"FIR bandpass filters and measurements on a reciprocal grid"
Appl. Opt., 6, 893-896

[ROBE88] A. ROBERTS, and R. C. MCPHEDRAN (1988)
"Bandpass grids with annular apertures"
IEEE Trans. Antennas Propagation, 36, 607-611

[ROME72] H. V. ROMERO, J. GURSKY, and A. G. BLAIR (1972)
"Far-infrared filters for a Rocket-borne Radiometer"
Appl. Opt., 11, 873-880

[ROME73] H. V. ROMERO, and A. G. BLAIR (1973)
"Band pass filters for the 100 cm^{-1} region using metallic mesh grids"
Appl. Opt., 12, 84-86

[RÖSE91] H. P. RÖSER (1991)
"Heterodyne spectroscopy for submillimeter and FIR wavelengths from 100 μm to 500 μm"
Infrared Phys., 32, 385-407

[ROUL77] F. P. ROULLARD, and M. BASS (1977)
"Transverse mode control in high gain, millimeter bore, waveguide lasers"
IEEE J. Quantum Electron., QE-13, 813-818

[RUZE66] J. RUZE (1966)
"Antenna tolerance theory: A review"
Proc. IEEE, 54, 633-640

[SAKA69] K. SAKAI, T. FUKUI, Y. TSUNAWAKI, and H. YOSHINAGA (1969)
"Metallic mesh bandpass filters and Fabry-Perot interferometer for the Far-infrared"
Jpn. J. Appl. Phys., 8, 1046-1055

[SAKA77] K. SAKAI, and T. YOSHIDA (1977)

"Single mesh narrow bandpass filters from the infrared to the submillimeter region"
Infrared Phys., 18, 137-140

[SAKA83] K. SAKAI and L. GENZEL (1983)
"FIR metal mesh filters and Fabry-Perot interferometry"
Rev. Infrared & Millimeter Waves, 155-247
K. J. BUTTON (ed), Plenum Press

[SCHA78] H.SCHABER, and R. E. DOEZEMA (1978)
"A circular polarizer for reflection in the Far-infrared"
Infrared Phys., 18, 247-249

[SCHU77] M. R. SCHUBERT, M. S. DURSCHLAG, and T. A. DETEMPLE (1977)
"Diffraction limited cw optically pumped lasers"
IEEE J. Quantum Electron., QE-13, 455-459

[SEID89] L. K. SEIDEL and T. W. CROWE (1989)
"Fabrication and analysis of GaAs schottky barrier diodes fabricated on thin membranes for terahertz applications"
Int. J. Infrared Millimeter Waves, 10, 779-787

[SENT78] A. SENTZ, M. PYEE, C. GASTAUD, J. AUVRAY and J. P. LETUR (1978)
"Construction of parallel grids acting as semitransparent flat mirrors in the Far-infrared"
Rev. Sci. Instrum., 49, 926-927

[SHAN81] S. T. SHANAHAN, and N. R. HECKENBERG (1981)
"Transmission line model of substrate effects on capacitive mesh couplers"
Appl. Opt., 20, 4019-4023

[SHAP90] J. B. SHAPIRO, and E. E. BLOEMHOF (1990)
"Fabrication of wire-grid polarizers and dependence of

submillimeter-wave optical performance on pitch uniformity"
Int. J. infrared Millimeter Waves, 11, 973-980

[SHAW81] E. D. SHAW, and C. K. N. PATEL (1981)
"Use of intracavity filters for optimization of FIR free-electron lasers"
Phys. Rev. Lett., 46, 332-335

[SIGG84] H. SIGG, H. J. A. BLUYSSEN, and P. WYDER (1984)
"New laser lines with wavelengths from λ=61,7 μm down to λ=27,7 μm in optically pumped CH_3OH and CD_3OH"
IEEE J. Quantum. Electron., QE-20, 616-617

[SVEL89] O. SVELTO (1989)
"Principles of lasers"
Plenum Press-New York and London

[TAUB63] J. J. TAUB, H. J. HINDIN, O. F. HINCKELMANN, and M. L. WRIGHT (1963)
"Submillimeter components using oversize quasi-optical waveguide"
IEEE Trans. Microwave Theory Tech., MTT-11, 338-345

[TEIL90] H. TEILLET (1990)
"Etude de la voie hyperfréquence d'un mélangeur coin cube et réalisation de son adaptation de 2 à 20 GHz"
Rapport de stage, Université de Lille I

[TITZ90] R. U. TITZ, H. P. RÖSER, G. W. SCHWAAB, H. J. NEILSON, P. A. WOOD, T. W. CROWE, W. C. B. PEATMAN, J. PRINCE, B. S. DEAVER, H. ALIUS and G. DODEL (1990)
"Investigation of GaAs Schottky barrier diodes in the THz range"
Int. J. Infrared Millimeter Waves, 11, 809-820

[TOMA81] V. P. TOMASELLI, D. C. EDEWAARD, P. GILLAN, and

K. D. MÖLLER (1981)
"FIR bandpass filters from cross-shaped grids"
Appl. Opt., 20, 1361-1366

[TÖRR73] T. TÖRRING (1973)
"Saturation effect modulation in microwave spectroscopy"
J. Mol. Spectrosc., 48, 148-156

[TOWN47] C. H. TOWNES, A. N. HOLDEN and F. R. MERRITT (1947)
Phys. Rev., 71, 64L

[TREM66] R. TREMBLAY and A. BOIVIN (1966)
"Concepts and techniques of microwave optics"
Appl. Opt., 5, 249-278

[ULRI63] R. ULRICH, K. F. RENK, and L. GENZEL (1963)
"Tunable submillimeter interferometers of the Fabry-Perot type"
IEEE Trans. Microwave Theory Tech., MTT-11, 363-371

[ULRI67a] R. ULRICH (1967)
"FIR properties of metallic mesh and its complementary structure"
Infrared Phys., 7, 37-55

[ULRI67b] R. ULRICH (1967)
"Effective low-pass filters for FIR frequencies"
Infrared Phys., 7, 65-74

[ULRI68] R. ULRICH (1968)
"Interference filters for the Far-infrared"
Appl. Opt., 7, 1987-1996

[ULRI70] R. ULRICH, T. J. BRIDGES, and M. A. POLLACK (1970)
"Variable metal mesh coupler for Far-infrared lasers"
Appl. Opt., 9, 2511-2516

[VERH90] P. VERHOEVE, E. ZWART, M. VERSLUIS, M. DRABBELO, J. J. T MEULEN, W. L. MEERTS, A. DYMANUS, and D. B. MCLAY (1990)
"A far infrared sideband spectrometer in the frequency region 550-2700 GHz"
Rev. Sci. Instrum., 61, 1612-1625

[VERO86] D. VERON and L. B. WHITBOURN (1986)
"Strip gratings on dielectric substrates as output couplers for submillimeter lasers"
Appl. Opt., 25, 619-628

[VLIE81] A. H. F. V. VLIET, and TH. de GRAAUW (1981)
"Quarter wave plates for submillimeter wavelengths"
Int. J. Infrared Millimeter Waves, 2, 465-477

[VOGA64] P. VOGAL, and L. GENZEL (1964)
"Transmission and reflection of metallic mesh in the Far-infrared"
Infrared Phys., 4, 257-262

[WALZ80] K. WALZER, and M. TACKE (1980)
"The temperature dependence of the CH_3F FIR laser output"
IEEE J. Quantum Electron., QE-16, 255-257

[WALZ83] K. WALZER (1983)
"On the optimization of optically pumped FIR laser"
In "Infrared millimeter Waves", 7, ch.3
K. J. BUTTON (ed), Plenum Press

[WEIT78] D. A. WEITZ, W. J. SKOCPOL, and M. TINKHAM (1978)
"Capacitive-mesh output coupler for optically pumped far-infrared laser"
Opt. Lett., 3, 13-15

[WHIT85] L. B. WHITBOURN, and R. C. COMPTON (1985)
"Equivalent-circuit formulas for metal grid reflectors at

a dielectric boundary"
Appl. Opt., 24, 217-220

[WHIT89] L. B. WHITBOURN, and N. G. DOUGLAS (1989)
"Phase shifts in transmission line models of thin periodic metal grids"
Appl. Opt., 28, 3511-3515

[WLOD86] G. WLODARCZAK, D. BOUCHER, R. BOCQUET and J. DEMAISON (1986)
"The microwave and submillimeter-wave spectrum of methyl chloride"
J. Mol. Spectrosc., 116, 251-255

[WLOD87] G. WLODARCZAK, D. BOUCHER, R. BOCQUET and J. DEMAISON (1987)
"The rotational constants of methyl lodide"
J. Mol. Spectrosc., 124, 53-56

[WLOD88] G. WLODARCZAK, R. BOCQUET A. BAUER and J. DEMAISON (1988)
"The submillimeter-wave rotational spectrum of propyne: analysis of the ground and the low-lying excited vibrational states"
J. Mol. Spectrosc., 129, 371-380

[WOLF76] S. M. WOLFE, K. J. BUTTON, J. WALDMAN, and D. R. COHN (1976)
"Modulated SMM laser interferometer system for plasma density measurements"
Appl. Opt., 15, 2645-2648

[WOOD75] R. A. WOOD, N. BRIGNALL, C. R. PIDGEON and F.AL-BERKDAR (1975)
"An optically pumped waveguide laser with mesh reflectors"
Opt. Commun., 14, 301-303

[ZHAN85] G. ZHANG, H. LU, X. XIE, W. CHEN, and J. ZHAO (1985) "Submillimeter waves Fourier transform spectrometer" Chinese J. Microwave Radio-Freq. Spectrosc., 2, 97-103

[ZHAN86] G. ZHANG, J. HU, and J. ZHAO (1986) "Study on the FIR bandpass filters consisting of 2 resonant grids" Int. J. Infrared Millimeter waves, 7, 237-243

[ZMUI89] J. ZMUIDZINAS, A. L. BETZ and R. T. BOREIKO (1989) "A corner-reflector mixer mount for FIR wavelengths" Infrared Phys., 29, 119-131

Résumé

This thesis describes a far-infrared (FIR) heterodyne spectrometer (600-2500 GHz) having a high resolution and a high sensitivity.

Continuous tunable coherent radiation is generated by frequency mixing of fixed frequency FIR laser radiation with tunable microwave radiation.

The heterodyne receiver uses two frequency conversions which allows a fixed frequency detection and a variable selectivity. The noise equivalent power of the receiver is about 10^{-18} W/Hz, and the spectrometer's sensitivity is better than 10^{-5} cm^{-1}.

The optical path is designed to be achromatic and the losses have been minimized.

Some applications of the instrument in high-resolution molecular spectroscopy are presented: the rotational spectra of HC_3N, CH_3CN, CD_3CN, GeH_3F, BrCN and CH_3CCH have been measured between 500 and 1500 GHz and their analysis is reported.

Key Words

Submillimeter (SMM) et Far-infrared (FIR)

Molecular laser

Schottky diode mixer

Heterodyne and bolometric detection

Spectrometer

Quasi-optical techniques

Résumé

Le mémoire décrit la construction d'un spectromètre hétérodyne opérant dans l'infrarouge lointain (600-2500 GHz). L'instrument est conçu pour fonctionner à très haute résolution et à grande sensibilité.

Le rayonnement de source, cohérent et continûment accordable est produit par addition d'une fréquence laser fixe et d'une radiofréquence accordable.

Le récepteur hétérodyne est à double changement de fréquence et utilise un jeu d'asservissements permettant d'effectuer la détection à fréquence fixe et à sélectivité variable. La puissance équivalente de bruit est de l'ordre de 10^{-18} W/Hz. La sensibilité du spectromètre est meilleure que 10^{-5} cm^{-1}.

L'ensemble des lignes optiques a été bati pour être achromatique et à faibles pertes.

Quelques applications en spectroscopie moléculaire sont présentées. Elles concernent l'analyse des spectres rovibroniques de HC_3N, CH_3CN, CD_3CN, GeH_3F, BrCN et CH_3CCH.

Mots Clés

Submillimétrique (SMM) et Infrarouge lointain (IRL)

Laser moléculaire

Mélangeur à diode Schottky

Détection hétérodyne et bolométrique

Spectromètre

Techniques quasi-optiques

BIBLIOTHEQUE INTERUNIVERSITAIRE SECTION DE SCIENCES LILLE